

На правах рукописи

МИЛЬТО Владимир Ильич

**СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫЕ И
КАРБОНИЛЬНЫЕ МОСТИКОВЫЕ ЗВЕНЬЯ**

05.17.04 – Технология органических веществ
02.00.03 – Органическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иваново – 2007

Работа выполнена на кафедре общей и биорганической химии Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Орлов Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Перевалов Валерий Павлович

доктор химических наук, профессор
Клюев Михаил Васильевич

доктор химических наук, доцент
Абрамов Игорь Геннадьевич

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
«ЯРСИНТЕЗ», г. Ярославль

Защита состоится «1» октября 2007 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 при ГОУ ВПО «Ивановский химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «__» _____ 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

д.х.н., проф. О.Г. Хелевина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Научно-технический прогресс в области высоких технологий, к которым относятся такие направления, как авиакосмическая отрасль, электроника и др., предполагает создание материалов, сохраняющих высокие рабочие характеристики в условиях резких перепадов температур (от криогенных до 350 °С) и давления (до 10⁻⁸ мм рт.ст.), в сильных радиационных и электрических полях. К практически ценным продуктам, составляющим сырьевую базу подобных материалов, относятся полиядерные мостиковые ароматические соединения. Варьирование числа ароматических ядер, положения и природы мостикового звена (оксидный и карбонильный) позволяют получать материалы, сочетающие высокие прочностные и термостабильные характеристики, с одной стороны, гибкость и способность плавиться без разложения, с другой стороны.

Поэтому актуальной задачей является формирование полиядерных мостиковых фрагментов в разнообразных структурах путем замещения атома галогена в ароматических соединениях на феноксигруппу, а также решение вопросов региоселективности в реакции Фриделя-Крафтса, создающих основу эффективных методов синтеза полиядерных ариленов, содержащих оксидные и карбонильные мостиковые звенья, и на базе этих методов разработки современных энергосберегающих и экологически безопасных технологий получения данных соединений.

Настоящая работа является частью научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре общей и биоорганической химии Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова и выполнена в соответствии с программами: «Университеты России» (тема: «Разработка теоретических основ синтеза полифункциональных ароматических соединений многоцелевого назначения», № гос. регистрации 01940000799, 1993-1997 г.г.), «Реактив» (тема: «Синтез полиядерных ароматических соединений для тонкого органического синтеза», 1999 г.), научно-техническая программа: «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», раздел 203.03. «Научные основы методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов», (тема: «Теоретические основы и общие методы получения азот- и галогенсодержащих полифункциональных ароматических соединений многоцелевого назначения»), раздел 202.07. «Перспективные полимерные материалы со специальными свойствами», (тема: «Высокопрочные термостойкие полимерные материалы с “интеллектуальными” свойствами и их сырьевая база», 2001-2002 г.г.), научно-техническая программа: «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма: 203. «Химические технологии», раздел 03.04.005, (тема: «Теоретические основы получения функционализированных полиядерных ароматических соединений многоцелевого назначения», 2003-2004 г.г.

Целью работы является:

- определение и оценка факторов, влияющих на реакционную способность реагентов, активность катализаторов и селективность реакций, лежащих в основе синтеза полиядерных ароматических соединений с оксидными и карбонильными мостиковыми звеньями;

- разработка эффективных методов для целенаправленного синтеза полиядерных ариловых эфиров и ароматических кетонов;
- разработка малоотходных, ресурсосберегающих и экологически безопасных технологических решений синтеза полиядерных ароматических соединений с разнообразным сочетанием оксидных и карбонильных мостиковых звеньев.

Научная новизна.

Впервые проведено всестороннее исследование процессов, протекающих в синтезе замещенных полиядерных ариловых эфиров, взаимодействием структурно активированного субстрата – 4-нитрохлорбензола (4-НХБ) с феноксидами, бисфеноксидами и фенолами в присутствии карбоната калия, а также реакции каталитически активированного субстрата – бромбензола (ББ) с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия и медьорганического катализатора. В результате проведенных кинетических исследований получена информация о лимитирующих стадиях реакций. С помощью квантово-химических расчетов количественно оценены структурные, энергетические, зарядовые и орбитальные характеристики исходных и промежуточных соединений, каталитических комплексов. Эти факторы с привлечением корреляционного анализа позволили установить критерии, влияющие на реакционную способность реагентов, что дало возможность определить границы применимости методов. Предложен механизм изучаемых процессов и схемы взаимодействия.

Разработаны новые высокоселективные методы синтеза симметричных производных бензофенона на основе изучения высокотемпературного бензоилирования (ВБ). Определены факторы, влияющие на скорость реакции. Впервые экспериментально показано, что высокая селективность реакции в условиях проведения процесса при повышенной температуре обусловлена изомеризацией как исходного хлорангидрида, так и конечного бензофенона. Квантово-химическое моделирование поверхности потенциальной энергии дало возможность количественно оценить энергетические параметры изомеризации и выяснить миграция какого заместителя приводит к симметричным производным бензофенона.

Осуществлен синтез полиядерных диаминов с различным сочетанием карбонильных и оксидных мостиковых звеньев жидкофазным каталитическим гидрированием соответствующих динитросоединений, полученных реакцией 4-НХБ с бисфенолами в присутствии карбоната калия и высокотемпературным бензоилированием 4-нитробензоилхлоридом ароматических соединений. Определены параметры проведения процесса, а также разработан эффективный метод очистки данных диаминов до мономерной степени чистоты.

Практическая ценность работы.

На основании проведенных исследований взаимодействия 4-НХБ с феноксидами калия и фенолами в присутствии карбоната калия разработаны основы технологии синтеза 4,4'-динитродифенилового эфира резорцина (ДНДФЭР). Данная технология прошла опытно-промышленную проверку на Ново-Черкасском заводе синтетических продуктов с выпуском опытной партии ДНДФЭР в количестве 280 кг.

Разработаны основы технологии синтеза м-феноксифенола (м-ФФ) реакцией бромбензола с резорцином в присутствии карбоната калия и комплексного катализатора хлорида меди (I) и 8-оксихинолина. Проведение НИОКР синтеза м-ФФ профинансировано Фондом содействия малых форм предприятий в научно-

технической сфере (гос. контракт № 2356р/4592 от 14.04.2004г.). На предприятии «ЯрСинтез» выпущена опытная партия в количестве 1,0 кг

Исследования реакции ВБ легли в основу разработки технологии получения полиядерных ароматических кетонов, прошедшую проверку на предприятии «Технолог». Результаты исследования синтеза и очистки полиядерных ароматических диаминов послужили основой разработки технологии получения 4,4'-диаминодифенилового эфира резорцина (ДАДФЭР). По данному методу разработан технологический регламент синтеза ДАДФЭР, который прошел опытно-промышленную проверку на Ново-Черкасском заводе синтетических продуктов с выпуском опытной партии ДАДФЭР в количестве 145 кг.

В рамках программы «Реактив» разработана и утверждена нормативно-техническая документация на ряд полиядерных соединений с оксидными и карбонильными мостиковыми звеньями.

Все синтезированные полиядерные ароматические диамины, использованные в качестве мономеров для термостойких полимерных материалов, испытаны в специализированных организациях (Институт Высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург; Институт Пластмасс г. Москва; НПО «Химволокно» г. Мытищи).

Апробация работы.

Результаты исследований докладывались и обсуждались на: Всесоюзном совещании «Перспективы расширения ассортимента химических реактивов для обеспечения потребностей ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований» (Ярославль, 1987), II Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов» (Тула, 1987), Всесоюзной конференции молодых ученых «Современные проблемы органического синтеза» (Иркутск, 1988), Всесоюзной конференции «Ароматическое нуклеофильное замещение» (Новосибирск, 1989), Семинаре-совещании-3 «Потребители-производители органических реактивов» (Ереван, 1989), 4-ой Межвузовской конференции «Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов» (Саратов, 1989), III Всесоюзном совещании по химическим реактивам «Состояние и перспективы развития ассортимента химических реактивов для важнейших отраслей н/х и научных исследований» (Ашхабад, 1989), XXXV Научно-технической конференции (Ярославль, 1989), II Всесоюзной конференции «Химия и применение неводных растворов» (Харьков, 1989), Международной научной конференции «Органический синтез и комбинаторная химия» (Москва, Звенигород, 1999), XII Международной конференции по производству и применению химических реактивов и реагентов «Реактив-99» (Москва, 1999), XIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Тула, 2000), Международной конференции по экологии (Новгород, 2000). XVII Международной научно-технической конференции «Реактив-2004» (Уфа, 2004).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 19 статей, в т. ч. 16 статей в журналах из Перечня ВАК, получено 3 авторских свидетельства на изобретения и патент РФ, опубликовано 14 тезисов докладов на Всесоюзных и международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту.

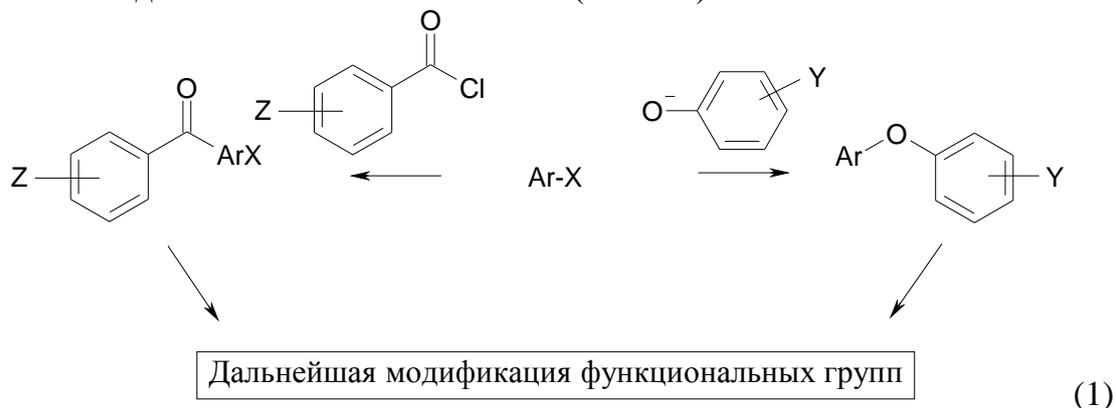
1. Закономерности замещения галогена в активированных и неактивированных ароматических соединениях на феноксигруппу.
2. Региоселективность в реакции высокотемпературного бензоилирования.
3. Методы получения полифункциональных многоядерных соединений, содержащих оксидные и карбонильные мостиковые звенья.

Структура работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, химической части, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 209 страницах, включает 34 таблицы, 72 схемы и рисунков. Список литературы включает 331 источник. В приложении приводятся рефераты технологических регламентов получения наиболее востребованных продуктов, а также акты испытаний и заключений, подтверждающих практическую ценность синтезированных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В рамках настоящего исследования решена задача формирования полиядерных ароматических соединений с оксидными и карбонильными мостиковыми звеньями, используемых в качестве мономеров, в которых варьирование числа ароматических ядер, положения и природы мостикового звена позволяют получать полимерные материалы с заданным комплексом свойств (схема 1).



Для решения поставленной задачи сформулирован методологический подход, согласно которому, для того чтобы разработать эффективные способы синтеза целевых соединений, дающие в границах этих способов предсказуемые результаты, необходимо получить данные о механизмах изучаемых процессов, определить и количественно оценить факторы, влияющие на реакционную способность реагентов, активность катализаторов и селективность реакций по целевым продуктам, в результате чего установить критерии, позволяющие целенаправленно управлять процессами синтеза вышеназванных полиядерных мостиковых соединений.

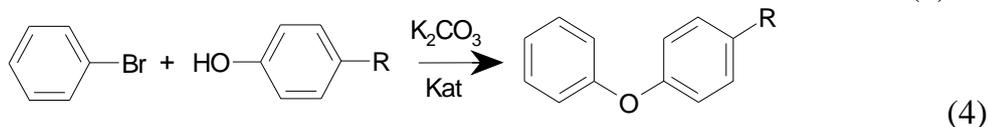
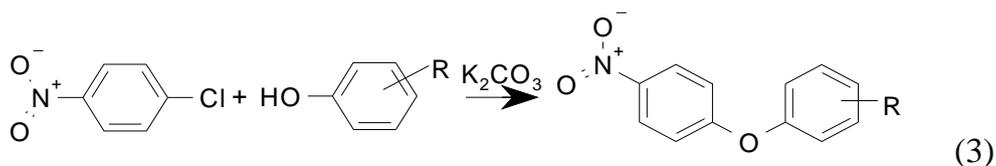
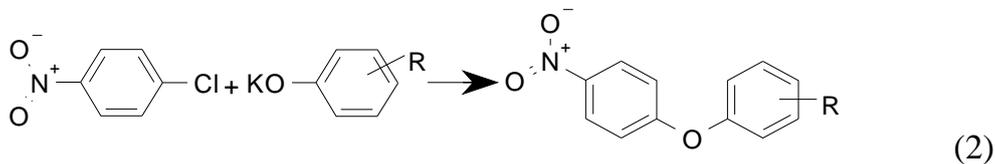
1. Исследование закономерностей синтеза полиядерных ариловых эфиров.

