

УДК 546.12;547.31

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ЖИДКОФАЗНОМ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, В. В. Смирнов*

В обзоре рассмотрены данные по галогенированию непредельных соединений в жидкой фазе. Проанализирована возможность участия молекулярных комплексов в полярном, молекулярном и радикальном механизмах реакции присоединения.

Библиография — 151 наименование.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1545
II. Молекулярные комплексы галогенов с олефинами	1546
III. Полярный механизм	1548
1. Влияние неспецифической сольватации на скорость реакции	1550
2. Зависимость скорости реакции от строения олефина	1552
3. Галогенирующие агенты в полярных средах	1553
4. Продукты полярного галогенирования	1556
IV. Молекулярный механизм	1558
V. Радикальный механизм	1564

#### I, ВВЕДЕНИЕ

Значение реакций присоединения галогенов по кратной связи определяется их широким распространением и практической важностью. Электрофильное присоединение галогенов по двойной связи рассмотрено в монографии<sup>1</sup>. За последние годы накоплен большой фактический материал, который в основном трактуется в рамках ионного механизма. В то же время экспериментально доказано существование молекулярных комплексов галоген — олефин и комплексов галогенов с рядом соединений, применяемых в качестве растворителей. Роль подобных комплексов в механизме галогенирования кратных связей окончательно не установлена.

В обзоре проанализирована, в основном с энергетической точки зрения, возможность участия комплексов в полярном, молекулярном и радикальном механизмах жидкофазного галогенирования непредельных соединений.

Представления о различных по структуре карбоний-катионах как промежуточных продуктах реакции были введены на основании работ

Фрэнсиса<sup>2</sup>, Робертса и Кимбала<sup>3</sup>. Важность роли донорно-акцепторных взаимодействий в механизмах реакций отмечал Шилов<sup>4, 5</sup>. Дьюар развил представление о  $\pi$ -комплексах<sup>6</sup>. Теорию комплексов с переносом заряда сформулировал Малликен<sup>7</sup>.

Структура, физико-химические свойства и методы изучения молекулярных комплексов в системах, где не происходит заметной химической реакции, рассмотрены в монографиях<sup>8-10</sup>. Образование комплексов галоген—олефин сопровождается химическим изменением компонентов и поэтому представляет особый интерес. Роль молекулярных комплексов в галогенировании непредельных соединений частично рассмотрена в обзорах<sup>5, 11-13</sup>.

## II. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНОВ С ОЛЕФИНАМИ

Молекулярные комплексы галогенов с олефинами в основном исследованы спектрофотометрическим методом<sup>14-18</sup>. При взаимодействии галогенов (акцепторы) с олефинами (доноры) в спектрах наблюдается возникновение полосы переноса заряда. Комплексы поглощают в УФ-области спектра в интервале 240—320 нм. Полоса переноса заряда  $h\nu$  связана с потенциалом ионизации олефинов  $I_v$  уравнениями<sup>15</sup>:  $h\nu$  ( $\text{Br}_2$ ) = 0,69  $I_v$  — 2,09;  $h\nu$  ( $\text{Cl}_2$ ) = 0,51  $I_v$  + 0,03.

Комплексы галогенов с олефинами изучены недостаточно, так как исследования в реагирующих системах сопряжены с экспериментальными трудностями.

ТАБЛИЦА 1

Энтальпии ( $\Delta H$ ) и константы равновесия ( $K_c$ ) комплексов олефинов с галогенами в неполярных растворителях

Олефин	$\text{I}_2$		Ссылки на литературу	$\text{Br}_2$		Ссылки на литературу	$\text{Cl}_2$		Ссылки на литературу
	$-\Delta H$ , ккал/моль	$K_c^{298^\circ}$ , л/моль		$-\Delta H$ , ккал/моль	$K_c^{298^\circ}$ , л/моль		$-\Delta H$ , ккал/моль	$K_c^{298^\circ}$ , л/моль	
1-Гексен	2,8	0,20	19	3,3	0,145	19	1,7	0,24	17
Циклогексен	2,3	0,52	18	4,0	0,36	16	2,7	0,33	17
4-Метилпентен-1	3,3	0,24	19	2,8	0,33	19	—	—	—
3-Гептен	4,0	0,72	19	4,0	—	19	—	—	—
Циклопентен	2,8	0,43	18	—	—	—	—	—	—
Стирол	2,1	—	20	—	—	—	—	—	—
Транс-стильбен	1,8	—	20	—	—	—	—	—	—
	2,6	—							

В табл. 1 суммированы опытные данные по термодинамическим характеристикам комплексов реакционноспособных олефинов с галогенами.

Кроме того, опубликованы данные по комплексам циклогексена с бромистым иодом ( $\Delta H = -7,5$  ккал/моль,  $K_c^{298^\circ} = 2,2 \text{ M}^{-1}$ )<sup>16</sup> и 1-гексена с хлористым иодом ( $\Delta H = -1,5$  ккал/моль,  $K_c^{298^\circ} = 2,0 \text{ M}^{-1}$ )<sup>19</sup>.

Из табл. 1 видно, что галогены с олефинами образуют слабые комплексы. Комплексы характеризуются небольшими значениями констант равновесия ( $K_c < 1$ ) и энтальпий образования ( $|\Delta H| < 5$  ккал/моль). Значения  $\Delta H$  сопоставимы с величинами энергий активации многих реакций галогенирования олефинов и могут вносить заметный вклад в энергетику процесса.

Данные о структурных и физико-химических свойствах галогенов приведены в табл. 2.

Механизм реакции галогенов с олефинами представляют схемой<sup>112</sup>. Сначала из лабильного  $\pi$ -комплекса галоген—олефин или непосредст-

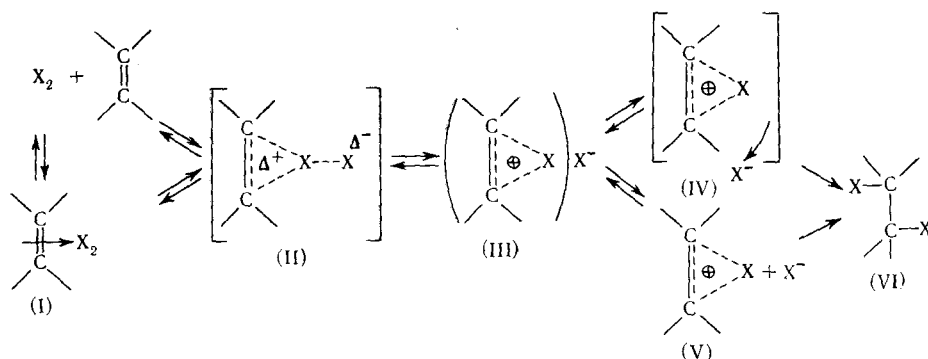
ТАБЛИЦА 2

Некоторые физико-химические свойства галогенов<sup>21,22</sup>

Молекула	Межъядерное расстояние, Å	Радиус отрицат. иона, Å	Энергия диссоциации при 298 °K, ккал/моль	Сродство молекулы к электрону, эв	Сродство атома к электрону, эв
I <sub>2</sub>	2,667	2,20	36,1	2,4	3,29
Br <sub>2</sub>	2,283	1,81	46,1	2,6	3,54
Cl <sub>2</sub>	1,998	1,06	57,9	1,70	3,76
CH	2,321	—	50,5	—	—
BrI	—	—	42,5	—	—

ственно из исходных молекул образуется внутренняя ионная пара, аналогичная  $\pi$ -комплексам Дьюара<sup>6</sup> или  $\sigma$ -комплексам в реакциях ароматического замещения<sup>23</sup>. Затем этот комплекс перегруппировывается в продукт реакции или же распадается на сольватированные ионы, взаимодействие которых и приводит к образованию продукта.

Схема 1



В тримолекулярных реакциях, характерных для присоединения брома и иода, место аниона  $X^-$  занимает  $X_3^-$ . Скорость реакции определяется прохождением системы через переходные состояния (II) (ионизация) и (IV) (разделение или миграция ионов в ионной паре).

Рассмотрим роль комплексов галоген — олефин (I) в возникновении переходного состояния (II) в условиях, когда вкладом сольватационных эффектов можно пренебречь. Переходное состояние (II) может возникать как при столкновении активированных молекул  $X_2$  и неопределенного соединения, так и путем перераспределения зарядов в молекулярном комплексе (I). Последнее вытекает из сравнения структур (I) и (II).

Приближение молекулы галогена к двойной связи с образованием ионной пары сопровождается изменением, в основном, двух расстояний — расстояния от молекулы  $X$  до центра двойной связи ( $r_{C-X}$ ) и межъядерного расстояния в галогене. Расстояние  $r_{C-X}$  меняется от неслучайно большого до расстояния галоген — двойная связь в карбокатионе. Межъядерное расстояние  $X-X$  в молекуле брома составляет, например, менее 2,3 Å. Расстояние  $X-X$  в ионной паре может быть оценено как сумма радиусов отрицательного иона и незаряженного атома. Для брома эта сумма равна 3,1 Å, т. е. на 0,8 Å больше, чем в молекуле. Так как при образовании ионной пары меняются в основном величины  $r_{C-X}$  и  $r_{X-X}$ , поверхность потенциальной энергии системы можно строить в координатах  $r_{C-X}$  и  $r_{X-X}$ . В комплексе величина  $r_{C-X}$  меньше, чем в исходных молекулах. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что образование комплексов с участием галогенов приводит к некоторо-

му увеличению межъядерных расстояний в молекулах последних<sup>24, 25</sup>.  
Итак:

$$(r_{X-X})_{исх} < (r_{X-X})_{комплекс} < (r_{X-X})_{переходн. состояние}$$

$$(r_{C-X})_{исх} \gg (r_{C-X})_{комплекс} > (r_{C-X})_{переходн. состояние}$$

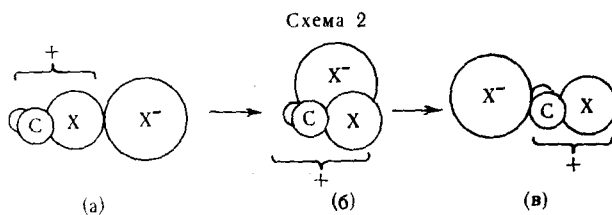
Отсюда следует, что  $\pi$ -комплекс лежит на пути реакции между переходным состоянием и исходными молекулами. Подобным же образом можно показать, что и  $\sigma$ -комплекс (внутренняя ионная пара III) также лежит на пути реакции между II и IV.


Таким образом, рассмотрение реакции полярного галогенирования с точки зрения представлений теории переходного состояния приводит к выводу о том, что комплексы галоген — олефин могут участвовать в процессе как промежуточные частицы. Изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции приведено на рис. 1.

### III. ПОЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ

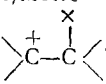
С помощью модели, основанной на учете электростатических взаимодействий, можно оценить энергетические барьеры отдельных стадий схемы (1).

На схеме (1) потенциальный барьер (II) связан с ионизацией молекулярного комплекса. Такой процесс аналогичен полному переносу электрона от донора к акцептору с энергией, равной разности потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора. При этом выигрывается энергия кулоновского притяжения противоположно заряженных ионов.



Образование мостикового галогеноний-катиона типа  сопровождается

частичной дегибридизацией углеродов двойной связи и возникновением неполных ковалентных связей C—X. Оценить вклад этих двух факторов позволяет квантовомеханический расчет относительной стабильности ионов разной структуры<sup>26</sup>. Для этилена хлорониевый мостиковый ион на 28,4 ккал/моль, а бромониевый — на 26 ккал/моль ста-

бильнее соответствующих классических карбокатионов типа . Для

последних характерен полный разрыв двойной связи и образование связи C—X. Тепловой эффект такого процесса можно оценить как разность энергий разрыва двойной связи и образования связи C—X. Добавляя к полученной величине 28,4 или 26 ккал/моль получаем энергию стабилизации иона за счет образования новых связей ( $E_{ст.}$ ). Для хлора и брома, в зависимости от олефина,  $E_{ст.}$  45—49 и 31—35 ккал/моль соответственно. Если принять, что иодониевый мостиковый катион на 20 ккал/моль стабильнее открытого, получим  $E_{ст.} \sim 7-11$  ккал/моль.

