

Г. Б. СЕРГЕЕВ, В. В. СМIRHOV, Г. А. БАКАРИНОВА,
М. А. ВЕТРОВА

КОНКУРЕНЦИЯ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУТИ В БРОМИРОВАНИИ ЦИКЛОГЕКСЕНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 VII 1971)

Присоединение галогенов по двойной связи имеет ряд аномальных особенностей: наблюдаются высокие порядки реакции, явление отрицательного температурного коэффициента, сильная зависимость от природы растворителя⁽¹⁾. Для хлорирования олефинов в неполярных средах доказано наличие ионного и радикального пути реакции⁽²⁾. Ряд данных свидетельствовал о возможности радикального механизма и в случае бромирования^(3,7).

В настоящей работе на основе изучения кинетики и анализа продуктов бромирования циклогексена показана возможность осуществления подобных процессов по радикально-цепному механизму в отсутствие освещения. Реакцию проводили в растворе фреона 113 ($C_2F_3Cl_3$). Продукты анализировали газохроматографически. В качестве жидкой фазы применяли апезон L и полиэтиленгликоль с молекулярным весом 1000. Образующиеся продукты идентифицировали по стандартам и при помощи индексов удерживания. Их количества определяли методом абсолютной калибровки. При расчете учитывали разную чувствительность аргонного детектора к анализируемым веществам.

В неполярных растворителях реакция бромирования циклогексена проходит до конца и подчиняется кинетическому уравнению третьего порядка⁽⁴⁾. Основным продуктом является транс-дибромциклогексан. Его выход в зависимости от условий опыта составляет 90—97%. Очевидно, что дибромциклогексан может получаться как по ионно-молекулярному, так и по радикально-цепному механизму. Однако обнаружение в продуктах реакции наряду с дибромциклогексаном продуктов замещения, особенно 4-бромциклогексена, по нашему мнению, однозначно указывает на возможность осуществления в неполярных растворителях радикального пути реакции.

Зависимость бромирования циклогексена от света, добавок кислорода и температуры опыта позволили изучить конкуренцию радикального и молекулярного направления реакции (табл. 1). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что насыщение раствора кислородом и повышение температуры способствует образованию 3-бромциклогексена. В системе, освобожденной от кислорода, появляется 4-бромциклогексен, его возникновению способствует также понижение температуры. При большом избытке олефина образуются продукты замещения. Рассеянный свет не влияет на скорость реакции в растворах, насыщенных кислородом. Освобождение от кислорода увеличивает скорость реакции в 100 раз. В темноте при эквимольных соотношениях реагентов (концентрация порядка 10^{-2} M) процесс описывается кинетическим уравнением: $W = k_3[C_6H_{10}][Br_2]^2$. При больших избытках олефина ($[Br_2] = 10^{-4}$ M, $[C_6H_{10}] = 1-2$ M) реакция подчиняется уравнению $W = k_3'[C_6H_{10}]^2[Br_2]$.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о конкуренции ионно-молекулярного и радикально-цепного путей реакции. Дейст-

Зависимость константы скорости и выхода продуктов замещения в бромировании циклогексена от условий опыта

№ опыта	Наличие света и кислорода	Соотношение реагентов	3-бром-циклогексен, %	4-бром-циклогексен, %	Константа скорости k_3 , л ² /мол ² ·сек
1	На свету без кислорода	1 : 1	0,5	3,5	5000 ± 1000
2	В темноте и на свету, растворы насыщены кислородом	1 : 1	6,0	0	25 ± 5
3	В темноте на воздухе	1 : 1	3,5	0,1	55 ± 5
4	То же	1 : 10 000	7,5	1,5	
5	В темноте без кислорода	1 : 1	0,5	3,5	100 ± 15
6	То же	1 : 1	0,1	6,0	

Примечание. Опыты №№ 1—5 при 20°, № 6 при -70° С.

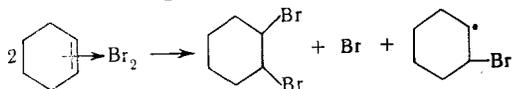
вительно, кислород хороший ингибитор радикальных реакций с участием атомов галогенов. Это свидетельствует о том, что в этих условиях в основном осуществляется нерадикальное направление процесса. В результате образуются 1,2-дибромциклогексан и 3-бромциклогексан. 4-Бромциклогексан в этих условиях обнаружить не удалось.

