**Днепровский, Александр Самсонович.**
Механизмы и селективность реакций свободнорадикального замещения в алифатическом ряду : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Ленинград, 1983. - 463 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Днепровский, Александр Самсонович

ВВЕДЕНИЕ

ЧАСТЬ I.

Глава I. Влияние структурных факторов на реакционную способность связей С-Н в реакциях свободнорадикального замещения

1.1. Общие проблемы рассмотрения реакционной способности и селективности

1.2. Взаимосвязь термодинамических и кинетических характеристик в реакциях свободнорадикального замещения.

1.3. Влияние полярных заместителей на скорость свободнорадикального переноса атома. Природа "полярного эффекта"

1.4. Алифатические реакционные серии. Использование уравнения Тафта

1.5. Использование полуэмпирических уравнений для количественной оценки энергий активации реакций переноса атома водорода

1.6. Пространственные эффекты в реакциях свободнорадикального замещения.

1.7. Сольватационные эффекты

1.8. Установление детального механизма продолжения цепи в реакциях свободнорадикального замещения

ЧАСТЬ II. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.

Введение.

Глава 2. Механизмы реакций свободнорадикального галогенирования

2.1. Химические свойства арилхлориодонийхлоридов

2.2. Взаимодействие арилхлориодонийхлоридов с алкилароматическими углеводородами

2.3. Механизм хлорирования углеводородов и их производных арилхлориодонийхлоридами

2.4. Механизм хлорирования углеводородов и их производных сульфурилхлоридом

2.5. Механизм бромирования алкилароматических углеводородов N -бромсукцинимидом

Глава З.Свободнорадикальное хлорирование углеводородов и их производных арилхлориодонийхлоридами

3.1. Общая методика проведения реакций

3.2. Кинетические изотопные эффекты в реакции хлорирования углеводородов арилхлориодонийхлоридами

3.3. Кинетика хлорирования алкилароматических углеводородов фенилхлориодонийхлоридом. Корреляционные соотношения.

3.4. Кинетика хлорирования алкилароматических углеводородов арилхлориодонийхлоридами

3.5. Свободнорадикальное хлорирование норборнана арилхлориодонийхлоридами.

3.6. Свободнорадикальное хлорирование производных валериановой кислоты и 1-хлорбутана арилхлориодонийхлоридами

3.7. Свободнорадикальное хлорирование адамантана и циклогексана арилхлориодонийхлоридами

Глава 4. Свободнорадикальное галогенирование алкилароматических углеводородов со фторалкильными заместителями. Относительная важность энергетического и полярного эффектов

4.1. Введение.

4.2. Качественное изучение реакций галогенирования и методика проведения кинетических экспериментов

4.3. Влияние фторалкильных заместителей на реакционную способность в реакциях галогенирования

4.4. Кинетические изотопные эфректы

4.5. Величины корреляционных параметров.

4.6. Сопоставление характеристик селективности и природа влияния полярных заместителей на скорость свободнорадикального переноса атома

Глава 5. Роль сольватационных и пространственных факторов в реакциях свободнорадикального замещения

5.1. Введение.

5.2. Влияние среды на величины реакционных параметров в реакции свободнорадикального бромирования замещенных толуолов

5.3. Влияние среды на величины кВТОр /кперВ в реакции свободнорадикального бромирования

5.4. Роль пространственных эффектов в реакциях свободнорадикального галогенирования орто-замещенных толуолов.

5.5. Природа пространственных влияний в реакциях восстановления 2-экзо- и 2-эндонорборнилгалогенидов триалкилгидридами элементов 1У группы

5.6. Стереоселективность свободнорадикального отрыва атома галогена от 1-трет.бутил-4-галоген-циклогекеанов

5.7. Свободнорадикальное хлорирование предельных углеводородов арилхлориодонийхлоридами

Глава 6. Теория варьируемого строения активированного комплекса и соотношение "реакционная способность - селективность"

6.1. Введение.

6.2. Первичные кинетические изотопные эффекты водорода как критерий строения активированного комплекса в реакциях свободнорадикального замещения

6.3. Принцип Белла - Эванса - Поляни и трактовка соотношения "реакционная способность - селективность".

Общее рассмотрение проблемы

6.4. Уравнение Маркуса и его применение к реакциям свободнорадикального замещения

6.5. Соотношение "реакционная способность - селективность" в реакциях свободнорадикального замещения. Использование уравнения Маркуса.

6.6. Применение теории варьируемого строения активированного комплекса для трактовки соотношения "реакционная способность - селективность" в ионных реакциях

Глава 7. Практические приложения реакций галогенирования и дегалогенирования

ЧАСТЬ III. Экспериментальная часть