

М. М. МОВСУМЗАДЕ, Г. Б. СЕРГЕЕВ, А. Л. ШАБАНОВ, В. В. СМИРНОВ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ БРОМИРОВАНИЯ ОЛЕФИН-ОКСИРАНОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 II 1972)

При взаимодействии брома с олефин-оксиранами наряду с дибромидами с высоким выходом могут быть получены 2,2-дибромалкиловые эфиры (^{1, 2}). Механизм реакции окончательно не установлен.

В настоящей работе проведено изучение кинетики взаимодействия брома с циклогексеном и окисью циклогексена. Концентрацию брома в кинетических измерениях определяли спектрофотометрически на длинах волн λ 415 или 520 м μ с помощью спектрофотометров СФ-4А и «Кэри-15». Исходные реагенты тщательно очищали и высушивали, циклогексен и окись циклогексена использовали свежеперегнанными. В присутствии окиси, так же как и в чистых неполярных растворителях, реакция присоединения брома по двойной связи описывается уравнением

$$W_1 = d[\text{Br}_2] / dt = k_3[\text{O}1][\text{Br}_2]^2. \quad (1)$$

Скорость реакции в присутствии небольших ($10^{-4} \div 10^{-5}$ мол/л) количеств окиси резко уменьшается. Величина k_3^{20} в присутствии окиси составляет $9,1 \pm 0,9$ л²/мол²·сек, в ее отсутствие 55 ± 5 л²/мол²·сек. В реакции наблюдается отрицательный температурный коэффициент, который составляет 8 ± 1 ккал/моль. В неполярных растворителях бромирование циклогексена при комнатных и более низких температурах имеет, по крайней мере частично, радикальный характер (³). Замедление реакции присоединения брома к циклогексену при добавлении небольших количеств окиси объясняется, по нашему мнению, ингибированием радикальной составляющей реакции.

Кинетику реакции изучали при концентрациях брома и олефина в $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ порядка 10^{-2} мол/л и окиси циклогексена около 1 мол/л. В таких условиях скорость прямого бромирования циклогексена мала. Порядок реакции определяли из зависимости начальной скорости от концентрации реагентов. Установлено, что скорость расхода брома в реакции образования дибромэфира описывается уравнением

$$W_2 = -d[\text{Br}_2] / dt = k_4[\text{O}1][\text{Br}_2]^2[\text{Окись}], \quad (2)$$

где $k_4^{200} = 140 \pm 15$ л²/мол²·сек. Изучение температурной зависимости реакции показало, что имеет место отрицательный температурный коэффициент ($E_{\text{набл}} = -10,0 \pm 0,5$ ккал/моль). Величина отрицательного температурного коэффициента реакции образования эфиров по абсолютному значению больше, чем для реакции присоединения брома к циклогексену, и поэтому следует ожидать увеличения относительного выхода дибромэфира с понижением температуры. Сравнение (1) и (2) показывает, что

$$\ln \frac{[\text{Дибромэфир}]}{[\text{Дибромид}]} = \ln \frac{k_4}{k_3} + \ln [\text{Окись}]. \quad (3)$$

Зависимость отношения выходов эфиров и дибромидов от обратной температуры показана на рис. 1. Из наклона прямой в соответствии с уравне-

Этим (3) можно определить разность наблюдаемых энергий активаций бромирования олефин-оксиранов и присоединения брома по двойной связи. Найдено, что $\Delta E_{\text{набл}} = 2 \pm 0,5$ ккал/моль. Этот результат согласуется с данными, полученными при раздельном изучении обеих реакций.

Большой отрицательный температурный коэффициент может указывать на участие в реакции молекулярных соединений. Комплексы α -окисей с галогенами до сих пор были известны только при низких температурах (4). Нами изучены спектры растворов брома и окиси циклогексена в

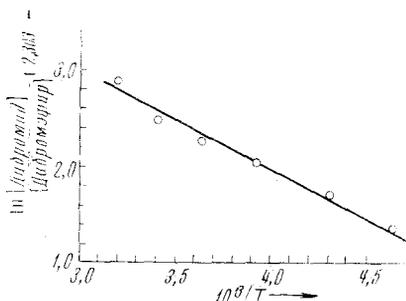


Рис. 1

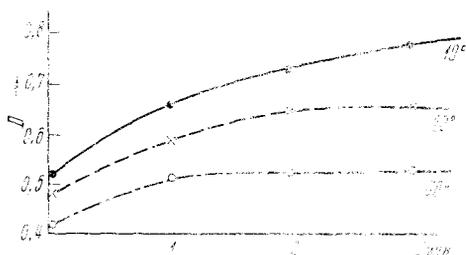


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения выхода продуктов от температуры