Таким образом, энергия системы в процессе превращения  $\pi$ -комплекса в ионную пару описывается формулой:

$$U = e(I - E_x) - \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} - E_{\text{ст}} \quad (1)$$

где  $I$  — потенциал ионизации донора,  $E_x$  — сродство к электрону акцептора,  $r_{ij}$  — расстояния между центрами атомов  $i$  и  $j$ ,  $e_i$ ,  $e_j$  — заряды на соответствующих атомах,  $e$  — суммарный перенесенный заряд ( $e = \sum e_i$ ),  $E_{\text{ст}}$  — энергия стабилизации карбокатиона, зависящая от доли перенесенного заряда. Квантовомеханический расчет структуры типа этилен-хлороний и этилен-бромоний катионов показывает, что на атоме галогена сосредотачивается до 30–40% единичного положительного заряда<sup>26, 27</sup>. Следовательно, заряд распределяется равномерно по всем вершинам треугольника. Радиус атома галогена в катионе, согласно расчетам<sup>26</sup>, можно принять равным его ковалентному радиусу. По формуле (1) можно оценить тепловой эффект

перехода комплекса в ионизированное состояние. В ряду комплексов хлора, брома и йода с этиленом, 1-гексеном и циклогексеном наибольшей оказалась теплота образования ионной пары  $I_2$ — $C_2H_4$  (110 ккал/моль), наименьшей —  $Cl_2$ —циклогексен (30 ккал/моль).

Эндотермичность полного переноса заряда не обязательно тождественна энергии активации. В выражении (1) первый член зависит от количества перенесенного заряда линейно, второй — квадратично, и функция  $U(e_i, r_i)$  может достигать максимума даже при неполном переносе заряда. Это значит, что в реакционноспособных системах может оказаться достаточно переноса не всего заряда электрона, а лишь части его, дальнейшее разделение зарядов уже не требует затраты энергии и происходит легко как самопроизвольный процесс. С помощью уравнения

(1) можно оценить степень переноса заряда, при которой потенциальная энергия достигает максимума. Пусть при переносе заряда, большего чем  $0,5e$ , межъядерные расстояния перестают зависеть от степени ионизации. Тогда из условия максимума  $\frac{dU}{dx} = 0$  (где  $x$  — степень переноса) можно найти  $x$ , отвечающий  $U_{\text{макс}}$ . С помощью конкретных значений  $I$ ,  $E_x$ ,  $E_{\text{ст}}$ ,  $r_{ii}$  получаются величины  $x_{\text{макс}}$  от 0,6–0,7 (циклогексен

и гексен с хлором) до 1,0 (системы с йодом,  $C_2H_4$ — $Br_2$ ). Величины  $x_{\text{макс}}$  позволяют вычислить  $U_{\text{макс}}$ , то есть энергию активации образования ионных пар. Значения  $U_{\text{макс}}$  приведены в табл. 3.

Величины, приведенные в табл. 3, больше полученных на основе модели четырехчленного переходного состояния при допущении, что для ре-

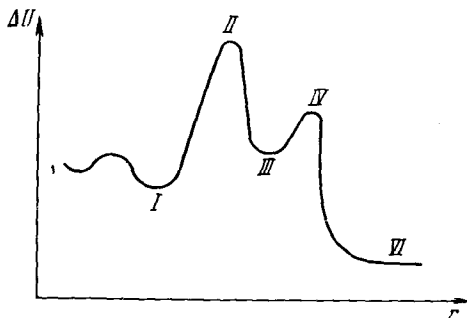


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции гетеролитического галогенирования

ТАБЛИЦА 3

Энергии активации образования ионных пар (ккал/моль)

Олефин	Галоген		
	Cl	Br	I
Этилен	69	73	110
1-Гексен	48	50	84
Циклогексен	39	40	70

акции достаточно образования полуионной пары<sup>28</sup>. Значения табл. 3 дают правильный ход реакционной способности галогенов  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$ , в то время как в<sup>28</sup> получен противоположный порядок.

Рассмотрим теперь вероятную структуру и энергетику  $\sigma$ -комплекса. Ионная пара с линейным расположением атомов  $\oplus > \text{X} \cdots \text{X}^-$  находится в состоянии неустойчивого равновесия. Любые смещения аниона  $\text{X}^-$  из плоскости циклического катиона в направлении двойной связи сопряжены с энергетическим выигрышем. В устойчивом состоянии ионной пары анион галогена находится над плоскостью карбоний-катиона, причем расстояния  $\text{C}-\text{X}$  и  $\text{X}-\text{X}$  минимальны (схема 2).

Структура (б) и является  $\sigma$ -комплексом, а выигрыш в энергии при его образовании из неустойчивой ионной пары (а) является глубиной потенциальной ямы III на рис. 1. Для оценки этого выигрыша примем, что радиусы атомов и ионов в (а) и (б) совпадают. Расчет энергии электростатического притяжения в (б) показывает, что для всех галогенов энергии (а) и (б) отличаются на 38–42 ккал/моль.

В последней стадии реакции анион  $\text{X}^-$  снова переходит в плоскость карбокатиона, но со стороны, противоположной второму атому [структура (в)]. Высота потенциального барьера перехода б  $\rightarrow$  в может быть оценена как разность кулоновских энергий притяжения. Расчет показывает, что она невелика и составляет от 8 до 12 ккал/моль для иода и хлора соответственно. Следовательно, можно ожидать, что  $\sigma$ -комплекс будет легко переходить в продукт. Иначе обстоит дело, если это превращение затрудняется, например, стерическими препятствиями. Действительно, при взаимодействии брома со стерически затрудненными олефинами при  $-78^\circ$  наблюдается образование устойчивых комплексов, имеющих характер внутренних ионных пар<sup>29</sup>. Приведенные выше оценки показывают, что лимитирующей стадией реакции является ионизация  $\pi$ -комплекса с образованием ионной пары ( $\sigma$ -комплекса).

### 1. Влияние неспецифической сольватации на скорость реакции

Рассмотрим протекание полярной реакции в растворителе, обладающем некоторой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и не способном к специфической сольватации исходных веществ и переходного состояния. Ионную пару можно представить в качестве диполя и энергию ее неспецифической сольватации оценить по известной формуле Кирквуда. Примем, что длины диполей равны расстоянию между центром аниона и геометрическим центром в карбокатионе. Радиус диполя — это среднее между размерами ионной пары в направлении вдоль оси диполя и перпендикулярно к нему. Энергии сольватации могут достигать нескольких десятков ккал. Таким образом, затраты энергии на ионизацию в жидкой фазе должны заметно уменьшаться по сравнению с газом. Как и

ТАБЛИЦА 4

Расчетные энергии активации в растворах в ккал/моль

$\epsilon$ растворителя	Реагенты								
	этилен			1-гексен			циклогексен		
	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
2,2	39	40	64	28	28	47	22	22	38
4,5	33	35	54	24	25	38	19	20	33
8,0	31	31	51	22	23	36	16	18	30
20,0	28	28	49	18	20	34	15	16	28

в случае газовой фазы; потенциальная энергия достигнет максимального значения при неполном переносе заряда. Добавив в уравнение (1) сольватационный член, вычисленный по формуле Кирквуда, можно найти  $U_{\text{макс}}$ . Полученные оценки энергий активации приведены в табл. 4.

В достаточно полярных растворителях разница между  $E_{\text{акт.}}$  (а) и (б) (схема 2) не играет заметной роли, а высота потенциального барьера IV должна быть незначительна. Пройдя барьер, реакционная система образует продукт путем непрерывного перехода аниона галогена на сторону двойной связи, противоположную той, где находится второй атом X. Изменение профиля энергии при переходе от газовой фазы к растворителю с  $\epsilon=8$  показано на рис. 2 (реакция хлора с 1-гексеном).

Энергии активации для бимолекулярных полярных реакций в средах с низкими  $\epsilon$  должны составлять несколько десятков ккал/моль, в средах с высоким  $\epsilon$  — от 10 до 20 ккал/моль.

Полярный характер переходных состояний и промежуточных частиц галогенирования подтвержден для нескольких олефинов в различных растворителях путем измерения электропроводности в процессе бромирования<sup>30</sup>. Величина электропроводности определяется степенью разделения зарядов, возникающих в системе олефин — галоген. Степень влияния растворителей меняется симбатно их диэлектрической проницаемости и способности сольватировать полярные и ионные частицы. Олефины располагаются в ряд в соответствии с их активностью в реакции бромирования. В  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PhBr}$  и  $\text{CHCl}_3$  электропроводность мала, что указывает на отсутствие ионных состояний.

Скорость бромирования 1-пентена исследована в воде, спиртах, уксусной кислоте, диоксане, фреоне, а также в водно-метанольных смесях и в других растворителях<sup>31, 32</sup>. Константа скорости второго порядка меняется от 0,07 л/моль·мин. (фреон-113) до  $1,5 \cdot 10^9$  л/моль·мин ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Константа растет с увеличением диэлектрической проницаемости среды и определяется уравнением:  $\lg k = -1,164Y + 5,40$ , где  $Y = \lg \frac{k_s}{k_0}$ ,  $k_s$  и  $k_0$  — константы скорости сольволиза третичного хлористого бутила при 25° в исследуемом растворителе и в 80%-ном водном этаноле соответственно.

Для бромирования октена, винилацетата и некоторых других непредельных соединений установлено качественное соответствие константы скорости и величины диэлектрической проницаемости среды<sup>33</sup>. Прямо пропорциональную зависимость константы скорости от диэлектрической проницаемости среды наблюдали также при хлорировании 1-фенил-3-хлорпропена-1 в бензоле с добавками более полярных растворителей<sup>34</sup>. В зависимости от строения молекулы олефина скорость бромирования в смеси метанола (70%) и воды (30%) при 25° может изменяться примерно в  $10^4$  раз. При переходе к метанолу скорость падает, причем для всех олефинов примерно в одинаковой степени, согласно уравнению:  $\lg k_{\text{смесь}} = 0,9 \lg k_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2,6$ , что говорит о неизменности механизма реакции<sup>35</sup>.

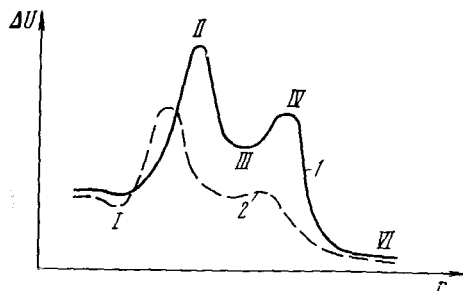


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции 1-гексена с хлором в газовой фазе (кривая 1) и в растворителе с  $\epsilon=8$  (кривая 2).

Систематическое изучение влияния величины диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$  на энергию активации галогенирования не проводилось. При бромировании некоторых алифатических олефинов в воде  $E_{\text{акт.}}$  составляет от 8 до 11 ккал/моль<sup>36</sup>. Энергия активации бромирования 1,3-алкенинов в уксусной кислоте меняется от 3 до 8,5 ккал/моль<sup>37</sup>. Бромирование стирола в уксусной кислоте идет с энтакпиями активации 8—11 ккал/моль и отрицательными энтропиями активации 27—33 ккал/моль·град<sup>38</sup>. Бимолекулярное бромирование коричной кислоты в метаноле имеет энергию активации 9,2 ккал/моль<sup>39</sup>. Для бромирования аллилацетата в уксусной кислоте  $E_{\text{акт.}}=6,1$  ккал/моль<sup>40</sup>. Энергия активации бромирования различных олефинов в метаноле меняется от 7 до 11 ккал/моль<sup>41</sup>. Хлорирование триметилаллиламмоний перхлората и  $\beta$ -хлораллилхлорида в уксусной кислоте происходит с  $E_{\text{акт.}}=7,4$  и 11,2 ккал/моль соответственно<sup>42</sup>.

Таким образом, энергии активации в полярных средах меняются в пределах 5—15 ккал/моль. Это соответствует сделанным ранее оценкам энергии активации для модели полярного механизма и зависимости скорости реакции от полярности среды.

Величина потенциала ионизации входит как составная часть в энергию активации и в соответствии с принятым механизмом реакции (схема 1), определяет реакционную способность олефина в полярной среде. В полярных средах можно ожидать линейной зависимости логарифма константы скорости от потенциала ионизации.

## 2. Зависимость скорости реакции от строения олефина

Зависимость скорости бромирования от структуры олефина обобщена в виде корреляционных уравнений. Корреляционные уравнения с параметрами Тафта  $\sigma^*$ <sup>43</sup> и Брауна  $\sigma^+$ <sup>44</sup> имеют вид (см. табл. 5).

$$\lg k = \rho \sum \sigma + \text{const} \quad (2)$$

Из постоянной в уравнении (2) иногда выделяют член, пропорциональный сумме стерических параметров ( $\sum E_s$ )<sup>46, 47</sup>.

Из табл. 5 видно, что параметры  $\rho$  имеют отрицательные значения, характерные для электрофильных реакций. Величины  $\rho$  позволяют сделать некоторые выводы о структуре переходного состояния. Большие отрицательные значения  $\rho$  указывают, по-видимому, на значительное разделение зарядов в переходном состоянии в полярных растворителях. Скорость бромирования тетразамещенных олефинов коррелирует с суммой параметров  $\sigma^*$  Тафта. Это позволило предположить, что положительный заряд в переходном состоянии равномерно распределен между обоими атомами углерода и, следовательно, бромирование этих соединений проходит через структуры типа мостикового катиона<sup>46</sup>.

