

УДК 541.124.546.131.547.31

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н.

Рассмотрен механизм гидрохлорирования ненасыщенных соединений в конденсированных фазах на основе современных данных о кинетике и продуктах реакции, а также о межмолекулярных взаимодействиях в реакционной системе. Показано, что гидрохлорирование, как и другие процессы присоединения, может осуществляться в неполярных средах при низких температурах без промежуточного образования ионных частиц, т. е. по молекулярному механизму. Подробно проанализированы факторы, определяющие конкуренцию ионного и молекулярного механизмов процесса.

Библиография — 184 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	455
II. Продукты гидрохлорирования непредельных соединений	456
III. Кинетика гидрохлорирования	459
IV. Межмолекулярные взаимодействия в системах хлористый водород — непредельное соединение — катализатор — растворитель	464
V. Механизм присоединения хлористого водорода по кратным связям	468

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение присоединения галогенводородов по кратным связям способствовало формированию фундаментальных понятий современной химии. На основе исследования этих реакций развивались представления об участии карбониевых ионов и π -комплексов в химических превращениях, на их примере сформулировано известное правило Марковникова.

Процессы гидрохлорирования имеют большое теоретическое и практическое значение. Катализитическое присоединение хлористого водорода к ненасыщенным соединениям лежит в основе многотоннажных процессов синтеза хлорорганических продуктов: этилхлорида, винилхлорида, метилхлороформа и др. Несмотря на большое количество работ в этой области, механизм процесса изучен недостаточно. Частично это связано с трудностью получения воспроизводимых кинетических данных, обусловленной каталитическим влиянием микропримесей на скорость и механизм реакции.

Присоединение хлористого водорода по кратным связям обычно рассматривается главным образом с точки зрения ионного механизма [1, 2]. Представления о ионном механизме присоединения галогенов и галогенводородов сложились в 20-е годы и интенсивно развиваются до настоящего времени. В то же время ряд экспериментальных фактов не укладывается в рамки традиционных представлений. Возможность осуществления гидрогалогенирования без предварительной ионизации реагентов, т. е. по молекулярному механизму, отмечалась в работах Шилова [3]. С молекулярным механизмом согласуется большая скорость присоединения при низких температурах в неполярных растворителях и в твердой фазе [4]. Свидетельства в пользу молекулярного механизма гидрогалогенирования получены в последние годы в работах [5—7].

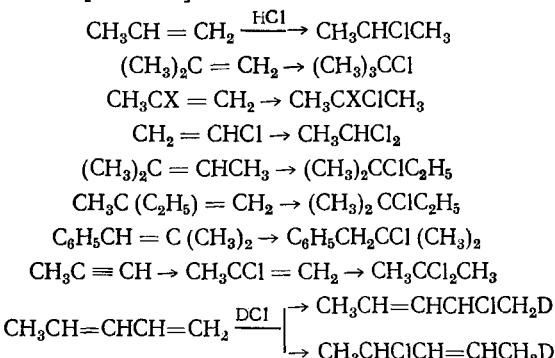
Таким образом, традиционные представления о ионном механизме присоединения хлористого водорода к олефинам имеют ограниченное применение. В настоящее время не вызывает сомнений, что сложившиеся представления о механизме реакций электрофильного присоединения, в том числе гидрохлорирования, требуют пересмотра и уточнения.

В настоящем обзоре рассмотрен механизм гидрохлорирования олефинов в конденсированной фазе на основе современных данных о кинетике и продуктах реакции, а также о межмолекулярных взаимодействиях в системе хлористый водород — непредельное соединение — катализатор — растворитель. Подробно проанализированы факторы, определяющие конкуренцию ионного и молекулярного механизмов гидрохлорирования. По газофазному процессу рассмотрены только данные, необходимые для обсуждения общих аспектов гидрохлорирования. Из непредельных соединений основное внимание уделено олефинам.

II. ПРОДУКТЫ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Присоединение к несимметричным соединениям

В жидкой фазе большинство непредельных соединений медленно присоединяет хлористый водород. В присутствии катализаторов гидрохлорирование протекает с высокой скоростью при комнатной и более низких температурах [8—10]. Наиболее активные олефины — 3,3-диметилбутен-2, 2-метилбутен-2 [11] и изобутилен [12] — легко реагируют с хлористым водородом в твердой фазе при низких температурах. Направление присоединения к несимметричным соединениям в отсутствие радикальных инициаторов определяется правилом Марковникова: «глюид присоединяется к наименее гидрогенизированному углероду, т. е. к такому, который наиболее подвержен влиянию других углеродных паяв» [13]. Это правило сохраняется в газовой [14] и твердой [12] фазах. Некоторые примеры выполнения правила Марковникова в жидкой фазе приведены ниже [15—22]:



Если при двойной связи находятся два различных алкильных заместителя, то оба возможных продукта присоединения образуются приблизительно в одинаковых количествах [23]. Если один из заместителей — ароматический, то хлор присоединяется по атому углерода, связанному с ароматическим ядром. Так, из $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_3$ получается $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ [24], из $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}_3$ получается $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl} = \text{CHCH}_3$ [25].

Присоединение галогенводородов к соединениям, содержащим одновременно двойную и тройную связи, рассмотрено в работе [26]. Как правило, тройная связь вступает в реакцию легче, чем двойная. При недостатке галогенводорода винилацетилен и аллилацетилен дают исключительно продукты присоединения по тройной связи.

Присоединение против правила Марковникова (аномальное присоединение) для хлористого водорода нехарактерно. Фотохимическое гидрохлорирование додециена-1 дает 10—30% продукта аномального присоединения и 90—70% — нормального [27]. При высокотемпературном гидрохлорировании пропилена в качестве побочного продукта образуется 1-хлорпропан [28]. Небольшие количества аномальных продуктов получены в присутствии перекисей [16]. Эффективность действия перекисей зависит от выбора растворителя, соотношения реагентов и природы непредельного соединения [29]. Выход продуктов аномаль-

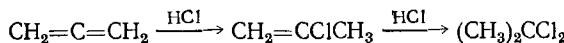
ного присоединения возрастает при введении в молекулу акцепторных заместителей. Так, для пропилена доля аномального процесса составляет 12%, для 3-хлорпропена — уже 29% [30]. Присоединение против правила Марковникова связано с участием в реакции радикалов. В отличие от аналогичных реакций бромистого водорода количественный выход аномального продукта в гидрохлорировании не наблюдается.

Аномальное присоединение к ацетиленовым углеводородам под действием катализаторов связывают с участием металлогорганических соединений [31, 32].

Правило Марковникова формально нарушается при гидрохлорировании 3,3,3-трифторпропена в присутствии галогенидов алюминия [33, 34]. Образование $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ связано с большой электроотрицательностью группы CF_3 и согласуется с современной трактовкой правила Марковникова [35].

Взаимодействие эквимолярных количеств хлористого водорода с диеновыми соединениями приводит к образованию продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. В мягких условиях — при низких температурах, в отсутствие катализаторов преобладает 1,2-присоединение. Так, при 193 К 1,3-бутадиен дает с HCl около 80% продукта 1,2-присоединения [36]. Гидрохлорирование изопрена в нитрометане при 198 К приводит к образованию исключительно 3-метил-3-хлорбутена-1 [19]. Из 1-фенилбутадиена получают 3-хлор-1-фенилбутен-1 [37]. Образованию продуктов 1,4-присоединения способствует повышение температуры, увеличение полярности среды, добавление воды [22, 38]. Реакции диенов в водных растворах соляной кислоты приводят к 1,4-присоединению [39—42]. Вероятно, при гидрохлорировании диенов вначале образуются продукты 1,2-присоединения, которые в дальнейшем изомеризуются в термодинамически более устойчивые 1,4-продукты присоединения [43, 44].

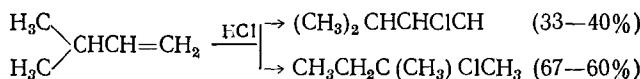
Гидрохлорирование аллена и ряда его производных происходит в соответствии с правилом Марковникова [45, 46]:



Исключение составляет фенилаллен [47] и гомологи аллена, имеющие два заместителя при двойной связи [46], для которых характерно протонирование по центральному атому углерода. Особенностью аллена является образование циклических соединений наряду с обычными продуктами присоединения [48, 49]. Циклодимеризация при взаимодействии с хлористым водородом характерна также для некоторых производных ацетилена [50—52].

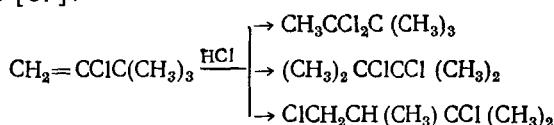
Гидрохлорирование может сопровождаться перестройкой углеродной цепи органического соединения на промежуточных стадиях процесса, тогда строение продукта присоединения не соответствует строению исходного непредельного соединения. Например, гидрохлорирование *цикло*- и *транс*-1-фенилбутадиен-1,3 дает единственный продукт — *транс*-1-метил-3-фенилаллилхлорид [53]. Газофазное гидрохлорирование бутена-1 на катализаторе CaCl_2 приводит к образованию *трет*-бутилхлорида. В тех же условиях бутен-2 дает неперегруппированный продукт — 2-хлорбутан [54].

Перегруппировка неразветвленного олефина — явление редкое. Напротив, продукты гидрохлорирования разветвленных олефинов, содержащих в α -положении к двойной связи третичный атом углерода, часто не соответствуют строению исходного соединения. Например, при гидрохлорировании 3-метилбутена-1 получены два продукта реакции по схеме [55]:



Перегруппировка углеродной цепи имеет место в гидрохлорировании 3,3-диметилбутена-1 [29, 56]. Соотношение нормального и перегруп-

тированного хлоридов составляет в неполярной среде примерно 1:1 и меняется до 1:6 при переходе к полярному нитрометану [55]. Гидрохлорирование хлорсодержащих олефинов также сопровождается перегруппировками [57]:



Механизм перегруппировки углеродной цепи рассмотрен ниже (гл. V). Данные [55—57] показывают, что перегруппировка происходит на промежуточных стадиях реакции и не связана с изомеризацией конечного продукта. Перегруппировки углеродного скелета характерны также для гидрохлорирования норборнена и родственных соединений [58—60].

2. Стереохимия присоединения хлористого водорода

Стереохимия продуктов гидрохлорирования определяется строением непредельного соединения и условиями реакции. Для ацетилена и его алифатических производных характерно *транс*-присоединение [61—64]. При гидрохлорировании толана и других арилацетиленов *транс*-стереоспецифичность, как видно из табл. 1, отсутствует. Выход *цис*-продукта

ТАБЛИЦА 1

Стереохимия гидрохлорирования арилацетиленов

Углеводород	Растворитель	Катализатор	Выход, %		Ссылки
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
DC≡CC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	70	30	[65]
DC≡CC ₆ H ₅	CH ₃ COOH	—	60	40	[65]
DC≡CC ₆ H ₅	CH ₃ NO ₂	ZnCl ₂	55	45	[65]
DC≡CC ₆ H ₅	сульфолан	ZnCl ₂	50	50	[65]
DC≡CC ₆ H ₅	сульфолан	—	75	25	[65]
CH ₃ C≡CC ₆ H ₅	CH ₃ COOH	—	67—78	11—19	[66]
CH ₃ C≡CC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	70	30	[25]
C ₂ H ₅ C≡CC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	80	20	[25]
(CH ₃) ₂ CHC≡CC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	95	5	[25]
(CH ₃) ₃ CC≡CC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	100	0	[67]
C ₆ H ₅ C≡CC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	100	0	[68]

закономерно растет с увеличением объема алкильного заместителя. С ростом сольватирующей способности растворителя соотношение *цис*- и *транс*-присоединения в катализитическом гидрохлорировании толана приближается к 1.

В табл. 2 суммированы данные по стереохимии продуктов гидрохлорирования олефинов. Четко проследить закономерности стереохимии процесса трудно. Классификация олефинов по стереохимии гидрогалогенирования предложена в обзоре [69], где соединения с двойной связью разделены на четыре группы: 1) арены и диены, дающие продукты *цис*-присоединения; 2) циклические и не имеющие сопряженных связей олефины, для которых характерно *транс*-присоединение; 3) бициклические олефины, образующие *цис*-продукты; 4) α, β -ненасыщенные карбонильные соединения, которые присоединяют галогенводороды исключительно в *транс*-положение. Недостаток данной классификации состоит в том, что не учтено влияние условий на стереохимию реакции, которое, как видно из табл. 2, весьма значительно.