Формирование оксидного мостикового звена в полиядерных ароматических соединениях осуществляется взаимодействием бисфеноксидов, полученных из соответствующих бисфенолов или предварительно, или генерируемых *in situ* с

помощью депротонирующих агентов и галогенароматических соединений, активированных либо структурно, либо каталитически.

В результате проведенных исследований в рамках методологического подхода выявлены закономерности процессов, ведущих к получению полиядерных ариловых эфиров, на основании которых разработаны эффективные методы синтеза этих соединений.

Инструментом исследования закономерностей в синтезе полиариленов с оксидными мостиковыми звеньями служили реакционные серии, содержащие в качестве реагентов замещенные феноксины, генерируемые или предварительно (схема 2), или в ходе реакции (схемы 3 и 4). Реагенты в реакционных сериях содержат один и тот же набор заместителей, что позволило провести сравнительный анализ полученных данных от явно выраженного донора (NH_2 -группа) до сильного акцептора (NO_2 -группа), что, в свою очередь, дало возможность проследить изменения реакционной способности в широких пределах. В качестве субстратов использованы: структурно активированный – 4-нитрохлорбензол (4-НХБ) (схемы 2 и 3) и каталитически активированный – бромбензол (ББ) (схема 4).



где $\text{R} = -\text{NH}_2, -\text{CH}_3, \text{H}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{NO}_2$

1.1. Кинетические закономерности реакции замещения атома хлора в 4-НХБ феноксидами калия.

Кинетические исследования реакции 4-НХБ с полученными а priori феноксидами калия (схема 2), используемой в качестве базовой серии сравнения, показали, что реакция имеет второй порядок для всех пар реагентов. Константы скорости, найденные из анаморфоз кинетических кривых в координатах: обратная концентрация – время, сведены в табл. 1.

Экспериментальные данные превосходно коррелируют с σ -константами Гаммета по уравнению: $\lg k = (-4,31 \pm 0,10) - (1,89 \pm 0,08)\sigma$. (r 0,997; s 0,16; ($s\%$ 1,1); N 6). Это свидетельствует об адекватности механизма для всей реакционной серии. Как следует из значений констант скорости, для замещенных феноксинов калия выполняется соотношение Бренстеда – нуклеофильность феноксинов усиливается с ростом их основности. Ряд реакционной способности феноксинов с заместителем R : $3\text{-NH}_2 > 3\text{-CH}_3 > \text{H} > 4\text{-Cl}, 4\text{-Br} > 3\text{-NO}_2$.

Таблица 1.

Константы скорости реакции 4-НХБ с замещенными феноксидами калия (ДМАА, 60 °С, концентрации реагентов $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Заместитель R	3-NH ₂	3-CH ₃	H	4-Cl	4-Br	3-NO ₂
σ	-0,160	-0,067	0	0,287	0,232	0,710
k · 10 ² , л/(моль·с)	8,90±0,16	6,80±0,14	5,0±0,10	1,50±0,10	1,45±0,12	0,25±0,08

1.2. Анализ кинетических данных реакции замещения атома хлора в 4-НХБ на фенокси группу на основе квантово-химического моделирования.

Для интерпретации реакционной способности реагентов нами использован подход с привлечением результатов квантово-химического моделирования. Были рассчитаны геометрические параметры при полной оптимизации последних, зарядовые и орбитальные характеристики субстрата и реагентов (метод AM1).

Характеристики соответствующих анионов, а также их некоторые геометрические параметры представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Квантово-химические характеристики замещенных ароматических феноксид-анионов (метод AM1)

Структура аниона	E _{ВЗМО}	q _O реакц. центра	l _{C-O} , Å	ΔH _{образ.} , кДж/моль
C ₆ H ₄ -O ⁻	-2,702	-0,533	1,269	-171,4
п-Cl-C ₆ H ₄ -O ⁻	-3,040	-0,514	1,266	-231,4
м-Cl-C ₆ H ₄ -O ⁻	-3,108	-0,514	1,266	-228,9
п-Br-C ₆ H ₄ -O ⁻	-3,170	-0,507	1,265	-190,7
м-Br-C ₆ H ₄ -O ⁻	-3,146	-0,513	1,266	-180,8
п-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O ⁻	-2,714	-0,527	1,268	-205,8
м-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O ⁻	-2,728	-0,534	1,269	-201,7
п-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O ⁻	-4,145	-0,454	1,257	-271,9
м-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O ⁻	-3,671	-0,495	1,264	-227,8
п-NH ₂ -C ₆ H ₄ -O ⁻	-2,587	-0,529	1,269	-171,7
м-NH ₂ -C ₆ H ₄ -O ⁻	-2,799	-0,530	1,269	-178,8

Анализируя полученные данные, можно отметить: геометрические параметры, характеризующиеся длиной связи C-O, изменяются незначительно. Несущественно также изменяется значение заряда на атоме кислорода феноксид-анионов. Напротив, заметно меняются орбитальные характеристики – Евзмо, которая имеет максимальную величину для п-аминофеноксида и минимальную для п-нитрофеноксида. При этом значительного различия Евзмо для п- и м-замещенных структур не отмечено.

Учитывая преобладающее значение характеристик граничных орбиталей реагентов, логарифмы констант скоростей реакции 4-НХБ с замещенными феноксидами коррелировали с индексом реакционной способности (ИРС) по Клопману, учитывающего орбитальное взаимодействие: $ИРС = 2(C_a \cdot C_b \cdot \beta)^2 / E_{ВЗМО}$

монофеноксидом – моонитрофениловым эфиром резорцината (P_1).

В результате проведенных исследований из балансовых опытов (мольное соотношение $A : B = 1 : 1,25$, ДМАА – 40 мл, $T = 110^\circ\text{C}$) решением трансцендентного уравнения найдено, что $k_2/k_1=2,2$. Константа скорости реакции 4-НХБ с монофеноксидом (k_2) превосходит константу скорости реакции 4-НХБ с бисфеноксидом (k_1) более чем в два раза, хотя данные квантово-химических расчетов говорят о том, что реакционная способность резорцината должна быть значительно выше. Так, если константа скорости k_2 ($R: -O-C_6H_4-NO_2$) прекрасно ложится на корреляцию констант скоростей реакции 4-НХБ с монофеноксидами и ИРС (рис. 1), то константа k_1 явно выпадает из корреляции. Расчетный ИРС резорцината (0,0568) предполагает увеличение скорости взаимодействия в 10^5 раз, но экспериментально этого не наблюдается. Как свидетельствуют расчеты методом AM1, $E_{\text{НВМО}}$ 4-НХБ расположена выше $E_{\text{ВЗМО}}$ для моноанионов ($-2,5 \div -4,1\text{эВ}$), но ниже $E_{\text{ВЗМО}}$ дианионов (табл. 3), что дает возможность переноса электрона с ВЗМО дианионов на НВМО субстрата с образованием радикальных частиц. Образующиеся анион-радикальные частицы имеют следующие энергетические параметры граничных орбиталей: для анион-радикала 4-НХБ $E_{\text{НВМО}}=0,78$ эВ, для резорцинат-анион-радикала $E_{\text{ВЗМО}}= -0,90$ эВ, т. е. уровень ВЗМО резорцината понижается в три раза. За счет такой стабилизации могут образовываться соответствующие анион-радикалы.

Таблица 3.

Квантово-химические характеристики замещенных ароматических дианионов и гидроксиданионов (метод AM1)

Структура аниона	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	q_0 реакц. центра	$I_{\text{C-O}}$, Å	$H_{\text{образ.}}$, кДж/моль
$m^-O-C_6H_4-O^-$	1,810	-0,652	1,288	-32,6
$m^-O-C_6H_4-OH$	-2,936	-519	1,267	-370,6
$p^-O-C_6H_4-O^-$	2,862	-0,689	1,298	4,6
$p^-O-C_6H_4-OH$	-2,639	-0,532	1,270	-357,3

С целью экспериментальной проверки образования в ходе реакции радикальных частиц реакция резорцината калия с 4-НХБ была проведена в ячейке ЭПР-спектрометра в среде ДМАА. В исходной системе резорцинат – ДМАА при температуре 20°C зарегистрированы сигналы радикальных частиц (рис.2). Количество парамагнитных центров составляет $10^{17} - 10^{18}$ спин. Найденное значение g -фактора ($g_{\text{iso}} = 2,0000 \pm 0,0003$, $\Delta H = 9,7 \pm 0,2\text{Гс}$) позволяет с достаточной степенью достоверности отнести сигнал к анион-радикалу резорцината. При введении в систему 4-НХБ характер ЭПР-спектра изменился ($g_{\text{iso}}=2,0135$, $\Delta H=12,0$ Гс) - сверхтонкая структура (СТС) слабо разрешена ($a=14,3$ Гс). Учитывая значение g -фактора и характер СТС, сигнал, зарегистрированный в системе: резорцинат – 4-НХБ – ДМАА, можно отнести к анион-радикалу типа $R-NO_2^{\bullet-}$, а в данном случае – к анион-радикалу 4-НХБ, который, как кинетически устойчивая частица описан в литературе (Danen C.W. et. al. 1969). Константа скорости его распада в ДМФА при 23°C составляет 10^{-2}с^{-1} . Следует отметить, что при проведении реакции 4-НХБ с феноксидом калия в ячейке ЭПР-спектрометра при 20°C , зарегистрировать сигналы радикальных частиц не удалось.

Итак, опираясь на впервые проведенные сравнительные кинетические исследования, квантово-химические расчеты и данные ЭПР, можно сделать вывод,

что механизм взаимодействия бисфеноксида с 4-НХБ отличается от классического S_NAr механизма взаимодействия монофеноксида с 4-НХБ и может включать в качестве первой ступени одноэлектронный перенос от дианиона к субстрату с образованием долгоживущей пары анион-радикалов

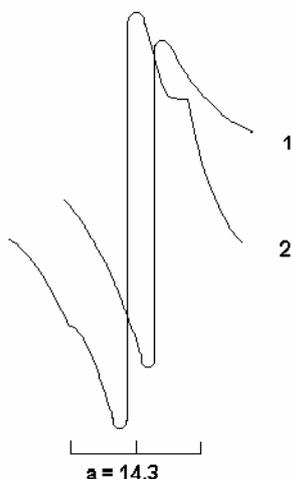


Рис.2. ЭПР спектр системы резорцинат-ДМАА (1) и системы резорцинат-ДМАА - 4-НХБ (2)

1.4. Кинетические закономерности взаимодействия 4-НХБ с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия.

На практике синтез полиядерных ариловых эфиров главным образом осуществляют, генерируя бисфеноксида *in situ* по причине их лабильности из соответствующих бисфенолов с помощью депротонирующих агентов, среди которых наиболее распространенным является карбонат калия. В настоящее время активно обсуждаются вопросы о роли и механизме участия карбоната калия в процессе синтеза ариловых эфиров. В некоторых работах (Канинский П.С. 1992, Власов В.М. 2003) карбонат калия представлен не только как депротонирующий агент, участвующий в генерации феноксида, но и как реагент нуклеофильного замещения в виде комплекса молекулы K_2CO_3 с фенолом. Также обсуждается вопрос, где происходит реакция нуклеофильного замещения, на твердой поверхности поташа или в растворе, обсуждается также характер лимитирующей стадии процесса в присутствии карбоната калия. Ответы на эти вопросы, имеющие технологическую перспективу, представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Кинетические исследования реакции 4-НХБ с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия (схема 3) проведены на той же реакционной серии и в том же растворителе (ДМАА), что и в отсутствие K_2CO_3 .

Следует отметить, что поскольку карбонат калия не растворим в ДМАА, нами определены параметры процесса, обеспечивающие проведение реакции в кинетической области, в которой конверсия реагентов не зависит от степени перемешивания, (n), мольного отношения K_2CO_3 к фенолу (MO) и диаметра зерна карбоната калия (d) (рис. 3). Было установлено, что для протекания реакции в кинетической области граничными значениями этих параметров являются: $MO=5$, $d \leq 0,25$ мм, $n \geq 1000$ об/мин.

В этих условиях установлено, что зависимость изменения текущих концентраций во времени при эквимольном соотношении и при различных начальных концентрациях реагентов описывается кинетическим уравнением первого порядка. Линейная зависимость конверсии 4-НХБ (X) от времени при 10-кратном

избытке фенола свидетельствует о том, что частный порядок по 4-НХБ - нулевой. Итак, учитывая, что K_2CO_3 находится в избытке, общий порядок реакции – первый.