Уменьшение электрофильности агента, например переход от  $\text{Br}_2$  к  $\text{Br}_3^-$ , снижает значение  $\rho$ . Для бромирования замещенных стильбенов в уксусной кислоте  $\rho=-4,21$  для  $\text{Br}_2$  и  $\rho=-2,02$  для  $\text{Br}_3^-$ <sup>52</sup>. Корреляционные уравнения для хлорирования выведены лишь в работе<sup>54</sup>.

В литературе приводятся также корреляционные уравнения, связывающие скорость реакции с другими параметрами, кроме  $\sigma$ . Найдена линейная связь между параметром  $\Gamma$ , отражающим электростатическую энергию комплекса галоген—олефин в возбужденном состоянии, и константой скорости реакции бромирования в воде  $\Gamma=a \lg k_2+b$ <sup>15</sup>. В свою очередь, величина  $\Gamma$  коррелирует с потенциалом ионизации олефинов. Для комплексов с бромом, например,  $\Gamma=0,31 I_v+b'$ .



ТАБЛИЦА 5

## Корреляционные уравнения для реакций жидкофазного полярного галогенирования

Олефины	Галогенирующий агент	Растворитель	Уравнение	Ссылки на литературу
$RCH=CHR'R''$ (R, R', R'' = алкилы)	Br <sub>2</sub>	MeOH	$\lg \kappa = -5,299 \Sigma \sigma^* + 0,914 \Sigma E_s + 7,414$	45
$PR'C=CR''R'''$ (R, R', R'', R''' — алкилы)	Br <sub>2</sub>	MeOH	$\lg \kappa = -5,221 \Sigma \sigma^* + 0,896 \Sigma E_s + 7,381$	46
$CH_2=CH-CH_2X$ (X = алкилы, OH <sup>-</sup> , Ph <sup>-</sup> , Cl)	Br <sub>2</sub>	MeOH	$\lg \kappa = -3,10 \Sigma \sigma^* + 8,8$	47
$CH_2=CH-CHXX'$ (X, X' = алкилы), (X, X' = CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> OEt)	Br <sub>2</sub>	MeOH	$\lg \kappa = -2,99 \Sigma \sigma^* + 7,61$	48
	Br <sub>2</sub>	0,2 моль/л NaBr	$\lg \kappa = -2,4 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	50
$X-C_6H_4-CH=CH_2$ (X = различные заместители) (X = галогид, NO <sub>2</sub> ) (X = галогид, NO <sub>2</sub> ) (X = галогид, NO <sub>2</sub> )	Br <sub>2</sub>	то же	$\lg \kappa = -4,3 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	49
	Br <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -4,71 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	53
	Br <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -4,21 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	52
	Br <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -2,02 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	52
$R-C_6H_4-CH=CH-Ph$ (R = акцепторные) (R = донорные)	Br <sub>2</sub>	MeOH 0,2 моль/л NaBr	$\lg \kappa = -1,53 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	51
	Br <sub>2</sub>	то же	$\lg \kappa = -5,05 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	51
$CH_2=CH-C \equiv C-R$ (R = алкилы)	Br <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -1,35 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	37
$X-C_6H_4-C \equiv CH$	Br <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -5,17 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	40
$RR'C=CH-COOH$ $R-C_6H_4-CH=CH-COOH$	Cl <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -5,5 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	54
	Cl <sub>2</sub>	MeCOOH	$\lg \kappa = -3,9 \Sigma \sigma^* + \text{const}$	54

Установлена также линейная связь этого параметра со значениями  $\Sigma \sigma^{*55}$ . Если две величины линейно связаны с третьей, то они также линейно связаны между собой. Применение этого положения к линейным соотношениям свободной энергии рассмотрено в монографии Пальма<sup>56</sup>. Для галогенирования оно означает, что приведенные выше корреляционные уравнения отражают зависимость скорости реакции от потенциала ионизации олефинов. Величина потенциала ионизации, в свою очередь, определяет свойства молекулярных комплексов галоген—олефин. В этом смысле корреляционные уравнения табл. 5 можно рассматривать как отражение связи скорости реакции со свойствами комплексов.

## 3. Галогенирующие агенты в полярных средах

Реакционная способность галогенов растет в ряду  $I_2 < Br_2 < Cl_2$ . Это не совпадает с ростом сродства галогенов к электрону (см. табл. 2), а также с увеличением кислотной силы галогенов, которая меняется в направлении  $I_2 > Br_2 > Cl_2$ . В табл. 6 приведены величины, характеризую-

щие кислотность галогенов: свободные энергии образования соответствующих тригалогенид-ионов<sup>57</sup> ( $\Delta G$ ), константа равновесия  $X^- + X_2 \rightleftharpoons X_3^-$  в сульфолане<sup>58</sup> ( $K_p X_3^-$ ), константы равновесия образования молекулярных комплексов с бензолом<sup>59</sup> ( $K_p C_6H_6 X_2$ ).

ТАБЛИЦА 6

Величины, характеризующие кислотность галогенов<sup>57, 58, 59</sup>

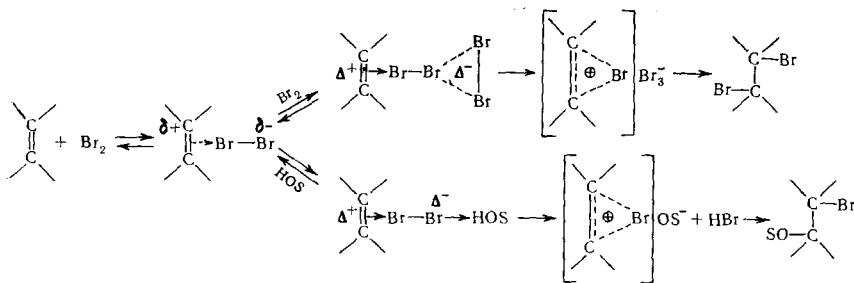
Галоген	$-\Delta G$ , ккал/моль	$K_p X_3^-$ в сульфолане, л/моль	$K_p C_6H_6 X_2$ , мольные доли (м. о.)
I <sub>2</sub>	3,89	$10^{7,4}$	1,72
Br <sub>2</sub>	1,67	$10^{1,8}$	1,04
Cl <sub>2</sub>	-2,70	$10^{3,1}$	0,33

Ряд реакционной способности галогенов можно объяснить участием в реакции катионов галогенов. Электрофильность последних растет при переходе от иода к бром и далее к хлору. Представления об участии ионов  $X^+$  в реакции в качестве галогенирующих агентов до сих пор встречаются в литературе<sup>60</sup>. Вместе с тем кинетическими исследованиями показано, что существование подобных частиц невероятно<sup>61, 62</sup>.

Этот вывод подтверждается данными обзора по катионам галогенов<sup>63</sup>. В сильно кислых средах могут существовать только катионы с составом от  $X_2^+$  до  $X_7^+$ . Итак, единственными возможными галогенирующими агентами в отсутствие внешних добавок являются молекулы галогенов.

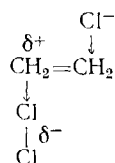
Реакционная способность галогена определяется сродством к электрону и размерами молекулы. Увеличение последних уменьшает кулоновские силы притяжения и препятствуют сольватации переходного состояния. Наиболее благоприятная комбинация этих факторов (см. табл. 4) возникает в случае хлора, наименее благоприятная — в случае иода. Эти выводы согласуются с наблюдаемым рядом реакционной способности галогенов.

Жидкофазное перадикулярное присоединение хлора описывается кинетическим уравнением 2-го порядка. Для бромирования в воде и в метаноле характерно также бимолекулярное уравнение, но в уксусной кислоте наблюдается кинетика 3-го порядка. В менее полярных средах имеет место тримолекулярное уравнение. Иодирование в отсутствие катализаторов имеет общий третий или четвертый порядок<sup>1, 64</sup>. В случае хлора реакция в полярных средах происходит легко, по простой бимолекулярной схеме и не требует воздействия третьей частицы. Для брома и, особенно иода, требуется вторая молекула галогена или молекула гидрохлоридсодержащего растворителя HOS. Выигрыш энергии за счет делокализации отрицательного заряда на этих частицах снижает энергию активации и облегчает протекание реакции:



Реакции в полярных средах способствует добавление ионов галоидов и других анионов<sup>1</sup>. Объяснение анионного катализа, а также действия нуклеофильных молекул растворителя дано Шиловым<sup>65</sup>. Согласно этому объяснению, тримолекулярный донорно-акцепторный механизм пред-

полагает, что галогенирование осуществляется через переходный комплекс, в котором молекула ненасыщенного соединения подвергается одновременному действию электрофильного и нуклеофильного реагентов. Механизм выражается следующей общей схемой:  $D \rightarrow (M \rightarrow A)$ , где  $(M \rightarrow A)$  — донорно-акцепторный комплекс ненасыщенного соединения и молекулы акцептора (галогена), а  $D$  — донор электронов. Для хлорирования этилена в присутствии хлор-иона переходное состояние имеет вид:



Одновременное присоединение и удаление хлор-иона снижает энергию активации: расход энергии на разрыв связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$  компенсируется энергией образования связи  $\text{C}-\text{Cl}$  (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Энергии активации хлорирования и бромирования ненасыщенных соединений в уксусной кислоте с добавками хлористого лития

Реагенты	Триметиламмонийперхлорат с хлором <sup>12</sup>		Триметилвинилацетилен с бромом <sup>66</sup>		
$\text{LiCl}$ , моль/л	0	0,1	0	0,01	0,05
$E_{\text{акт.}}$ , ккал/моль	7,3	4,9	7,16	6,69	5,53

Участие анионов галогена в качестве составной части галогенирующего агента меняет кинетическое уравнение<sup>42</sup>. Для хлорирования в присутствии  $\text{Cl}^-$  имеем:  $W = k_3[\text{Ol}][\text{Cl}_2][\text{Cl}^-]$ , где  $\text{Ol}$  — олефин. Аналогичные уравнения установлены также для бромирования<sup>1</sup> и иодирования<sup>67</sup>.

Ускорение реакции в присутствии солей является общей закономерностью для хлорирования, при этом каталитическая сила анионов не зависит от их нуклеофильности<sup>42</sup>. Для иодирования аллилового спирта в воде, обнаружена такая зависимость:  $\text{I}^- > \text{CNS}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ <sup>67</sup>. Добавление анионов ускоряет также и бромирование. Исключение составляет  $\text{Br}^-$ , который иногда ускоряет, а иногда — замедляет реакцию. Последний эффект объясняется связыванием брома в анион  $\text{Br}_3^-$ , электрофильность которого ниже, чем у свободной молекулы. При бромировании *транс*-стильбена в метаноле свободный бром проявляет в 43 раза большую активность, чем  $\text{Br}_3^-$ <sup>68</sup>. Соотношение реакционной способности  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}_3^-$  в реакции с бромзамещенными олефинами в тех же условиях меняется от 5,7 до 25<sup>69</sup>. При изучении бромирования 1,3-алкенинов отмечено существенное повышение энергии активации для реакции с  $\text{Br}_3^-$  по отношению к реакции с  $\text{Br}_2$ <sup>37</sup>. Если для реакционноспособных олефинов добавки  $\text{Br}^-$  снижают скорость процесса, то для олефинов с малой реакционной способностью более характерен каталитический эффект<sup>52, 70, 71</sup>. При бромировании ряда олефинов с реакционной способностью, меняющейся в  $10^7$  раз, корреляционные зависимости позволили разделить анионный катализ  $\text{Br}^-$  для малореакционноспособных олефинов и ингибирование реакции за счет образования  $\text{Br}_3^-$  для ненасыщенных соединений с высокой реакционной способностью<sup>72</sup>. Ингибирующее действие  $\text{Cl}^-$  при хлорировании наблюдать не удалось из-за малой величины константы равновесия образования  $\text{Cl}_3^-$  (см. табл. 6). Таким образом, ме-

ханизм полярного галогенирования с учетом тримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия хорошо объясняет реакционную способность различных галогенирующих агентов.

#### 4. Продукты полярного галогенирования

Реакция галогенов с олефинами в полярных средах приводит к образованию трех типов соединений: дигалогенидов, смешанных аддуктов (реакция с участием растворителя) и моногалогенидов (замещение). Данные по составу и выходам продуктов замещения при галогенировании, полученные до 1965 г., собраны в исчерпывающем обзоре Бодрикова и Смолян<sup>73</sup>. В дальнейшем Бодриков и сотр. изучили зависимость выхода и скорости образования продуктов аномального галогенирования от природы олефина и галогена, температуры, характера растворителя и других факторов<sup>74-77</sup>. Указано, в частности, на зависимость соотношения присоединение — замещение от степени разделения зарядов в полярном переходном состоянии.