Данные табл. 2 согласуются с классификацией [69] для норборнена и других бициклических соединений, для которых действительно осуществляется только *цис*-присоединение. Для индена, аценафтилена, норборнена и родственных соединений в отсутствие стерических препятствий в слабополярных и неполярных средах обнаружено преиму-

ТАБЛИЦА 2

Стереохимия гидрохлорирования олефинов

Олефин	Растворитель	ϵ	T, K	Выход, %			Ссылки
				цис	транс	прочие продукты	
1-Метилцикlopентен	CH ₃ NO ₂	38,6	298	4	96	0	[55]
1,2-Диметилцикlopентен	C ₅ H ₁₂	1,8	273	20	80	0	[70]
1,2-Диметилцикlopентен	C ₅ H ₁₂	1,8	195	5	95	0	[70]
Циклогексен	CH ₃ COOH	6,2	298	3—4	14—28	—	[71]
Циклогексен	CH ₃ COOH	6,2	353	18	18	64	[71]
1,2-Диметилциклогексен	C ₅ H ₁₂	1,8	298	14	86	0	[72]
1,2-Диметилциклогексен	C ₅ H ₁₂	1,8	273	8	92	0	[72]
1,2-Диметилциклогексен	CH ₃ COOH	6,2	298	37—40	6—18	42—58	[72]
1,2-Диметилциклогексен	CH ₃ COCl	15	273	76	24	0	[72]
1,2-Диметилциклогексен	CH ₂ Cl ₂	8,9	298	64—74	26—36	0	[72]
1,2-Диметилциклогексен	CH ₂ Cl ₂	8,9	177	88	12	0	[72]
1,2-Диметилциклогексен	HCl (ж.)	9,1	177	87	13	0	[73]
1,2-Диметилциклогексен	(C ₂ H ₅) ₂ O	4,2	273	5	95	0	[73]
1,2-Диметилциклогексен	сульфолан	44	298	53	47	0	[72]
1,2-Диметилциклогексен	CH ₃ OH	32,6	298	9—30	70—91	0	[72]
Δ ^{9,10} -Окталин	CH ₂ Cl ₂	8,9	195	54	46	0	[74]
Δ ^{9,10} -Окталин	CH ₂ Cl ₂	8,9	177	61	39	0	[73]
Δ ^{9,10} -Окталин	HCl (ж.)	9,1	177	64	36	0	[73]
Δ ^{9,10} -Окталин	(C ₂ H ₅) ₂ O	4,2	273	2	98	0	[73]
Δ ^{9,10} -Окталин	водн. HCl	—	273	6	94	0	[74]
Инден	CH ₂ Cl ₂ , C ₅ H ₁₂	—	195	50	50	0	[75]
Аценафтен	CH ₂ Cl ₂	8,9	273	85	15	0	[76]
Норборнен	различные	—	195	49	1	50	[58]
Апоборнilen	различные	—	195	90	0	10	[60]
Борнилен	различные	—	195	100	0	0	[59]

щественное образование *цис*-продукта. Для гомологов циклогексена и цикlopентена исключительное образование *транс*-продукта не обнаружено [72]. Направление процесса меняется в зависимости от выбора растворителя. В случае 1,2-диметилциклогексена увеличение полярности и ионизирующей способности растворителя способствует *цис*-присоединению. Сформулировать общую закономерность влияния среды на стереохимию гидрохлорирования пока невозможно. Трактовка результатов затруднена влиянием стерических факторов на присоединение к системам, содержащим цикlopентеновый или циклогексеновый цикл.

Дополнительные возможности образования стереоизомеров возникают в реакциях диенов. Так, 1,4-присоединение к сопряженным диенам может приводить к *цис*- или *транс*-алкенам-2. В гидрохлорировании 2,3-дихлорбутадиена-1,3 [77] и *транс*-пентадиена-1,3 [22] образуются в основном *транс*-изомеры. При гидрохлорировании хлоропрена обнаружены оба возможных продукта [78].

Гидрохлорирование при комнатной и повышенных температурах, особенно в присутствии катализаторов, часто усложнено протекающими под действием тех же катализаторов реакциями полимеризации [30, 36, 79—83] и изомеризации [45, 46, 72] олефинов, а также разложением продуктов присоединения [10, 84]. Присоединение хлористого водорода в гидроксилсодержащих растворителях конкурирует с присоединением растворителя [56, 57, 71, 85, 86].

III. КИНЕТИКА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

1. Кинетика реакции в газовой фазе

Некаталитическое гидрохлорирование в газовой фазе протекает медленно. Реакция изобутилена с хлористым водородом при 300—500 K описывается кинетическим уравнением второго порядка, константа скоп-

ности которого представлена в виде [87]:

$$k_2 = 10^8 \exp(-28800/RT) \text{ (дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с)}$$

При высоких температурах равновесие смещено в сторону исходных веществ, кинетические параметры большинства процессов гидрохлорирования рассчитаны из данных по молекулярному элиминированию HCl от соответствующих алкилхлоридов. Результаты таких расчетов приведены ниже [14]:

олефин	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	изо-C ₄ H ₈
<i>E</i> , кДж/моль	167	141	106
lg <i>A</i> , дм ³ /моль·с	8,8	7,8	6,1

Реакционная способность олефинов быстро растет по мере увеличения числа заместителей при двойной связи. Энергия активации присоединения против правила Марковникова по крайней мере на 30 кДж/моль выше, чем для нормального присоединения [14].

Экстраполяция данных по элиминированию на область комнатной и низких температур приводит к выводу, что для большинства олефинов скорость газофазного гидрохлорирования в таких условиях должна быть ничтожна. Однако недавние исследования [88, 89] показали, что гидрохлорирование ряда олефинов протекает с заметной скоростью при температуре 300 К и ниже, и кинетические параметры процесса отличны от найденных ранее [14, 87]. Гидрохлорирование изобутилена ускоряется при переходе от 373 К к более низким температурам [88]. Скорость процесса в 10⁹ раз выше, чем можно было бы ожидать на основании данных по высокотемпературному процессу. Газофазное гидрохлорирование аллена описывается уравнением второго порядка и происходит с нулевой энергией активации [45]. Для низкотемпературного гидрохлорирования пропилена в газовой фазе получено уравнение [89]:

$$v = k_4 [C_3H_6][HCl]^3$$

В реакции наблюдали отрицательный температурный коэффициент: скорость реакции при 293 К в три раза выше, чем при 373 К. На реакцию оказывают каталитическое влияние следы воды, окислов азота и поверхность сосуда; количественных данных по каталитическому процессу не получено.

На основании данных по кинетике реакции можно сделать вывод, что в газовой фазе гидрохлорирование осуществляется двумя путями. При высоких температурах идет бимолекулярная реакция с большой энергией активации. При температуре ниже 373 К преобладает другой путь, для которого эффективные энергии активации отрицательны или близки к нулю, а скорость описывается уравнением второго или более высокого порядка.

2. Кинетика некatalитической реакции в жидкой фазе

Кинетическое уравнение жидкостного гидрохлорирования зависит от выбранного растворителя. В неполярных растворителях кинетические закономерности имеют сложный характер. Например, гидрохлорирование изобутилена приближенно описывается уравнением [90]:

$$v = k_4 [C_4H_8][HCl]^3$$

Скорость процесса при 273 выше, чем при 195 К. Однако замечено, что предварительное охлаждение реакционной смеси до 195 или 77 К приводит при последующем разогреве до 273 К к увеличению глубины превращения. При гидрохлорировании 1-метил-2метиленорборнена в пентане наблюдали отрицательный температурный коэффициент [91].

В целом кинетика гидрохлорирования в неполярных средах изучена недостаточно.

Увеличение полярности растворителя приводит в ряде случаев к росту скорости гидрохлорирования. Например, при переходе от пента-

на к метиленхлориду значительно сокращается время, необходимое для количественного присоединения HCl к норбориену [92]. Разбавление уксусной кислоты циклогексаном замедляет гидрохлорирование 1-фенилпропина [66]. Известны примеры, когда увеличение диэлектрической проницаемости растворителя слабо влияет на скорость гидрохлорирования. Так, в пентане и метиленхлориде определенная глубина гидрохлорирования аценафтина достигается за одинаковое время [76]. Скорость гидрохлорирования ряда диенов мало зависит от величины ϵ [93]. Иногда наблюдается замедление гидрохлорирования при переходе к более полярным средам. Скорость гидрохлорирования гексена-3 и циклогексена уменьшается в следующем ряду растворителей: гептан $>$ ксиол $>$ нитробензол $>$ эфир [94]. Авторы [94] связывают такое влияние среды с донорной способностью растворителей и специфической сольватацией, а не с величиной ϵ растворителя.

Кинетическое уравнение гидрохлорирования в полярных средах можно представить в следующем виде:

$$v = k_2 [RH] [HCl] + k_3 [RH] [HCl]^2 \quad (1)$$

Соотношение двух слагаемых уравнения (1) определяется природой растворителя. В сильнополярных и не содержащих гидроксильных групп растворителях типа нитрометана гидрохлорирование разных олефинов описывается уравнением общего третьего порядка [19, 55, 95]. Третий порядок характерен для гидрохлорирования изопрена в отсутствие третьего компонента [96]. В уксусной кислоте имеют значение оба слагаемых уравнения (1). Третий и более высокие порядки наблюдали в случае гидрохлорирования 1-фенилпропина [66] и гексена-3 [56]. В случае олефинов в уксусной кислоте тримолекулярный процесс гидрохлорирования конкурирует с бимолекулярной реакцией. Обсуждение кинетики реакции в уксусной кислоте затруднено недостаточной точностью кинетических данных [85]. Наиболее надежными представляются результаты работ [47, 53], где кинетику гидрохлорирования диенов изучали в широком диапазоне концентраций хлористого водорода. Наблюдали изменение кинетического уравнения реакции при увеличении концентрации HCl. Для фенилаллена реакция описывается уравнением общего второго порядка при концентрации HCl, равной 0,1—0,25 M, и третьего порядка — при 0,64—1,33 M. Гидрохлорирование в уксусной кислоте ускоряется в присутствии солей, содержащих анион Cl⁻ [56, 85].

Гидрохлорирование пропилена в хлорорганических растворителях описывается уравнением **второго порядка, первого — по каждому реагенту** [97]. При анализе кинетических уравнений гидрохлорирования в хлорорганических растворителях необходимо принимать во внимание возможность самоассоциации хлористого водорода [98].

Суммарный порядок некоторых реакций жидкофазного гидрохлорирования и активационные параметры процессов представлены в табл. 3. Кинетические данные позволяют выделить основные типы некатализического гидрохлорирования в жидкой фазе. Процессы в неполярных растворителях протекают с небольшой скоростью, описываются уравнениями высоких порядков и могут ускоряться при низких температурах. Кинетические закономерности гидрохлорирования в неполярных средах подобны особенностям низкотемпературной реакции в газовой фазе. В полярном растворителе процесс гидрохлорирования осуществляется по двум направлениям, описываемым уравнениями второго и третьего порядков. Энергии активации в этом случае составляют 25—100 кДж/моль. Соотношение процессов зависит от природы растворителя и реагентов.

Отдельно следует рассматривать реакции концентрированной соляной кислоты, в которой основная масса хлористого водорода находится в диссоциированном состоянии. Например, в случае циклогексена и метилциклогексенов порядок реакций по HCl является первым, а по олефину — первым или нулевым. Наблюдаемые энергии активации со-

Кинетические параметры жидкофазного гидрохлорирования

Углеводород	Растворитель	n^*	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль × град	Ссылки
Пропилен	$C_2H_2Cl_4$	2	39	162	[97]
Пропилен	$C_2H_3Cl_3$	2	25	229	[97]
Пропилен	$C_2H_4Cl_2$	2	27	213	[97]
Пропилен	$C_3H_6Cl_2$	2	43	160	[97]
Гексин-3	CH_3COOH	3,5	96	84	[56]
Гексин-3	$(CH_3)_4NCl + CH_3COOH$	—	60	138	[56]
Фенилаллен	CH_3COOH	3	81	53	[47]
1-Фенилбутадиен-1,2	CH_3COOH	3	74	69	[53]
1-Фенилбутадиен-1,3 (цик)	CH_3COOH	3	69	22	[53]
1-Фенилбутадиен-1,3 (транс)	CH_3COOH	3	89	47	[53]

* Здесь n — суммарный порядок реакции.

