

Я. М. КИМЕЛЬФЕЛЬД, А. В. МОСТОВОЙ, Л. И. ФАЙНШТЕЙН

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ПРОМЕЖУТОЧНАЯ СТУПЕНЬ В РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 11 X 1972)

В работах (1-3), посвященных изучению низкотемпературного галогенирования и гидрогалогенирования олефинов методами термографии и электронных спектров поглощения, показано, что при температурах  $-150 \div -190^\circ\text{C}$  можно разделить стадии комплексообразования и реакции. Однако электронные спектры поглощения недостаточно избирательны и полосы исходных молекул и комплексов зачастую налагаются. В связи с этим представляет интерес исследование систем олефин-галоген при низких температурах по и.-к. спектрам, которые четко реагируют даже на небольшие межмолекулярные взаимодействия. Объектом настоящего исследования выбрана система циклогексен — бром, так как по данным Сергеева (4) реакция между ними начинается при сравнительно высоких температурах ( $-120^\circ$  при послойном намораживании компонентов) и более доступна эксперименту.

Согласно (4), реакция бромирования циклогексена, исследованная в растворах в интервале температур  $+4 \div -80^\circ$ , протекает через последовательное образование комплексов бром-циклогексен состава 1:1 и 2:1. Там же высказано мнение, что в отсутствие растворителя и в неполярных растворителях механизм реакции галогенирования определяется межмолекулярным взаимодействием исходных молекул без превращения промежуточных молекулярных комплексов в карбоний-катионы.

Взаимодействие циклогексена с бромом мы изучали при помощи спектрофотометра UR-20. Компоненты напылялись одновременно на подложку из KBr, охлаждаемую до  $-180 \div -185^\circ$ . Подложка находилась в металлическом криостате с жидким азотом. Напыление производилось из двух вводов. Скорости напыления регулировались натекателями и подбирались

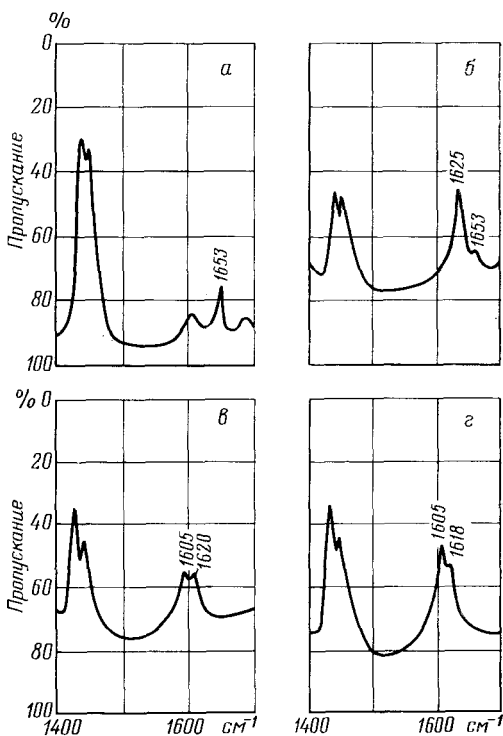


Рис. 1. И.-к. спектр циклогексена, напыленного на охлажденную до  $-185^\circ\text{C}$  подложку (а) и спектр комплекса циклогексен — бром при напылении компонентов в соотношении 1:1 (б), 1:2 (в) и при соотношении 1:3 (г)

минимальными для предотвращения взаимодействия компонентов в газовой фазе. Давление паров, поступающих в криостат, составляло  $10^{-2} - 10^{-1}$  тор. Для получения достаточно плотных слоев напыление продолжалось 4—5 час. Проводилось также и последовательное многослойное напыление компонентов, но при этом не наблюдалось изменений в спектре циклогексена, вплоть до точки его плавления, когда начиналась реакция присоединения к нему брома.

При одновременном напылении рядом с полосой  $1653 \text{ см}^{-1}$  чистого циклогексена возникла слабая полоса  $1625 \text{ см}^{-1}$  уже при малом отношении брома к циклогексену. По мере увеличения этого отношения интен-

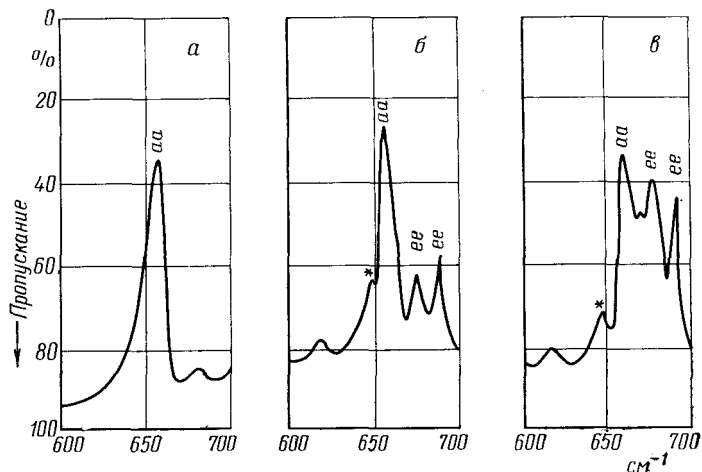


Рис. 2. Конформационные изменения в спектре транс-1,2-дибромциклогексана при нагревании подложки с образцом: а — при  $-170^\circ$ ; б —  $-100^\circ$ ; в —  $-70^\circ$ ; звездочкой отмечена полоса, относимая в работе (3) к *aa*-конформеру