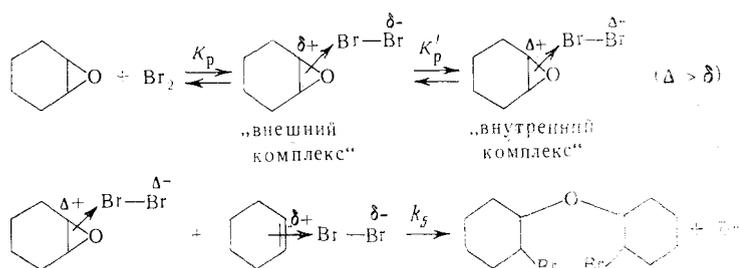
Рис. 2. Типичные кинетические кривые изменения оптической плотности комплекса бром — окись циклогексана на λ 260 м μ в $C_2F_3Cl_3$ при разных температурах

$C_2F_3Cl_3$. Предварительно получили, что при температуре 25° и концентрациях $Br_2 = 10^{-3} \div 10^{-4}$ мол/л и окиси 0,1 мол/л реакция брома с окисью практически не идет. Обнаружили, что мгновенно после смешения реагентов коэффициент экстинкции брома ϵ на длине волны λ 415 м μ резко уменьшается, а затем начинает вновь медленно расти, но не достигает величины, определенной для растворов в чистом $C_2F_3Cl_3$ ($\epsilon = 213$ л/моль·см). В области λ 240—260 м μ появляется новая полоса, связанная с образованием молекулярного комплекса. На λ 260 м μ наблюдается мгновенное появление некоторого поглощения и затем медленный, в течение нескольких минут, рост его. Скорость накопления оптической плотности растет с увеличением температуры, а предел, к которому она стремится, — падает (см. рис. 2). Подобные явления можно связать с образованием «внешних» комплексов и медленным переходом их во «внутренние». Такое предположение хорошо объясняет спектральные изменения в системе бром — окись. В исследуемом случае из-за большого поглощения окиси циклогексена трудно корректно выполнить условия соотношений Бенеша — Гильденбрандта и определить константы равновесия комплексов (5). Удалось найти только тепловой эффект образования «внешнего» комплекса. Для этого данные по оптической плотности в момент $t = 0$ откладывались в координатах Бенеша — Гильденбрандта. В выбранном диапазоне концентраций ошибка в отрезке, отсеченном на оси ординат $1/\epsilon$, велика; тангенс же угла наклона $1/K_p$ определяется достаточно точно. Коэффициент экстинкции не зависит от температуры, и по температурной зависимости наклона прямых можно определить тепловой эффект образования комплекса. Найдено, что $\Delta H_{\text{внеш}} = -2 \pm 0,3$ ккал/моль. О внутреннем комплексе можно сказать лишь, что теплота его образования существенно больше теплоты образования внешнего комплекса. Такой вывод сделан из температурной зависимости пределов, к которым стремится оптическая плотность.

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые соображения о механизме реакции. Эфиры не образуются при взаимодействии эпоксидов с дибромпроизводными. Ранее была предложена схема с участием карбокатионов. В неполярных растворителях образование

карбокатионов связано с большими затратами энергии. Величина энергии активации должна быть одного порядка с энергией полного переноса заряда, т. е. около 4—6 эв (более 100 ккал/моль). В данном же случае наблюдаемая энергия активации имеет отрицательное значение. Возможна радикальная реакция в системе бром — олефин — окись можно исключить на основе следующих фактов. При освещении реакционных смесей у.ф. светом образуется лишь очень немного дибромэфиров. Продукт радикального бромирования циклогексена, 4-бромциклогексен⁽³⁾ в присутствии окиси не образуются. Наконец, кислород, являющийся ингибитором радикальных реакций с участием атомов галогена, не влияет на кинетику реакции и соотношение продуктов.

Наличие отрицательного температурного коэффициента согласуется с гипотезой об участии комплекса в реакции. Однако если принять, что только внешний комплекс ($\Delta H = -2$ ккал/моль) участвует в процессе, то величина наблюдаемой энергии активации ($E = -10,0$ ккал/моль) не находит объяснения. Иначе обстоит дело, если допустить, что в реакции участвует «внутренний» комплекс. Мы пока не располагаем данными о структуре этого комплекса. Молекула Br_2 во внутреннем комплексе может располагаться как в плоскости оксиранового кольца, так и перпендикулярно к ней. На основании оценок изменения энтальпии можно утверждать, что в нем степень переноса заряда должна быть много больше, чем в первом комплексе. Тогда реакцию можно представить следующим образом:



Роль второй молекулы брома, по-видимому, заключается в том, что она образует комплекс с олефином и, создавая на двойной связи положительный заряд, облегчает нуклеофильную атаку молекулой внутреннего комплекса бром — окись. При условии стационарности по обоим комплексам схема (4) приводит к следующему уравнению:

$$-d[\text{Br}_2]/dt = k_5 k_p k'_p [\text{O}1] [\text{Br}_2]^2 [\text{Окись}], \quad E_{\text{набл}} = E_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2, \quad (5)$$

где ΔH_1 и ΔH_2 — энтальпии образования внешнего и внутреннего комплексов. Соотношение (5) позволяет объяснить наблюдаемый экспериментально порядок реакции и большую величину отрицательного температурного коэффициента.