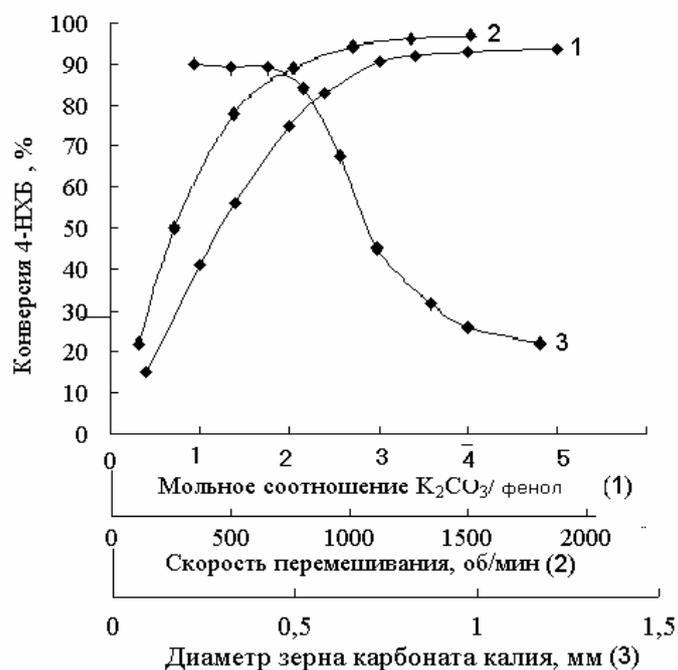


Рис. 3. Конверсия 4-НХБ в реакции с фенолом в зависимости от скорости перемешивания, размера зерен K_2CO_3 и соотношения 4-НХБ: фенол (ДМАА, $140^\circ C$, 4-НХБ: фенол=1:1, начальные концентрации – $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, время процесса – 30 мин.)

По реакционной способности в зависимости от природы заместителя (R) фенолы (табл.4) располагаются в следующий ряд R: $3-NO_2 > 4-Cl > H > 4-Br > 3-CH_3 > 3-NH_2$,

симбатный кислотности последних. Действительно, скорость данной реакции удовлетворительно коррелирует с pK_a фенолов (r 0,983; s 0,11; ($s\%$ 1,4); N 6).

Сравнение рядов реакционной способности фенолов в присутствии K_2CO_3 и феноксилов, имеющих одни и те же заместители по отношению к 4-НХБ, позволяет отметить, что они полностью инвертированы друг к другу, т. е. в реакции с феноксидами самым реакционноспособным является аминифеноксид, в реакции с фенолами – нитрофенол.

Таблица

4.

Константы скорости реакции 4-НХБ с замещ. фенолами в присутствии K_2CO_3 (ДМАА, $140^\circ C$, $MO=5$, $d \leq 0,25$ мм, $n \geq 1000$ об/мин, $[4-НХБ]_0 = [Ф]_0 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Заместитель R	3- NO_2	4-Cl	4-Br	H	3- CH_3	3- NH_2
$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$16,60 \pm 0,10$	$15,00 \pm 0,10$	$9,60 \pm 0,11$	$11,40 \pm 0,12$	$7,50 \pm 0,11$	$5,20 \pm 0,13$
$pK_a(ДМСО)$	12,1	12,7	13,2	13,7	13,6	14,1

1.5. Обсуждение кинетических данных реакции 4-НХБ с фенолами в присутствии карбоната калия.

На основании полученных кинетических данных взаимодействия 4-НХБ с замещенными фенолами в присутствии избытка K_2CO_3 , а именно: порядок реакции по реагентам – первый по фенолу и нулевой по 4-НХБ; ряд реакционной способности замещенных фенолов симбатен кислотности последних, можно предположить, что стадией, определяющей скорость всего процесса, является не нуклеофильное замещение галогена на феноксигруппу, а депротонирование фенолов. Стадия депротонирования с последующей генерацией феноксида проходит с участием карбоната калия, но поскольку он находится в гетерофазе по отношению к реагентам, изучение его роли в процессе кинетическими методами представляет определенную трудность, т. к. при этом необходимо учитывать твердую поверхность карбоната калия, которая в ходе реакции претерпевает не только количественные, но и качественные изменения. Дать ответ на вопрос участия поташа в процессе депротонирования фенолов нам удалось с помощью моделирования взаимодействия фенола с твердой поверхностью карбоната калия с учетом данных кристаллографии и квантово-химических расчетов геометрии молекулы K_2CO_3 . Ряд авторов (Плахтинский В.В. 1997. Халфина И.А. 2003.) считают, что взаимодействие фенола с карбонатом калия начинается с хемосорбции фенола на поверхности карбоната калия с образованием комплексов типа: $[Ar-OK-KHCO_3]$ (а) или $[(2ArOH) \cdot K_2CO_3]$ (б), которые реагируют в качестве нуклеофила с субстратом или на поверхности карбоната калия – комплекс (а), или в растворе – комплекс (б).

Моделирование взаимодействия фенола с карбонатом калия в виде молекулярных структур не привело к описанию процесса, в результате которого образуется комплекс фенола с карбонатом калия. Так, изучение взаимодействия молекулы фенола с фрагментом (рис. 5а), состоящим из двух молекул K_2CO_3 , оптимизированные параметры которого рассчитаны методом РМЗ (рис. 4), не позволило найти, как описывали ранее, на ППЭ минимум, соответствующий продуктам хемосорбции. Более того, присутствие молекулы фенола приводит к разрушению фрагмента (рис. 5б).

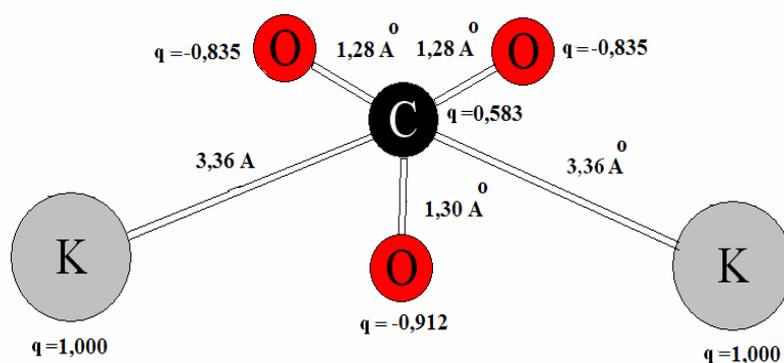


Рис. 4. Оптимизированная структура и заряды Милликена молекулы K_2CO_3 (метод РМЗ).

Взаимодействие фенола с карбонатом калия удалось описать с учетом его кристаллической структуры. С учетом данных кристаллографии (Becht Н.У. 1976), из которых известно, что в поверхностном слое каждый катион калия координирован с шестью атомами кислорода, расстояние между атомами калия 5.7 \AA , что в полтора

раза больше размера бензольного кольца, нами смоделирована грань в приближении MNDO кристалла карбоната калия (рис. 6а).

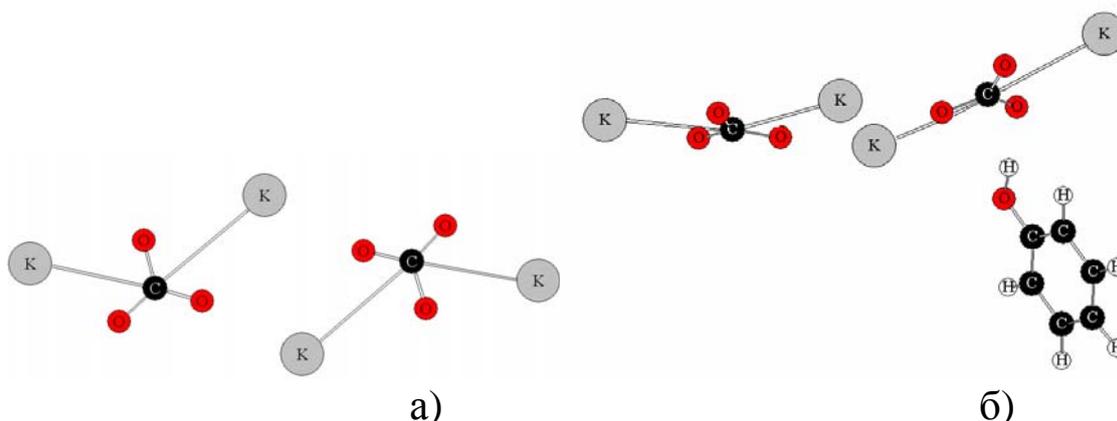


Рис. 5. Взаимодействие фенола с системой молекул K_2CO_3 (метод PM3).

При моделировании предполагалось (рис. 6б), что молекула фенола приближается к поверхности поташа своей гидроксигруппой на положительный центр кристаллической решетки (K^+). Энергия активации затрачивается для того, чтобы сблизить атомы кислорода и калия, в результате чего связь О-Н гидроксигруппы фенола ослабляется, протон координируется с ближайшим атомом кислорода карбонатной группы, а атакованный атом калия, значительно теряя в притяжении к поверхности кристалла, выходит из решетки. Образовавшийся таким образом (рис. 6в) феноксид калия покидает поверхность кристалла и выталкивается в раствор.

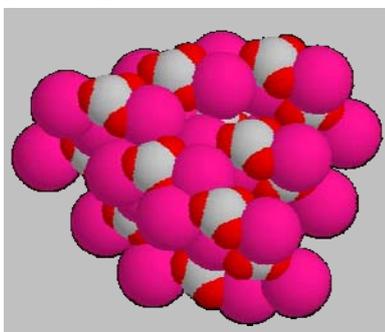


Рис. 6а. Модель грани кристалла карбоната калия (MNDO).

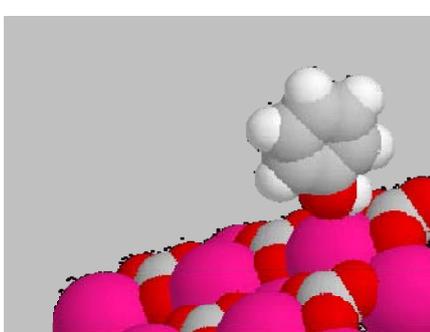


Рис. 6б. Начальная стадия взаимодействия фенола с поверхностью карбоната калия.

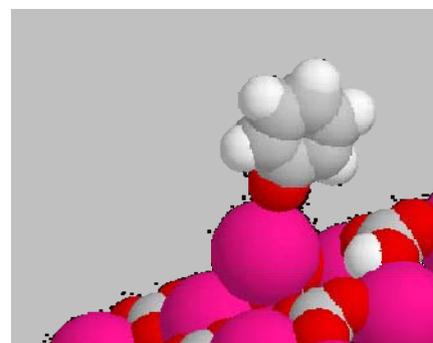
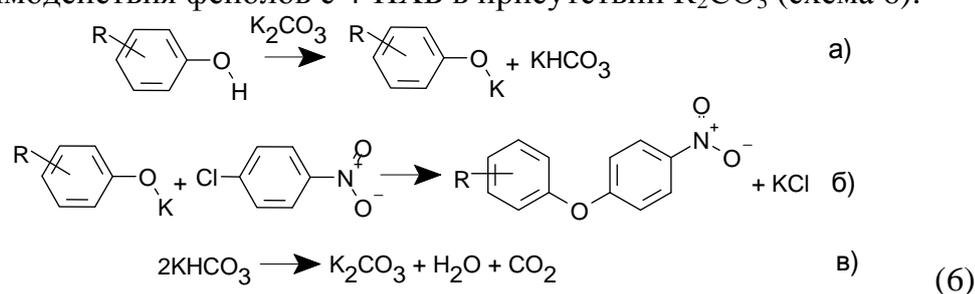


Рис. 6в. Образование феноксида калия.

Подводя итог впервые проведенным исследованиям процесса синтеза ариловых эфиров в присутствии карбоната калия, включающим кинетические исследования и квантово-химическое моделирование, можно предложить следующий механизм взаимодействия фенолов с 4-НХБ в присутствии K_2CO_3 (схема 6):

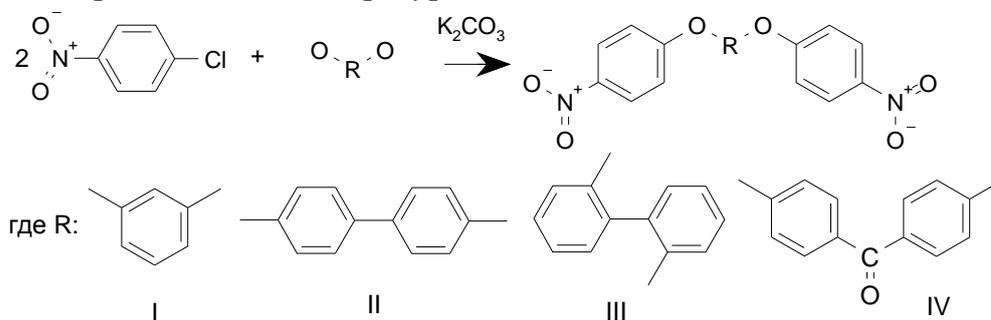


Лимитирующей стадией, проходящей на поверхности карбоната калия, является реакция депротонирования фенолов (стадия а). Скорость реакции возрастает с увеличением кислотности фенолов. Образованные феноксиды калия далее реагируют с 4-НХБ в гомогенных условиях (стадия б). Эта реакция описывается кинетическими закономерностями S_NAr – типа и относятся к орбитально-контролируемым. Причем следует отметить, что если энергия ВЗМО реагента близка к энергии НВМО субстрата, как в случае резорцината калия п.1.3, образуются анион-радикалы реагентов и процесс протекает с их участием.