Склонность к образованию *транс*-дигалогенидов падает в ряду  $I_2 > Br_2 > Cl_2$ . Присоединение брома к *цис*-1-фенилпропену, приводит, в основном, к *транс*-дибромиду, а хлор образует смесь *цис*- и *транс*-продуктов присоединения в соотношении, близком 1:1<sup>78</sup>. Бромирование ацетнафтена и фенантрена приводит к *транс*-дигалогенидам<sup>79, 80</sup>, хлорирование дает, наряду с *транс*-изомером, существенное количество *цис*-аддукта<sup>79, 81</sup>. С точки зрения полярного присоединения такая зависимость объясняется большей склонностью брома к образованию мостиковых структур в катионе<sup>26</sup>. Кроме того, большой размер атомов иода и брома может препятствовать образованию *цис*-изомеров.

Структура промежуточных частиц и переходного состояния, а, следовательно, и стереохимия продуктов зависят от характера ненасыщенного соединения. В случае алифатических олефинов наиболее вероятны мостиковые структуры и, соответственно, *транс*-дигалогениды. Действительно, хлорирование бутенов и хлористого аллила в неполярных средах<sup>82</sup> и в уксусной кислоте<sup>83</sup>, бромирование 2-бутенов в уксусной кислоте<sup>84</sup> *транс*-стереоспецифично. Квантовомеханические расчеты показывают, что для олефинов с ароматическими заместителями более вероятна структура открытого карбокатиона<sup>27, 85</sup>. В олефинах, содержащих ароматические заместители, стереоспецифичность может нарушаться за счет стабилизации локализованного заряда в открытом карбокатионе. При хлорировании стильбенов в дихлорэтано<sup>86</sup>, хлороформе<sup>87</sup>, при хлорировании 1-фенилпропенов<sup>78</sup>, при бромировании замещенных стиролов в уксусной кислоте<sup>84</sup> получаются смеси *цис*- и *транс*-дигалогенидов.

Полярный механизм позволяет объяснить также и зависимость стереохимии продуктов галогенирования от природы растворителя. В табл. 8 показано, что *транс*-стереоспецифичность бромирования по мере увеличения полярности растворителя падает.

Полярный растворитель способствует разделению зарядов и стабилизации открытого карбоний-катиона, так как энергия его сольватации выше, чем энергия сольватации мостиковой структуры. Это приводит к уменьшению доли *транс*-присоединения.

Специфическая сольватация может изменять стереохимию продуктов присоединения. Так, бромирование *цис*- $\beta$ -метилстирола в диоксане дает 80% *цис*-дибромиды в результате стабилизации диоксаном несимметричной структуры в ионной паре<sup>90</sup>. Хлорирование толана в бензольно-пиридиновых смесях приводит исключительно к *цис*-дихлорстильбену и объясняется циклической структурой переходного состояния<sup>91</sup>.

ТАБЛИЦА 8

## Влияние растворителя на стереоспецифичность бромирования

Растворитель	CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	MeCOOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub> COOMe	PhCN	CCl <sub>3</sub> CN	PhNO <sub>2</sub>	MeCN	H <sub>2</sub> O
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	2,2	2,2	6,2	9,1	—	25,2	—	34,8	37,5	78,5
% <i>транс</i> -дибромида при бромировании <i>цис</i> -стильбена <sup>88</sup>	100	90	50	50	—	40	—	10	30	20
при бромировании <i>транс</i> -стильбена <sup>89</sup>	77	31,4	—	—	51	34	34	29,5	—	—

ТАБЛИЦА 9

## Влияние растворителя на относительный выход смешанных продуктов хлорирования

Растворитель	$\epsilon$	Отношение выходов смешанных продуктов и дихлоридов					
		<i>цис</i> -2-пентен <sup>92</sup>	<i>транс</i> -2-пентен <sup>92</sup>	1-пентен <sup>92</sup>	<i>цис</i> -1-фенилпропен <sup>93</sup>	<i>транс</i> -1-фенилпропен <sup>93</sup>	метилвинил-ацетат <sup>93</sup>
H <sub>2</sub> O	78,5	—	—	—	—	—	только смешанный продукт
HCOOH	57,9	3,6	1,6	3,4	—	—	—
MeOH	32	10,7	5,4	11,2	4,9	4,9	—
EtOH	26,4	4,3	2,3	3,9	—	—	—
BuOH	12,3	1,0	0,45	1,4	—	—	—
CF <sub>3</sub> COOH	8,2	0,2	0,095	0,2	—	—	0,25
MeCOOH	6,2	0,87	0,3	0,85	0,48	0,43	2,34

Смешанные аддукты в реакциях галогенирования образуются при участии диссоциирующих растворителей (H<sub>2</sub>O, MeOH, MeCOOH) и анионов добавленных солей.

Из табл. 9 видно, что выход смешанных аддуктов сильно зависит от растворителя.

Количество смешанных аддуктов не коррелирует с диэлектрической проницаемостью. Наблюдается лишь качественная зависимость выхода продуктов смешанного присоединения от нуклеофильности растворителя. Совместное влияние диэлектрической постоянной и нуклеофильности растворителя интерпретировать трудно.

Выход смешанных продуктов хлорирования ряда ненасыщенных соединений<sup>92, 93</sup> и эфиров замещенных коричных кислот<sup>94</sup> в уксусной кислоте увеличивается с уменьшением реакционной способности непредельного компонента.

Согласно взглядам Шилова<sup>5</sup>, влияние третьего компонента (растворителя или добавленного аниона) на реакцию будет незначительно, если переходное состояние приближается по характеру к ионной паре. Наоборот, чем менее ионизировано переходное состояние, тем значительнее эффект третьего компонента. В полярном галогенировании энергия в основном затрачивается на переход  $\pi$ -комплекса в ионизированное состояние и в этом случае участие донорного компонента, например аниона, менее существенно. В соответствии с этим, выход *транс*-дихлорида в присутствии 1 моль/л LiCl увеличивается симбатно уменьшению реак-

ционной способности двойной связи<sup>94</sup>. Преимущественное образование *транс*-изомеров для смешанных продуктов связано с синхронным действием молекул акцептора (галогена) и донора (растворителя или аниона) на кратную связь. Таким образом, рассмотрение кинетических закономерностей по влиянию неспецифической сольватации, строению олефина, природе галогенирующих агентов и третьих компонентов, а также по составу продуктов показывает, что механизм с участием молекулярных комплексов хорошо описывает особенности галогенирования непредельных соединений в полярных средах.

#### IV. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ

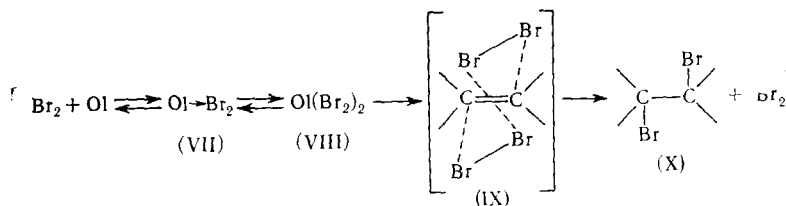
Переход от полярных растворителей к неполярным изменяет состав получаемых продуктов и кинетические закономерности реакции. Это приводит к необходимости рассмотреть механизм галогенирования в неполярных средах более детально.

Если принять, что полярный механизм осуществим и в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, то в последних следовало бы ожидать такой же сильной зависимости от структуры олефина, поскольку энергетический барьер полярной реакции линейно связан с потенциалом ионизации олефина. Однако скорость бромирования циклогексена и 1-гексена в метаноле различается в 27 раз<sup>42</sup>, а в  $\text{CCl}_4$  — лишь в 4 раза<sup>19</sup>. Ослабление зависимости скорости бромирования олефина от его строения приводит к уменьшению значений  $\rho$  в корреляционных уравнениях для неполярных сред. Для полярных сред  $\rho$  равно нескольким отрицательным единицам (см. табл. 5), а для  $\text{CCl}_4$  — 0,67<sup>95</sup>. Наблюдаемое различие противоречит предположению об общности механизмов в обоих случаях.

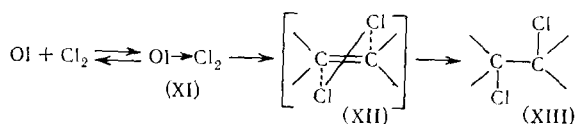
В настоящее время обнаружено, что для широкого круга реакций в неполярных средах характерна отрицательная величина энергии активации<sup>19, 96–101</sup>. Наблюдаемые энергии активации для ряда олефинов меняются от 0 до  $-10$  ккал/моль. В соответствии с предположением о полярном механизме реакции энергетический барьер в таких растворителях, как гексан и  $\text{CCl}_4$ , должен быть выше, чем в полярных средах. Данные эксперимента противоречат этому.

Считают, что бромирование олефинов может происходить без участия промежуточных соединений ионного и сильно полярного характера<sup>102</sup>. Допускается, что две молекулы галогена и молекула олефина образуют комплекс состава 2:1. Последний способен перегруппировываться в плоский шестичленный цикл, содержащий 4 атома брома и 2 атома углерода. Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что построение такого цикла возможно без существенных искажений длин связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{Br}-\text{Br}$ . Атомы  $\text{C}$  и  $\text{Br}$  сближаются на расстояния, относительно близкие к длине ковалентной связи  $\text{C}-\text{Br}$ , атомы брома из разных молекул — на расстояния, близкие к длине связи  $\text{Br}-\text{Br}$  в молекуле  $\text{Br}_2$ . Дибромид образуется путем синхронного разрыва двух связей  $\text{Br}-\text{Br}$  и возникновения двух связей  $\text{C}-\text{Br}$  и новой молекулы  $\text{Br}-\text{Br}$ . Энергия разрыва связей тут же компенсируется энергией, выделяющейся при возникновении новых связей. В целом процесс бромирования экзотермичен, поэтому образование продукта не требует затрат энергии. Барьер свободной энергии определяется энтропийным членом. В предполагаемое переходное состояние входят, не считая растворителя, 3 молекулы реагентов в определенной ориентации, ряд степеней свободы ликвидируется и, как следствие, переходное состояние имеет большую отрицательную энтропию. Продукт возникает из комплекса, путем синхронного разрыва и образования связей. Такой механизм реакции можно на-

звать молекулярным, а его общую схему выразить следующим образом:



Для хлорирования такой механизм невозможен. Размеры молекулы хлора не обеспечивают возникновения структуры (IX). Расстояния Cl—Cl в структуре, подобной (IX), настолько велики, что образование новой молекулы хлора синхронно с разрывом старых связей и возникновением связей C—Cl не осуществимо. При хлорировании возможна, однако, прямая перегруппировка комплекса (XI) в продукт реакции по схеме:



В силу того, что в предполагаемое переходное состояние хлорирования входят только две молекулы, а структура его менее жесткая, чем для IX, следует ожидать, что энтропия активации здесь будет ниже, а скорость процесса выше, чем при бромировании.

При изучении УФ-спектров смесей брома с циклогексеном ( $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{Br}_2$ ) получены данные, указывающие на существование соединения 2:1<sup>103</sup>. Существование комплекса  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Br}_2)_2$  доказано также с помощью низкотемпературной ИК-спектроскопии<sup>104</sup>. При напылении в режиме молекулярных пучков смеси паров брома и циклогексена на поверхность, охлаждаемую жидким азотом, на фоне слабой полосы деформационного колебания двойной связи обнаружены полосы, связанные с колебаниями той же связи в комплексах 1:1 и 2:1. Состав комплексов доказан путем изучения зависимости поглощения от соотношения реагентов. Сдвиг полосы двойной связи в комплексе состава 2:1 больше, чем в комплексе 1:1 и можно утверждать, что первый имеет большую энергию образования. При разогреве до  $-160^\circ$  наблюдалось твердофазное превращение комплекса 2:1 в дибромалкан. Реагенты, не связанные в комплекс, не принимают участия в процессе. Комплекс 2:1 наблюдался также при смешении растворов брома и адамантилиденад-амантана в  $\text{CCl}_4$ <sup>105</sup>.