ставляют 32—76 кДж/моль [99]. Для гидрохлорирования изопрена в соляной кислоте получены значения энергии активации 4 кДж/моль для 1,2-присоединения и 10 кДж/моль для 1,4-присоединения [42].

3. Кинетика катализитического гидрохлорирования

Гидрохлорирование катализируют различные вещества. Простейшим катализатором является вода. Катализитическое действие воды обнаружено в реакциях гидрохлорирования изопрена [38], изобутилена [90] и дициклопентадиена [100]. Ускорение присоединения и повышение выхода *транс*-продукта в присутствии воды отмечено для ряда реакций в уксусной кислоте [72, 85, 101]. Незначительное ускорение гидрохлорирования 3,3-диметилбутена-1 наблюдали при добавлении 0,6 М воды, дальнейшее увеличение концентрации воды до 2,5 М замедляет реакцию [56]. Кинетические данные по влиянию воды на скорость гидрохлорирования отсутствуют.

Наиболее эффективными катализаторами гидрохлорирования являются галогениды металлов. В присутствии галогенида MX_n кинетическое уравнение гидрохлорирования обычно имеет вид:

$$v = k_3 [RH] [HCl] [MX_n] \quad (2)$$

Уравнение (2) хорошо описывает кинетику гидрохлорирования этилена в нитробензоле [102], винилхлорида и изомерных 1,2-дихлорэтиленов в присутствии $AlCl_3$ [103], пропилена в присутствии $FeCl_3$ [104], стирола в присутствии $SnCl_4$ [105]. Иногда наблюдали уменьшение порядка реакции по олефину при избытке олефина [104]. Понижение порядка реакции по катализатору при увеличении концентрации $SnCl_4$ выше 0,04 М отмечено в случае гидрохлорирования стирола [105].

Суммарные порядки выше третьего для катализитического процесса встречаются редко. Общий четвертый порядок — второй по олефину — отмечен для реакции катализитического гидрохлорирования винилхлорида под действием $FeCl_3$ [106]. Повышение порядка по катализатору имеет место при гидрохлорировании этилена в присутствии $AlCl_3$ в хлорорганических растворителях [104] и ацетилена в присутствии $CuCl$ в водном растворе [107].

Катализитическое гидрохлорирование циклогексена в неполярных и слабополярных средах с учетом комплексообразования в системе исследовано в работах [6, 108, 109]. Из рис. 1, а видно, что кинетические закономерности реакции с переменным порядком по хлористому водороду хорошо описываются уравнением реакции четвертого порядка:

$$v = k_4 [C_6H_{10}] [HCl]^2 [SnCl_4] \quad (3)$$

где $[HCl]$ — концентрация хлористого водорода, не связанного в ассо-

циаты, которая может быть рассчитана из уравнения материального баланса:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{HCl}] + 2K_{(\text{HCl})_2} [\text{HCl}]^2 + K_{\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{HCl}} [\text{C}_6\text{H}_{10}][\text{HCl}] + K_{\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCl}} [\text{SnCl}_4][\text{HCl}]$$

В координатах $\lg v - \lg [\text{HCl}]$ (рис. 1, б) зависимость не имеет излома и тангенс угла наклона прямой равен 2. При низких температурах и высоких концентрациях HCl, когда $[\text{HCl}]^2 = [\text{HCl}]_0/2K_{(\text{HCl})_2}$, уравнение (3) переходит в кинетическое уравнение реакции третьего порядка:

$$v = k_4/2K_{(\text{HCl})_2} [\text{C}_6\text{H}_{10}][\text{HCl}]_0[\text{SnCl}_4] = k_3 [\text{C}_6\text{H}_{10}][\text{HCl}]_0[\text{SnCl}_4]$$

При переходе от гексана к метиленхлориду скорость реакции незначительно возрастает, а при 183 К практически не зависит от ε среды.

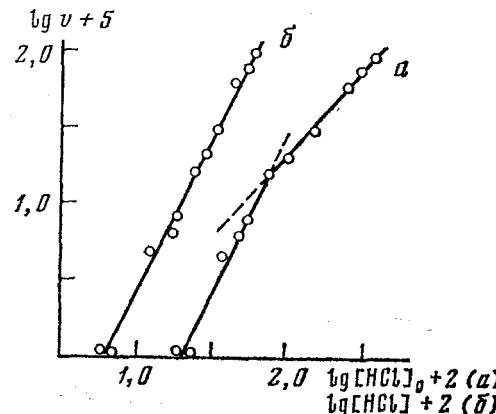


Рис. 1

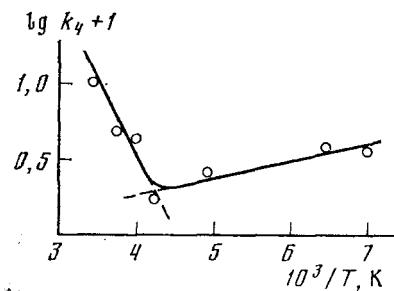


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма начальной скорости гидрохлорирования циклогексена в присутствии SnCl_4 в гексане при 183 К от логарифма начальной концентрации хлористого водорода $[\text{HCl}]_0$ (a) или от логарифма концентрации «свободного» хлористого водорода $[\text{HCl}]$ (b) [108, 109]

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости k_4 реакции гидрохлорирования циклогексена в присутствии SnCl_4 в гексане от обратной температуры [109]

Температурная зависимость константы скорости реакции k_4 в координатах Аррениуса представлена на рис. 2, из которого видно, что при понижении температуры энергия активации реакции уменьшается.

ТАБЛИЦА 4

Энергия активации жидкофазного катализитического гидрохлорирования

Углеводород	Растворитель	Катализатор	E , кДж/моль	Ссылки
Этилен	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	AlCl_3	70	[102]
Ацетилен	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}$	CuCl	42	[107]
Пропилен	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	FeCl_3	40	[104]
Винилхлорид	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	AlCl_3	56	[106]
Винилхлорид	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	FeCl_3	88	[106]
цис-Дихлортилен	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	AlCl_3	73	[106]
транс-Дихлорэтилен	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	AlCl_3	84	[106]
Стирол	CCl_4	SnCl_4	39	[105]
Циклогексен	C_6H_{14}	SnCl_4	18 *	[109]
Циклогексен	C_6H_{14}	SnCl_4	0 **	[109]
Циклогексен	CCl_4	SnCl_4	0	[109]
Циклогексен	CH_2Cl_2	SnCl_4	14	[109]
Циклогексен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$	SnCl_4	10	[109]

* В интервале температур 293–233 К.

** В интервале температур 203–143 К.

Сложный вид температурной зависимости скорости процесса обнаружен также в каталитическом гидрохлорировании этилена в среде этилхлорида: при 273 и 163 К реакция происходит медленно, скорость процесса максимальна при 213—218 К [81].

В большинстве случаев константы скорости каталитического гидрохлорирования подчиняются уравнению Аррениуса. Энергии активации ряда гомогенных каталитических процессов гидрохлорирования приведены в табл. 4. Видно, что для простейших непредельных соединений энергии активации составляют 40—90 кДж/моль. Для более реакционноспособных олефинов — циклогексена и стирола — величины энергии активации ниже 40 кДж/моль. Для циклогексена в неполярных растворителях при низких температурах энергия активации гидрохлорирования близка к нулю. В более полярном растворителе (метиленхлориде) энергия активации повышается.

4. Изотопный эффект

Изотопный эффект гидрохлорирования в полярных и гидроксилсодержащих средах меняется в пределах 0,7—2,3. Например, в уксусной кислоте получено значение изотопного эффекта, равное 1,3 для циклогексена [71], 1,15 для 3,3-диметилбутена-1 [56], 1,4 для стирола [56], 1,54 и 2,3 для *цис*- и *транс*-1-фенилбутадиенов-1,3 соответственно [53]. В нитрометане 1-метилицлопентен присоединяет HCl в 1,6 раза медленнее, чем DCI [55].

При уменьшении полярности среды отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ возрастает. Для катализитического гидрохлорирования циклогексена (183 К) при переходе от метиленхлорида к гексану величина изотопного эффекта меняется от 0,7 до 4,2 [110].

Кинетические особенности процессов гидрохлорирования непредельных соединений — высокий, часто переменный, порядок реакции, отрицательный температурный коэффициент, близкие к нулю величины энергии — возможно, обусловлены ассоциацией реагентов в реакционной системе.

IV. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД — НПРЕДЕЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ — КАТАЛИЗАТОР — РАСТВОРИТЕЛЬ

В системах, содержащих хлористый водород, непредельное соединение и катализатор в конденсированной фазе, осуществляется ряд процессов комплексообразования. Важную роль играет способность хлористого водорода к образованию водородных связей, приводящая к самоассоциации.

1. Самоассоциация хлористого водорода

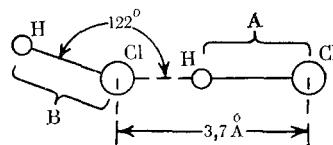
Полимеры $(\text{HCl})_n$ образуются во всех фазовых состояниях. В газовой фазе $n=2$. Исследование газообразного HCl методом ИК-спектроскопии показало, что при 293 К и 10 атм приблизительно 1% вещества находится в форме димера $(\text{HCl})_2$. Энталпия димеризации близка к —10 кДж/моль [111].

В полярных и гидроксилсодержащих растворителях комплексообразование с растворителем подавляет самоассоциацию хлористого водорода. В неполярном инертном растворителе (1,2-дигромететрафторэтане) при концентрации HCl ниже 0,5 M преобладающим типом самоассоциации является димеризация HCl. Константа равновесия димеризации при 293 К составляет $0,84 \text{ M}^{-1}$, энталпия и энтропия процесса равны —8 кДж/моль и —31 Дж/моль·град. Самоассоциация увеличивается при понижении температуры: при 173 К и $[\text{HCl}]=0,5 \text{ M}$ в ди-

меры связано 70% молекул хлористого водорода [98]¹. В хлороганических растворителях с димеризацией хлористого водорода конкурирует комплексообразование с растворителем, и степень димеризации HCl понижается [98, 112].

Самоассоциация хлористого водорода в твердой фазе обнаружена при исследовании ИК-спектров HCl в матрице аргона при температуре 30—10 K; в спектрах видны полосы ди-, три- и тетрамеров хлористого водорода [113—115]. Для получения изолированных молекул галогенводорода нужен 400-кратный избыток разбавителя [116].

В литературе рассмотрены два типа ассоциатов хлористого водорода — линейные и циклические. В три- и тетрамерах все молекулы HCl эквивалентны, что указывает на циклическое строение. В димере молекулы HCl различны по силовым постоянным [115]. Изучение строения димера хлористого водорода методом импульсной ПМР-спектроскопии показало, что он имеет следующую структуру [117]:



Расстояние между атомами водорода составляет 3,3 Å. Большая устойчивость линейной структуры по сравнению с циклической согласуется с результатами квантовомеханического расчета [118]. В димере имеет место перенос заряда от молекулы В к А. Отрицательный заряд сосредоточен на атоме хлора молекулы А, а положительный распределен между остальными атомами.

2. Комплексы хлористого водорода с ненасыщенными соединениями

Образование молекулярных комплексов состава 1:1 в твердых смесях хлористого водорода с олефиновыми и ацетиленовыми соединениями доказано при исследовании диаграмм плавкости [11, 119]. Для ряда непредельных соединений известны также комплексы вида 2HCl·RH, а для алкилацетиленов — 4HCl·RH [119]. Применение низкотемпературной ИК-спектроскопии позволило обнаружить комплексы состава HCl·2RH [120]. Энталпии образования комплексов 1:1 в твердой фазе по данным ИК-спектроскопии составляют —10÷—22 кДж/моль [121]. Вклад парных или коллективных взаимодействий в стабилизацию таких комплексов невелик [122, 123]. Наиболее устойчивы в твердой фазе комплексы состава 1:1 [120, 123].

