

УДК 547.546.131

РЕАКЦИИ В ЖИДКОМ ХЛОРИСТОМ ВОДОРОДЕ.

4. ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА *

О.В. Загорская, Т.Н. Ростовщикова, В.В. Смирнов, А.Б. Пермин

(кафедра химической кинетики)

Обнаружен новый процесс, протекающий в среде жидкого хлористого водорода, – заместительное хлорирование циклогексанола. Показано, что промежуточным продуктом реакции в этих условиях является прочный комплекс циклогексанола с хлористым водородом, возможно образование ионных частиц.

Жидкий безводный хлористый водород является эффективной средой для проведения реакций, где он играет роль также реагента и катализатора [1–3]. В настоящей работе впервые показана возможность осуществления в среде жидкого хлористого водорода процесса замещения гидроксильной группы на хлор (на примере реакции превращения циклогексанола в циклогексилхлорид). В обычных условиях этот процесс осуществляют длительным кипячением циклогексанола в концентрированной HCl в присутствии хлорида кальция. Реакция низкоселективна [4].

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в запаянных стеклянных ампулах при температуре от -85 до $+25^\circ$ как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В ампулу помещали циклогексанол, удаляли растворенные газы путем многократного замораживания и вакуумирования до давления 10^{-3} мм рт. ст., затем пятикратный мольный избыток хлористого водорода конденсировали. Ампулу отпаивали и выдерживали заданное время в низкотемпературной бане или при комнатной температуре. После окончания реакции образцы вскрывали, испаряли избыток хлористого водорода при -40° , остаток анализировали методами ПМР, ИК-спектроскопии и газовой хроматографии. Для сравнения в тех же условиях анализировали циклогексанол, циклогексен и циклогексилхлорид.

Для анализа методом ПМР часть пробы растворяли в CDCl_3 , спектры регистрировали на приборе «VXR-400» в присутствии внутреннего стандарта – TMS. Исследование методом ИК-спектроскопии про-

водили на приборе «Specord-75IR» в диапазоне прозрачности кювет из CaF_2 от 3000 до 900 см^{-1} . Образцы растворяли в четыреххлористом углероде. Хроматографическое исследование проводили на приборе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором (колонка «ПЭГа 10%», газ-носитель – азот). Образцы растворяли в эфире.

Результаты и обсуждение

В избытке безводного жидкого хлористого водорода циклогексанол за 30 мин растворяется уже при -80° . При комнатной температуре циклогексанол поглощает газообразный HCl в мольном соотношении 1:1, при этом образуется устойчивая на воздухе жидкость, в ИК- и ПМР-спектрах которой обнаружены существенные изменения по сравнению с циклогексанолом. Так, в спектре ПМР вместо сигнала водорода (2.77 м.д.), характерного для OH-группы циклогексанола (таблица), наблюдается сигнал в слабом поле (9.19 м.д.), не принадлежащий спектру жидкого HCl (1.43 м.д.) [2] или хлористого водорода, растворенного в органическом растворителе (0.08 м.д. для раствора HCl в гексане) [1]. Положение сигнала указывает на сильно кислый характер протона. Этот вывод подтверждает и ИК-спектр соединения в CCl_4 , приведенный на рисунке: отсутствует поглощение OH-группы в области 3350 см^{-1} , полосы деформационных колебаний циклогексанола в области $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ искажены. Полученные данные позволяют предположить образование прочного комплекса циклогексанола с хлористым водородом, возможно даже ионного соединения типа $(\text{ROH}_2^+) \text{Cl}^- \cdot n\text{HCl}$. Образование

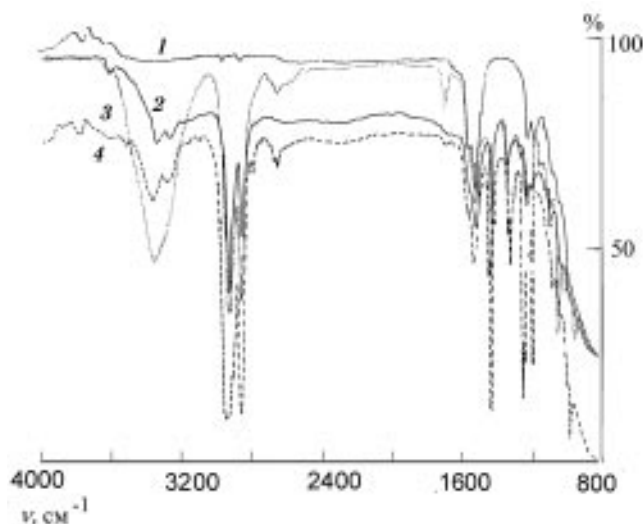
* Сообщение 3 см. в [1]