1.6. Практическая реализация результатов исследований.

Исследования синтеза полиядерных динитроароматических эфиров в присутствии карбоната калия показали, что лимитирующей стадией процесса является не нуклеофильное замещение, проходящее в растворе, а депротонирование фенолов на твердой поверхности поташа. Поэтому проведение синтеза в условиях, ускоряющих гетерогенный процесс (рис. 4): перемешивание реакционной массы в турбулентном режиме, увеличение удельной поверхности карбоната калия, позволило интенсифицировать процесс (время проведения реакции сократилось в 2-3 раза) и увеличить выход целевых продуктов в 1,5-2 раза. При этом синтез полиядерных нитроарилловых эфиров (схема 7.) не осложнялся образованием побочных продуктов. Выход целевых соединений составил 87 – 96 % при проведении реакции в течение 2-4 ч и температуре 120-140 °С в зависимости от выбранного растворителя (табл. 5).

Строение и чистота целевых продуктов подтверждены методом элементного анализа, определением температуры плавления, данными ИК и ЯМР спектроскопии.



(7)

Таблица 5.

Условия синтеза соединений, представленных на схеме 7

№	Реагенты	Соединения	Растворитель	Т, °С	Время, ч	Выход, %
I	4-НХБ, резорцин	1,3-бис(4'-нитрофенокси)бензол	Н – МП	140-150	2-3	94-96
II	4-НХБ, 4,4'-дигидрокси бифенил	4,4'-бис(4''-нитрофенокси)бифенил	ДМСО	120-130	3-4	87-90
III	4-НХБ, 2,2'-дигидрокси бифенил	2,2'-бис(4''-нитрофенокси)бифенил	ДМСО	120-130	2-3	90-92
IV	4-НХБ, 4,4'-дигидрокси бензофенон	4,4'-бис(4''-нитрофенокси)бензофенон	ДМФА, ДМАА	130-140	2-3	89-89

1.7. Кинетические закономерности реакции бромбензола с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия и комплексного катализатора.

Синтез ариловых эфиров замещением атома галогена, активированного нитрогруппой, ограничивается получением узкого круга нитросоединений, переход от которых к соединениям с иными функциональными заместителями весьма сложен. Чтобы расширить функциональный диапазон ариловых эфиров, замещение галогена активируют применением катализаторов. Причем использование медьсодержащих катализаторов с органическими лигандами приводит к более высоким выходам ариловых эфиров, чем применение катализаторов на основе никеля и палладия. Однако, механизм процесса с участием медьорганических катализаторов не достаточно изучен. Выявление факторов каталитической активации субстрата, их количественная оценка, определение лимитирующей стадии, дадут возможность обоснованно подойти к описанию процесса и, в конечном счете, позволят разработать эффективные методы синтеза целевых ариловых эфиров.

С этой целью были проведены кинетические исследования (схема 4) на примере реакции бромбензола (ББ) с фенолами того же ряда, что и в реакции с 4-НХБ (схема 3) в присутствии карбоната калия и комплексного катализатора: хлорид меди (I) и 8-оксихинолин (8-ОХ). Поскольку карбонат калия находится в гетерофазе по отношению к реагентам, при выполнении кинетических исследований учитывались ранее определенные условия проведения процесса в кинетической области (п. 1.4.).

Установлено, что полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых в координатах $\ln C - \tau$ имеют линейный характер для всех замещенных фенолов, что указывает на первый порядок реакции. Псевдопервый порядок реакции ББ с замещенными фенолами в присутствии K_2CO_3 и каталитического комплекса $Cu_2Cl_2 + 8-OX$ объясняется тем, что ББ участвует в реакционном акте в связанном с каталитическим комплексом виде и концентрация его постоянна.

Значения эффективных констант скоростей для различных пар реагентов представлены в табл. 6.

Таблица 6.

Значения эффективных констант скоростей реакции фенолов с ББ (ДМАА, 140 °С, ББ : $K_2CO_3 = 1:2$; $[Cu_2Cl_2] + [8-OX] = 0,08$ моль/л)

Заместитель R	4-NH ₂	4-CH ₃	H	4-Cl	4-NO ₂
$k \cdot 10^4, c^{-1}$	32,04±0,18	8,05±0,16	6,00±0,11	5,81±0,28	0,05±0,15
σ^-	- 0,660	-0,170	0	0,227	1,270
ИРС ₁	0,0716	0,0724	0,078	0,0637	0,0387
ИРС ₂	0,0854	0,0861	0,085	0,0771	0,0505

По реакционной способности R-замещенные фенолы располагаются в следующий ряд R: 4-NH₂ > 4-CH₃ > H > 4-Cl > 4-NO₂.

Возрастание скорости реакции ББ с замещенными фенолами изменяется симбатно нуклеофильности соответствующих феноксидов (п. 1.1.). Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является не депротонирование фенолов, а нуклеофильное замещение атома брома в субстрате на феноксид-анион. Следует отметить, что предварительно полученный феноксид калия взаимодействовал с ББ в аналогичных условиях (за исключением карбоната калия) со

скоростью, сравнимой со скоростью изучаемого взаимодействия, что подтверждает сделанное предположение.

Но в отличие от реакции, представленной схемой 2, реакционная способность феноксионов, в данном случае, зависит не только от орбитального взаимодействия реагентов, но и от зарядового фактора. Так, корреляция констант скоростей реакции ББ с замещенными фенолами и ИРС₁, учитывающий только орбитальное взаимодействие реакционных центров, как в случае реакции 4-НХБ с феноксидами, была не вполне удовлетворительной (r 0,83). Лучшая корреляция (r 0,93; s 0,17; ($s\%$ 1,8); N 5) с ИРС₂ (рис.7), учитывающий также и зарядовое взаимодействие, свидетельствует, что на скорость реакции ББ с фенолами оказывает влияние весьма поляризованный комплекс ББ с каталитической системой: ИРС₁ = $Cr_z^2 / \text{Евзмо}$; ИРС₂ = $|q_0| / \epsilon r + Cr_z^2 / \text{Евзмо}$, где Евзмо – энергия ВЗМО феноксида, Cr_z – вклад атома кислорода в ВЗМО феноксида, q_0 – заряд на атоме кислорода в соответствующем замещенном феноксиде, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, r – расстояние между атомами кислорода феноксида и углеродом реакционного центра в ББ.

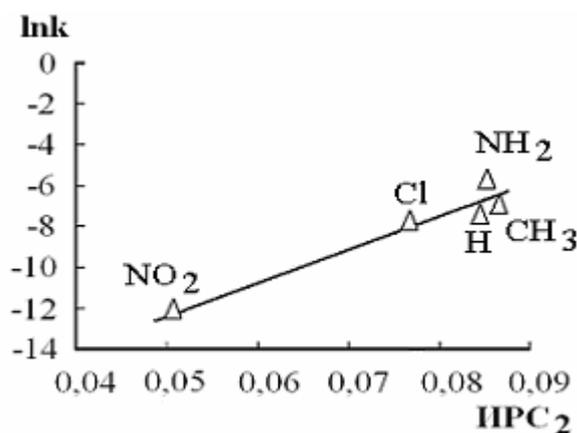


Рис.7. Зависимость $\ln k$ от индекса реакционной способности для реакции бромбензола с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия и каталитического комплекса хлорид меди (I)+8-оксихинолин.

Следует отметить, что реакции замещенных фенолов с 4-НХБ и ББ (схемы 3 и 4) протекают в сходных температурных режимах (140 и 145 °С) и имеют первый порядок, т.е. константы скорости этих реакций имеют одинаковую размерность, значения их можно сравнить (табл. 7). Анализируя данные, представленные в табл.7, можно сделать следующий вывод: при взаимодействии с ББ донорные заместители в феноле (-NH₂, -CH₃) настолько усиливают реакционную способность образующихся феноксионов, что лимитировать скорость процесса может депротонирование фенолов. Скорость взаимодействия ББ с феноксидами, содержащими акцепторные заместители (-Cl, -NO₂) ниже, чем скорость депротонирования соответствующих фенолов и в этом случае она определяется нуклеофильным замещением галогена на феноксид-анион.

Итак, если представить взаимодействие ББ с замещенными фенолами подобно изображенному на схеме 6 взаимодействию 4-НХБ с фенолами, где стадия (а) – депротонирование фенолов, стадия (б) – нуклеофильное замещение, то эти стадии в зависимости от природы заместителя в реагенте могут конкурировать между собой в качестве лимитирующей. Там, где лимитирует нуклеофильное замещение, контролирующим фактором служит энергия ВЗМО феноксида с учетом зарядового

фактора на его реакционном центре, там, где скорость определяет депротонирование фенолов, контролирующим фактором является их рКа.

Таблица 7.

Значения констант скоростей реакций 4-НХБ и ББ с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия

Заместитель R	- NH ₂	- CH ₃	-H	-Cl	- NO ₂
k·10 ⁴ ,c ⁻¹ (4-НХБ)	5, 20±0,13	7,50±0,11	11,40±0,12	15,00±0,10	16,60±0,10
k·10 ⁴ ,c ⁻¹ (ББ)	32,04±0,18	8,05±0,16	6,00±0,11	5,81±0,28	0,05±0,15

Таким образом, на основании полученных данных зависимости скорости реакции либо от функции кислотности фенола, либо от энергии ВЗМО соответствующего феноксида можно прогнозировать характер реакционной способности реагентов с широким набором заместителей, что и продемонстрировано на примере реакции 4-НХБ с резорцинатом калия (п. 1.3.).

1.8. Факторы каталитической активации субстратов медьорганическими комплексами в нуклеофильном ароматическом замещении.

Для оценки факторов активации субстрата каталитическим комплексом проведены исследования методом квантово-химического моделирования структуры комплекса, как для изолированных частиц, так и с учетом взаимодействия с субстратом - бромбензолом. Установлено, что активация ББ происходит за счет орбитального и зарядового взаимодействия с каталитической системой.

Для верификации данных квантово-химического моделирования представлялось необходимым сопоставить результаты, полученные для изучаемых молекулярных и гипермолекулярных систем полуэмпирическим (PM3) и неэмпирическим (базис 6-31G(d,p)) методами расчета. Некоторые критичные геометрические и электронные (заряды на атомах) параметры расчетов представлены в табл. 8 и 9. Полученные данные достаточно близки, что позволяет с высокой степенью достоверности использовать метод PM3 для рассмотрения особенностей структуры и факторов каталитической активации субстрата.

Таблица 8.

Электронные и геометрические параметры бромбензола.

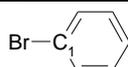
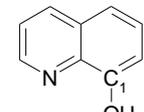
Нумерация атомов в структуре	Метод расчета	Длина связи C-Br Å	Заряды на атомах	
			C ₁	Br
	PM3	1,87	-0,109	0,005
	Ab initio	1,87	-0,067	0,005

Таблица 9.

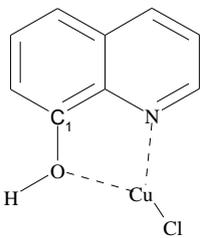
Электронные и геометрические параметры 8-оксихинолина.

Нумерация атомов в структуре	Метод расчета	Длина связи C-O, Å	Заряды на атомах		
			C ₁	N	O
	PM3	1,36	0,129	-0,188	-0,211
	Ab initio	1,38	0,106	-0,244	-0,238

Квантово-химическая модель (табл. 10) комплекса 8-ОХ с хлоридом меди (I) указывает на то, что комплексообразование происходит за счет возникновения циклической полярной системы, в которой путем сопряжения молекулы 8-ОХ с хлоридом меди (I) имеет место значительное перераспределение зарядов на атомах. Сравнивая данные, представленные в табл. 9 и табл. 10, можно отметить, что наиболее значительно изменяется заряд на атоме азота 8-ОХ: $q_N = -0,188$ (8-ОХ), $q_N = 0,484$ (8-ОХ+Cu₂Cl₂) и на атоме меди: $q_{Cu} = -1,000$ (Cu₂Cl₂), $q_{Cu} = 0,272$ (8-ОХ+Cu₂Cl₂).