сивность полосы  $1625 \text{ см}^{-1}$  возрастала. При соотношении компонентов 1 : 1 полоса  $1625 \text{ см}^{-1}$  была сильной, а  $1653 \text{ см}^{-1}$  очень слабой (рис. 1). Незменность частоты  $1625 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании индивидуального комплекса брома с циклогексеном. В случае же межмолекулярных взаимодействий других типов можно было ожидать, что возмущенная частота будет изменяться непрерывно с увеличением содержания брома в твердой смеси. Это, например, имеет место при концентрационном изменении величины давидовского расщепления.

Таким образом, в комплексе бром — циклогексен состава 1 : 1 частота полосы  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  повышается на  $28 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, при отношении 1 : 1 интенсивность полосы увеличивается примерно на порядок. Об этом можно судить, сравнивая интенсивность полос  $1653 \text{ см}^{-1}$  чистого циклогексена и  $1625 \text{ см}^{-1}$  комплекса с полосами деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп  $\sim 1440 \text{ см}^{-1}$ , которые не должны изменяться (рис. 1). При избытке брома (отношение бром : циклогексен 2 : 1 и 3 : 1) полосы  $1653 \text{ см}^{-1}$  уже не видно, но наблюдаются две полосы  $1605$  и  $1620 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Первую мы относим к валентному колебанию связи  $\text{C}=\text{C}$  комплекса бром — циклогексен состава 2 : 1, полагая, что соседство второй молекулы брома приводит к дальнейшему понижению частоты \*. Эта полоса также много интенсивнее, чем у свободного кристаллического циклогексена (рис. 1). Более сильный сдвиг полосы, доходящий до  $\sim 3\%$ , свидетельствует о возросшем возмущении олефина. Как известно (6), в заведомо сильном комплексе

\* К предположению об участии комплекса бром — циклогексен состава 2 : 1 в реакции бромирования циклогексена приплы Сергеев и др. (5) при изучении кинетики изменения оптических плотностей в максимумах поглощения циклогексена и брома и в области  $250-270 \text{ м}\mu$ .

$\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{BF}_4$  сдвиг составляет 4,5%, и в случае последнего комплекса, так же как и в нашем случае, сдвиг полосы  $1224\text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний олефиновых C—H-связей не наблюдался. Отсутствие сдвига, по-видимому, связано с тем, что данные колебания молекулы циклогексена сильно смешаны по форме с деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп (<sup>7</sup>). В то же время в комплексах этилена с солями платины и

Таблица 1

И.-к. спектры продуктов низкотемпературного взаимодействия циклогексена с бромом\* при  $-185^\circ$

Циклогексен	Комплекс циклогексена с бромом		Транс-1,2-дибромциклогексан	
	в соотношении 1 : 1	в соотношении 1 : 2	$-185^\circ$	$-60^\circ$
453 ср.	453 ср.		457 сл. 485 сл.	457 сл. <i>aa</i> ** 478 сл. <i>aa</i> 495 сл. <i>ee</i>
645 с.	646 с.	666 с.	537 о. с.	536 о. с. <i>aa</i> 653 сл. пл.
667 сл.			666 с.	663 с. <i>aa</i> 681 ср. <i>ee</i> 695 ср. <i>ee</i>
722 с.	725 с.	738 ср.		813 с. <i>aa</i> 842 сл. <i>ee</i>
813 ср.	813 сл.	813 ср.	813 ср.	865 с. <i>aa</i> 904 с. <i>ee, aa</i>
880 с.	879 с.	878 с.	863 с.	
906 ср.	906 ср.		904 с.	
919 с.		918 с.		
972 о. сл.	978 о. сл.		975 сл.	975 ср. <i>ee</i>
1004 сл.			1003 с.	1003 с. <i>aa</i>
1015 о. сл.			1035 ср.	1035 ср. <i>aa</i>
1040 ср.	1039 ср.	1037 ср.		
1065 о. сл.				1075 сл. <i>ee</i>
1078 сл.	1078 о. сл.			
			1125 сл.	1120 ср. <i>aa</i>
1139 с.	1140 с.	1143 ср.	1140 сл.	1140 сл. <i>aa</i>
			1180 с.	1178 с. <i>aa</i>
1224 о. сл.	1224 сл.	1221 сл.	1204 сл.	1200 ср. <i>aa</i>
1245 сл.	1245 сл.	1244 о. сл.		
1267 ср.	1269 сл.	1268 сл.	1260 сл.	1258 сл. <i>aa</i>
			1270 сл.	1270 сл. <i>aa</i>
1322 ср.	1321 сл.	1320 сл.		1281 сл. <i>ee</i> 1319 ср. <i>aa</i>
1340 сл.	1340 ср.	1342 сл.	1320 сл.	1319 ср. <i>aa</i>
1352 ср.	1353 сл.	1353 о. сл.	1344 сл.	1340 ср. <i>aa</i>
1392 ср.	1394 сл.	1400 о. сл.	1360 ср.	1360 ср. <i>aa</i>
1437 с.	1435 с.	1432 с.		
1448 с.	1447 с.	1445 с.	1433 с.	1430 с. <i>aa</i>
		1605 с.	1445 с.	1445 с. <i>aa</i>
1610 сл.	1625 с.	1620 <i>pp</i> пл.		
1653 с.	1652 сл.			
1688 о. сл.				