**Величины хим.сдвигов сигналов протонов
в спектрах ПМР
(растворы в $CDCl_3$, $20^\circ C$)**

Вещество	Химические сдвиги (δ , м.д., относительно внутреннего стандарта TMS)
Циклогексанол	3.58 ($C\dot{H}OH$, м, 1H) 2.77 ($O\dot{H}$, с, 1H) 1.89, 1.73 (2- $C\dot{H}_2$, м, 4H)
Циклогексилхлорид	1.26 (3- $C\dot{H}_2$ + 4- $C\dot{H}_2$, м, 6H) 3.97 ($C\dot{H}Cl$, м, 1H) 2.04 м, 1.79 м, 1.67 м, 1.53 м, 1.34 м ($C\dot{H}_2$) ₅ , 10H
Циклогексен	5.64 ($=C\dot{H}-$, с, 2H) 1.98 ($C\dot{H}_2CH=$, м, 4H) 1.61 ($C\dot{H}_2CH_2$, м, 4H)
Циклогексанол -HCl	9.19 ($-OH_2^+$ ушир., 2H) 3.86 ($C\dot{H}OH$, м, 1H) 1.97, 1.76 (2- $C\dot{H}_2$, м, 4H) 1.34 (3- $C\dot{H}_2$ + 4- $C\dot{H}_2$, м, 6H) °

ионных частиц в исследуемой системе становится возможным благодаря одновременному действию двух факторов: стабилизации протона вследствие его взаимодействия с молекулой спирта и эффективной сольватации аниона Cl^- молекулами жидкого HCl. Эффективность такого процесса показана квантовохимическим расчетом в [1].

Выдерживание циклогексанола с жидким хлористым водородом в соотношении 1:10 при повышенном давлении (в запаянной ампуле) при температуре -40° в течение 6 ч приводит к превращению 92%-го циклогексанола в хлорциклогексан и циклогексен с выходом 40 и 52% соответственно. По-видимому, в системе идут параллельные реакции заместительного хлорирования спирта и его дегидратации безводным хлористым водородом. Повышение температуры реакции и более длительное выдерживание реакционной смеси при повышенном давлении приводит к более полной конверсии циклогексанола. Одновременно идет гидрохлорирование олефина избытком хлористого водорода с образованием циклогексилхлорида.



ИК-спектры: 1 – CCl_4 , 2 – циклогексанол – HCl в CCl_4 , 3 – циклогексанол в CCl_4 , 4 – хлорциклогексан в CCl_4

Проведение реакции при 20° в течение суток приводит к полному превращению циклогексанола в циклогексилхлорид. При обработке реакционной смеси щелочными реагентами (K_2CO_3) для удаления избытка хлористого водорода обнаружено образование 10–20% примеси циклогексена в результате дегидрохлорирования конечного продукта. Для количественного выделения циклогексилхлорида следует отмывать избыток хлористого водорода водой.

Таким образом, взаимодействие жидкого хлористого водорода с циклогексанолом приводит к образованию циклогексилхлорида с количественным выходом. Процесс идет через образование прочного, возможно, ионизированного комплекса циклогексанола с хлористым водородом.

Работа выполнена при поддержке ГНТП «Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов» (II подпрограмма).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В.В., Голубева Е.Н., Ростовщикова Т.Н., Новиков И.Н. // Кинетика и катализ. 1993. **34**. С. 808.
2. Смирнов В.В., Тарханова И.Г., Новиков И.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1993. **34**. С. 234.
3. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Загорская О.В. и др. // Кинетика и катализ. 1993. **34**. С. 803.
4. Vogel A.I. // J. Chem. Soc. 1948. P. 1811.