

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

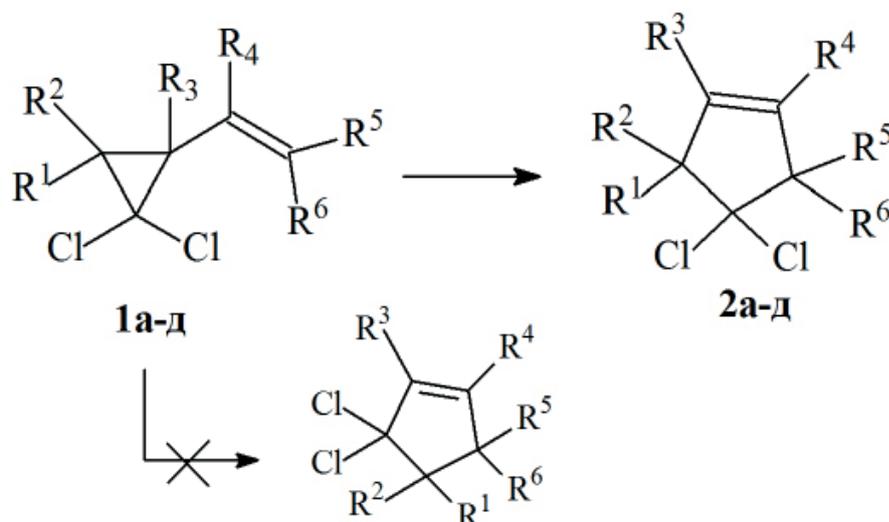
Злотский С.С.^а, Раскильдина Г.З.^а, Борисова Ю.Г.^а, Давлетшин А.Р.^а,
Даминев Р.Р.^б

^аУфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, 450064 ул. Космонавтов 1

^бСтерлитамакский филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета,
453118 г. Стерлитамак, пр-т Октября 2
e-mail: graskildina444@mail.ru

Известно, что при дихлоркарбенировании промышленных диенов образуются винил-гем-дихлорциклопропаны, которые широко используются в синтезе реагентов, олиго- и полимеров ¹.

Нами была осуществлена термокаталитическая изомеризация моно-дихлоркарбенированных олефинов 1а-д в соответствующие гем-дихлорциклопентены 2а-д.



$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ (**1a**, **2a**), $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 = H, R^3 = CH_3$ (**1b**, **2b**),
 $R^1, R^2, R^4, R^5 = H, R^3, R^4 = CH_3$ (**1в**, **2в**), $R^3, R^4 = H, R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3$ (**1г**, **2г**),
 $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 = H, R^3 = Ph$ (**1д**, **2д**)

Из литературы ² следует, что при термической изомеризации (450-550°C) винил-гем-дихлорциклопропаны претерпевают частичное или полное дегидрохлорирование. В нашем случае (цеолиты: SAPO-34, HY, цеокар-600; 280°C), в продуктах реакции не обнаружены изомерные циклопентенам 2а-д 5,5-дихлорпроизводные, что объясняется меньшей прочностью связи R^3C-CCl_2 (42-43 ккал/моль), чем $R^3C-CR^1R^2$ (49-50 ккал/моль) в циклопропановом фрагменте ³.

Литература

1. Колесов С. В., Воробьева А. И., Злотский С. С., Хамидуллина А. Р., Муслухов Р. Р., Спирихин Л. В. // ДАН, 2008, 418, № 2, с. 203-204 DOI: 10.1134/S0012500808010059.
2. Tomas Hudlicky and Josephine W. Reed // Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, p. 4864 – 4876 DOI: 10.1002/anie.200906001.
3. Zhao Y., Truhlar D. G. // J. Chem. Phys. 2006, V. 125, Iss. 19, P. 194101. DOI: 10.1063/1.2370993.