В жидкой и газовой фазах эти комплексы изучены недостаточно. Первые количественные данные получены только в 1978 г. при использовании низкотемпературной ИК-спектроскопии [124, 125]. В жидком азоте при 93 K при переходе от этилена к 2,3-диметилбутену-2 константа равновесия комплексообразования с хлористым водородом увеличивается от 8 до $6 \cdot 10^3 M^{-1}$, а энталпия комплексообразования изменяется от —5,8 до —13,4 кДж/моль.

Степень переноса заряда в комплексах хлористого водорода с олефинами значительна и составляет 0,1—0,3 ед. заряда электрона [121]. Прямые экспериментальные данные о расположении молекул в этих комплексах отсутствуют. Предполагают, что молекула хлористого водорода расположена перпендикулярно плоскости олефина. На основании хороших корреляций между сдвигом частот колебаний и энталпийей комплексообразования, характерных для комплексов с водород-

¹ Во время подготовки настоящего обзора к печати опубликована работа (Desbat B., Huong P. V. Bull. soc. chim. France, 1981, p. 301), в которой димеризация хлористого водорода в жидкой фазе дополнительно подтверждена методами ИК- и КР-спектроскопий, а также рассмотрена структура димеров.

ной связью, считают, что взаимодействие в таких комплексах осуществляется через водородную связь [122, 126, 127]. Однако квантовомеханический расчет методом ЧПДП/3 показал, что наиболее устойчивой должна быть конфигурация, в которой молекула хлористого водорода повернута к олефину атомом хлора [128]. Отрицательный заряд сосредоточен на атоме хлора, положительный — распределен в молекуле непредельного соединения. Расчетная степень переноса заряда в комплексе этилена с HCl близка к 0,1.

Вероятно, в комплексах хлористого водорода с олефинами могут осуществляться несколько типов ориентаций. Сопоставление экспериментального значения энтропии комплексообразования этилена с хлористым водородом и величины, рассчитанной для разных моделей комплексов, показало, что соответствие может быть получено лишь в предположении существования в комплексе внутренних движений — вращений или колебаний — с большой амплитудой [129]. По-видимому, в комплексах хлористого водорода с олефинами не существует строго фиксированной ориентации молекул, и его структура весьма лабильна.

3. Комpleксы с участием растворителя

Большинство органических растворителей образуют комплексы с хлористым водородом. Мы ограничимся кратким рассмотрением наиболее важных типов взаимодействий.

Образование комплексов HCl с соединениями ряда бензола обнаружено при исследовании диаграмм плавкости [119] и растворимости газообразного хлористого водорода в ароматических соединениях [130]. Термодинамические характеристики комплексообразования сопоставимы с полученными для олефинов. Например, для бензола константа равновесия комплексообразования с HCl при 293 К равна $0,17 \text{ M}^{-1}$ и $-\Delta H = -12,5 \text{ кДж/моль}$ [131]. Природа связи в комплексах различна. В случае олефинов основную роль играет перенос заряда, для ароматических соединений важное значение имеют диполь-квадрупольное и дисперсионное взаимодействия [126]. Увеличение энергии взаимодействия HCl с бензолом в присутствии воды указывает на возможность образования тройных комплексов [132].

Хлороганические соединения образуют с хлористым водородом комплексы с водородной связью [98, 112, 133, 134]. Энталпии образования таких комплексов лежат в пределах $-6 \div -10 \text{ кДж/моль}$, константы равновесия комплексообразования при комнатной температуре составляют $\sim 0,1 \text{ M}^{-1}$.

Вещества, содержащие эфирный или карбонильный кислород, образуют с хлористым водородом более прочные комплексы. При взаимодействии простых эфиров с хлористым водородом кроме хорошо известных комплексов состава 1 : 1 [135] образуются комплексы состава 1 : 2 [136], а также ассоциаты с тремя, четырьмя и шестью молекулами HCl [137]. При взаимодействии с ароматическими эфирами координация происходит по кислороду [138]. Энталпии образования комплексов HCl с эфирами состава 1 : 1 лежат в пределах $-23 \div -30 \text{ кДж/моль}$ [131]. Комpleксы состава 1 : 2 слабее и характеризуются величиной $-\Delta H \sim 10 \div 16 \text{ кДж/моль}$ [136]. Экспериментальные и расчетные исследования структуры таких комплексов приведены в работах [138, 139, 140]. При взаимодействии HCl с эфирами возможно протонирование последних с образованием ониевых солей [140, 141]. Однако в твердой фазе обнаружить ионы HCl_2^- методом ЯКР не удалось, что не согласуется с предположением о наличии самопроизвольного протонирования [138].

Комплексы хлористого водорода с другими кислородсодержащими соединениями, в том числе с водой, рассмотрены в работах [142—146].

Об универсальной способности хлористого водорода к образованию комплексов свидетельствует обнаружение межмолекулярного взаимодействия HCl с аргоном [147] и азотом [148].

На существование взаимодействия между непредельными соединениями и хлорорганическим растворителем (CCl_4) указывает увеличение отрицательной энталпии смешения в сравнении с углеводородами, не содержащими двойной связи [149]. Для ароматических углеводородов и олефинов энталпии образования комплексов с CCl_4 составляют $-(1 \div 5)$ кДж/моль [150].

4. Комплексы галогенидов металлов в гидрохлорировании

Типичные катализаторы гидрохлорирования — галогениды металлов — являются сильными комплексообразователями. Прочность комплексов галогенидов металлов IV группы невелика. Так, энталпия комплексообразования хлористого водорода с тетрахлоридом олова в неполярной среде составляет -6 кДж/моль [112]. Сдвиг полосы валентного колебания HCl по сравнению с газовой фазой в среде $TiCl_4$ и CCl_4 приблизительно одинаков, что указывает на близость значений энергии связей [151]. Такие комплексы могут образовываться в результате обычных классических ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Энталпии взаимодействия HCl с рядом галогенидов металлов, оцененные по адсорбционным измерениям, составляют -8 кДж/моль для твердого $BiCl_3$, -9 кДж/моль для $ZnCl_2$, -15 кДж/моль для $CdCl_2$ [152]. Более прочные комплексы с HCl дают соли металлов III группы: для $FeCl_3$ и $AlCl_3$ энталпии образования комплексов с HCl равны -16 и -41 кДж/моль соответственно [104]. Наиболее вероятный состав комплекса HCl с $AlCl_3$ отвечает формуле Al_2Cl_7 [153]; строение комплекса зависит от природы растворителя [104, 154].

Большинство галогенидов металлов образует комплексы и с непредельными соединениями, причем прочность этих комплексов меняется в широких пределах. Высокая устойчивость характерна для комплексов галогенидов алюминия. Значительный сдвиг полос валентных колебаний двойной связи в комплексах этилена, пропилена, циклогексена и других олефинов с $AlHal_3$, свидетельствует о возмущении π -электронного облака [155, 156]. Для таких комплексов предложена структура типичного π -комплекса с координацией атома алюминия по центру двойной связи. Галогениды алюминия участвуют в таких комплексах в мономерной форме, что указывает на их прочность. Константа равновесия образования комплекса пропилена с $AlCl_3$ составляет $7,3 M^{-1}$ при 293 К, энталпия образования ~ -100 кДж/моль [104].

Комплексы солей металлов IV группы с олефинами менее прочные, так для комплекса $TiCl_4$ с изопреном $K_p = 0,33 M^{-1}$ и $-\Delta H = 6$ кДж/моль (при 298 К) [157].

Галогениды металлов могут образовывать комплексы с большинством органических растворителей [158].

Таким образом, в системе хлористый водород — непредельное соединение — катализатор — растворитель имеют место разнообразные процессы комплексообразования. Наиболее важные из них — комплексообразование хлористого водорода с олефинами, а также катализатора с олефинами и хлористым водородом. В концентрированных растворах в неполярных средах хлористый водород в значительной мере ассоциирован. Без исследования этих процессов невозможна правильная трактовка кинетических данных. Комплексообразование является особенностью рассматриваемых систем и должно учитываться при изучении механизма процесса гидрохлорирования. Наиболее важными для реакции являются комплексы, в которых происходит существенная перестройка электронной структуры молекулы и образуются сравнительно прочные межмолекулярные связи.

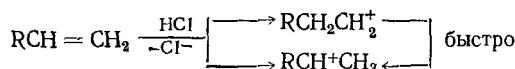
V. МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

Реакции гидрохлорирования могут осуществляться по радикальному, ионному и молекулярному механизмам. Радикальное присоединение хлористого водорода осуществляется медленно и достаточно редко [30, 159—162]. Этот путь не характерен для гидрохлорирования. Гораздо большее значение имеют ионный и молекулярный механизмы.

1. Ионный механизм гидрохлорирования

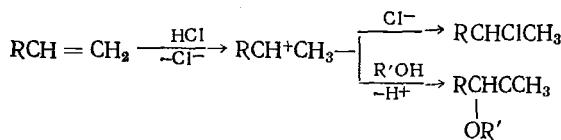
а) Доказательства участия ионов в реакции

Представления об участии ионов или ионных пар в гидрохлорировании основываются главным образом на результатах исследования состава продуктов присоединения. Соблюдение правила Марковникова типично для ионных процессов; оно обосновано склонностью протона атаковать в молекуле олефина места с наибольшей электронной плотностью на связях С—Н [35]. Современная трактовка правила Марковникова основывается на быстрой перегруппировке первичных алкил-катионов в более стабильные вторичные:

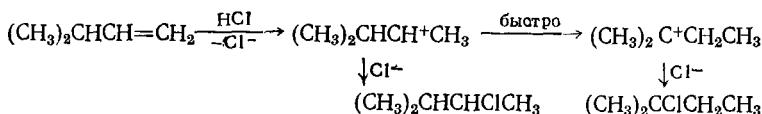


Квантовомеханические расчеты, в том числе неэмпирические, предсказывают, что первичные катионы типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ или $\text{ClCH}_2\text{CH}_2^+$ нестабильны и в обычных условиях существовать не могут. Они должны без энергии активации переходить в более устойчивые катионы $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$ или ClCH^+CH_3 [163]. Таким образом, протонирование осуществляется при термодинамическом контроле, и правило Марковникова получает объяснение в рамках ионного механизма.

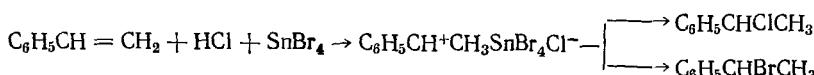
Участие ионов при гидрохлорировании в гидроксилсодержащих растворителях объясняет параллельное образование продуктов присоединения растворителя. Образующиеся в реакции карбкатионы подвергаются нуклеофильной атаке не только анионами Cl^- , но и молекулами растворителя:



С быстрыми процессами изомеризации карбкатионов можно связать и перегруппировки разветвленных олефинов:



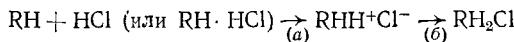
Для катализитического процесса подтверждением участия ионных частиц в реакции принято считать наличие обмена галогена между HCl и катализатором, что наблюдали при гидрохлорировании стирола [79]:



С ионным характером процесса согласуется ускорение гидрохлорирования в полярных средах, а также близкая к единице величина изотопного эффекта реакции, которая указывает на то, что связь H—Cl в переходном состоянии разорвана.

Ионный механизм рассматривает гидрохлорирование как ступенчатый процесс, состоящий из последовательных реакций образования ионов или ионных пар и присоединения нуклеофильной частицы. По мнению многих авторов [1], ионизация предшествует образование комплексов HCl с непредельным соединением или с катализатором.

В простейшем случае реакцию можно изобразить схемой:

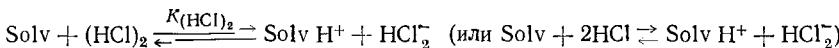


Процессы, обратные (a), не играют существенной роли в гидрогалогенировании, так как изотопный обмен между олефинами и дейтерогалогенами отсутствует [22, 56, 164]. Исключение составляет 1,2-диметилциклогексен, где миграция двойной связи предполагает обратимость стадии ионизации [72].

б) Стадия ионизации

При гидрохлорировании не обнаружено накопления измеримых количеств ионизированных частиц. Не характерны для гидрохлорирования и периоды индукции на кривых накопления продуктов. Это позволяет считать процесс образования ионных частиц лимитирующей стадией реакции. Исключение могут составлять только реакции в водных средах, где велика степень диссоциации HCl на ионы.