В неполярных растворителях энергетически маловероятно возникновение карбокатионов. Мы предполагаем, что образование дибромциклогексана происходит с участием молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа по схеме, предложенной в работе (4). Возникновение 3-галогидпроизводных олефинов в литературе принято объяснять отщеплением протона от соответствующего карбоний-катиона (1). По нашему мнению, в неполярных растворителях реакция происходит путем синхронного разрыва и образования связей в донорно-акцепторных комплексах. Анализ молекулярных моделей показывает, что аксиальный атом водорода и атом брома в комплексе $C_6H_{10} \cdot Br_2$ могут сближаться на величину, равную межъядерному расстоянию в молекуле бромистого водорода. При этом не происходит существенного растяжения связи в молекуле брома.

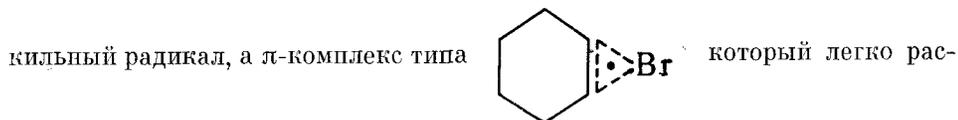
Из данных табл. 1 видно, что в растворах, ненасыщенных кислородом и под влиянием света, бромирование циклогексена сильно ускоряется и в продуктах реакции, наряду с 1,2-дибромциклогексаном, обнаруживается 4-бромциклогексен. Наличие значительных количеств последнего и повышение скорости реакции говорит о том, что в этих условиях бромирование в основном происходит по радикальному механизму. Сопоставление соответствующих значений констант скоростей показывает, что радикальное бромирование осуществляется со скоростями, в сотни раз превышающими скорость нерадикального превращения.

Интересно отметить, что количество 4-бромциклогексена увеличивается с понижением температуры. Таким образом, бромирование циклогексена при низких температурах, по крайней мере, частично, проходит по радикальному механизму и, возможно, имеет отрицательный температурный коэффициент. Особенность радикального бромирования циклогексена в том, что без кислорода реакция может идти даже в отсутствие рассеянного света. Таким образом, в системе возможно самопроизвольное термическое иницирование. При низких температурах возникновение атомов брома из его молекул, имеющих энергию диссоциации 46 ккал/моль, путем нефотохимического разрыва связи, практически исключено. Можно предположить, что радикалы образуются в результате взаимодействия исходных реагентов. В работе (7) рассмотрен ряд различных процессов образования радикалов из молекул брома и олефина и показано, что энергетически наиболее выгодно возникновение радикалов в результате взаимодействия двух молекулярных комплексов бром — олефин. Существование

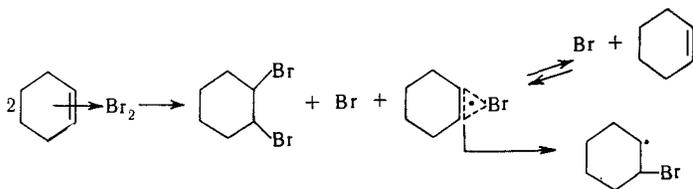
таких комплексов доказано экспериментально ⁽⁴⁾. В случае циклогексена реакцию зарождения можно представить следующим образом:



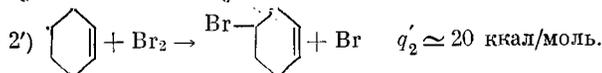
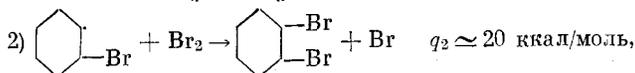
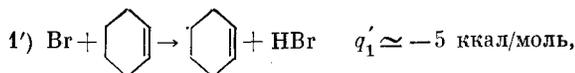
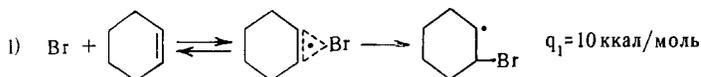
Эндотермичность подобного процесса всего 5—7 ккал/моль. Литературные данные ⁽⁵⁾ позволяют предполагать, что сначала образуется не бромалкильный радикал, а π -комплекс типа