Таблица
10.

Электронные и геометрические параметры комплекса 8-оксихинолин+хлорид меди (I).

Нумерация атомов в структуре	Метод расчета	Длины связи Å	Заряды на атомах			
			C ₁	N	O	Cu
	PM3	C-O 1,41 O-Cu 1,94 N-Cu 1,90	-0,071	0,484	-0,031	0,272
	Ab initio	C-O 1,40 O-Cu 2,10 N-Cu 2,08	-0,091	0,298	-0,097	0,453

Расчет структуры: 8-ОХ+Cu₂Cl₂+ББ показал наличие двух структур комплекса. Структура с низкой энергией образования ($\Delta H_f = 60,7$ кДж/моль) представлена на рис.9. Для нее характерно небольшое увеличение длины связи C-Br – до 1,88 Å (менее 1% от исходной величины) и незначительное увеличение полярности связи C-Br ($q_C = -0,152$; $q_{Br} = 0,087$).

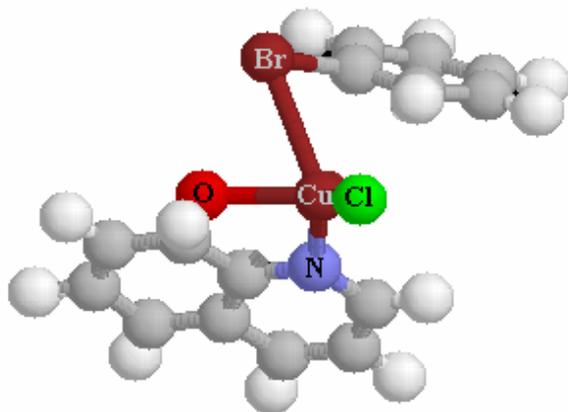


Рис. 9. Структура комплекса 1:
хлорид меди (I) + 8-ОХ + ББ.

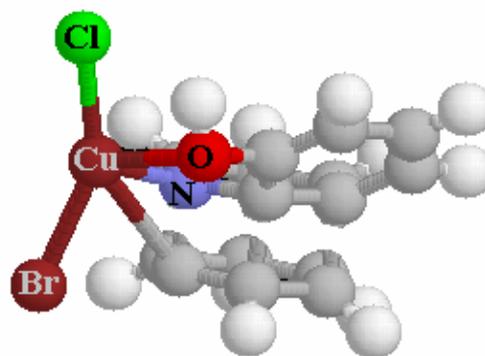


Рис. 10. Структура комплекса 2:
хлорид меди (I) + 8-ОХ + ББ.

Структура с более высокой энергией ($\Delta H_f = 360,1$ кДж/моль) представлена на рис.10. В данной структуре помимо взаимодействия атома брома с медью имеет место сопряжение π -электронных облаков бензольного кольца бромбензола с ароматической системой 8-оксихинолина. Это приводит к значительному искажению структуры исходных частиц и, в частности, к удлинению связи C-Br до 2,67 Å (более

чем на 40% от исходной величины). Наблюдается также значительная поляризация связи C-Br ($q_C = -0,081$; $q_{Br} = -0,494$).

Оценка орбитальных характеристик комплексов субстрата с различными медьорганическими катализаторами позволила определить основные факторы, влияющие на активность катализаторов.

Принимая во внимание определяющую роль атомов азота в органическом лиганде на активность медьорганических катализаторов, нами смоделированы структуры НВМО комплексов ББ + хлорид меди (I) с такими органическими лигандами, как 8-оксихинолин, 1,8-нафтиридин и α, α' -бипиридил, в которых атомы азота сопряжены с ароматической системой.

Значимые параметры медьорганических комплексов с ББ представлены в табл. 11.

Таблица 11.

Различные параметры комплексов медьорганических катализаторов с ББ.

Катализатор	Заряд на реакц. центре	Енвмо комплекса	$C^2pz \cdot 10^{-5}$ реакц. центра	R_{C-Br} , Å
-	-0,1086	-0,05	0,03	1,868
Cu_2Cl_2	-0,1630	-1,50	0,19	1,906
Cu_2Cl_2 -8-оксихинолин	-0,2874	-1,75	2,81	1,881
Cu_2Cl_2 -1,8-нафтиридин	-0,2949	-1,95	3,82	1,881
Cu_2Cl_2 - α, α' -бипиридил	-0,2861	-1,85	17,00	1,882

Полученные данные (табл.11.) свидетельствуют о том, что существенно изменяющимися факторами являются энергии НВМО комплексов и вклады реакционного центра субстрата в НВМО.

Экспериментальная оценка результатов квантово-химических расчетов эффективности медьорганических комплексов была проведена на примере реакции фенола с м-дибромбензолом (м-ДББ). Изучение влияния природы катализатора на скорость замещения было проведено в среде ДМФА в присутствии карбоната калия (табл. 12). Лучшие результаты были достигнуты при использовании комплекса α, α' -бипиридил+хлорид меди (I). Конверсия м-ДББ за 2ч составила 82,73 %, выход продукта монозамещения – 65,75 %, дизамещенного – 7,38 %. Процесс, катализируемый комплексом 8-ОХ+хлорид меди (I), протекал значительно медленнее: конверсия м-ДББ за 2ч составила 17,44 %, выход монозамещенного – 12,4 %, а продукт дизамещения вообще не образуется. При использовании только хлорида меди (I) в качестве катализатора выход монозамещенного за тоже время проведения реакции составил 11,08 %, продукт дизамещения не образуется. При этом наблюдается определенная симбатность скорости реакции, с одной стороны, и параметров каталитического комплекса с субстратом (значение НВМО комплекса и вклада в нее реакционного центра субстрата), с другой стороны.

Анализ результатов квантово-химического моделирования позволяет предположить, что основной фактор, влияющий на активность медьорганических катализаторов, заключается в их способности образовывать комплекс с субстратом, в котором понижена энергия НВМО и увеличен вклад в нее реакционного центра субстрата.

При фиксированном значении ВЗМО реагента, в данном случае феноксид-аниона ($E_{ВЗМО} = -2,69114$ эВ), этот фактор сказывается на уменьшении размера

«энергетической щели» между НВМО комплекса субстрата с катализатором и ВЗМО реагента (рис. 11), а, следовательно, усиливает реакционную способность субстрата.

Таблица 12.

Влияние природы медного катализатора на выход продукта (мольное соотношение фенол : м-дибромбензол : карбонат калия = 1:1,1:1,2 растворитель – ДМФА : толуол (10 %), T=145°C). Концентрация катализатора – 0,16 моль/л. Время реакции 2ч.

№	Катализатор	Конверсия м-дибромбензола, %	Содержание м-бромдифенил-оксида, %	Количество 1,3-дифеноксифенола, %
1	Cu_2Cl_2	13,01	11,08	-
2	Cu_2Cl_2 -8-оксихинолин	17,44	12,4	-
3	Cu_2Cl_2 - α,α' -бипиридил	82,73	65,75	7,38

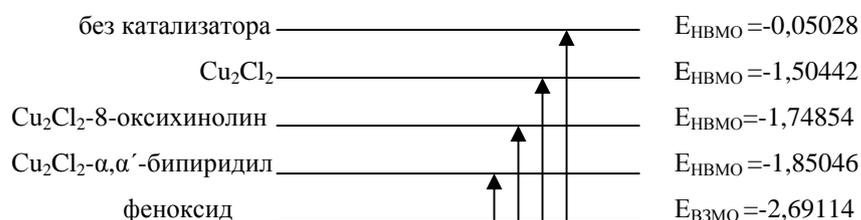


Рис. 11. Значения $E_{\text{НВМО}}$ субстратов (бромбензол-медьсодержащий катализатор) и $E_{\text{ВЗМО}}$ реагента (феноксид-аниона), эВ.

Полученные данные могут служить ориентиром в выборе эффективного катализатора для соответствующей реакции, что и показано на примере взаимодействия фенолов с ББ и м-ДББ.

Впервые проведенная количественная оценка такой многофакторной активации субстрата медьорганическим катализатором, определение характера лимитирующей стадии позволили целенаправленно интенсифицировать процесс и проводить синтез ариловых эфиров в сравнительно мягких условиях: температура порядка 140 °C и время проведения 1-2 ч, против условий, в которых обычно проводят эфирную конденсацию Ульмана, используемую для тех же целей: температура около 200 °C, в течение 10 ч и более.

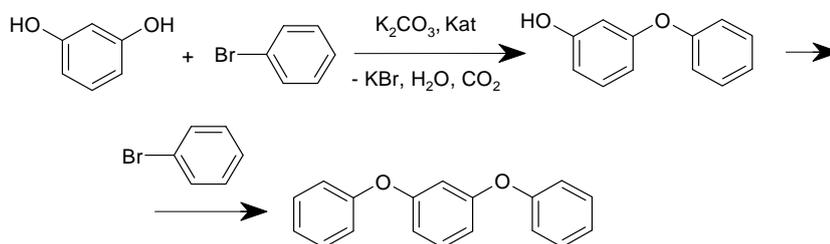
1.9. Практическая реализация результатов исследований.

Исследования синтеза ариловых эфиров замещением галогена в каталитически активированном субстрате на феноксигруппу с использованием медьорганических катализаторов, в результате которых определены факторы, влияющие как на активацию субстрата, так и на активность каталитических комплексов, позволили целенаправленно управлять процессами и разработать основы технологии получения данных ариловых эфиров, отвечающей таким требованиям как высокая селективность по целевым продуктам, малая энергоемкость и экологическая безопасность.

Исследования реакции ББ с фенолами в присутствии K_2CO_3 и каталитического комплекса хлорида меди (I) + 8-ОХ послужили основой в разработке технологии синтеза м-феноксифенола (м-ФФ), являющимся ключевым компонентом в процессе

получения diaзотипных фотоматериалов, а также полупродуктом в производстве 1,3-бис(3'-феноксифенокси)бензола или м-пентафенилового эфира (м-ПФЭ) – вакуумного масла глубокого разрежения (до 10^{-8} мм рт.ст.). Потребность в подобных продуктах значительно возросла в связи с использованием нанотехнологий.

м-ФФ является промежуточным продуктом реакции, представленной на схеме 8.



(8)

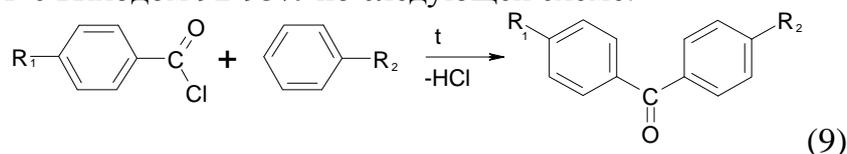
Из результатов проведенного исследования следует, что лучшими условиями синтеза м-ФФ, обеспечивающими максимальную селективность процесса, являются следующие: мольное соотношение резорцин : бромбензол=1,5-1,0; соотношение карбонат калия : резорцин = 0,5:1,0; катализатор (1 моль Cu_2Cl_2 – 2 моль 8-оксихинолина), % к бромбензолу - 1,0; время проведения процесса – 60 мин. Найденные условия значительно упрощают выделение и очистку целевого м-ФФ - перегонкой в вакууме непосредственно из реакционной смеси, что исключает кислотно-щелочные сточные воды и экстракцию органическим растворителем – технологические операции, применяемые при выделении м-ФФ по действующей технологии.

Определение факторов, влияющих на активность медьсодержащих катализаторов с различными органическими лигандами, экспериментальная оценка которых проведена на примере реакции м-ДББ с фенолом в присутствии карбоната калия (табл. 12), позволили предсказуемо подобрать эффективный медьорганический катализатор синтеза м-пентафенилового эфира реакцией м-ДББ с м-ФФ. Из апробированных медьорганических катализаторов (табл. 11), как и ожидалось, лучшим является Cu_2Cl_2 - α,α -бипиридил, использование которого обеспечило мягкие условия проведения синтеза (ДМФА, $T=140^\circ\text{C}$, время реакции – 4 часа, соотношение субстрат : регент – 2,1 : 1) и высокий выход целевого м-пентафенилового эфира (85%).

2. Региоселективное формирование карбонильного мостикового звена в полиядерных ароматических соединениях.

Формирование карбонильного мостикового звена в полиядерных ароматических соединениях осуществлено реакцией высокотемпературного бензоилирования (ВБ).