Ионы в реакционной системе могут возникать путем взаимодействия HCl с непредельным соединением или после предварительной диссоциации HCl и реакции полученных ионов с кратными связями. Большинство органических соединений имеет сродство к протону в пределах 500—800 кДж/моль [165]. В растворе должны образовываться ионы протонированного растворителя. Степень диссоциации HCl в органических растворителях мала и составляет обычно 10^{-3} — $10^{-1}\%$ [19, 25, 104, 166]. Диссоциация облегчается взаимодействием со второй молекулой HCl и образованием иона HCl_2^- . Димер $(HCl)_2$ — более сильная кислота, чем HCl. Таким образом, диссоциацию HCl в органическом растворителе Solv можно изобразить схемой:



Этот процесс существен, когда связь протона с растворителем прочнее, чем с непредельным соединением. Для реакций в углеводородах и галогенпроизводных, сродство к протону у которых ниже, чем у олефинов, предварительная ионизация не важна. Большую роль она играет в случае кислородсодержащих растворителей типа нитрометана, эфиров, карбоновых кислот, у которых сродство к протону сопоставимо с олефинами [165]. Однако в этом случае предположение о предварительной ионизации не согласуется с часто наблюдаемым вторым порядком реакции по хлористому водороду. Если бы скорость реакции была пропорциональна концентрации предварительно образовавшихся ионов $[Solv H^+]$, определяемой (при условии $[Solv H^+] \ll [HCl]$) выражением

$$[Solv H^+] = \sqrt{K_{(HCl)_2} [HCl]^2 [Solv]} = [HCl] \sqrt{K_{(HCl)_2} [Solv]}$$

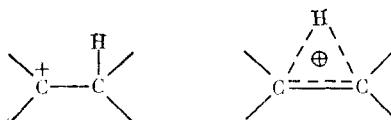
то порядок реакции по HCl не должен превышать 1.

Таким образом, наиболее вероятным путем образования ионов в реакции является взаимодействие хлористого водорода с непредельным соединением.

Ионная пара может возникать либо непосредственно при столкновении молекул, либо при распаде комплекса непредельного соединения с

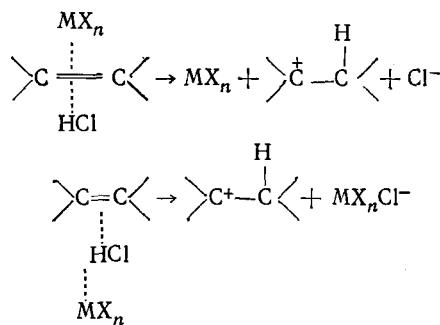
одной или несколькими молекулами HCl. Кинетически эти два пути не различимы. Энталпии образования комплексов HCl с олефинами значительно ниже энергии активации гидрохлорирования, поэтому комплексообразование не будет существенно влиять на скорость ионизации.

При ионизации образуется ионная пара, состоящая из карбкатиона и аниона HCl_2^- или Cl^- . Катионы могут иметь классическую (открытую) или мостиковую структуру:



Квантовомеханические расчеты указывают на большую стабильность мостиковой структуры в случае иона C_2H_5^+ и на приблизительно равную энергию связи для двух структур винильного катиона C_2H_3^+ [163]. В растворах относительная стабильность двух форм катионов определяется энергией их сольватации. Делокализация заряда уменьшает эту энергию, поэтому в растворе стабильность иона классической структуры повышается. О такой структуре карбкатиона свидетельствует высокий выход продуктов *цис*-присоединения во многих процессах гидрохлорирования.

В присутствии катализатора переходное состояние содержит не менее трех молекул. Их взаимодействие может осуществляться следующими способами:



Во втором случае образование ионной пары облегчено взаимодействием катализатора MX_n с анионом Cl^- , и этот путь представляется наиболее вероятным.

Образование прочного комплекса олефина с катализатором не должно способствовать гидрохлорированию. Действительно, связывание AlCl_3 в комплекс с избытком олефина тормозит гидрохлорирование и вызывает пробочные процессы [103, 104]. Однако при гидрохлорировании ацетилена катализическая активность галогенидов металлов коррелирует с прочностью соответствующих комплексов с ацетиленом, что вызвано образованием тройных комплексов [167]. Участие таких комплексов в процессе согласуется с молекулярным механизмом гидрохлорирования и рассмотрено ниже в главе V.

По мнению авторов работ [104, 106], ионизации в катализитическом гидрохлорировании предшествует образование комплексных кислот HMCl_{n+1} и тройных комплексов с участием олефина. В некоторых случаях кинетические данные обосновывают участие в стадии ионизации одновременно двух молекул олефина [106].

в) Стадия образования продукта реакции

Продукты гидрохлорирования образуются, по-видимому, непосредственно из ионной пары [2, 69, 72]. Такое утверждение основано на получении высоких (до 100%) выходов *цис*-продукта присоединения. Уча-

ствие в процессе свободного открытого иона, в котором возможно незаторможенное вращение, должно приводить к одинаковым количествам *цис*- и *транс*-продуктов, что имеет место для ряда процессов гидрохлорирования в сильнополярных средах. Для мостикового катиона следует ожидать преимущественного *транс*-присоединения. *цис*-Присоединение возможно только в случае ионной пары [168]. Это согласуется с термодинамикой процесса диссоциации. В растворителях с $\epsilon < 15$ диссоциация ионной пары на однозарядные ионы требует затраты энергии до 200 кДж/моль, и этот процесс не должен происходить в заметной степени в средах средней полярности [169].

Превращение ионных пар в продукты реакции можно рассматривать в рамках конкуренции двух механизмов — бимолекулярного Ad_{e^2} и тримолекулярного Ad_{e^3} [56, 66, 72, 85]. Механизм Ad_{e^2} описывает превращение ионной пары, полученной из непредельного соединения и HCl . Он применим и к реакции третьего порядка, если в процессе участвует анион HCl_2^- . Схема бимолекулярного процесса (на примере взаимодействия олефина с HCl в уксусной кислоте) [66] представлена ниже (схема 1):

Схема 1

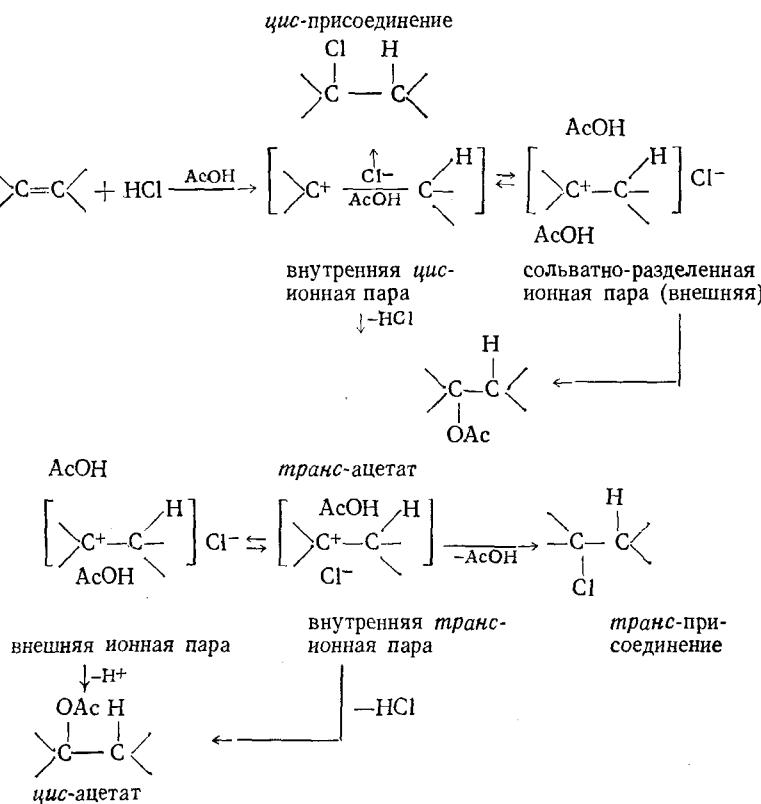
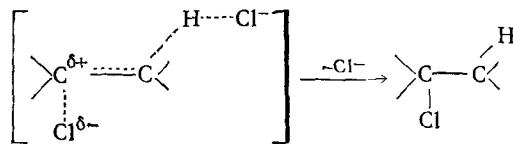


Схема 1 хорошо объясняет образование *цис*- и *транс*-продуктов при присоединении хлористого водорода и растворителя. В случае 3,3-диметилбутена ионная пара быстро превращается в продукты; внешние по отношению к ней ионы не могут воздействовать на процесс образования продуктов, добавление солей и изменение концентрации HCl не влияют на состав продуктов. Повышение устойчивости ионной пары при переходе к стиролу увеличивает селективность реакции: возрастает отношение выходов хлорпроизводного и ацетата [56]. Механизм Ad_{e^2} характерен для гидрохлорирования при незначительной концентрации анионов Cl^- ; протеканию реакции по этому механизму способствует повышение температуры и возможность делокализации положительного заряда в катионе [85].

тримолекулярный механизм существен при высоких концентрациях HCl или в присутствии добавок типа $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ [56, 85, 170]. Переходное состояние процесса Ad_{E^3} можно представить в виде:

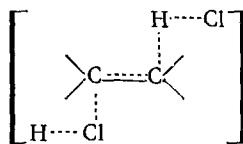


цис-Присоединение по такому механизму должно быть затруднено стерически. Синхронность разрыва связи $\text{H}-\text{Cl}$ и образование двух новых связей и делокализация заряда в переходном состоянии приводят к уменьшению активационного барьера реакции по сравнению с бимолекулярным процессом. Понижение температуры способствует протеканию реакции по Ad_{E^3} -механизму. Подобный Ad_{E^3} -механизм впервые был предложен для присоединения кислот к производным ацетилена в ионизирующих средах в присутствии LiCl еще в 50-е годы [171, 172].

Решающее значение в тримолекулярном процессе имеет наличие в системе анионов Cl^- или HCl_2^- . Механизм Ad_{E^3} хорошо объясняет *транс*-стереоспецифичность многих реакций гидрохлорирования в определенных условиях. Присоединение по механизму Ad_{E^3} имеет место в отсутствие добавок в случае циклогексена [71, 170] и алкилацетиленов [85]. Сильнополярные и сильно ионизирующие растворители способствуют повышению концентрации анионов Cl^- и благоприятствуют Ad_{E^3} -присоединению. С этим связывают повышение выхода *транс*-продукта в гидрохлорировании при переходе от ацетилхлорида к уксусной кислоте и метанолу [72]. Соотношение бимолекулярного и тримолекулярного механизмов ионного гидрохлорирования зависит от выбора растворителя и от строения исходного соединения.

Таким образом, ионный механизм гидрохлорирования с учетом конкуренции процессов Ad_{E^2} и Ad_{E^3} удовлетворительно объясняет закономерности протекания реакций в сильнополярных и гидроксилсодержащих растворителях. Ряд особенностей гидрохлорирования в малополярных средах не укладывается в представления об участии ионных частиц в реакции.

В соответствии с ионным механизмом присоединения в неполярных растворителях типа пентана должно осуществляться направление Ad_{E^2} с образованием продукта *цис*-гидрохлорирования. Однако для реакций в пентане, как видно из табл. 2, характерно *транс*-присоединение. Это связывают с тем, что гидрохлорирование протекает по синхронному механизму с участием двух молекул хлористого водорода через переходное состояние [70]:



Строго отнести такую реакцию к ионным нельзя, так как продукт получается не через ионы, а параллельно с их образованием. Уже отмечалось, что возникновение свободных ионов в неполярных растворителях требует больших энергетических затрат, в то время как реакция гидрохлорирования в этих средах характеризуется малой энергией активации. Таким образом, объяснить стереохимию присоединения хлористого водорода в неполярных растворителях с точки зрения ионного механизма не удается.

Ионный механизм не объясняет и того, что во многих случаях, когда протонирование разных олефинов дает один и тот же катион, продукты гидрохлорирования этих олефинов оказываются различными [46, 93, 173].

Если скорость ионного процесса лимитируется стадией ионизации, то следует ожидать ускорения гидрохлорирования при переходе к полярным растворителям. В действительности же увеличение скорости реакции с ростом полярности часто невелико или вовсе отсутствует.

Ионный механизм не согласуется с наличием кинетического изотопного эффекта гидрохлорирования циклогексена в гексане в присутствии SnCl_4 [110].