Участие молекулярных комплексов в реакции в системе бром — олефин — окись подтверждается экспериментом. Если механизм (4) справедлив, то можно записать:

$$d[\text{Дибромэфир}] / dt = k_5 [\sigma] [\text{O}1] [\text{Br}_2],$$

где $[\sigma]$ — концентрация внутреннего комплекса. Отсюда

$$\frac{d^2}{dt^2} [\text{Дибромэфир}] = k_5 \left([\text{O}1] \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} [\text{O}1] + [\sigma] \frac{d[\text{O}1]}{dt} [\text{Br}] + [\text{O}1] [\text{Br}_2] \frac{d[\sigma]}{dt} \right).$$

В начальный момент $t = 0$ и вблизи от него $[\sigma] \approx 0$.

$$d_2[\text{Дибромэфир}] / dt^2 \approx k_5 [\text{O}1] [\text{Br}_2] d[\sigma] / dt. \quad (6)$$

Из (б) следует, что если затормозить, например, понижением температуры накопление $[\sigma]$ настолько, чтобы можно было наблюдать достижение максимума ($d[\sigma]/dt = 0$), то на кривой накопления продукта должен наблюдаться период индукции $\frac{d^2}{dt^2} [\text{Дибромэфир}] = 0$ — условие точки перегиба). Наличие S-образности по продукту реакции служит доказательством участия внутреннего комплекса в процессе в качестве промежуточной частицы. Для проверки сделанных предположений сняли кривую накопления 2-бром этокси-1-бромциклогексана для реакции окиси этилена с циклогексеном в хлороформе при -40° и соотношении олефин : окись : бром = 1 : 1 : 1. После термостатирования раствора смешивали, отбирали пробы и вливали в раствор КJ; выделившийся иод удаляли тиосульфатом натрия. Органический слой сушили над Na_2SO_4 . Выход продукта определяли газохроматографически на адсорбенте Е-30 при 161° . Полученная кинетическая кривая приведена на рис. 3. Наблюдаемый период индукции в накоплении продукта доказывает, что молекулярные комплексы окисей с бромом являются промежуточными веществами в реакции сопряженного бромирования.

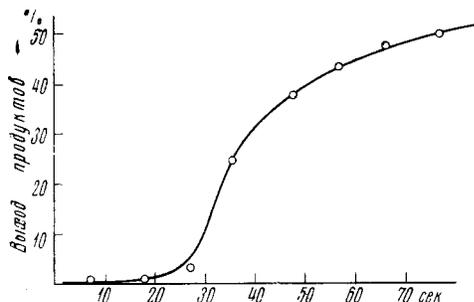


Рис. 3. Кинетическая кривая накопления продукта в реакции окиси этилена и циклогексана с бромом при -40° ; $[\text{O}] = [\text{Br}_2]_0 = [\text{Окись}] = 0,05$ мол/л в хлороформе

После термостатирования раствора смешивали, отбирали пробы и вливали в раствор КJ; выделившийся иод удаляли тиосульфатом натрия. Органический слой сушили над Na_2SO_4 . Выход продукта определяли газохроматографически на адсорбенте Е-30 при 161° . Полученная кинетическая кривая приведена на рис. 3. Наблюдаемый период индукции в накоплении продукта доказывает, что молекулярные комплексы окисей с бромом являются промежуточными веществами в реакции сопряженного бромирования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Азербайджанский институт нефти и химии
им. М. А. Азизбекова
Баку

Поступило
25 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов и др., Журн. орг. хим., **7**, 1106 (1971).
- ² А. Л. Шабанов, М. М. Мовсумзаде и др., Журн. орг. хим., **7**, 1109 (1971).
- ³ Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов и др., ДАН, **203**, № 2 (1972).
- ⁴ М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Тр. Азерб. инст. нефтехим., **27**, 19 (1969).
- ⁵ D. A. Deeganleau, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4044 (1969).
- ⁶ М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов и др., Журн. орг. хим., **7**, 1373 (1971).