Нами разработан способ синтеза производных бензофенона (БФ), обладающий высокой селективностью, позволяющий получать преимущественно симметричные п-замещенные БФ с выходом 92-95% по следующей схеме:



(9)

где $R_1 = \text{CH}_3, \text{Hal}, \text{CH}_3\text{O}, \text{NO}_2$; $R_2 = \text{CH}_3, \text{Hal}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Метод заключается в проведении процесса при повышенной температуре (250-270 °С) в стальном оборудовании без специального введения катализатора Фриделя-Крафтса. Это снимает целый ряд проблем технологического и экологического характера. Следует отметить, что технология проведения реакции по Фриделю-Крафтсу предполагает разрушение активированного комплекса продуктов реакции с катализатором после окончания процесса разбавленной кислотой с последующей утилизацией большого объема кислотных стоков и безвозвратной потерей катализатора. Процесс имеет большую длительность (10-20 ч). В результате реакции образуется трудно разделяемая смесь изомерных бензофенонов.

В разработанном нами методе благодаря высокой селективности процесса, упрощается выделение и очистка производных БФ, сокращается время реакции до 1,0-1,5 ч, что существенно ниже значения по традиционной технологии.

2.1. Определение условий синтеза БФ и его производных высокотемпературным бензоилированием.

Исследования ВБ проводились на примере реакции бензоилхлорида (БХ) с бензолом (Б). Изучалось влияние мольного соотношения реагентов, температуры и времени проведения реакции на выход продукта – БФ (табл.13).

Таблица 13.

Влияние мольного соотношения БХ:Б, температуры и времени проведения реакции на выход бензофенона (автоклав из нержавеющей стали).

Мольное соотношение БХ:Б	Т, °С	Время, мин	Реакционная масса *	
			БФ, %	Смолы, %
1 : 1	240	120	48,0	1,5
1 : 3	240	120	43,0	0,7
1 : 2	260	60	85,0	3,6
1 : 3	260	120	91,0	6,7
1 : 3	260	240	82,0	11,7
1 : 2	270	90	93,5	6,2
1 : 3	270	90	94,7	5,0
1 : 3	290	60	74,0	26,0
1 : 5	290	30	78,0	20,6

* Остальное – непрореагировавшие исходные соединения.

Лучшими условиями синтеза БФ в стальном автоклаве являются: Т, °С = 270, БХ : Б = 1 : 2 или 1 : 3. Выход БФ при этом достигает 93-94%. При понижении температуры резко падает конверсия реагентов. Проведение реакции при температуре выше 270 °С, а также увеличение продолжительности процесса более двух часов, приводит к осмолению и снижению выхода БФ. Установлено, что в условиях проведения ВБ реакция катализируется поверхностью автоклава, когда контакт реагентов со стенками аппарата исключен (автоклав футерован стеклом), реакция не протекает.

2.2. Изучение изомерных превращений в условиях высокотемпературного бензоилирования.

Впервые экспериментально показано, что высокая селективность в синтезе ароматических кетонов в условиях ВБ обусловлена изомеризацией как конечного БФ, так и исходного хлорангирида, причем преимущественно для последнего.

Так, синтезированные 2,4'-дихлор и 2,4'-диметилбензофеноны, помещенные в стальной автоклав, в растворах хлорбензола и толуола соответственно, насыщенных хлористым водородом, за 1,5-2,0 ч при 270 °С изомеризовались в соответствующие 4,4'-дизамещенные БФ, но только на 4,5-5,5%.

Вместе с тем, в реакции бензола с о-ТХ в стальном автоклаве при температуре, начиная с 200 °С, методами ГЖХ и ТСХ были обнаружены изомерные толуилхлориды (табл. 14).

Таблица 14.

Соотношение изомерных толуилхлоридов в реакции бензола (Б) с о-ТХ в стальном автоклаве, мольное соотношение Б : о-ТХ = 3:1

Т, °С	Время, мин	Толуилхлориды, % *		
		о-	м-	п-
140	60	100	0	0
160	60	100	0	0
200	30	72	0	28
200	10	93	0	7
250	30	46	2	52
250	10	67	5	28
270	10	14	0	86
270	5	18	1	81

* Данные ГЖХ (предварительно смесь этерифицировали метанолом).

Наличие м-замещенных толуилхлоридов в реакционной массе свидетельствует о том, что изомеризация о-толуолхлоридов в п-изомер происходит, по-видимому, путем 1,2-сдвига через образование м-толуилхлорида. При 270 °С, исходный о-толуилхлорид почти полностью (на 86%) переходит в п-изомер.

Таким образом, наличие в продуктах реакции только п-замещенных БФ можно объяснить двумя процессами, протекающими в условиях ВБ:

- 1). Превращением о-замещенных ХА в п-замещенные;
- 2). Возможностью изомеризации о-замещенных БФ в п-замещенные.

2.3. Интерпретация процессов изомеризации в условиях высокотемпературного бензоилирования на основании квантово-химических расчетов.

Экспериментальные данные процессов изомеризации интерпретированы с привлечением квантово-химического моделирования ППЭ полуэмпирическим методом АМ1, что дало возможность количественно оценить энергетические параметры процесса. Нами осуществлен расчет квантово-химических параметров исходного комплекса о-толуилхлорида с кислотой Льюиса. Для модели в качестве последней использован $ZnCl_2$. Полученная структура представлена на рис.12.

Энергия образования комплекса А составляет 26,0 кДж/моль (энергия образования исходной структуры: -330,8 кДж/моль), комплекса Б – 347,6 кДж/моль (энергия образования исходной структуры: -91,7 кДж/моль). Это позволяет четко обозначить роль кислоты Льюиса в процессе изомеризации: она понижает энергетический барьер процесса и обеспечивает структуру переходного состояния, близкую к конечному продукту. В отсутствие $ZnCl_2$ структура переходного состояния близка к исходному хлорангидриду.

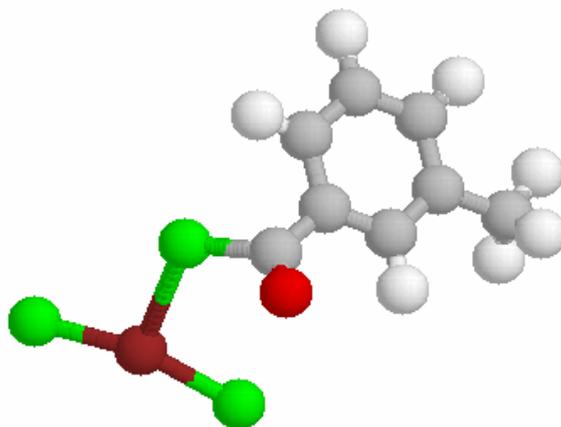


Рис 12. Структура комплекса о-толуилхлорида с $ZnCl_2$.

Структуры переходных состояний для комплекса с кислотой Льюиса (А) и в отсутствие последней (Б) представлены на рис.13.

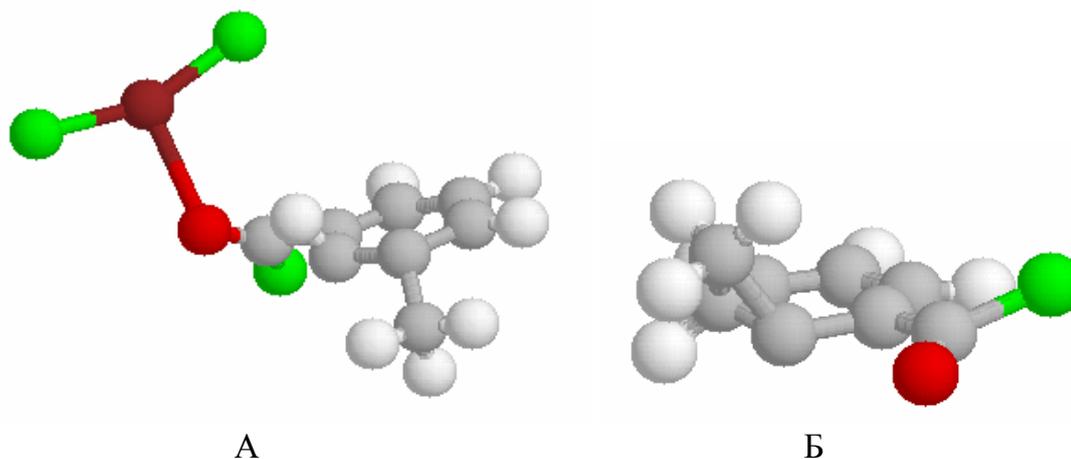
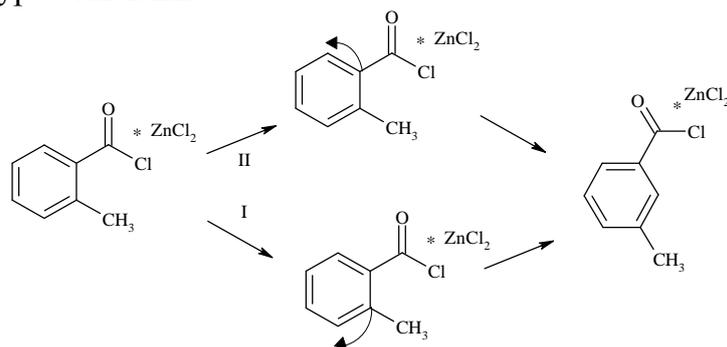


Рис.13. Структуры переходных состояний для комплекса с кислотой Льюиса (А) и в отсутствие последней (Б)

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что процессы изомеризации преимущественно протекают для толуилхлорида. Присутствие малых количеств м-толуилхлорида позволяет предположить, что контролирующей стадией является переход от о-изомера к м-изомеру, дальнейшее превращение в п-изомер происходит быстро. Поэтому была поставлена задача моделирования перехода от о- к м-толуилхлориду. Представляло интерес выяснить, миграция какого фрагмента приводит к образованию м-изомера. Процесс может идти по двум направлениям (схема 10): направление I, связанное с миграцией метильной группы и направление

II, связанное с миграцией ацильной группы. Для поиска переходного состояния применена процедура SADDLE.



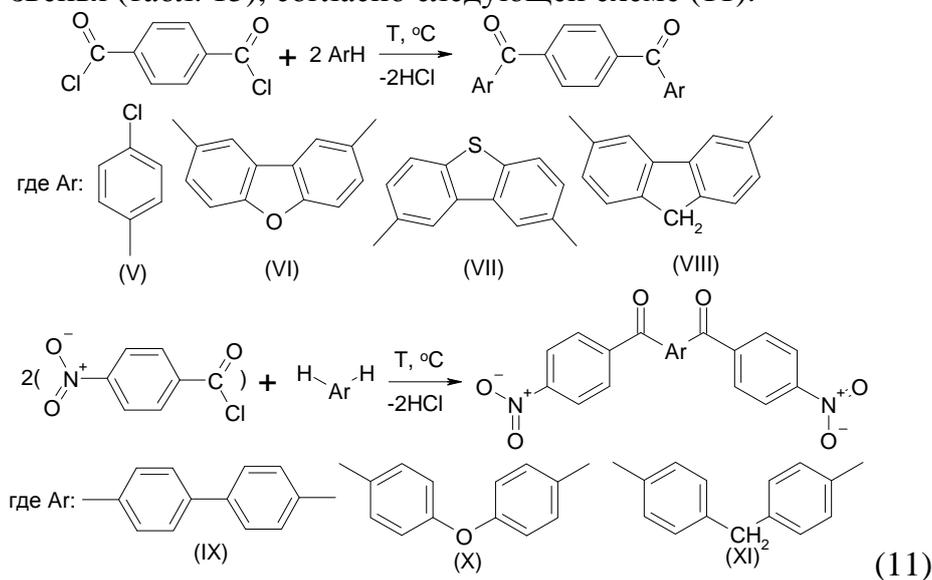
(10)

Из данных компьютерного моделирования следует, что энергетический барьер переходного состояния 1,2-сдвига метильной группы составляет 356,8 кДж/моль, а для ацильной – 565,6 кДж/моль, что значительно выше, чем для метильной, поэтому реализуется направление I (миграция метильного фрагмента).

Проведено также моделирование процесса изомеризации в конечном бензофеноне. Выполнены квантово-химические расчеты характеристик исходного 2-метилбензофенона и продукта первого шага изомеризации – 3-метилбензофенона. При этом учитывалось влияние кислоты Льюиса на пространственное и электронное строение исходного и конечного продукта реакции. Процедура SADDLE позволила определить параметры переходного состояния при миграции метильной группы из положения 2 в положение 3. Расчеты показали, что энергетический барьер переходного состояния изомеризации 2-метилбензофенон+ZnCl₂ составляет 882,8 кДж/моль, что значительно превышает энергетический барьер для изомеризации о-толуилхлорида. Это объясняет гораздо меньшую степень изомеризации конечного бензофенона по сравнению с исходным хлорангидридом.

2.4. Синтез полиядерных ароматических соединений, содержащих карбонильные мостиковые звенья, реакцией высокотемпературного бензоилирования.

Исходя из данных, полученных при исследовании реакции ВБ, были выбраны условия синтеза полиядерных ароматических соединений, содержащих карбонильные мостиковые звенья (табл. 15), согласно следующей схеме (11).