Оценка степени разделения заряда в переходном состоянии гидрохлорирования указывает на отсутствие ионов в слабополярных средах. Для процессов с лимитирующей стадией ионизации типа сольволиза алкилгалогенидов и хлорангидридов или реакции Меншуткина степень разделения зарядов q^{\neq} лежит в пределах 0,7—1,0 ед. заряда электрона [174]. На рис. 3 показаны зависимости скорости каталитического гидрохлорирования циклогексена в координатах Кирквуда от полярности среды [6, 109]. При температурах 293—253 К для сред с ϵ ниже 6—8 значение q^{\neq} невелико и составляет 0,2—0,4. При 183 К величина q^{\neq} не превышает 0,3 для всего диапазона значений $\epsilon < 16$. Отвечающие ионной реакции значения $q^{\neq} \sim 0,5—0,9$ получены при 293—253 К в средах средней полярности ($6 < \epsilon < 12$).

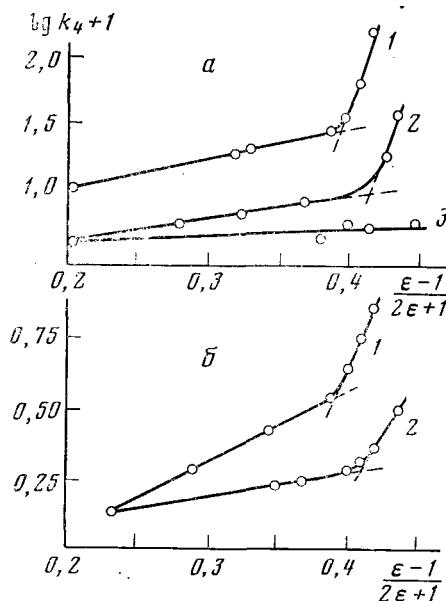


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции гидрохлорирования циклогексена от диэлектрической проницаемости среды ϵ в координатах Кирквуда при температурах: 293 (1), 253 (2) и 183 К (3); *a*— $\text{C}_6\text{H}_{14}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$; *b*— $\text{CCl}_4-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [6, 109]

Таким образом, ионный механизм непригоден для описания гидрохлорирования в слабополярных средах, особенно при низких температурах. Закономерности таких реакций можно объяснить молекулярным механизмом, который вероятен и для процессов в газовой фазе, где отсутствуют сольватационные эффекты, стабилизирующие ионы или ионные пары.

2. Молекулярный механизм гидрохлорирования

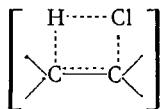
Молекулярный механизм гидрохлорирования предполагает образование продукта присоединения путем синхронной перегруппировки связей в молекулах реагентов без предварительной их диссоциации на ионы или радикалы. Энергия, затраченная на разрыв старых связей, компенсируется энергией образующихся связей. Без диссоциации синхронная перегруппировка происходит, когда молекулы в переходном состоянии образуют цикл, включающий атомы углерода двойной связи и одну или несколько молекул хлористого водорода.

Энергия образования циклического переходного состояния из молекул А и Д определяется по современным представлениям в первую оче-

редь формой потенциальных кривых основной и низших возбужденных конфигураций реагирующей системы [175]. В тех случаях, когда молекулы реагентов не обладают отчетливо выраженным донорными и акцепторными свойствами, возбужденная конфигурация с переносом заряда $D^+ A^-$ имеет высокую энергию и не играет существенной роли в формировании переходного состояния. Низкие энергии активации могут наблюдаться, если потенциал ионизации I_d относительно низок, а сродство к электрону молекулы A велико, т. е. в условиях сильного донорно-акцепторного взаимодействия. В рассматриваемой реакционной системе такое взаимодействие осуществляется, например, при образовании комплексов хлористого водорода с непредельными соединениями. Поэтому образование циклического переходного состояния с низкой энергией в системе HCl — олефин представляется возможным. Наиболее вероятны четырех- и шестичленные переходные состояния. Четырехчленному переходному состоянию отвечает второй порядок реакции, шестичленному — третий.

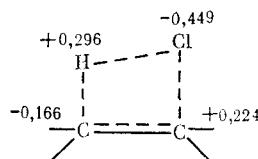
а) Реакции второго порядка с четырехчленным переходным состоянием

Присоединение по кратным связям через циклическое переходное состояние типа



рассматривали в литературе до появления представлений об участии карбкатионов в реакции. Интерес к таким процессам возродился после появления работы [14], в которой особенности гидрогалогенирования олефинов в газовой фазе объяснены участием так называемых полуионных пар. В этих парах молекулы реагентов поляризованы, заряд на водороде и одном из атомов углерода составляет $+0,5$, на хлоре и другом атоме углерода он равен $-0,5$. Энергия образования ионных пар в газовой фазе существенно превышает наблюдаемые энергии активации реакций присоединения, поэтому введено представление о поляризации молекул в переходном состоянии, а не об ионизации. Такое предположение позволило объяснить выполнение правила Марковникова и корреляцию реакционной способности олефинов с их потенциалом ионизации. Выбор заряда 0,5 произволен, но расчет энергий образования четырехчленных циклов, где молекулы поляризованы таким образом, удовлетворительно согласуется с энергией активации реакций присоединения и элиминирования в газовой фазе. Предложенная модель в основном согласуется с результатами полуэмпирических квантовомеханических расчетов [176].

В настоящее время предложено рассматривать переходное состояние как несимметричный цикл [177]. К подобной структуре приводит и квантовомеханический расчет переходного состояния в системе этилен — хлористый водород методом ЧПДП/3 [128], для которой получено следующее распределение зарядов в цикле:

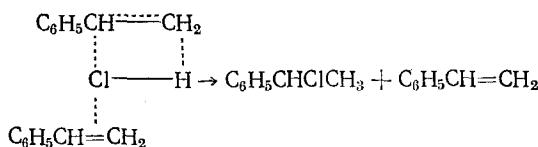


Несимметричное распределение зарядов приводит к значительному дипольному моменту $\mu^* = 2,88$ Д. Суммарный заряд на молекуле HCl составляет $-0,153$, что указывает на перенос заряда от этилена к хлористому водороду. Результаты, полученные в работе [128], лучше согла-

суются с донорно-акцепторными свойствами реагирующих молекул, чем ранее развитые представления [14].

Соответствие молекулярного механизма присоединения через четырехчленное переходное состояние и правил орбитальной симметрии рассмотрено в монографии [175] и работе [178]. Показано, что при наличии значительного переноса заряда в несимметричном переходном состоянии молекулярное присоединение через четырехчленный цикл возможно.

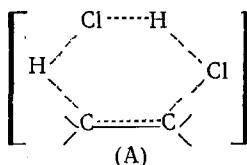
Молекулярный механизм с четырехчленным переходным состоянием в газовой фазе достаточно обоснован. Предполагается возможность подобной реакции в жидкой фазе [69, 85]; однако пока вопрос детально не проанализирован, и предпочтение отдано традиционному ионному механизму. Для гидрохлорирования стирола предложена структура четырехчленного переходного состояния, стабилизированного второй молекулой стирола [179]:



Хотя достаточного подтверждения такого механизма не получено, нельзя исключить возможность стабилизации циклических структур молекулами олефинов или других органических доноров. Например, закономерности сходного с гидрохлорированием процесса гидробромирования в отсутствие радикальных инициаторов объясняются, если предположить, что продукт аномального присоединения образуется через четырехчленное циклическое переходное состояние, стабилизированное второй молекулой олефина [5].

б) Реакции высокого порядка с шестичленным переходным состоянием

Продукты гидрохлорирования можно получить путем синхронной перегруппировки связей в шестичленном цикле, образованном двумя молекулами хлористого водорода и двойной связью непредельного соединения:



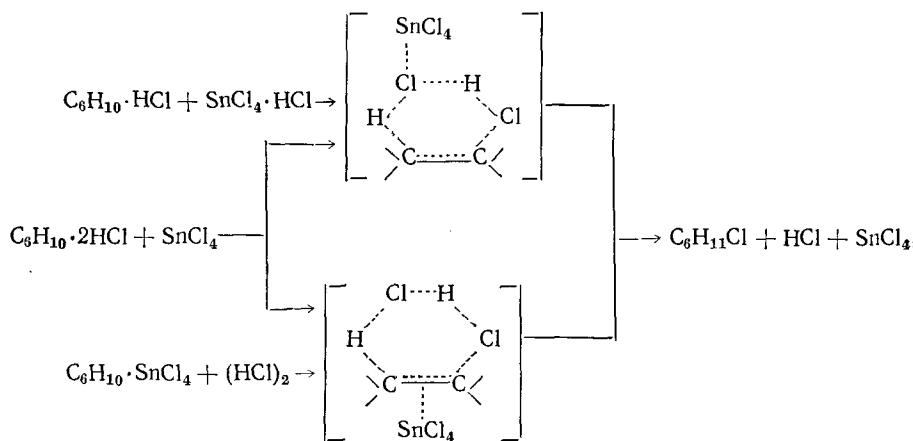
Присоединение через подобное переходное состояние доказано для реакции Дильса — Альдера [180], а также для обмена атомами между молекулами смешанных галогенов и их димерами [181] в газовой фазе. Этот механизм наиболее вероятен для бромирования [182] и гидробромирования [5] в неполярных средах. Названные реакции характеризуются высокими отрицательными значениями энтропии, низкими или отрицательными значениями энергии активации и слабой зависимостью скорости реакции от полярности среды. Перечисленные особенности наблюдаются и при гидрохлорировании многих олефинов в неполярных и слабополярных средах. Большие отрицательные значения энтропии активации связаны с образованием высокоориентированных циклических структур, в которых проигрыш в свободной энергии активации компенсируется понижением энергии переходного состояния в результате увеличения прочности донорно-акцепторных связей и делокализации электронной плотности в цикле.

Шестичленные циклические переходные состояния в гидрогалогенировании впервые предложены Шиловым для объяснения *cis*-стереоспецифичности присоединения HBr к производным ацетилена [183]. По

данным работы [184], *транс*-присоединение HBr к циклогексену также согласуется с молекулярным шестицентровым механизмом, если учесть пространственное расположение связей в молекуле циклогексана. Стереохимия присоединения не может служить достаточным доводом за или против молекулярного механизма. Проведенный нами [108] анализ переходного состояния в реакциях гидрохлорирования на молекулярных моделях показал, что при условии незначительного растяжения связей H—Cl шестицелленный цикл может быть построен как для *цис*-, так и для *транс*-присоединения. Поэтому *транс*-направленность присоединения не дает оснований отвергать молекулярный механизм, как это сделано авторами работ [75, 168].

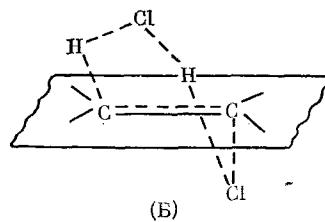
Образование шестицелленного переходного состояния с относительно низкой энергией активации объясняет тот факт, что при комнатной температуре HCl присоединяется к олефинам в газовой фазе на много быстрее, чем это следует из экстраполяции кинетических данных для высокотемпературного процесса [89]. Взаимодействие переходного состояния с третьей молекулой хлористого водорода может снижать энергию системы. Такой механизм представляется наиболее вероятным для газофазных реакций при комнатной и пониженных температурах.

Молекулярный механизм катализитической реакции в жидкой фазе предложен для гидрохлорирования циклогексена [6] на основании установления малой степени разделения зарядов в переходном состоянии и второго порядка реакции по хлористому водороду. Образование продукта реакции может происходить по следующей схеме:



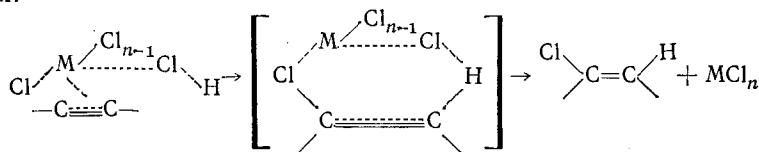
Переходные соединения реакции имеют одинаковый состав и разное строение и могут отвечать разной стереохимии присоединения. С молекулярным механизмом согласуются близкие к нулю энергии активации процесса в неполярных средах при низких температурах и высокие (230—270 Дж/моль град) отрицательные значения энтропии активации, а также наличие заметного изотопного эффекта в случае реакции в гексане [6, 108—110].