В табл. 10 приведены кинетические параметры некоторых реакций галогенирования в неполярных средах. Данные по стильбенам и некоторым другим олефинам, содержащим ароматические заместители, резко контрастируют с результатами по остальным реакциям. Вероятно, это связано со стабилизацией арильными заместителями положительного заряда, что снижает энергию образования ионной пары. Так как энтропия активации полярной реакции по абсолютной величине меньше, полярный процесс с  $E_{\text{акт.}} = 5-15$  ккал/моль может конкурировать с молекулярным. Малые и отрицательные значения энергии активации в неполярных средах коррелируют с тем, что реакции идут при очень низких температурах<sup>106</sup>. Хлорирование и бромирование циклогексена в отсут-

ТАБЛИЦА 10

Кинетические характеристики некоторых реакций галогенирования в  $\text{CCl}_4$  при  $25^\circ$ 

Олефин	Галоген	Общий порядок реакции	Константа скорости	Энергия активации ккал/моль	Ссылки на литературу
Циклогексен	$\text{Br}_2$	3	$8 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ сек}^{-1}$	-8,0	19
1-Гексен	$\text{Br}_2$	3	$1,5 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ сек}^{-1}$	-4,1	19
4-Метил-пентен-1	$\text{Br}_2$	3	$1,5 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ сек}^{-1}$	-3,5	19
Дифенилалкены	$\text{Br}_2$	3	$20 \div 150 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ сек}^{-1}$	$0 \div -5$	100
1-Гексен	$\text{Cl}_2$	2	$1,3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	0	99
Циклогексен	$\text{Cl}_2$	2	$0,15 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	-1,7	99
Циклогексен	$\text{IBr}$	3	$45 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ сек}^{-1}$	-8,2	98
цис-Стильбен	$\text{Br}_2$	3	—	+6,5	12
транс-Стильбен	$\text{Br}_2$	3	$3,2 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ сек}^{-1}$	+13,9	12

ствие растворителя происходит при температуре  $-175^\circ$ <sup>107</sup>. Хлорирование этилена в пропане идет со значительными скоростями в интервале  $-140 \div -150^\circ$ <sup>108</sup>.

Отрицательный температурный коэффициент является общей закономерностью присоединения галогенов к олефинам в неполярных средах. Он не связан с зависимостью предэкспонента от температуры. Для элементарной тримолекулярной реакции наблюдаемая энергия активации равна разности истинной величины барьера и  $4RT$ . Появление этой разности обусловлено зависимостью предэкспонента от температуры. При  $300^\circ \text{K}$   $4RT \approx 2,4 \text{ ккал/моль}$ . Эта величина не объясняет экспериментальных значений отрицательного температурного коэффициента.

Отрицательные значения наблюдаемой энергии активации могут служить доказательством участия молекулярных комплексов в механизме реакции. Дифференцирование по обратной температуре кинетических уравнений схемы типа  $\text{OI} + \text{X}_2 \rightleftharpoons \pi$ ,  $\text{OI} + \text{X}_2 \rightarrow \text{P}$ , где  $\pi$  — комплекс, P — продукт с параллельным образованием комплекса приводит к следующему результату:

$$E_{\text{набл.}} = -R \frac{\partial \ln k_{\text{набл.}}}{\partial T^{-1}} = -R \frac{\partial \ln k_2}{\partial T^{-1}} + R \frac{\partial}{\partial T^{-1}} (1 + K_p [\text{OI}]) = E_2 + \frac{K_p [\text{OI}]}{1 + K_p [\text{OI}]} |\Delta H| > 0 \quad (3)$$

где  $E_{\text{набл.}}$  — экспериментальная величина энергии активации,  $E_2$  — истинная энергия активации бимолекулярной реакции между галогеном и олефином,  $|\Delta H|$  — абсолютная величина энтальпии, а  $K_p$  — константа равновесия процесса комплексообразования.

Из уравнения (3) видно, что при достаточно больших концентрациях олефина  $[\text{OI}]$  величина  $E_{\text{набл.}}$  зависит от  $[\text{OI}]$  и растет по мере роста концентрации олефина от  $E_2$  до  $E_2 + |\Delta H|$ . Такой же рост наблюдается при переходе от высоких температур ( $K_p \rightarrow 0$ ) к низким ( $K_p \gg 1$ ). Таким образом, с ростом величины  $K_p [\text{OI}]$  должно наблюдаться постепенное повышение энергии активации и справедливо соотношение (4)

$$E_{\text{набл.}}^{\text{макс.}} - E_{\text{набл.}}^{\text{мин.}} = |\Delta H| \quad (4)$$

Для тримолекулярной схемы, без участия комплекса в реакции, имеем:

$$E_{\text{набл.}} = E_3 + \frac{2K_p [\text{OI}]}{1 + K_p [\text{OI}]} |\Delta H| > 0 \quad (5)$$

и  $E_{\text{набл.}}^{\text{макс.}} - E_{\text{набл.}}^{\text{мин.}} = 2|\Delta H|$



Для простейшей бимолекулярной схемы с участием  $\pi$ -комплекса справедливо

$$E_{\text{набл.}} = E_2 - |\Delta H| + \frac{K_p [\text{OI}]}{1 + K_p [\text{OI}]} |\Delta H| \quad (6)$$

Если  $E_2 > |\Delta H|$ , рассматриваемый случай ничем не отличается от параллельной схемы. Но при  $E_2 < |\Delta H|$  в области малых значений про-

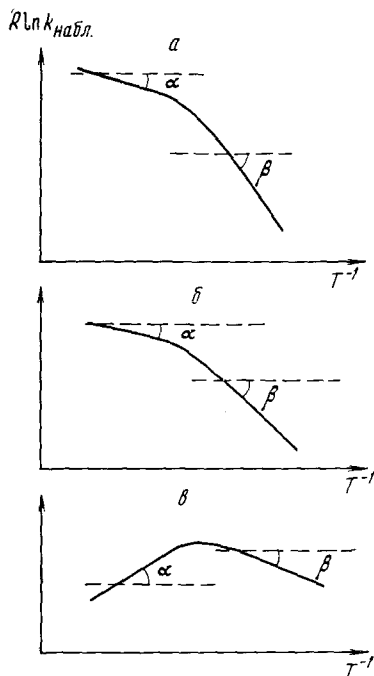


Рис. 3

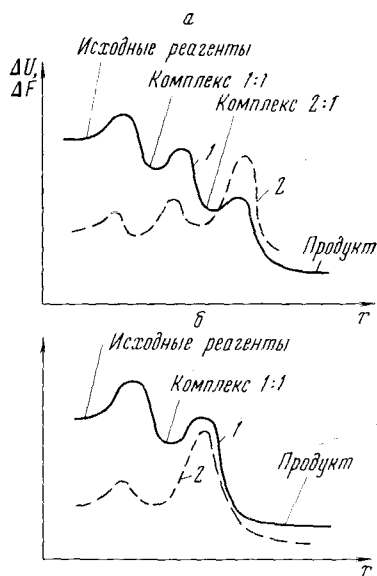


Рис. 4

Рис. 3. Возможные формы зависимости эффективной константы скорости бимолекулярной реакции галогенирования от температуры

Рис. 4. Изменение потенциальной и свободной энергии вдоль пути молекулярной реакции: а — бромирование; б — хлорирование. 1 — потенциальная энергия, 2 — свободная энергия

изведения  $K_p[\text{OI}]$  (небольшие концентрации и не слишком низкие температуры) следует ожидать появления отрицательного температурного коэффициента. С понижением температуры и ростом  $[\text{OI}]$  этот коэффициент будет уменьшаться по абсолютной величине и с некоторого момента станет положительным. Здесь, как и ранее, справедливо соотношение (4). Различные варианты зависимости константы скорости от температуры для разбираемой схемы представлены на рис. 3. Для соответствующей тримолекулярной схемы

$$E_{\text{набл.}} = E_3 - |\Delta H| + \frac{2K_p [\text{OI}]}{1 + K_p [\text{OI}]} |\Delta H| \quad (7)$$

При  $E_3 < |\Delta H|$ , малых  $[\text{OI}]$ , достаточно высоких температурах можно ожидать появления отрицательного температурного коэффициента и для тримолекулярных реакций. Максимальное и минимальное значения энергии активации связаны соотношением (5).

При участии в реакции комплексов двух типов (например, состава 1:1 и 2:1) отрицательный температурный коэффициент может увеличиваться. Для тримолекулярной схемы в случае выполнения условий стационарности по обоим комплексам  $E_{\text{набл.}} = E_3 - (|\Delta H| + |\Delta H'|)$ , где  $|\Delta H'|$  — энтальпия образования комплекса 2:1. Разность максимального и минимального значений наблюдаемой энергии активации составляет  $2(|\Delta H| + |\Delta H'|)$ . Если стационарность по второму комплексу устанавливается медленно, то картина усложняется. Накопление продукта будет происходить по автокаталитическому закону и отрицательный температурный коэффициент в этих условиях может не наблюдаться даже при условии  $E_3 < (|\Delta H| + |\Delta H'|)$ .

Таким образом, параллельные по отношению к молекулярным комплексам схемы не в состоянии объяснить появление отрицательного температурного коэффициента. Комплекс как промежуточный продукт в реакции предполагает такую возможность. Поэтому получение отрицательного значения энергии активации является кинетическим доказательством участия комплексов в реакции. Получение отрицательных значений энергии активации указывает на то, что уровень потенциальной энергии переходного состояния в галогенировании лежит ниже уровня исходных молекул. По теории активированного комплекса переходному состоянию отвечает максимум свободной и потенциальной энергии. Возможные изменения потенциальной и свободной энергии вдоль пути реакции галогенирования олефинов в неполярных средах представлены на рис. 4. В случае, приведенном на рис. 4, потенциальная энергия имеет максимум в переходном состоянии, в то же время она ниже, чем у исходных молекул. Это значит, что энергия активации, формально входящая в уравнение Аррениуса, для эффективной константы скорости становится меньше нуля. Для хлорирования можно ожидать значений наблюдаемой энергии активации близких нулю. Для энтропии активации, особенно в случае бромирования, возможны большие отрицательные значения, и скорости реакций будут невелики. Все указанные выше особенности действительно подтверждаются экспериментальными данными<sup>19, 102</sup>.

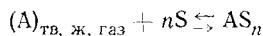
ТАБЛИЦА 11

Энтальпии образования ( $-\Delta H$ ) молекулярных комплексов галогенов с некоторыми донорными растворителями (ккал/моль)

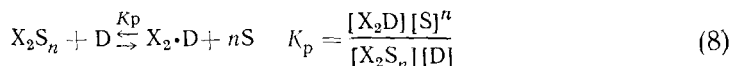
Галоген	Донор							
	Бензол	Толуол	Метанол	Диоксан	Диметилсульфоксид	Тетрагидрофуран	Пиридин	Диэтиловый эфир
I <sub>2</sub>	1,3 <sup>109</sup>	1,8 <sup>109</sup>	1,9 <sup>110</sup>	3,3 <sup>111</sup>	3,7 <sup>114</sup>	5,3 <sup>115</sup>	7,8 <sup>116</sup>	4,3 <sup>117</sup>
Br <sub>2</sub>	—	—	—	2,0 <sup>112</sup>	—	3,5 <sup>112</sup>	—	5,5 <sup>118</sup>
Cl <sub>2</sub>	—	—	—	2,1 <sup>113</sup>	—	2,5 <sup>113</sup>	4,3 <sup>113</sup>	—

В молекулярном механизме важную роль должны играть процессы специфической сольватации исходных веществ и переходного состояния. Комплексообразование с галогенами характерно для ряда соединений, применяемых в качестве растворителей. Соответствующие данные приведены в табл. 11. Известны кристаллические молекулярные соединения CCl<sub>4</sub> с хлором<sup>119</sup>. Спектрофотометрически обнаружено наличие полосы переноса заряда между CCl<sub>4</sub> и бромом в растворе перфторпентана<sup>120</sup>.

Растворение любого вещества А в растворителе S сопровождается сольватацией и образованием некоторого сольватного комплекса среднего состава AS<sub>n</sub>:



Строго говоря, все вещество А находится в растворе в виде такого сольватного комплекса  $AS_n$ . Процесс образования в растворе комплекса галогена с каким-либо донором, например, с олефином, можно описать следующим образом:



Справедливость уравнения (8) для систем  $I_2$  — бензол —  $CCl_4$ ,  $I_2$  — бензол — гексан,  $I_2$  —  $C_2Cl_4$  — гексан,  $I_2$  —  $CCl_4$  — гексан,  $I_2$  — бромистый

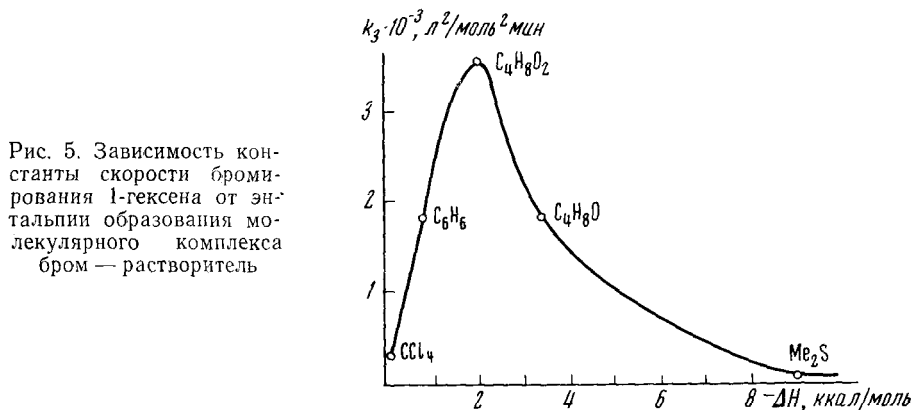


Рис. 5. Зависимость константы скорости бромирования 1-гексена от энтальпии образования молекулярного комплекса бром — растворитель

аллил — гексан показана в работе <sup>121</sup>. Во всех случаях образуются комплексы состава 1 : 1, что подтверждает характер взаимодействия галогенов с растворителями.