(11)

Условия синтеза соединений, представленных на схеме 11.

№	Реагенты	Соединения	Моль. соотношение	T, °C	Время, мин	Выход, %
V	Терефталойлхлорид, хлорбензол	1,4-бис(4'-хлорбензоил)бензол	1 : 3	260	90	86,5
VI	Терефталойлхлорид, дибензфуран	1,4-бис(2'-дибензфурил карбонил)бензол	1 : 2	260	60	92,8
VII	Терефталойлхлорид, дибензтиофен	1,4-бис(2'-дибензтиофенил карбонил)бензол	1 : 2	270	90	90,5
VIII	Терефталойлхлорид, флуорен	1,4-бис(2'-флуоренил карбонил)бензол	1 : 2	260	75	90,1
IX	4-нитробензоилхлорид, бифенил	4,4'-бис(4''-нитробензоил)бифенил	2 : 1	250	90	83,2
X	4-нитробензоилхлорид, дифенилоксид	4,4'-бис(4''-нитробензоил)дифенил оксид	2 : 1	250	60	86,6
XI	4-нитробензоилхлорид, дифенилметан	4,4'-бис(4''-нитробензоил)дифенил метан	2 : 1	250	75	80,3

Выходы целевых продуктов составляют 80-90 % из них 4,4'-дизамещенных – 85-95 %. Строение и чистота целевых БФ подтверждены методом элементного анализа, определением температуры плавления, данными ИК и ЯМР спектроскопии.

2.5. Практическая реализация результатов исследований.

Результаты исследований реакции высокотемпературного бензоилирования явились основой разработки технологии синтеза полиядерных ароматических соединений с карбонильными мостиковыми звеньями.

Достоинством разработанной технологии получения полиядерных ароматических кетонов являются: простота аппаратного оформления процесса, не такие жесткие требования по осушке исходных реагентов, реакция проводится в герметичном автоклаве; сокращение технологических стадий, нет необходимости вводить катализатор Фриделя-Крафтса, отсутствуют кислотные стоки. Кроме того, высокая селективность по п-замещенным ароматическим кетонам, во многих случаях наиболее ценным продуктам, упрощает их выделение и очистку. Это малоотходная и экологически безопасная технология получения ароматических соединений с карбонильными мостиковыми звеньями, апробация которой прошла на предприятии «Технолог».

3. Синтез полиядерных ароматических диаминов с различным сочетанием оксидных и карбонильных мостиковых звеньев.

С целью дальнейшей модификации функций (схема 1) и синтеза практически ценных соединений осуществлено формирование полиядерных ароматических диаминов с оксидными и карбонильными мостиковыми звеньями, используемых в качестве мономеров для термостойких полимеров. Синтез осуществлялся жидкофазным каталитическим гидрированием соответствующих динитросоединений, полученных реакцией 4-НХБ с бисфенолами в присутствии карбоната калия и высокотемпературным бензоилированием хлорангидридом 4-нитробензойной кислоты многоядерных ароматических соединений (п.1.8. и п.2.4.).

В качестве катализатора гидрирования выбран никель Ренея, как один из самых доступных, дешевых и наиболее широко используемых на практике. Гидрирование осуществляли в аппарате Вишневого, конструкция и технические параметры которого позволяют успешно проводить гетерогенный процесс.

3.1. Определение условий гидрирования.

Условия гидрирования полиядерных динитроароматических соединений определяли на примере восстановления динитродифенилового эфира резорцина (ДНДФЭР) в соответствующий диамин. Нами изучалось влияние следующих условий проведения процесса: температуры, давления, концентрации ДНДФЭР и катализатора на выход конечного продукта – диаминодифенилового эфира резорцина (ДАДФЭР) в среде изопропилового спирта (ИПС) на никеле Ренея (табл. 16). Лучшими условиями гидрирования ДНДФЭР в аппарате Вишневого на никеле Ренея в среде ИПС (табл.16) являются: температура - 100 °С, давление – 25 атм, концентрация катализатора и ДНДФЭР – 15 % и 0,4 моль/л, соответственно. Выход ДАДФЭР в этих условиях достигает 95 %, чистота по NH₂-группе – 94,5 %. При этом время гидрирования, определенное в момент окончания поглощения водорода, составляет 55 мин.

Таблица 16.

Влияние условий проведения гидрирования ДНДФЭР на выход ДАДФЭР (аппарат Вишневого, катализатор никель Ренея, растворитель ИПС).

Т, °С	Р _{Н₂} , атм	Кат, % *	ДНДФЭР, моль/л	Время, мин **	Выход, ДАДФЭР, %	Чистота *** по NH ₂
80	15	15	0,2	90	88,5	90,4
80	25	15	0,2	75	92,3	93,0
100	25	15	0,2	55	95,8	94,5
100	25	15	0,4	63	95,1	94,0
110	25	10	0,4	55	94,3	93,6

*от массы ДНДФЭР, **время окончания реакции, ***данные потенциометрического титрования.

Данные по выходу получены после выделения ДАДФЭР из реакционной массы без очистки.

С целью увеличения выхода и чистоты ДАДФЭР, а также улучшения параметров проведения процесса нами изучалось влияние таких растворителей, как

диоксан, ацетон и ДМФА, в которых исходное динитросоединение хорошо растворяется (табл.17).

Таблица 17.

Влияние растворителя на выход и чистоту ДАДФЭР ($T^* = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 25\text{ атм}$, $[\text{КАТ}] = 15\%$, $[\text{ДНДФЭР}]_0 = 0,5\text{ моль/л}$)

Растворитель	Время, мин	Выход ДАДФЭР, мол %	Чистота по NH_2 , %
Ацетон	28	99,2	97,8
Диоксан	52	90,1	86,4
ДМФА	46	95,4	92,2

* - при температуре выше $80\text{ }^\circ\text{C}$ гидрируется ацетон.

Лучшим растворителем для гидрирования ДНДФЭР на никеле Ренея (табл. 17) оказался ацетон, при проведении реакции в котором достигнут практически количественный выход (99,2%) и наибольшая чистота (97,8%) ДАДФЭР.

Высокие требования, предъявляемые к чистоте мономеров для термостойких полимерных материалов, предопределили разработку эффективного метода очистки ароматических диаминов. На примере ДАДФЭР нами исследовались такие методы очистки, как переосаждение, перекристаллизация и жидкостная адсорбция (табл. 18).

Таблица 18.

Выход и чистота ДАДФЭР в зависимости от метода очистки.

Метод очистки	Растворитель	Выход, %	Содержание основного вещества, % *
Переосаждение	ИПС, вода	96,2	98,4
Перекристаллизация	ИПС	85,8	99,0
Жидкостная адсорбция	ацетон	82,0	99,8-100,0

* Данные потенциометрического титрования по NH_2 группе.

Из апробированных способов очистки лишь жидкостная адсорбция смогла обеспечить необходимую (по данным института «Пластмасс» г. Москва) чистоту мономера, хотя выход ДАДФЭР по этому методу сравнительно низкий. Следует отметить, что растворителем, использованным в жидкостной адсорбции, также служил ацетон, что особенно важно с точки зрения технологии процесса.

3.2. Синтез полиядерных ароматических диаминов, содержащих карбонильные и оксидные мостиковые звенья.

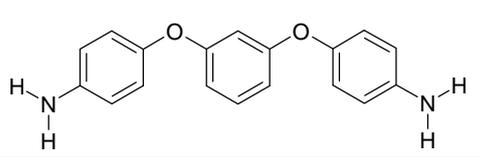
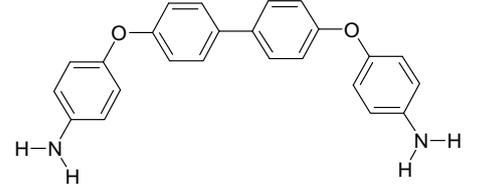
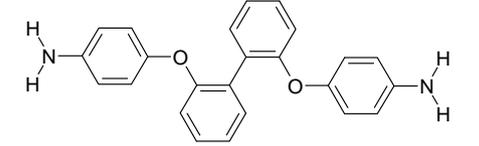
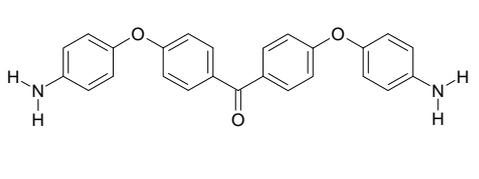
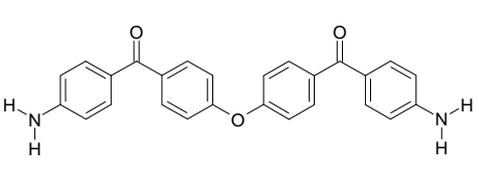
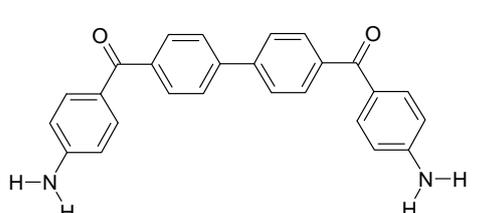
В условиях, определенных для гидрирования ДНДФЭР, были синтезированы полиядерные ароматические диамины с различным сочетанием оксидных и карбонильных мостиковых звеньев (табл. 19).

Выход диаминов после гидрирования в лучших условиях составляет 87-95 %, после очистки 75-83%. Строение целевых диаминов подтверждено методом элементного анализа и данными ИК и ЯМР спектроскопии. Чистота – определяем

температуры плавления, потенциометрическим титрованием по NH_2 – группе и данными ТСХ.

Таблица 19.

Условия синтеза полиядерных диаминов (аппарат Вишневого, ацетон, 10-15 % никеля Ренея, $T = 60-80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5-10$ атм., $[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2]_0 = 0,5-1,0$ моль/л

№	Синтезированное соединение	Метод очистки	Содержание основного в-ва, % *	$T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$
XII		Жидкостная адсорбция. Адсорбент – активированный уголь; р-ль - ацетон	99,8-99,9	116-117
XIII		Жидкостная адсорбция. Адсорбент – активированный уголь + оксид алюминия; р-ль – диоксан + гексан	99,6-99,9	193-194
XIV		Кристаллизация. Р-ль – пропанол-2 + гексан + вода	99,7-100,0	155-156
XV		Жидкостная адсорбция. Адсорбент – активированный уголь; р-ль – ацетон + пропанол-2	99,7-99,9	153-154
XVI		Жидкостная адсорбция. Адсорбент – активированный уголь; р-ль – ацетон + пропанол-2	99,6-99,8	174-175
XVI I		Кристаллизация. Р-ль – пропанол-2 + вода	99,5-99,8	169-170

Синтезированный ряд (табл. 19) полиядерных диаминов с оксидными и карбонильными мостиками отвечает концептуальному подходу формирования мономерного звена, в котором варьирование числа ароматических ядер (от 3-х до 4-х), положение мостика (мета-, пара-), его природы (оксидный, карбонильный) позволили получить полимерные материалы, сочетающие высокие прочностные и термостабильные характеристики, с одной стороны, гибкость и способность плавиться без разложения, т. е. перерабатываться традиционными методами, с другой стороны.

3.3. Практическая реализация результатов исследований.

Результаты исследования синтеза и очистки полиядерных ароматических диаминов послужили основой для разработки технологии синтеза ДАДФЭР – диамина Р. По данному методу разработан технологический регламент получения ДАДФЭР на установке производительностью 10 т/год, который прошел опытно-промышленную проверку на Ново-Черкасском заводе синтетических продуктов. В Институте Высоккомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург) испытаны 4,4'-бис(4''-аминофеноксидифенил), 4,4'-бис(4''-аминофеноксидифенил)бензофенон и 4,4'-бис(4''-аминобензоилдифенилоксид). Полиимиды, полученные конденсацией вышеуказанных диаминов и диангидридов пиромеллитовой и бензофенонтетракарбоновой кислот, обладают по сравнению с полиимидом ПМ (по данным ТГА) более высоким уровнем термической стабильности.

ВЫВОДЫ

1. Совокупность результатов проведенных исследований позволила определить качественные и количественные критерии, влияющие на реакционную способность реагентов и активность каталитических комплексов, что дало возможность целенаправленно управлять процессами в сторону обеспечения высокой селективности по целевым продуктам, малой энергоемкости и экологической безопасности, установить границы применимости методов синтеза полиядерных ароматических соединений с различным сочетанием оксидного и карбонильного мостикового звена.

2. Впервые выполнены сравнительные кинетические исследования реакции 4-НХБ с монофеноксидами и бисфеноксидом – резорцинатом калия с привлечением квантово-химических расчетов электронной структуры реагентов и данных ЭПР-спектроскопии, которые показали, что механизм взаимодействия бисфеноксида с 4-НХБ отличается от классического S_NAr механизма взаимодействия монофеноксидов с 4-НХБ и включает в качестве первой ступени одноэлектронный перенос с ВЗМО дианиона резорцината на НВМО 4-НХБ с образованием долгоживущей пары анион-радикалов.