Ориентация в переходном состоянии определяется природой непредельного соединения. Для большинства олефинов более вероятной кажется близкая к плоской структура вида (A). Для циклических соединений благоприятной может оказаться структура (B), приводящая к образованию продукта *транс*-присоединения



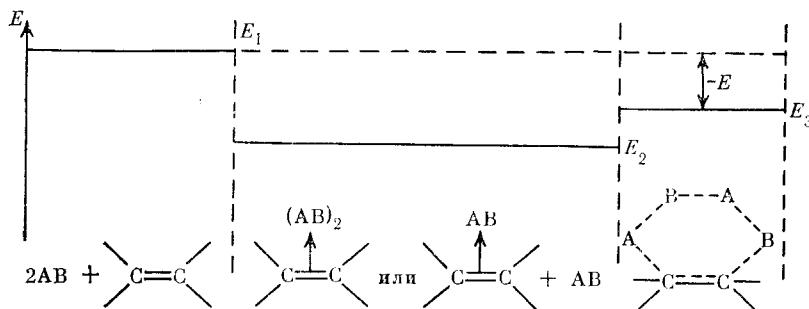
Кислоты Льюиса облегчают протекание реакции путем стабилизации циклического переходного состояния. Катализатор может взаимодействовать с молекулой хлористого водорода или олефина. Оба типа комплексообразования сопровождаются выигрышем в энергии; при гидрохлорировании циклогексена в присутствии SnCl_4 более выгодным представляется взаимодействие катализатора с хлористым водородом.

Для катализитического гидрохлорирования производных ацетилена [167] предложено другое шестичленное переходное состояние, включающее в цикл молекулы непредельного соединения, хлористого водорода и катализатора. Переходное состояние процесса имеет структуру, промежуточную между тройным комплексом исходных веществ и продуктами реакции:



Такой механизм может быть обусловлен способностью ацетиленовых соединений к образованию связей углерод — металл, и для олефинов представляется менее вероятным. Отсутствие обмена галогена в продуктах гидрохлорирования циклогексена в присутствии SnBr_4 при низких температурах исключает образование подобного переходного состояния [110]. При более высоких температурах в реакции образуется циклогексиленбромид (после некоторого периода индукции). Если бы циклическое переходное состояние включало молекулу катализатора, то бромид должен был получаться с высоким выходом параллельно с хлоридом, чего не обнаружено в неполярном растворителе.

Молекулярные реакции высоких порядков характеризуются низкими или отрицательными значениями энергии активации E . Это можно объяснить вкладом тепловых эффектов обратимых промежуточных стадий, в том числе комплексообразования [7], когда энергия образования циклического переходного состояния из комплексов мала, и энергетический уровень этого состояния лежит ниже уровня исходных молекул. Присоединение реагента AB по двойной связи можно проиллюстрировать следующей схемой:



В этом случае величина E определяется выражением $E = E_3 - E_1 < 0$. При высоких концентрациях и низких температурах степень связывания в комплекс близка к 100%, при этом следует ожидать, что $E = E_3 - E_2 > 0$. Отрицательный температурный коэффициент, связанный с комплексообразованием, возможен только в случае, когда комплекс лежит на координате реакции. Если исключены другие причины этого явления, то получение отрицательной энергии активации служит критерием участия комплекса в процессе [7, 182].

В настоящее время еще трудно сформулировать достаточно однозначно условия протекания гидрохлорирования по молекулярному механизму. Большинство закономерностей процессов в газовой фазе и неполярных растворителях лучше согласуются с молекулярным ме-

низмом, чем с ионным. Ионный механизм доказан для реакций в сильнополярных и гидроксилсодержащих средах. В растворителях средней сольватирующей способности следует ожидать перехода от одного механизма к другому. Изменение механизма при катализитическом гидрохлорировании циклогексена обнаружено по резким изломам прямых в координатах Кирквуда (см. рис. 3) и подтверждено другими данными [6, 110]. При комнатных температурах переход от молекулярного механизма к ионному происходит уже в области значений ϵ от 4 до 6. Понижение температуры расширяет область действия молекулярного механизма, и при 183 К большинство закономерностей, типичных для молекулярного пути, наблюдается даже при значениях $\epsilon > 10$. На рис. 4 представлены области распространения двух механизмов присоединения.

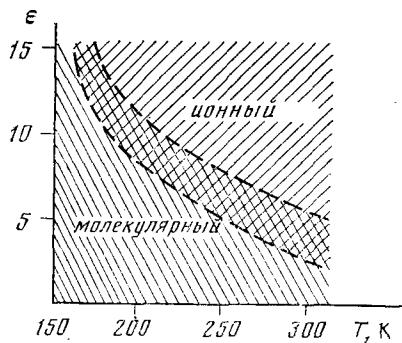


Рис. 4. Схема преимущественного распространения механизмов гидрохлорирования циклогексена в присутствии SnCl_4 в зависимости от условий проведения процесса

хлористого водорода на примере катализитического гидрохлорирования циклогексена. Можно предполагать, что наличие у двойной связи стабилизирующих карбкатион заместителей, а также введение более сильных, чем SnCl_4 , кислот Льюиса будут увеличивать область ионного механизма.

Большой интерес представляет механизм гидрохлорирования в замороженных системах хлористый водород — олефин. Активные олефены типа изобутилена быстро реагируют с хлористым водородом ниже температуры плавления [12]. Можно предполагать, что как и в жидкой фазе, в условиях низких температур твердофазный процесс осуществляется по молекулярному механизму.

* * *

Данные по составу продуктов и кинетике самопроизвольного и катализитического гидрохлорирования свидетельствуют о том, что процесс осуществляется по двум механизмам: ионному и молекулярному. Для ионного процесса характерны значительные энергии активации и невысокие отрицательные энтропии активации, сильная зависимость скорости реакции от полярности среды и высокая степень разделения заряда в переходном состоянии, отсутствие изотопного эффекта реакции и наличие смешанных продуктов присоединения. Молекулярному механизму соответствуют нулевые или отрицательные эффективные энергии активации, высокие отрицательные энтропии активации, слабая зависимость скорости от ϵ среды, наличие изотопного эффекта и отсутствие смешанного присоединения.

Нет оснований противопоставлять эти механизмы. Оба направления могут осуществляться параллельно и имеют общие черты. Так, ионизация может проходить через характерные для молекулярного пути циклические переходные состояния, при этом энергетические затраты на образование ионов могут компенсироваться энергией возникающих связей C—H и C—Cl. Этот механизм можно назвать молекулярно-ионным. Молекулярная реакция без участия ионов может характеризоваться значительным разделением зарядов. По-видимому, существует целый

ряд промежуточных случаев между чисто ионным и чисто молекулярным протеканием процесса.

Описанные нами представления отличаются от знакомых большинству химиков по учебной и монографической литературе. Новый подход к механизму классической реакции присоединения стал возможен в результате развития кинетических исследований, применения современных экспериментальных методик и расширения диапазона условий проведения эксперимента. Дальнейшие исследования в этой области внесут дополнительные уточнения в развивающиеся представления. Процесс гидрохлорирования не является исключительным случаем. Применение современных физико-химических методов при изучении кинетики и межмолекулярных взаимодействий, расширение диапазона температур и концентраций реагентов, использование результатов квантовомеханических расчетов несомненно приведут к существенному пересмотру традиционных представлений о механизме многих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Де ла Мар П., Болтон Р.* Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968.
2. *Ингольд К. К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 784.
3. *Шилов Е. А.* ЖВХО им. Менделеева, 1962, т. 7, с. 419.
4. *Сергеев Г. Б., Багюк В. А.* Криохимия. М.: Химия, 1978, с. 119.
5. *Сергеев Г. Б., Леенсон И. А., Тюрина Л. А.* Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1130, 1137.
6. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н.* Там же, 1980, т. 21, с. 650.
7. *Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Тюрина Л. А.* Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 2209.
8. *Leendertse J. J.* Rec. trav. chim., 1938, v. 57, p. 795.
9. *Waterman H. F., Leendertse J. J., Schoonwelen Q. M.* Пат. США 2280204 (1941); С. А., 1942, v. 36, 5186.
10. *Kotake M., Terashima K. F.* J. Chem. Soc. Japan, 1944, v. 65, p. 633.
11. *Cook D., Lupien Y., Schneider W. G.* Canad. J. Chem., 1956, v. 34, p. 957.
12. *Лишиневский В. А., Ужинов Б. М., Сергеев Г. Б.* Докл. АН СССР, 1962, т. 142, с. 1116.
13. *Марковников В. В.* Избранные труды. М.: Изд. АН СССР, 1965, с. 249.
14. *Benson S., Bose A. N.* J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 3463.
15. *Maass O., Siverts C. J.* Am. Chem. Soc., 1925, v. 47, p. 2883.
16. *Kharasch M. S., Kleiger S. G., Mayo F. R.* J. Org. Chem., 1939, v. 4, p. 428.
17. *Kharasch M. S., Hannum G. J.* Am. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 712.
18. *Leendertse J. J., Tulleners A. J., Waterman H. I.* Rec. trav. chim., 1934, v. 53, p. 715.
19. *Pockier Y., Stevens K. D., Champoux J. J.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4199.
20. *Hall R. H., Pyke R. G., Wright G. F.* Ibid., 1952, v. 74, p. 1597.
21. *Griesbaum K., Abed M. C.* Tetrahedron Letters, 1975, p. 1159.
22. *Nordlander J. E., Ownor P. O., Hahy J. E.* J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1288.
23. *Kharasch M. S., Walling G., Mayo F. R.* Ibid., 1939, v. 61, p. 1559.
24. *Park W. R., Wright G. F.* Ibid., 1954, v. 76, p. 3036.
25. *Marcuzzi F., Melloni G.* Ibid., 1976, v. 98, p. 3295.
26. *Петров А. А., Порфириева Ю. И.* Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 3215.
27. *Ogata Y., Isobe J., Isawa Y.* Kogyo Kagaku Zasshi, 1969, v. 72, p. 175.
28. *Thibaut J. P., Blouri B.* Chim. Ind., Gen. Chim., 1969, v. 102, p. 357.
29. *Ecke G. G., Cook N. D., Whitmore F. C.* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1511.
30. *Mayo F. R.* Ibid., 1954, v. 76, p. 5392.
31. *Май Лъен, Воробьев Л. Н., Петров А. А.* Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 258.
32. *Шестаков Г. К., Айран С. М., Темкин О. Н.* Тезисы V Всесоюзн. конф. по химии ацетиленла. Тбилиси, 1975, с. 365.
33. *Henne A. L., Kaye S. J.* Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3369.
34. *Myhre P. C., Andrews G. D.* Ibid., 1970, v. 92, p. 7596.
35. *Батуев М. И.* Ж. общ. химии, 1957, т. 27, с. 357.
36. *Kharasch M. S., Kritchevsky J., Mayo F. R.* J. Org. Chem., 1938, v. 2, p. 489.
37. *Muskat I. J., Huggins K. J.* J. Am. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 1239.
38. *Петров А. А., Бальян Х. В., Херузе Ю. И., Шварц В. Ю., Черенкова Л. Л.* Ж. общ. химии, 1958, т. 28, с. 1435.
39. *Carothers W. H., Williams I., Collins A. M., Kirby J. E.* J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 4203.
40. *Пудовик А. Н., Шарипова Н. Б.* Ж. общ. химии, 1955, т. 25, с. 589.
41. *Kulesza J., Dogielska Z., Gora J.* Przemysl Chemiczny, 1966, т. 45, л. 149.
42. *Залис В. М., Гальперин Н. И.* Масложировая пром., 1971, № 10, с. 29.
43. *Ultee A. J.* Rec. trav. chim., 1949, v. 68, p. 125.
44. *Снగян Ф. Խ., Պանարյան Հ. Ա., Մկրյան Գ. Մ.* Арм. хим. ж., 1973, т. 26, с. 563.
45. *Amar T., Dalton D. R., Eisman G., Haugh M. J.* Tetrahedron Letters, 1974, p. 3037.
46. *Jacobs T. L., Johnson R. N.* J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 6397.
47. *Okuyama T., Izawa K., Fueno T.* Ibid., 1973, v. 95, p. 6749.