Образование донорно-акцепторной связи галоген — растворитель может препятствовать протеканию реакции. Акцепторные и электрофильные свойства галогена уменьшаются, когда он связывается в комплекс. Наличие связи с растворителем затрудняет образование комплекса  $X_2 \cdot OI$  по обменной реакции (8). С ростом донорной силы растворителя увеличивается и потенциальный барьер комплексообразования. Например, энтальпия взаимодействия брома с диметилсульфидом — 9 ккал/моль <sup>112</sup>. Эндотермичность реакции (8) в этом случае составляет до 10 ккал/моль. В таких растворителях образование комплексов может стать лимитирующей стадией процесса и скорость реакции уменьшится по сравнению со слабокомплексующими растворителями типа  $CCl_4$ . Действительно, бромирование олефинов в диметилсульфиде (ДМС) практически не идет <sup>118</sup>. Донорные растворители способны сольватировать не только галогены, но и переходное состояние. Роль такой сольватации в осуществлении реакции неоднократно отмечал Шилов <sup>5, 65</sup>. Сольватация переходного состояния, как и сольватация исходных молекул, зависит от донорной силы растворителей. Вероятны случаи, когда сольватация переходного состояния будет больше сольватации реагирующих веществ. В таких растворителях скорость реакции может расти. Об относительной силе сольватационных эффектов в реакции можно судить по величине энтальпии различных процессов комплексообразования и следует ожидать, что в зависимости от прочности комплекса галоген — растворитель, скорость реакции будет проходить через максимум. Описанное явление обнаружено при бромировании циклогексена и 1-гексена в растворителях, комплексующих с бромом <sup>118</sup>. Полученные резуль-

таты приведены на рис. 5. Максимальное значение скорости реакции наблюдается в диоксане. Аналогичная зависимость получена и для реакции иод-циклизации<sup>122</sup>. Максимальная скорость обнаружена для комплекса иод — бензол.

Молекулярный механизм должен приводить к *транс*-продуктам присоединения. Этот результат подтверждается экспериментально<sup>99, 102, 123</sup>. В литературе отмечалось нарушение стереоспецифичности при переходе к более полярным средам<sup>78, 88</sup>. Это явление связано, вероятно, с уменьшением вклада молекулярного механизма.

В ряде случаев специфические сольватационные эффекты играют не менее важную роль, чем диэлектрическая проницаемость среды. При исследовании кинетики бромирования стильбенов в  $\text{CCl}_4$  с добавками  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  обнаружено, что концентрация последнего входит в кинетическое уравнение. Энергия активации при этом снижается с 13,9 ккал/моль в  $\text{CCl}_4$  до 8 ккал/моль при добавлении 10% бромбензола<sup>124</sup>. При хлорировании в смесях  $\text{CCl}_4$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  обнаружено, что константа скорости растет значительно быстрее, чем можно ожидать из изменения диэлектрической проницаемости среды<sup>125</sup>. Факт объяснен специфической сольватацией хлора нитробензолом. Она вызывает поляризацию молекулы хлора, облегчая электрофильную атаку двойной связи. Каталитическое влияние карбоновых кислот на реакции хлорирования в  $\text{CCl}_4$  и бензоле также связано со специфической сольватацией<sup>91</sup>, причем влияние кислот тем больше, чем они сильнее. Активны лишь мономерные формы кислот. Механизм действия карбоновых кислот состоит, вероятно, в том, что протон сольватирует анионоидную часть переходного состояния.

Таким образом, для реакций галогенирования олефинов в неполярных средах характерны отрицательные эффективные энергии активации и высокие кинетические порядки. Скорость реакции зависит от специфической сольватации галогенов. Все эти факты хорошо согласуются с представлениями об участии в реакции различных по составу донорно-акцепторных комплексов, превращение которых в продукты реакции происходит по молекулярному механизму.

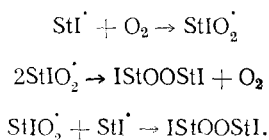
## V. РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ

Галогенирование олефинов в газовой фазе осуществляется по радикально-цепному механизму<sup>126</sup>. Радикальное галогенирование в жидкой фазе долгое время не привлекало внимания. В обзоре рассмотрены радикальные реакции галогенирования, идущие при обычных температурах в отсутствие освещения и катализаторов. Впервые такая реакция на примере бромирования изучена в<sup>127</sup>. Ингибиторы и контакт с развитой поверхностью стекла резко замедляют процесс. Толуол, устойчивый к кратковременному действию брома, взаимодействует с последним в присутствии неопределенного соединения. В условиях, благоприятных для полярной реакции, образуется продукт *транс*-присоединения. В  $\text{CCl}_4$  реакция дает и *транс*- и *цис*-дибромиды в соотношении, близком к 1:1. В работе<sup>127</sup> сформулированы признаки, позволяющие идентифицировать радикальные реакции галогенирования: действие ингибиторов, характер продуктов, получающихся в разных условиях проведения процесса, вступление в реакцию реагентов, устойчивых по отношению к галогену в отсутствие неопределенного соединения.

Радикальное хлорирование винилацетиленов индуцирует вступление в реакцию бензола и тетрахлорэтилена<sup>128</sup>. Путсма доказал, что реакция хлорирования циклогексена частично идет и по радикальному механизму<sup>129</sup>. Допущение радикального механизма позволило объяснить индуцированное олефинами хлорирование ароматических и предельных угле-

водородов <sup>130–132</sup>. Радикальное хлорирование не является следствием случайного внешнего инициирования, а связано с химической природой реагентов <sup>133</sup>. Радикальный механизм характерен для бромирования диенов <sup>134, 135</sup>, циклогексена <sup>103</sup>, 1-гексена и *p*-бромаллилбензола <sup>101</sup>.

Доля радикальных процессов определяется строением олефина. Наиболее склонны к радикальным реакциям хлорирования олефины с неразветвленной цепью. В то же время для разветвленных олефинов — изобутилена, триметил- и тетраметилэтилена, а также для стирола радикальная реакция не характерна <sup>123</sup>. Концентрация олефина также оказывает влияние на механизм реакции. Хлорирование циклогексена с увеличением концентрации олефина становится почти исключительно радикальным; с уменьшением концентрации олефина растет доля нерадикального процесса <sup>133</sup>. Аналогичное явление наблюдается при бромировании 1-гексена <sup>101</sup>, бутадиена <sup>135</sup>, *цис*- и *транс*-пипериленов <sup>136</sup>. Стирол, который хлорируется и бромируется по нерадикальной схеме, реагирует с иодом чисто радикальным способом <sup>137</sup>. Кислород ингибирует радикальные реакции хлорирования <sup>123</sup>, бромирования <sup>101, 103</sup> и иодирования <sup>137</sup>. Для иодирования стирола (St) предложена <sup>137</sup> следующая схема ингибирования:



Кислород действует неоднозначно. При бромировании тетрахлорэтилена небольшие добавки кислорода инициируют реакцию, а избыток — замедляет <sup>138</sup>. Радикальное галогенирование ингибируют также хиноны <sup>137</sup>, замещенные фенолы <sup>136</sup>, окись циклогексена <sup>139</sup>.

Радикальное бромирование циклогексена приводит к дибромиду с выходом более чем 90% <sup>103</sup>, 1-гексен дает 50% дибромид <sup>19</sup>. Как правило, дигалогенид представляет собой *транс*-продукт с примесью *цис*-изомера. Хлорирование циклогексена дает более 95% *транс*-дихлорида. *транс*-Стереоспецифично бромирование циклогексена <sup>102</sup>, фотохимическое иодирование бутенов <sup>140</sup> и пентенов <sup>141</sup>. В ряде случаев, однако, отмечалось отсутствие стереоспецифичности <sup>127, 136</sup>. Для радикального галогенирования характерны также продукты замещения, их доля иногда достигает 50%. Наиболее обычны продукты замещения, содержащие аллильную группировку

$\text{>C=C-C}\begin{smallmatrix} | \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ . В системе изобутилен — Cl<sub>2</sub> аллильные

соединения образуются с выходом 50%, в системе циклогексен — Cl<sub>2</sub> 27%, в системе гексен — Br<sub>2</sub> более 40%. Всегда образуется немного (от долей до 5%) винильных галогенидов, содержащих галоген у двойной связи. При реакции хлора с бутеном-1 <sup>123</sup>, при бромировании и хлорировании циклогексена обнаружены значительные количества 4-галогенпроизводного <sup>103, 133</sup>. Последний тип продуктов встречается только в радикальном галогенировании. Имеющиеся в литературе данные по кинетике радикального галогенирования собраны в табл. 12, показывающей, что характерной особенностью рассматриваемых реакций являются низкие и отрицательные значения эффективной энергии активации от —15 до 6,5 ккал/моль. Кинетические уравнения реакции весьма разнообразны. Количество данных по радикальному жидкофазному галогенированию ограничено и необходимо дальнейшее исследование этого класса реакций.

ТАБЛИЦА 12

## Радикально-цепное галогенирование олефинов в четыреххлористом углеводе

Олефин	Галоген	Кинетическое уравнение	Энергия активации	Ссылки на литературу
4-Метил-1-пентен	Br <sub>2</sub>	$k[OI]Br_2^2$	-15	19
1-Гексен	Br <sub>2</sub>	$k[OI]^2[Br_2]^{3/2}$	-8	19
Циклогексен	Br <sub>2</sub>	$k[OI][Br_2]^2$	-14	19
p-Бром-аллилбензол	Br <sub>2</sub>	$k[OI]^2[Br_2]$	0	101
Пентены	I <sub>2</sub>	$\frac{k_1[I_2]^{1/2}[OI]}{1 + k_2[OI]}$	Нет данных	141
Стирол	I <sub>2</sub>	$k[OI]^{3/2}[I_2]$	+6,5	137

В темновой реакции галогенирования инициирование происходит с участием олефина, а не путем термического распада молекулы галогена на два атома. В присутствии олефинов в реакцию вступают инертные к галогену ароматические и предельные углеводороды<sup>130-132</sup>. Если бы олефин не участвовал в инициировании, скорость последнего не зависела бы от его наличия, следовательно, и степень галогенирования ароматического или предельного соединения также была бы постоянной. В действительности же она отличается на несколько порядков<sup>128</sup>; это доказывает, что в присутствии олефинов возникает больше атомов галогена, чем без него. Сопоставление возможных скоростей инициирования с наблюдаемыми скоростями реакции также показывает, что последние не могут быть достигнуты при реальных длинах цепей и при инициировании путем распада молекул галогена.

Рассмотрим возможные схемы инициирования с участием олефина. В табл. 13 приведен ряд механизмов генерации радикалов в присутствии

ТАБЛИЦА 13

## Тепловые эффекты реакций инициирования в системах галоген-олефин

Реакция инициирования	Тепловой эффект, ккал/моль	
	для брома	для хлора
$-CH=CH- + X_2 \rightarrow -CHXCH_2 + X$ (9)	34	32
$2-CH=CH- + X_2 \rightarrow 2-CHX-CH_2-$ (10)	22	6
$-CH=CH- + 2X_2 \rightarrow -CHX-CHX- + 2X$ (11)	14	8
$2-CH=CH- + 2X_2 \rightarrow -CHX-CHX- + X +$ $+ -CHX-CH_2-$ (12)	3	-18
$-CH=CH-CH_2- + X_2 \rightarrow -CHX-CH_2- + X + -CH=$ $=CH-CH_2-$ (13)	32 (35)	29 (32)
$2-CH=CH-CH_2- + X_2 \rightarrow 2CHX + 2-CH=$ $=CH-CH_2-$ (14)	18 (24)	0 (+6)

брома и хлора и вероятные тепловые эффекты этих процессов. Для оценки теплот использованы энергии разрыва связей в молекулах гало-

генов из табл. 2. Тепловой эффект реакции  $C=C + Cl \rightarrow \overset{Cl}{\underset{|}{C}}-\dot{C}$  приня-  
ли равным экзотермичности реакции прилипания атома Cl к этилену, т. е.  
26 ккал/моль<sup>133</sup>. В большинстве соединений связь C-Br на 14 ккал/моль

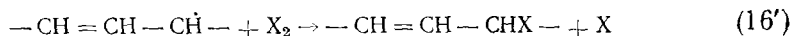
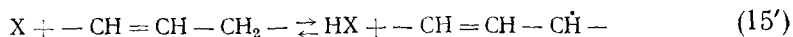
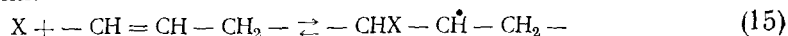
менее прочна, чем связь C—Cl и для реакции  $\text{>C=C<} + \text{Br} \rightarrow \text{>}\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}}-\dot{\text{C}}\text{<}$  принято  $\Delta H = 12$  ккал/моль. Энергия образования HCl составляет 103 ккал/моль, HBr — 88 ккал/моль<sup>21</sup>. Тепловой эффект отрыва водорода в аллильном положении в работе<sup>133</sup> приняли равным 74 ккал/моль, в скобках в табл. 13 приведены значения для более употребительной величины 77 ккал/моль. Энергия связи C—Cl 80 ккал/моль, C—Br 66 ккал/моль<sup>21</sup>.