3. Впервые проведены комплексные исследования процесса синтеза ариловых эфиров в присутствии карбоната калия, включающие кинетические исследования и квантово-химическое моделирование взаимодействия фенолов с карбонатом калия. Установлено, что стадией, определяющей скорость процесса, является не нуклеофильное замещение галогена на феноксигруппу, а депротонирование фенолов. С учетом моделирования кристаллической структуры поташа удалось описать процесс депротонирования фенолов на твердой поверхности карбоната калия.

4. Изучены кинетические закономерности реакции ББ с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия и каталитического комплекса: хлорид меди (I)+8-ОХ. Показано, что в исследованных условиях в зависимости от заместителя в реагенте лимитирующей стадией реакции может выступать либо депротонирование фенолов (донорные заместители в феноле), либо нуклеофильное замещение атома брома в ББ на феноксигруппу (акцепторные заместители в феноле). На основании полученных данных зависимости скорости реакции от функции кислотности фенола (стадия депротонирования) или от энергии ВЗМО соответствующего феноксида (стадия нуклеофильного замещения) можно прогнозировать характер реакционной способности реагентов.

5. Впервые выполнена количественная оценка активации ББ медьорганическим катализатором. Показано, что активация ББ происходит за счет орбитального и зарядового взаимодействия с каталитической системой. Установлено, что основными факторами, влияющими на активность медьорганических катализаторов, является их способность образовывать комплекс с субстратом, в котором понижена энергия НВМО и увеличен вклад в нее реакционного центра субстрата. Полученные данные могут служить ориентиром в выборе эффективного катализатора для соответствующей реакции.

6. На основании выявленных закономерностей замещения атома галогена в структурно и каталитически активированном субстрате на феноксигруппу разработаны эффективные методы получения ариловых эфиров. Синтезирован ряд полиядерных ариленов с оксидными мостиковыми звеньями. Разработаны технологии синтеза 4,4'-динитродифенилового эфира резорцина и м-феноксифенола, которые прошли опытно-промышленную проверку на предприятиях Химпрома с выпуском опытных партий данных соединений.

7. Разработан селективный способ получения симметричных полиядерных ароматических кетонов методом высокотемпературного бензоилирования. Впервые экспериментально показано, что высокая селективность в условиях высокотемпературного бензоилирования обусловлена изомеризацией как исходного бензоилхлорида, так и конечного ароматического кетона. Квантово-химическое моделирование ППЭ дало возможность количественно оценить энергетические параметры изомеризации и выяснить миграция какого заместителя приводит к симметричным п-замещенным продуктам. Методом высокотемпературного бензоилирования синтезирован ряд полиядерных ароматических соединений, содержащих карбонильные мостиковые звенья. Разработана технология получения данных соединений.

8. Осуществлен синтез полиядерных диаминов с оксидными и карбонильными мостиковыми звеньями, исходными реагентами для которых являлись соединения, полученные разработанными методами: реакцией 4-НХБ с бисфенолами в присутствии карбоната калия и высокотемпературным бензоилированием 4-нитробензоилхлоридом ароматических соединений. Определены условия процесса, а также разработан эффективный способ очистки данных диаминов, целенаправленно расширяющих ассортимент мономеров для термостойких полимерных материалов, реактивов и полупродуктов органического синтеза. На основании проведенных исследований разработан технологический регламент получения 4,4'-диаминодифенилового эфира резорцина (диамина Р), мономера в производстве ПИ материалов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Устинов В. А., Копейкин В. В., Миронов Г. С., Мильто В.И. Синтез 4,4'-дизамещенных бензофенонов. // ЖОрХ. – 1980, Т. 16, вып. 1. - С. 223-224.
2. Мильто В.И. Миронов Г. С. Копейкин В. В. Высокотемпературное бензоилирование. // ЖОрХ. – 1989, Т. 25, вып. 2. - С. 2372-2374.
3. Мильто В.И., Миронов Г.С., Копейкин В.В. Синтез полиядерных диаминов, содержащих оксидные и карбонильные мостиковые звенья. // Известия Вузов. Химия и хим. Технология. – 1989, Т. 32, вып. 4. - С. 28-32.
4. Ясинский О. А., Русаков А. И., Мильто В.И., Миронов Г. С. Ароматическое замещение атома хлора фенолятами. Влияние строения фенолята на скорость

реакции. // Известия Вузов. Химия и хим. Технология. – 1990, Т. 33, вып. 8. - С. 21-24.

5. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С., Копейкин В.В. Взаимодействие 4-нитрохлорбензола с замещенными фенолятами в среде апротонного полярного растворителя. Кинетические закономерности процесса. // Кинетика и катализ. – 2001, Т. 42, № 4. - С. 518-522.

6. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С., Копейкин В.В. Взаимодействие 4-нитрохлорбензола с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия. Кинетические закономерности процесса. // Кинетика и катализ. – 2001, Т. 42, № 4. - С. 523-525.

7. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Закономерности синтеза ариловых эфиров реакцией неактивированного нуклеофильного ароматического замещения. // Кинетика и катализ. - 2003, Т. 44, № 6. – С. 1-4.

8. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Копейкин В.В., Миронов Г.С. Высокотемпературное бензоилирование, как эффективный метод получения симметричных производных бензофенона. // Химическая технология. – 2001, № 5. – С. 3-5.

9. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Технологическое решение синтеза мета-феноксифенола. // Химическая технология. – 2004, № 1. - С. 24-26.

10. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Полиядерные ароматические диамины, содержащие оксидные и карбонильные мостиковые группы: основы технологии получения. // Химическая технология. – 2004, № 7. – С. 12-15.

11. Русаков А.И., Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Квантово-химические характеристики замещенных фенолят-анионов. // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология – 2003, Т. 46, вып. 8. - С. 61-65.

12. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Соколов А.В., Миронов Г.С. Взаимодействие фенолов с карбонатом калия в реакции ароматического нуклеофильного замещения. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2005, Т. 48, вып. 1. - С. 95-98.

13. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Изомеризация в условиях высокотемпературного бензоилирования: квантово-химическое моделирование процесса. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2005, Т. 48, вып. 1. - С. 98-100.

14. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Структура медьорганических комплексов – катализаторов неактивированного нуклеофильного замещения. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2005, Т. 48, вып. 5. - С. 110-111.

15. Орлов В.Ю., Криницына Г.В., Мильто В.И. Структура и электронное строение медьорганических каталитических комплексов в реакции нуклеофильного ароматического замещения. // Башкир. хим. журнал. – 2005, Т.12, № 4. - С. 121-123.

16. Криницына Г.В., Орлов В.Ю., Мильто В.И. Оптимизация процесса получения м-бромдифенилового эфира // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2007, Т. 50, вып. 2. - С. 56-59.

17. А.с. 694491 СССР, МКИ С 07С 49/76, С 07D 307/91, С 07D 333/76. Способ получения производных дифенила с мостиковыми группами. / Копейкин В. В., Устинов В. А., Миронов Г. С., Мильто В.И. // Бюл. изобр. – 1979, № 40.

18. А.с. 883015 СССР, МКИ С 07С 87/50, С 07С 79/74. Способ получения 1,3-бис (4'-аминофенокси) бензола. / Устинов В.А., Копейкин В.В., Миронов Г.С., Мильто В.И. и др. // Бюл. изобр. – 1981, № 43.

19. А.с. 1740365 СССР, МКИ С 07С 43/295, С 07С 41/01. Способ получения м-феноксифенола. / Мильто В.И., Кошель Г.Н., Бойко И.И. // Бюл. изобр. – 1992, № 22.
20. Патент 2287516 РФ, МПК С07С 43/295, С07С 37/18. Способ получения мета-феноксифенола. /Мильто В.И., Орлов В.Ю. //Бюл. изобр. – 2006, №32.
21. Устинов В. А., Копейкин В. В., Миронов Г. С., Мильто В.И Синтез бензофенона и его производных реакцией ароилирования. Обзор. // Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы. - 1979, № 3248/79. / РЖХ. - 1980, 12Ж, 147 деп.
22. Копейкин В. В., Мильто В. И., Орлов В. Ю. Ароматические диамины ряда бензола, дифенилоксида и бензофенона и их применение в качестве компонентов реакции поликонденсации. Обзор. // Производные бензимидазола и других ароматических систем в синтезе мономеров: Межвуз.сб. научн.тр. / ЛТИ. - 1982. - С. 147-154.
23. Мильто В.И., Копейкин В. В., Миронов Г. С., Устинов В. А. // Кинетика взаимодействия п-нитрохлорбензола с замещенными фенолятами и фенолами в присутствии карбоната калия. // Деп. В ОНИИТЭХИМ, Черкассы. - 1984 № 612, ХП-Д 84. – РЖХ. – 1985, 21Б4200.
24. Мильто В.И., Ясинский О.Я., Русаков А.И. Нуклеофильное замещение галогена в 4-нитрохлорбензоле фенолятами и резорцинатом калия. // Тез. докл. Всесоюз. конф. Ароматическое нуклеофильное замещение. Новосибирск. – 1989. - С. 75.
25. Копейкин В.В., Мильто В.И., Миронов Г. С., Орлов В. Ю., Русаков А. И. Некоторые закономерности синтеза нитроарилловых эфиов. // Тез. докл. Всесоюз. конф. Ароматическое нуклеофильное замещение. Новосибирск. – 1989. - С. 81.
26. Кошель Г.Н., Мильто В.И., Мигачев Г.И. Разработка нового метода синтеза мономеров для термостойких полимеров ароматического и гетероциклического ряда. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов. Тула. - 1987. - С. 46.
27. Мильто В.И., Копейкин В.В., Миронов Г.С. Синтез карбонильных соединений высокотемпературным бензоилированием. // Тез. докл. IV Межвуз. конф. Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов. Саратов. - 1989. - С. 106.
28. Ясинский О.А., Русаков А.И., Мильто В.И., Миронов Г.С. Анализ с помощью теории возмущений реакции замещения атома хлора в п-нитрохлорбензоле фенолятами. // Тез. докл. XXXУ Научно-техн. конф. Ярославль. - 1989. - С. 198.
29. Мильто В.И., Кошель Г.Н., Озерова Л.Е. Ариловые эфиры резорцина. // Тез. докл. III Регион.сов. по хим.реактивам Средней Азии и Казахстана. Ташкент. - 1990. - С. 137.
30. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Копейкин В.В., Миронов Г.С. Высокотемпературное бензоилирование, как эффективный метод сборки симметричных производных бензофенона. // Тез. докл. Междунар. конф. «Органический синтез и комбинаторная химия». – М. Звенигород. – 1999. – С. 122.
31. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Копейкин В.В., Миронов Г.С. Общая концепция синтеза полиядерных ароматических диаминов, содержащих оксидные и карбонильные мостиковые звенья. // Тез. докл. Междунар. конф. «Органический синтез и комбинаторная химия». – М. Звенигород. – 1999. – С. 123.
32. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Копейкин В.В., Миронов Г.С. Закономерности синтеза сложных нитрозамещенных ариловых эфиров на основе нитрозамещенных бензола. // Тез. докл. Междунар. конф. «Органический синтез и комбинаторная химия». – М. Звенигород. – 1999. – С. 124.

33. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Копейкин В.В., Миронов Г.С. Стратегия синтеза полифункциональных аренов – органических реагентов многоцелевого назначения. // Сб. трудов XII Междунар. конф. По производству и применению химических реактивов и реагентов. «Реактив – 99» - Уфа – Москва – 1999. С. 17.

34. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Закономерности синтеза ариловых эфиров – реактивов многоцелевого назначения. // Сб. трудов XIII Междунар. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» - Тула – 2000. С. 49.

35. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Экологически чистая и безотходная технология получения мета-арилоксифенолов. // Тез. докл. Междунар. конф. «Экология и жизнь». Новгород. – 2002. – С. 57.

36. Орлов В.Ю., Миронов Г.С., Котов А.Д., Бегунов Р.С., Мильто В.И. Применение реакции нуклеофильного замещения для синтеза полифункциональных ароматических соединений многоцелевого назначения // Тез. докл. Междунар. конф. «Химия; химическая технология и химическое машиностроение». – М. – 2002, Т. 2. - С. 155-156.

37. Криницына Г.В., Бегунов Р.С., Орлов В.Ю., Мильто В.И. Синтез ариловых эфиров реакцией неактивированного нуклеофильного замещения. // Тез. докл. Междунар. научн. конф. Реактив – 2004. Уфа. - 2004. - С. 52-53.

Подписано в печать 25.06.2007. Формат 60 x 84 ¹/₁₆

Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14