48. Charleston B. S., Dalton C. K., Washburne, S. S. Tetrahedron Letters, 1969, p. 5147.
49. Griesbaum K., Naegle W., Wanless G. G. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3151.
50. Singh A., Abed M. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1159.
51. Schneider H., Griesbaum K. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3316.
52. Stamman G. S., Griesbaum K. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 598.
53. Izawa K., Okuyama T., Sakagami T., Fueno T. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6752.
54. Noller H., Letterer R., Andrew P. Z. phys. Chem., 1964, B. 40, S. 334.
55. Pockier Y., Stevens K. D. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4205.
56. Fahey R. C., McPherson C. J. Ibid., 1969, v. 91, p. 3865.
57. Griesbaum K., Reitman Z. Ibid., 1970, v. 92, p. 1416.
58. Stille J. K., Sonnenberg F. M., Kinstle T. H. Ibid., 1966, v. 88, p. 4992.
59. Brown H. C., Liu K. T. Ibid., 1967, v. 89, p. 3898.
60. Brown H. C., Liu K. T. Ibid., 1967, v. 89, p. 3900.
61. Rigo A., Gurato G. Org. Magn. Res., 1972, v. 4, p. 547.
62. Rigo A., Vigilino P., Gurato G. Chim. Ind., 1975, v. 57, p. 90.
63. Fridrich R. Lieb. Ann. Chem., 1883, B. 219, S. 320.
64. Michael A. J. Prakt. Chem., 1895, B. 52, S. 289.
65. Marcuzzi F., Melloni G., Modena G. Tetrahedron Letters, 1974, p. 413.
66. Fahey R. C., Lee D. J. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5555.
67. Maroni R., Melloni G., Modena G. Chem. Commun., 1972, p. 857.
68. Maroni R., Melloni G., Modena G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 353.
69. Fahey R. C. In: Topics in Stereochemistry. New York: Intersci. Publ., 1968, v. 3, p. 237.
70. Hammond G. S., Collins C. H. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 82, p. 4323.
71. Fahey R. C., Mohahan M. W., McPherson C. A. Ibid., 1970, v. 92, p. 2810.
72. Fahey R. C., McPherson C. A. Ibid., 1971, v. 93, p. 2445.
73. Becker R. B., Grob C. A. Synthesis, 1973, p. 789.
74. Greene F. D., Lowry N. N. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 875.
75. Dewar M. J., Fahey R. C. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2248.
76. Dewar M. J., Fahey R. C. Ibid., 1963, v. 85, p. 2245.
77. Казарян Р. А., Капланян Э. Е., Мкрян Г. М. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1665.
78. Ford T. A., Hanford W. E., Harmon J., Lipscomb J. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 4323.
79. Head K., Williams G. J. Chem. Soc., 1954, p. 357.
80. Mousseron M., Manon G. Bull. Soc. chim. France, 1949, p. 396.
81. Рудаковский Д. М., Трифель А. Г. Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, вып. 3, 1936, с. 202.
82. Леванова С. В., Трегер Ю. А. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 1574.
83. Мальцева В. А., Панфилов А. А., Виноградова Н. А. Там же, 1976, т. 49, с. 1268.
84. Brower L. G., Wibaut J. P. Rec. trav. chim., 1934, v. 53, p. 1001.
85. Fahey R. C., Lee D. J. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 2124.
86. Lucas H. J., Yun Puli. Ibid., 1934, v. 56, p. 2138.
87. Kistiakowsky G. B., Stauffer C. H. Ibid., 1937, v. 59, p. 165.
88. Amar F., Dalton D. R., Eisman G., Haugh M. J. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3033.
89. Haugh M. J., Dalton D. R. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5674.
90. Mayo F. R., Katz J. J. Ibid., 1947, v. 69, p. 1339.
91. Goering H. L., Chiu Shan Chang, Cleveger J. V. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 4023.
92. Stille J. F., Hughes R. D. Ibid., 1971, v. 36, p. 340.
93. Петров А. А. ЖВХО им. Менделеева, 1962, т. 7, с. 332.
94. O'Connor S. F., Baldinger L. H., Vogt R. P., Hennion G. F. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1454.
95. Pockier Y. J. Chem. Soc., 1960, p. 1292.
96. Рајајо Г., Савић Т., Дементьева В., Аннус А., Лээтс К. Изв. АН Эст. ССР, хим., геол., 1970, т. 19, с. 309.
97. Величко С. М., Трегер Ю. А., Флид Р. М. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 1060.
98. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Поляков В. А., Ростовщикова Т. Н. Там же, 1979, т. 53, с. 1946.
99. Агаев У. Х., Алиев А. Т., Садыхзаде С. И. Азерб. хим. ж., 1974, № 1, с. 112.
100. Bruson H. A., Riener T. W. J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1178.
101. Fahey R. C., Monahan M. W. Chem. Commun., 1967, p. 936.
102. Choudrari R. V., Doraizwang L. K. Chem. Eng. Sci., 1974, v. 29, p. 349.
103. Мокроусова И. Я., Флид Р. М., Трегер Ю. А., Шептухин А. И., Зеленкова Э. М., Флид М. Р. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 78.
104. Величко-Шкуренчук С. М. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1975.
105. Williams G., Bardsley H. J. Chem. Soc., 1952, p. 1707.
106. Флид М. Р. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1978.
107. Карапетьян Н. Г., Гарханян А. С., Гаспарян Л. А. Тр. Всесоюзн. научно-исслед. проектного ин-та полимерных продуктов, Ереван, 1974.
108. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н., Поляков В. А., Коринфская О. С. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1466.
109. Ростовщикова Т. Н. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
110. Смирнов В. В., Поляков В. А., Ростовщикова Т. Н. Тезисы Всесоюзн. научного совещания по химии низких температур. М.: МГУ, 1979, с. 39.

111. Rank D. H., Sitaram P., Glickman W. S., Wiggins T. S. *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 39, p. 2673.
112. Поляков В. А., Ростовщикова Т. Н., Смирнов В. В., Сергеев Г. Б. *Ж. физ. химии*, 1980, т. 54, с. 785.
113. Barnes A. I., Hallam H. E., Serimshaw G. F. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, v. 65, p. 3150.
114. Fondere F., Obriot J., Martcan P. *J. Mol. Struct.*, 1978, v. 45, p. 89.
115. Maillard D., Schriver A., Perchard J. P., Girardet G. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 505.
116. Минков Г. Замороженные свободные радикалы. М.: ИЛ, 1962, с. 94.
117. Kohl J. E., Semack M. G., White D. J. *Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 5378.
118. Kerns R. C., Allen L. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 6587.
119. Terres E., Assemi M. T. *Brennstoff. Chem.*, 1956, B. 37, № 17/18, S. 257.
120. Бобров А. В., Гаджиева Н. Н., Киммельфельд Я. М. Тезисы Всесоюзн. научного совещания по химии низких температур. М.: МГУ, 1979, с. 55.
121. Киммельфельд Я. М., Лумер Э. В., Шведчиков А. П. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, с. 1714.
122. Карапутин А. А., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А. *Докл. АН СССР*, 1977, т. 234, с. 632.
123. Киммельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Еремина Е. И. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, с. 2714.
124. Киммельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Искандеров Т. А. *Ж. физ. химии*, 1978, т. 52, с. 1875.
125. Киммельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Гаджиева Н. Н. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 242, с. 362.
126. Белоусова Э. В., Киммельфельд Я. М., Шведчиков А. П. *Теор. и эксп. химия*, 1976, т. 12, с. 759.
127. Киммельфельд Я. М., Лумер Э. В., Шведчиков А. П. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, с. 979.
128. Фаустов В. И., Юфит С. С. *Там же*, 1979, с. 2367.
129. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Машьянин М. Н., Бондаренко Е. В. *Вестник МГУ, сер. 2, 1982, т. 23*, с. 369.
130. Brown H. C., Brady J. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 3573.
131. Щепкин Д. Н. *Теор. и эксп. химия*, 1966, т. 2, с. 276.
132. Чешко Ф. Ф. *Ж. физ. химии*, 1959, т. 33, с. 745.
133. Щепкин Д. Н. *Опт. и спектр.*, 1965, т. 19, с. 709.
134. Иогансен А. В., Браун Э. В. *Там же*, 1966, т. 20, с. 42.
135. Maass O., McIntosh D. J. *Am. Chem. Soc.*, 1913, v. 35, p. 535.
136. Christian S. D., Keenan B. M. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 432.
137. Vidale G., Taylor R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 294.
138. Burdham R. A., Ludman C. J., Lynch R. Y., Waddington T. C. *J. Magn. Res.*, 1979, v. 34, p. 223.
139. Hinchiffe A. *Adv. Mol. Relax. Interact. Processes*, 1979, v. 14, p. 225.
140. Lasseques J. C., Carnut J. C. *Spectrochim. Acta, A*, 1971, v. 27, p. 73.
141. Schriver L., Lontellier A., Burman A. *Chem. Phys. Letters*, 1979, v. 60, p. 471.
142. Ионин М. В., Шверина В. Г. *Ж. общ. химии*, 1965, т. 35, с. 209.
143. Nowak M. J., Szczepaniak K., Baran J. W. *J. Mol. Struct.*, 1978, v. 47, p. 307.
144. Luck W. A. P., Schreus O. *Chem. Phys. Letters*, 1980, v. 76, p. 75.
145. Вигдорович В. Н., Жуков В. А. *Ж. физ. химии*, 1974, т. 48, с. 578.
146. Ault B. S., Pimentel G. S. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 57.
147. Mizelle A., Pimentel G. S. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 65, p. 4462.
148. Барри Ф. М., Токадзе К. Т. В сб.: *Водородная связь*. М.: Наука, 1981, с. 170.
149. Woycicky W. J. *Chem. Thermodyn.*, 1979, v. 11, p. 727.
150. McGlashan M., Stuble D., Watts H. *J. Chem. Soc., A*, 1969, p. 673.
151. Булачин М. О., Орлова Н. Д. *Опт. и спектр.*, 1958, т. 4, с. 569.
152. Гельбштейн А. И., Силинг М. И. *Кинетика и катализ*, 1963, т. 4, с. 303.
153. Brown M. C., Pearsall H. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 4681.
154. Liesez K. H., Guetlich Ph. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 1963, B. 67, S. 445.
155. Быстров Д. С. *Докл. АН СССР*, 1963, т. 149, с. 872.
156. Филимонов В. Н., Быстров Д. С., Теренин Л. Н. *Опт. и спектр.*, 1957, т. 3, с. 480.
157. Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Праведников А. Н. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 242, с. 150.
158. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970.
159. Raley J. H., Rust F. F., Vaughan W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, v. 70, p. 2767.
160. Johnson R. A., Barcer R. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, v. 65, p. 202.
161. Terakawa A., Nakanishi J., Hiroyama T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, p. 892.
162. Eckling R., Goldfinger P., Huybrechts G., Martens G., Meyer L. *Chem. Ber.*, 1960, B. 93, S. 3014.
163. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. *Прикладная квантовая химия*. М.: Химия, 1979, с. 154.
164. Dewar M. J. S., Fahey R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 3645.
165. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электроподходу. Ред. Кондратьев В. Н. М.: Наука, 1974, с. 333.
166. Kolthoff I. M., Bruckenstein S. J. *Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 1.
167. Силинг М. И., Гельбштейн А. И. *Успехи химии*, 1969, т. 38, с. 479.
168. Dewar M. J. S., Fahey R. C. *Angew. Chem.*, 1964, B. 76, S. 320.

169. Рейхард Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 11.
170. Fahey R. C., Monahan M. W., McPherson C. A. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2816.
171. Шилов Е. А., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1955, т. 91, с. 873.
172. Шилов Е. А., Шилов А. Е. Укр. хим. ж., 1954, т. 20, с. 39.
173. Hammond G. S. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4121.
174. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973, гл. 8.
175. Эпштейн Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981, с. 182.
176. Pahar M. B., Basu R. J. Chem. Phys., 1971, v. 68, p. 1356.
177. Benson S. W., Haugen G. R. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4036.
178. Epotis N. D. Ibid., 1973, v. 95, p. 1191.
179. Williams G., Bardsley H. J. Chem. Soc., 1952, p. 1707.
180. Зауэр Е. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 624.
181. King D. L., Dixon D. A. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3328.
182. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Сергеев Ю. А. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1545.
183. Шилов Е. А. В сб.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: АН СССР, 1955, с. 749.
184. Смирнов-Замков И. В., Писковитина Г. А. Укр. хим. ж., 1962, т. 28, с. 531.

Московский государственный университет,
химический факультет