Значения тепловых эффектов позволяют исключить для брома реакции (10) и (14), так как оба эти маршрута менее выгодны, чем (11). Бимолекулярное инициирование по (9) или (13) — в случае брома энергетически идентично. Таким образом, для бромирования можно рассматривать три наиболее вероятные схемы инициирования: бимолекулярную с  $\Delta H_{13} = 32\text{--}35$  ккал/моль, тримолекулярную с  $\Delta H_{11} = 14$  ккал/моль и формально тетрамолекулярную с  $\Delta H_{12} \sim 3$  ккал/моль. Такой же анализ для хлора дает  $\Delta H_{13} = 29\text{--}32$  ккал/моль,  $\Delta H_{11} < 8$  ккал/моль и  $\Delta H_{12} = -12$  ккал/моль, согласно<sup>142</sup>. Значения предэкспоненциального множителя бимолекулярной и тримолекулярной реакций можно положить  $10^{10}$  л/моль·сек и  $10^4$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек<sup>142</sup>. При концентрации реагентов по  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, получаем, что при 25° в результате бимолекулярной реакции радикалы могут генерироваться со скоростью  $10^{-17}$  и  $10^{-14}$ , а при тримолекулярной реакции — со скоростью  $10^{-13}$  и  $10^{-5}$  моль/л·сек для брома и хлора соответственно. Стадию (12) можно рассматривать как столкновение двух молекул комплекса  $\dot{\text{X}}_2 \cdot \text{Ol}$ . Скорости инициирования при этом могут быть больше, чем в остальных случаях. Для протекания реакции (12) необходима определенная ориентация четырех молекул реагентов, которая может привести к появлению больших стерических затруднений.

Образование радикалов в результате взаимодействия валентно-насыщенных молекул по бимолекулярному и тримолекулярному механизмам хорошо изучено для жидкофазного окисления углеводородов<sup>143</sup>. Тримолекулярный механизм преобладает для углеводородов со слабыми C—H-связями. Весьма возможно, что и в галогенировании олефинов тримолекулярные и псевдотетрамолекулярные реакции выгоднее бимолекулярных. Возможной роли молекулярных комплексов в образовании радикалов посвящен обзор<sup>144</sup>. Комплексообразование может ослаблять связь в молекуле акцептора. Подобный механизм доказан для образования радикалов из комплексов с участием тетранитрометана<sup>145</sup>. В работе<sup>133</sup> принято, что первой стадией в хлорировании всегда является возникновение комплекса  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Ol}$ , который затем распадается либо по гомолитическому, либо по гетеролитическому механизму. Участие комплексов в реакции предполагается также для радикального бромирования<sup>101, 135</sup> и иодирования<sup>137</sup>. До сих пор, однако, для галогенирования не существует однозначных экспериментальных доказательств того, что комплексообразование должно предшествовать образованию радикалов.

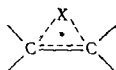
Представление об участии комплексов в галогенировании позволяет объяснить симбатное изменение реакционной способности олефинов в полярной, молекулярной и радикальной реакциях. Действительно, если комплекс есть промежуточная частица всех этих процессов, то константы скорости должны коррелировать со свойствами комплекса, а следовательно, и между собой. Псевдотетрамолекулярное инициирование следует рассматривать как результат парных соударений частиц комплекса состава 1:1.

В радикальном галогенировании возможны следующие реакции продолжения цепи:

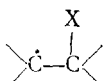


Энергии активации реакций (15) и (15') можно оценить по формулам:  $E_{\text{акт.}} = 4,3 - 0,1 (\Delta H)$  в экзотермической реакции и  $E_{\text{акт.}} = 4,3 + 0,91 (\Delta H)$  в эндотермической реакции<sup>146</sup>. Для реакции (15) в случае хлора имеем  $E_{\text{акт.}} = 2$  ккал/моль. Предэкспоненты реакций атомов с соединениями, содержащими двойную связь, составляют в газовой фазе  $10^{12}$  л/моль·сек<sup>147</sup>, что дает  $k_7 = 10^{10}$  л/моль·сек. Полученная величина хорошо совпадает с экспериментальным значением  $10^{9,9}$  л/моль·сек<sup>148</sup>. Тепловые эффекты стадий (15) и (15') разнятся на 2—3 ккал/моль и скорости соответствующих реакций отличаются незначительно. Вследствие этого наряду с дигалогенидом образуются большие количества продуктов замещения. В случае брома для реакций (15) и (15') имеем  $k_7 \approx 10^8 \div 10^9$  л/моль·сек. Оценка скоростей реакций (16) приводит к величинам того же порядка. Возможно, что скорость (16) ниже расчетной ввиду стерических затруднений для реакции галоидалькильного радикала с молекулой. Величина  $10^7 - 10^8$  л/моль·сек в этом случае наиболее реальна. Скорость реакции (16) меньше, так как ее тепловой эффект составляет 5 ккал/моль. Весьма важен вопрос об обратимости стадии (15), которая может влиять на кинетику процесса. В случае хлора она необратима, так как велика эндотермичность обратной реакции. Напротив — для брома оценка дает константу распада галоидалькильного радикала более  $10^6$  сек<sup>-1</sup>. При концентрации галогена  $10^{-2}$  моль/л распад радикала может конкурировать с реакцией (16).

Атомы галогенов, обладая большим сродством к электрону, являются очень сильными акцепторами и образуют комплексы с молекулами органических доноров, таких, например, как бензол<sup>149</sup>. Энтальпия образования подобных комплексов примерно в 2 раза выше, чем комплексов соответствующих молекулярных галогенов<sup>150</sup>. Подобные комплексы должны образовываться и с олефинами, причем здесь можно ожидать, что энтальпия будет иметь значение 6—12 ккал/моль. Возможно, что промежуточными частицами при галогенировании являются не классические галоидалькильные радикалы, а радикалоподобные комплексы, отличающиеся положением атома и делокализацией свободной валентности по трехчленному кольцу<sup>103, 140</sup>. Действительно, экзотермичность образования классического радикала в случае иода меньше, а в случае

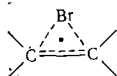


брома близка к экзотермичности образования комплекса. Для получения последнего не требуется разрыва двойной связи, поэтому возможно, что процесс образования подобного комплекса, в отличие от реакции, при-

водящей к , не имеет активационного барьера. Доводом в пользу мостикового строения галогеналкильных радикалов служит транс-стереоспецифичность радикального присоединения брома и иода<sup>140</sup>.



Если бы в реакции участвовал радикал  $\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{>}\dot{\text{C}}-\text{C}< \end{array}$ , то для иода реакция не была бы полностью *транс*-стереоспецифична, а у брома вообще не было бы преимуществ в образовании *транс*-продукта, как это и наблюдается, например, в ионных реакциях геометрически вполне подобного катиона  $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{>}\text{C}^+-\text{C}< \end{array}$ <sup>1</sup>. Таким образом, для брома наиболее вероятна структура.

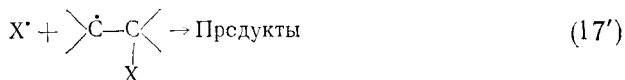


Обратимость стадии (15) можно рассматривать как следствие комплексообразования атома Br с неопределенным соединением. В случае хлора образование комплекса связано с меньшим, а радикала — с большим тепловым эффектом, чем для брома, поэтому основная роль в реакции

принадлежит радикалам  $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{>}\dot{\text{C}}-\text{C}< \end{array}$

Комплексообразование позволяет объяснить отрицательные энергии активации в радикальном бромировании, так как величина  $\Delta H$  образования радикала-комплекса входит в энергию активации с отрицательным знаком<sup>116</sup>. Появление отрицательного значения энергии активации за счет обратимого образования бромалкильного радикала описано для газофазного гидробромирования олефинов<sup>151</sup>.

Обрыв цепей происходит или путем рекомбинации атомов и радикалов, или за счет реакции с ингибитором (In)



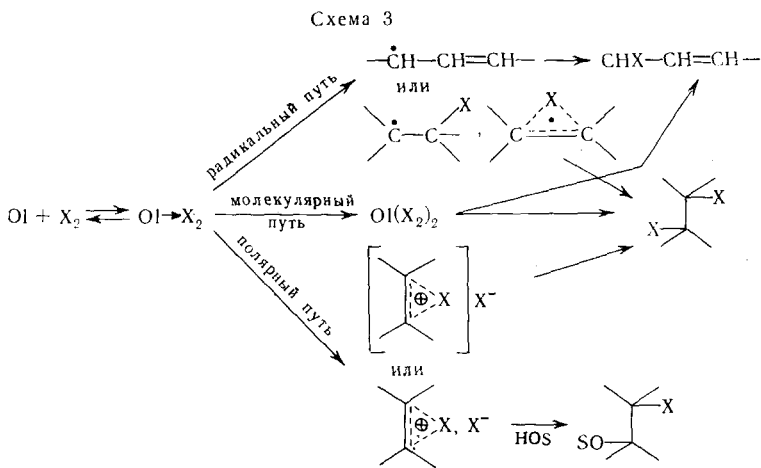
Для жидкой фазы известны только значения констант реакции (17). Для брома — это  $10^{10,6}$  л/моль·сек, для иода —  $10^{10,3}$  л/моль·сек<sup>148</sup>. Скорость реакций (17') и (17''), видимо, меньше из-за стерических затруднений. Это подтверждается данными по газовой фазе, где константа  $k_{17}$  хлора составляет  $10^{16}$ — $10^{17}$  л/моль·сек, реакция  $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$  дает только  $10^{14}$ , а рекомбинация двух хлорэтильных радикалов — только  $10^{13}$ <sup>147</sup>. Механизм (18) представляется более вероятным. Кроме того, может иметь место обрыв цепи на кислороде, который обычно присутствует в растворе в концентрациях  $\sim 10^{-3}$ — $10^{-4}$  моль/л. Процесс радикального галогенирования осложняется выделением галондводорода, влияющего на кинетику реакции.

Детальный механизм радикального галогенирования пока не может считаться окончательно установленным. Можно полагать, что в реакции участвуют комплексы атомов галогенов с олефинами — без этого предположения стереохимия продуктов радикального галогенирования становится непонятной.

\* \* \*

Рассмотрение литературных данных о присоединении галогенов по кратной связи показывает, что эта реакция до сих пор привлекает внимание исследователей. Процессы присоединения относятся к основным в органической химии. На их примере, в частности, развивались представления о карбоний-ионах, электрофильных и нуклеофильных реагентах,  $\pi$ -комплексах. Реакции гидрогалогенирования олефинов сыграли важную роль в становлении и развитии химии свободных радикалов.

В обзоре галогенирование кратных связей в основном рассмотрено с точки зрения возможной роли в этом процессе молекулярных комплексов галоген — олефин. Существование подобных комплексов доказано экспериментально, однако их роль в галогенировании исследована недостаточно. Представление об участии молекулярных комплексов в химическом превращении дает возможность с единой точки зрения рассмотреть механизм галогенирования. Совокупность имеющихся данных позволяет дать схему реакции:



Представления о комплексах позволяют объяснить явление ускорения реакций с понижением температуры, быстрое осуществление процесса в неполярных средах и при низких температурах, влияние специфической сольватации и ряд других особенностей реакции. В системах с донорно-акцепторным взаимодействием между исходными веществами, но не принимает непосредственного участия в реакции.

Галогенирование кратных связей показывает, что в зависимости от свойств среды и реагирующих веществ возможны последующие превращения комплекса по ионному, радикальному или молекулярному механизмам. Исследование подобных процессов позволяет подойти к решению одной из проблем современной химической кинетики: выяснению кинетической роли различных типов комплексов в химических превращениях. Рассмотрение вопросов, связанных с представлением об участии комплексов в химических реакциях, показывает, что нет резких различий между ионным и радикальным механизмами реакции. Имеется также возможность прямого превращения комплексов в конечные продукты

реакции. Существование таких процессов представляет принципиальный интерес.