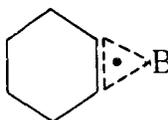


падает на олефин и атом брома или превращается в настоящий бромалкильный радикал. Таким образом, стадию иницирования можно представить следующим образом



Как атом брома, так и бромалкильный радикал могут вступать в реакции продолжения цепи по схеме:



Обратимое образование в стадии 1 комплекса  связано с

большой энтальпией. Известно, что энтальпии комплексов атомов галогенов с различными донорами примерно в два раза больше по абсолютной величине, чем энтальпии комплексообразования с молекулами галогенов ⁽⁶⁾. Таким образом, в данном случае, по-видимому, величины $-\Delta H \approx 6-10$ ккал/моль. Наличие в реакционной схеме этой обратимой стадии может объяснить явление отрицательного температурного коэффициента, часто наблюдаемое в галогенировании олефинов.

Реакции 1 и 2 экзотермичны. Они не встречают энергетических затруднений и легко приводят к образованию основного продукта реакции дибромциклогексана. Стадия 1' эндотермична и образование продуктов замещения энергетически менее выгодно. Причина преимущественного образования среди последних в радикальной реакции 4-бромциклогексена не ясна. Обрыв цепи вероятно происходит путем рекомбинации атомов брома $\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$ и в результате перекрестного обрыва $\text{Br} +$

+ C₆H₁₀Br → C₆H₁₀Br₂. Рекомбинация двух бромалкильных радикалов маловероятна из-за стерических затруднений.

Выше уже отмечалось, что стадия иницирования может включать взаимодействие молекул комплекса галоген — олефин. Ранее также показано, что участие в бромировании комплексов галоген — олефин состава 1 : 1 и комплексов более высокого состава объясняет особенности нерадикальной реакции (4). Для выяснения возможности существования в системе бром — циклогексен иных, кроме комплексов 1 : 1, промежуточных веществ нами изучена кинетика изменения оптической плотности D в области 250—270 мμ. С этой целью на фиксированных длинах волн в данном диапазоне с помощью самопишущего спектрофотометра регистрировали изменение оптической плотности во времени. Затем в тех же условиях определяли временную зависимость концентрации брома, комплекса 1 : 1, для чего спектрофотометрически снимали кинетику в максимуме поглощения названных веществ. С помощью известных молярных коэффициентов поглощения вычисляли их оптическую плотность в области 250—270 мμ в каждый момент времени. Если в системе нет иных веществ, кроме названных, должно было бы соблюдаться соотношение $\Delta D = D_{\text{набл}} - D_{\Sigma} = 0$, где $D_{\text{набл}}$ — экспериментально наблюдаемая величина, а $D_{\Sigma} = D_{\text{Br}_2} + D_{\text{компл. 1:1}} + D_{\text{прод.}}$. Нами установлено, что величина ΔD не равна нулю и проходит во время реакции через максимум, уменьшаясь после израсходования исходных веществ до суммарной оптической плотности продуктов реакции. Значение величины ΔD резко увеличивается с понижением температуры. Повышение концентраций исходных реагентов способствует более быстрому достижению максимума. Полученные данные указывают на наличие в системе бром — циклогексен нового, ранее неизвестного промежуточного вещества. Мы предполагаем, что этим соединением может быть комплекс $2\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$.

По традиции (1) принято рассматривать только полярные механизмы бромирования. Результаты настоящей работы свидетельствуют о недостаточности подобных взглядов. Радикально-цепная реакция также может иметь место в бромировании олефинов. Кроме того, рассмотрение радикально-цепных или ионно-молекулярных механизмов галогенирования олефинов, по нашему мнению, необходимо проводить с учетом участия на промежуточных стадиях комплексов галоген — олефин различного состава.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Де Ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, М., 1969. ² M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., 87, 2161 (1965). ³ V. L. Heasley, S. K. Taylor, J. Org. Chem., 34, 2779 (1969). ⁴ Г. Б. Сергеев, Т. В. Похолок, Чен Тон-ха, Кинетика и катализ, 10, 47 (1969). ⁵ N. Yamamoto, T. Kojikawa et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 265 (1969). ⁶ R. L. Strong, J. Perrano, J. Am. Chem. Soc., 89, 2535 (1967). ⁷ Ю. А. Сергучев, Г. Б. Сергеев и др., Укр. хим. журн., 38, № 4 (1972).