**Попов, Евгений Алексеевич.**

## Кинетика и механизм инициирования свободно-радикальных реакций бромирования олефинов при низких температурах : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 02.00.15. - Москва, 1984. - 217 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат физико-математических наук Попов, Евгений Алексеевич

ВВЕДЕНИЕ.

Глава I. РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ

СОЕДИНЕНИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1, Современные представления о механизмах взаимодействия галогенов с ненасыщенными соединениями.

1.2, Доказательства участия атомов и свободных радикалов в темновом жидкофазном галогенировании непредельных соединений.

1.2.1. Индуцированное галогенирование

1.2.2. Действие ингибиторов

1.2.3. Состав продуктов

1.3. Кинетика и продукты реакций темнового радикально-цепного галогенирования в жидкой фазе

1.3.1. Продукты хлорирования и бромирования в жидкой фазе.

1.3.2. Кинетика темнового радикального галогенирования в жидкой фазе.

1.4. Механизмы образования радикалов и развития цепи в системах галоген-олефин.

1.4.1. Стадия зарождения

1.4.2. Присоединение атомов галогенов к ненасыщенным соединениям.

1.4.3. Взаимодействие галоген-алкильных радикалов с молекулами галогенов.

1.4.4. Обрыв цепи . .,.

1.5. Галогенирование олефинов при низких температурах

1.6. Современные представления о галогенировании произюдных циклопропана.

1.6.1. Галогенирование циклопропана и его алкильных производных.

1.6.2. Галогенирование арилциклопропанов

Глава П. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

2.1. Исходные вещества.

2.1.1. Олефины и производные циклопропана

2.1.2. Растворители

2.1.3. Бром.

2.1.4. Стандарты для хроматографии и ингибиторы

2.2. Исследование кинетики бромирования

2.2.1. Приготовление растворов

2.2.2. Получение кинетических кривых темнового бромирования

2.2.3. Исследование кинетики фотобромирования.

2.2.4. Получение кинетических кривых в отсутствие кислорода.

2.3. Анализ продуктов реакции.

2.3.1. Идентификация продуктов бромирования. Определение индексов удерживания

2.3.2. Количественный анализ продуктов реакции

2.4. Метод ЭПР.

2.5. Методики исследования процессов комплексообра-зования.

2.6. Обработка результатов эксперимента

- 4

2.6.1, Определение кинетических параметров из экспериментальных данных.

2.6.2, Оценка точности кинетических измерений

Глава-Ш. КИНЕТИКА И ПРОДУКТЫ БРОМИРОВАНИЯ СТИРОЛА В

НШШРНШС РАСТВОРИТЕЛЯХ.

3\*1» Самопроизвольное бромирование стирола

3.1.1. Зависимость скорости бромирования от концентраций реагентов

3.1.2. Температурная зависимость скорости бромирования стирола

3.1.3. Продукты бромирования стирола

3.2. Образование свободных радикалов в системе бром-стирол

3.2.1, Влияние ингибиторов на скорость реакции 69 3.2.2» Влияние растворенного кислорода на скорость реакции.

3.2.3» Влияние поверхности реакционного сосуда

3.2.4. Индуцированное бромирование изооктана.

3.2.5. Обнаружение свободных радикалов методом спиновой ловушки.

3.3. Кинетика и продукты фотохимического бромирования стирола.

3.3.1. Кинетическое уравнение фотохимического бромирования.

3.3.2. Температурная зависимость скорости фотохимического бромирования.

3.3.3. Продукты фотохимического бромирования стирола

3.4. Бромирование стирола в отсутствие кислорода

3.4.1. Кинетика фотохимического бромирования стирола в отсутствие кислорода

3.4.2, Кинетика и продукты самопроизвольного бромирования стирола в отсутствие кислорода.

Глава 1У. КИНЕТИКА БРОМИРОВАНИЯ АРИЛЦШЮПРОПАНОВ

В НЕПОШРНЫХ СРДЦАХ

4.1. Темновое бромирование фенилциклопропана . 89 4.1\*1. Кинетика темнового бромирования

4.1.2. Продукты бромирования фенилциклопропана в присутствии кислорода

4.1.3. Основные направления взаимодействия брома с фенилциклопропаном в неполярном растворителе

4.2. Фотохимическое бромирование фенилциклопропана

4.2.1. Кинетика фотохимического бромирования фенилциклопропана в присутствии кислорода.

4.2.2. Фотохимическое бромирование фенилциклопропана в отсутствие кислорода

4.3. Самопроизвольное бромирование 1,2-транс

-дифенилциклопропана.

4.3.1. Кинетика самопроизвольного бромирования

1,2-транс-дифенилциклопропана (ДФЦП) в присутствии кислорода

4.4. Фотохимическое бромирование дифенилциклопропана III 4.4.1. Кинетика фотохимического бромирования в присутствии кислорода . III

4.4,2. Кинетика фотохимического бромирования в отсутствие кислорода

4.5. Молекулярные комплексы арилциклопропанов с бромом

4.5.1, Термодинамические и спектральные характеристики комплексов.

4.5.2. Влияние комшюксообразования на кинетику бромирования арилциклопропанов

Глава У, КИНЕТИКА БРОМИРОВАНИЯ ГЕПТЕНА-1 В НЕПОЛЯРНЫХ

РАСТВОРИТЕЛЯХ.

5.1. Кинетика и продукты самопроизвольного бромирования.

5.1Л. Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов

5.1.2. Продукты самопроизвольного бромирования гептена-1.

5.1.3. Влияние ингибиторов и кислорода на скорость реакции.

5.1.4. Два пути самопроизвольного бромирования гептена-1.

5.2. Фотохимическое бромирование гептена

5.2.1. Кинетика фотохимического бромирования в присутствии кислорода

5.2.2» Продукты фотохимического бромирования гептена-1.

5.2.3. Фотохимическое бромирование гептенав отсутствие кислорода

Глава У1. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В

РЕАКЦИЯХ БРОМИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ОБСУЗЦЩНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.).

6\*1» Конкуренция двух механизмов бромирования

6.2» Элементарные стадии фотохимического бромирования олефинов и арилциклопропанов

6.2.1. Фотохимическое брширование в отсутствие кислорода.

6.2.2. Фотохимическое брширование в присутствии кислорода.

6.3. Цепной и нецепной пути самопроизвольного радикального бромирования олефинов и арилциклопропанов.

6.3.1. Цепное бромирование стирола в отсутствие кислорода

6.3.2. Природа автоускорения в самопроизвольном радикальном бромировашш олефинов.

6.3.3. Два направления самопроизвольного радикального бромирования

6.4. Кинетика стадий зарождения радикалов

6.4.1. Зарождение радикалов в бромировании стирола.

6.4.2. Зарождение радикалов в бромировании гептена-1.

6.4.3. Зарождение радикалов в бромировании арилциклопропанов.

6.5. Механизм образования радикалов в реакциях брома с олефинами и арилциклопропанами

ЗАКЖЯЁНИЕ.

ВЬВОДЫ