Галогенирование непредельных соединений и, в частности олефинов, идет с небольшими энергиями активации. В инертной фазе оно может быть проведено в температурном интервале от 77 до 400° К, что позволяет разделить и изучить отдельные стадии процесса. Соизмеримость энергии активации с энтальпией образования комплексов делает галогенирование олефинов удобной моделью для изучения ряда общих вопросов, связанных с влиянием комплексообразования на химический процесс. Изучение процессов комплексообразования между реагирующими веществами и путей дальнейшего превращения комплексов открывает перед исследователями новые возможности по управлению скоростью и повышению селективности самых различных процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. де ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, «Мир», М., 1968.
2. A. Francis, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2344 (1925).
3. J. Roberts, J. Kimball, Там же, **59**, 947 (1937).
4. Е. А. Шилов, ДАН, **18**, 643 (1938).
5. Е. А. Шилов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **4**, 419 (1962).
6. M. Dewar, J. Chem. Soc., **1946**, 477.
7. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
8. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
9. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, L., N.-Y., 1969.
10. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, N.-Y., 1969.
11. Г. Б. Сергеев, Усп. химии, **36**, 747 (1966).
12. G. Heublein, Ztschr. Chem., **9**, 28 (1969).
13. Г. Б. Сергеев, в сб. Современные проблемы физической химии, Изд. МГУ, М., 1970, стр. 20.
14. S. Freed, K. M. Sancier, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1273 (1952).
15. J. E. Dubois, F. Garnier, Spectrochim. Acta, **23A**, 2279 (1967).
16. Г. Б. Сергеев, Чен Тон-Ха, Теор. эксп. химия, **3**, 422 (1967).
17. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, Там же, **4**, 406 (1968).
18. J. G. Traupham, J. R. Olechowski, J. Am. Chem. Soc., **81**, 571 (1959).
19. В. В. Смирнов, Автореф. кандид. диссерт. МГУ, М., 1973.
20. L. J. Andrius, R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4500 (1952).
21. В. И. Веденеев и др. в кн. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд. АН СССР, М., 1962.
22. Справочник химика, «Химия», Л., 1971.
23. Г. Беккер, Электронная теория органических реакций, «Мир», М., 1965.
24. H. A. Bent, Chem. Revs., **68**, 587 (1968).
25. O. Hassel, Science, **170**, 3957 (1970).
26. R. D. Bach, H. F. Henneike, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5589 (1970).
27. G. Heublein, P. Hallap, Ztschr. Chem., **9**, 450 (1969).
28. S. W. Benson, G. R. Haugen, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4036 (1965).
29. E. S. Hugser, J. Kim, J. Org. Chem., **33**, 1243 (1968).
30. G. Heublein, P. Umbriet, Tetrahedron, **24**, 4733 (1968).
31. J. E. Dubois, J. Barbier, Chem. Commun., **1968**, 24.
32. F. Garnier, J. E. Dubois, Bull. soc. chim. France, **1968**, 3797.
33. J. G. Hanna, S. Siggir, Anal. Chem., **37**, 690 (1965).
34. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., **34**, 800 (1968).
35. J. Barbier, J. E. Dubois, J. Chem. Phys. Physicochim. Biol., **65**, 1989 (1968).
36. P. Asinger, B. Fell, G. Steffan, G. Hodik, Ber., **97**, 1562 (1964).
37. Г. Д. Мельников, Ю. И. Порфирьева, ЖОрХ, **6**, 1953 (1970).
38. K. Yates, V. Wright, Canad. J. Chem., **45**, 167 (1967).
39. V. K. Seth, A. N. Boset, J. Ind. Chem. Soc., **48**, 575 (1971).
40. N. I. Bythell, P. W. Robertson, J. Chem. Soc., **1938**, 179.
41. W. Walsch, J. E. Dubois, Ber., **92**, 1028 (1959).
42. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., **33**, 173 (1967).
43. J. Taft, Steric Effect in Organic Chemistry, N.-Y., 1956.
44. H. S. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1913 (1957).
45. J. E. Dubois, G. Mouvier, Tetrahedron Letters, **1963**, 1325.
46. J. E. Dubois, G. Mouvier, C. r., **259**, 2101 (1964).

47. J. E. Dubois, E. Bienvenue-Goetz, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 2094.
48. J. E. Dubois, E. Goetz, *J. Chim. Phys.*, **63**, 780 (1966).
49. J. E. Dubois, A. Schwarz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2167.
50. J. E. Dubois, E. Goetz, Там же, **1965**, 303.
51. M. F. Ruosse, J. E. Dubois, Там же, **1970**, 1163.
52. J. H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1483 (1969).
53. J. A. Pincock, K. Yates, *Canad. J. Chem.*, **48**, 2944 (1970).
54. P. B. de la Mare, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3823.
55. J. E. Dubois, F. Garnier, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3961.
56. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия» Л., 1967.
57. R. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1550 (1953).
58. R. L. Benoit, C. Guay, J. Derbarres, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1261 (1968).
59. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 462 (1951).
60. У. Сондерс, Ионные реакции в алифатическом ряду, «Мир», М., 1967.
61. E. Chilov, *Bull. soc. chim. France*, **1963**, 2903.
62. C. G. Swain, D. L. Crist, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3195 (1972).
63. R. J. Gillespie, M. I. Morton, *Quart. Revs.*, **25**, 553 (1971).
64. R. E. Buckles, I. L. Miller, R. I. Thurmaier, *J. Org. Chem.*, **32**, 888 (1967).
65. Е. А. Шилов, В сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 744.
66. Н. Н. Беляев, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, *ЖОХ*, **38**, 886 (1968).
67. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, *Укр. хим. ж.*, **33**, 909 (1967).
68. J. E. Dubois, F. Garnier, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 4512.
69. J. E. Dubois, D. W. Pearson, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1970B**, 1275.
70. Н. П. Каняев, *ЖОХ*, **29**, 841 (1959).
71. J. A. Pincock, K. Yates, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3332 (1970).
72. J. E. Dubois, X. O. Huynh, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3369.
73. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, *Усп. химии*, **35**, 853 (1966).
74. А. И. Субботин, Г. А. Корчагина, И. В. Бодриков, *ЖОрХ*, **4**, 2078 (1968).
75. И. В. Бодриков, Г. А. Корчагина, З. С. Смолян, Там же, **3**, 1730 (1967).
76. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, Г. А. Корчагина, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **11**, 708 (1966).
77. И. В. Бодриков, Автореф. докт. диссерт., Политехн. ин-т, Горький, 1969.
78. R. C. Fahey, H. I. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4429 (1966).
79. S. J. Cristol, F. R. Stormitz, P. S. Rowey, Там же, **78**, 4939 (1956).
80. J. van der Linde, E. Havinga, *Rec. trav. chim.*, **84**, 1047 (1965).
81. P. B. de la Mare, R. Koenigsberger, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5327.
82. M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2172 (1965).
83. R. C. Fahey, C. Schubert, Там же, **87**, 5172 (1965).
84. J. H. Rolston, K. Yates, Там же, **91**, 1469 (1969).
85. G. Heublein, P. Hallpap, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 335.
86. R. E. Buckles, D. F. Knaak, *J. Org. Chem.*, **25**, 20 (1960).
87. S. J. Cristol, R. S. Bly, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 142 (1960).
88. R. E. Buckles, I. M. Boder, R. I. Thurmaier, *J. Org. Chem.*, **27**, 4523 (1962).
89. G. Heublein, *J. prakt. Chem.*, **31**, 84 (1966).
90. N. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1212, 1959.
91. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, *Укр. хим. ж.*, **32**, 34 (1966).
92. M. L. Poutsma, J. L. Kartich, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6595 (1967).
93. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, *Укр. хим. ж.*, **33**, 1053 (1967).
94. M. D. Johnson, E. N. Trachtenberg, *J. Chem. Soc.*, **1968B**, 1018.
95. G. Heublein, E. Schutz, *Ztschr. Chem.*, **9**, 147 (1968).
96. Чен Тон-Ха, А. С. Кабанкин, Г. Б. Сергеев, *Вестник МГУ, хим.*, **1966**, 28.
97. Чен Тон-Ха, Г. Б. Сергеев, Л. Ю. Кунскайте, Там же, **1967**, 32.
98. Г. Б. Сергеев, Чен Тон-Ха, Там же, **1969**, 62.
99. Ю. А. Сергучев, В. П. Конюшенко, *Теор. экп. хим.* (в печати).
100. Л. П. Залукаев, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Ж. В. Шмырева, *Кинетика и катализ*, **12**, 754 (1971).
101. Е. А. Шилов, Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, В. В. Смирнов, *Укр. хим. ж.*, **38**, 1156 (1972).
102. Г. Б. Сергеев, Чен Тон-Ха, Т. В. Похолок, *Кинетика и катализ*, **10**, 47 (1969).
103. Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Г. А. Бакаринова, М. А. Ветрова, *ДАН*, **203**, 394 (1972).
104. Я. М. Кильмelfельд, А. Б. Мостовой, Л. И. Файнштейн, Там же, **209**, 105 (1973).
105. J. Strating, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 907.

106. Г. Б. Сергеев, А. П. Шведчиков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **18**, 52 (1973).  
107. Г. Б. Сергеев, А. И. Прокофьев, Вестн. МГУ, хим, **1966**, 24.  
108. А. П. Шведчиков, В. И. Гольдманский, Э. В. Лумар, Г. Б. Сергеев, Б. Г. Дзантиев, А. М. Каплан, С. И. Павлова, В. В. Смирнов, М. А. Ветрова, ЖОХ, **42**, 2753 (1972).  
109. R. M. Keefer, L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2164 (1955).  
110. P. A. de Maine, J. Chem. Phys., **28**, 1002 (1958).  
111. J. A. Ketelaar, C. van de Stoppel, A. Youdsmit, W. Dzaubas, Rec. trav. chim., **71**, 1104 (1952).  
112. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Теор. эксп. хим., **6**, 680 (1970).  
113. Ю. А. Сергучев, Г. А. Стецюк, Укр. хим. ж. (в печати).  
114. J. Grundness, P. Klaboc, Trans. Faraday Soc., **83**, 2085 (1961).  
115. S. M. Brandon, M. Tamres, S. Sarges, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2129 (1960).  
116. А. В. Чекунов, П. А. Бажулин, Теор. эксп. хим., **1**, 536 (1965).  
117. P. A. de Maine, J. Chem. Phys., **26**, 1192 (1956).  
118. Е. А. Шилов, Ю. А. Сергучев, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, В. Л. Кофчан, ДАН, **197** (1971).  
119. J. A. Wheat, A. W. Brown, J. Am. Chem. Soc., **60**, 371 (1938).  
120. Е. И. Яковенко, Автореф. кандид. дисс. МГУ, М., 1967.  
121. Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, М. С. Сытилин, ЖФХ, **47**, 734 (1973).  
122. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Теор. эксп. хим., **8**, 108 (1972).  
123. M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2172 (1965).  
124. G. Heublein, G. Agatha, Tetrahedron, **24**, 3799 (1968).  
125. И. В. Бодриков, А. И. Субботин, Г. А. Корчагина, В. С. Смолян, Кинетика и катализ, **10**, 197 (1969).  
126. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, изд. АН СССР, М., 1958, стр. 331.  
127. Е. А. Шилов, И. В. Смирнов-Замков, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 32.  
128. А. А. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОХ, **32**, 1098 (1962).  
129. M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3511 (1963).  
130. T. D. Stewart, Там же, **52**, 2869 (1930).  
131. T. D. Stewart, M. K. Hanton, Там же, **53**, 1121 (1931).  
132. T. D. Stewart, B. Weidenbaum, Там же, **57**, 2036 (1935).  
133. M. L. Poutsma, Там же, **87**, 2161 (1965).  
134. M. L. Poutsma, J. Org. Chem., **31**, 4167 (1966).  
135. V. L. Heasley, S. K. Taylor, Там же, **34**, 2779 (1969).  
136. V. L. Heasley, G. E. Heasley, S. K. Taylor, C. L. Frye, Там же, **35**, 2967 (1970).  
137. G. Fraenkel, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5582 (1959).  
138. J. Willard, F. Daniels, J. Chem. Soc., **1935**, 2441.  
139. М. М. Мовсумзаде, Г. Б. Сергеев, А. Л. Шабанов, В. В. Смирнов, ДАН, **203**, 3940 (1972).  
140. P. S. Skell, R. R. Pavlis, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2956 (1964).  
141. R. L. Ayres, C. J. Micheida, E. P. Rack, Там же, **93**, 1389 (1971).  
142. С. В. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир» М., 1971, стр. 196.  
143. Н. Н. Эмануэль, В сб. Химическая кинетика и цепные реакции «Наука», М., 1966, стр. 377.  
144. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Усп. химии, **41**, 1566 (1972).  
145. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, ДАН, **205**, 1400 (1972).  
146. G. C. Fettes, J. H. Knox, в сб. Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, **2**, 165 (1964).  
147. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозфазных реакций, «Наука», М., 1971.  
148. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.  
149. N. Yamamoto, T. Kojikawa, H. Sato, H. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc., **91**, 269 (1969).  
150. R. L. Strong, J. Perrano, Там же, **89**, 2535 (1967).  
151. R. J. Field, P. I. Abell, Там же, **91**, 7226 (1969).