\* Спектры, как правило, представляли собой наложение спектров различных продуктов, выбор полос определенного продукта проведен путем анализа спектров.

\*\* Отнесение конформаций взято из работы (<sup>8</sup>).

серебра деформационные колебания этилена сильно сдвигаются в сторону низких частот. Наконец, помимо полосы валентного колебания связи  $\text{C}=\text{C}$  циклогексена в комплексах с бромом составов 1 : 1 и 2 : 1 несколько сдвигаются и другие полосы (табл. 1).

Полосу  $1620\text{ см}^{-1}$  мы относим к комплексу состава 1 : 1. Сдвиг этой полосы от  $1625\text{ см}^{-1}$  в случае избытка циклогексена или равного соотношения компонентов до  $1620\text{ см}^{-1}$  в случае избытка брома объясняется, по-видимому, тем, что в последнем случае на подложке криостата должны на-

ходиться комплексы составов 2:1 и 1:1 и свободный бром и полоса комплекса состава 1:1 в этой среде испытывает дополнительный сдвиг на  $5 \text{ см}^{-1}$ .

При нагревании подложки с одновременно напыленными компонентами до  $-165 \div -160^\circ$  происходит реакция присоединения брома к циклогексену с образованием транс-1,2-дибромциклогексана (ДБЦГ) <sup>(4)</sup>, причем начало реакции практически не зависит от того, в каком соотношении напылялись компоненты. Если напыление проводилось при избытке циклогексена и в спектре при температуре  $-180^\circ$  проявлялись полосы свободного и комплексносвязанного циклогексена, то при нагревании, до  $-160^\circ$  полосы второго исчезали, а первого оставались. Это служит указанием на то, что комплексообразование является промежуточной стадией в реакции бромирования циклогексена, причем реакция идет в твердой фазе и ее начало, по-видимому, связано с фазовыми превращениями напыленного на подложку криостата кристалла.

И.-к. спектр ДБЦГ, полученного при низкотемпературной реакции, в наших опытах совпадает со спектрами диаксиальной формы (*aa*-формы) этого соединения в замороженном состоянии <sup>(8)</sup> за следующим исключением: при температурах  $-165 \div -150^\circ$  у нас отсутствует очень сильная полоса  $651 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшаяся в <sup>(8)</sup> при температуре  $-70^\circ$ . Однако с повышением температуры она появлялась в виде плеча полосы  $663 \text{ см}^{-1}$ , а при дальнейшем нагревании возникали полосы  $681, 695 \text{ см}^{-1}$  и т. д. (рис. 2, табл. 1), которые относят к диэкваториальной форме (*ee*-форма). Поскольку при низких температурах полосу  $651 \text{ см}^{-1}$  мы не наблюдали, а в спектре жидкости она присутствует <sup>(8)</sup>, можно предположить, что она относится либо к *ee*-конформации, либо к метастабильной форме ДБЦГ. Отметим, что в спектре твердого образца под высоким давлением <sup>(8)</sup> имеется только одна полоса в области  $650\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, полученные и.-к. спектры подтверждают предположение, что промежуточной стадией в низкотемпературной реакции бромирования циклогексена являются молекулярные комплексы брома с циклогексеном состава 1:1 и 2:1.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР  
Академгородок Моск. обл. Подольск. р-н

Поступило  
3 X 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Прокофьев, Г. Б. Сергеев, Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 4, 24 (1966). <sup>2</sup> В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев, Кинетика и катализ, 5, 407 (1964). <sup>3</sup> В. А. Лишневский, И. А. Орешкин и др., ДАН, 172, 863 (1967). <sup>4</sup> Г. Б. Сергеев, Современные проблемы физической химии, 4, 20 (1970). <sup>5</sup> Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов и др., ДАН, 203, 394 (1972). <sup>6</sup> D. V. Powell, J. G. V. Scott, N. Sheppard, Spectrochim. acta, 28, 327 (1972). <sup>7</sup> N. Neto, C. Di Lauro et al., Spectrochim. acta, 23A, 1763 (1967). <sup>8</sup> P. Klavoc, Acta chem. scand., 25, 695 (1971).