

УДК 547.311

## МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ К КРАТНОЙ СВЯЗИ

К. А. Вьюнов, А. И. Гинак

Систематизированы литературные данные по изучению механизма электрофильного галогенирования олефинов. Особое внимание уделено экспериментальным методам исследования структуры и реакционной способности промежуточных нестойких аддуктов электрофильного присоединения галогена по кратной связи. Обсуждена взаимосвязь механизма электрофильного галогенирования и других *Ad*-реакций. Рассмотрены некоторые аспекты стереохимии присоединения галогенов и гипогалогенидов к олефинам.

Библиография — 192 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	273
II. Механизм реакции. Общие кинетические закономерности	273
III. Физико-химические методы регистрации промежуточных частиц, участвующих в реакциях электрофильного присоединения	279
IV. <i>Ad</i> -Механизм присоединения галогена к кратной связи	284
V. Стереохимические аспекты электрофильного галогенирования	287
VI. Электрофильность реакционных центров интермедиата	291

### I. ВВЕДЕНИЕ

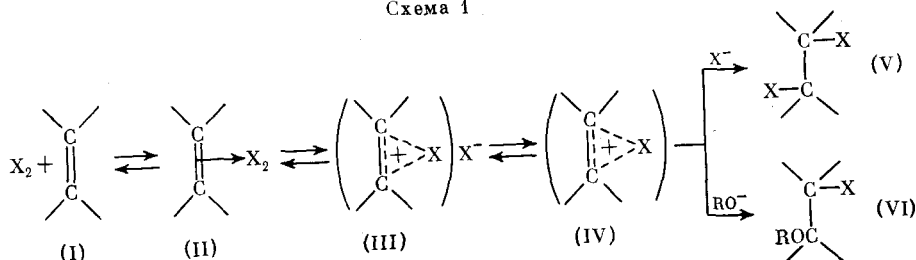
Электрофильное присоединение галогенов и гипогалогенидов к олефинам — достаточно известная реакция<sup>1</sup>, но исследование ее механизма продолжается до настоящего времени<sup>2-4</sup>. В данном обзоре сделана попытка систематизировать и критически рассмотреть известные данные (используя работы, опубликованные до 1978 г.), главным образом, с точки зрения механизма реакции, структуры промежуточных продуктов и влияния строения реагентов на скорость их взаимодействия. Синтетические аспекты проблемы, а также роль донорно-акцепторных комплексов рассмотрены кратко, в основном по вновь полученным данным, не вошедшим в недавно опубликованные обзоры<sup>3-5</sup>.

### II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ. ОБЩИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

#### 1. Общее рассмотрение механизма

Механизмы реакций галогенирования и сопряженного галогенирования олефинов (1) тесно связаны, что хорошо видно из схемы (1).

Схема 1



На первой стадии из исходных продуктов образуется  $\pi$ -комплекс (II), превращающийся в «тесную» ионную пару (III) (аналогичную  $\sigma$ -комплексу в реакциях ароматического замещения), которая затем в средах с высокой сольватирующей способностью диссоциирует на два сольватированных иона — анион  $X^-$  и катион (IV) <sup>6–11</sup>. В неполярных, слабосольватирующих средах интермедиат носит характер сольватноразделенной пары (IV)  $\parallel X^{-6,12-14}$ .

Лимитирующей стадией всего процесса является ионизация  $\pi$ -комплекса (II) с образованием ионных пар <sup>5, 15, 18</sup>. Образование продуктов (V) и (VI) происходит параллельно, так как соотношение их выходов не зависит от глубины превращения и остается постоянным <sup>17, 18</sup>. Предлагаемая схема в зависимости от конкретных условий (полярности среды, структуры компонентов, температуры реакции) может модифицироваться. Скорость образования конечных продуктов зависит не только от скорости превращения интермедиатов (III) или (IV), но и от их абсолютных концентраций. Прямого определения скорости образования и распада промежуточных нестойких соединений не проводилось, но при помощи низкотемпературной ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопии иногда удавалось идентифицировать интермедиат <sup>19, 20</sup>, структура которого определяет направление присоединения реагентов и стереохимию конечных аддуктов <sup>21</sup>.

С другой стороны, за последние 15 лет обнаружены новые факты, которые могут рассматриваться как доводы в пользу механизма, представленного схемой (1).

1. Аномалия температурной зависимости, заключающаяся в том, что  $k_{эфф}$  электрофильного присоединения либо слабо растет <sup>22–24</sup>, либо даже падает с температурой <sup>25–27</sup>, т. е. эффективная энергия активации оказывается меньше нуля. Это хорошо согласуется с представлением о равновесном образовании интермедиатов (III) и (IV), со значительным экзотермическим эффектом. Первоначально отрицательный температурный коэффициент ( $E_{акт}^{эфф} \leq 0$ ) был найден лишь для реакций хлорирования <sup>22</sup> и бромирования <sup>27</sup>, позднее он был отмечен для реакции присоединения смешанных галогенов <sup>28</sup> и сопряженного бромирования или хлорирования <sup>26, 29</sup>. Поскольку из схемы (1) ясно, что  $E_{акт}^{эфф} = \Sigma \Delta H + E$ , где  $E$  — энергия активации превращения (IV) или (III) в (V) и (VI), а  $\Sigma \Delta H$  — сумма экзотермических эффектов равновесных стадий, то в случае  $\Delta H \ll 0$  эффективная (или кажущаяся) энергия активации может стать равной нулю или даже меньше нуля. Экспериментально определяется лишь одна из составляющих — энтальпия образования донорно-акцепторного комплекса (II), абсолютная величина которой, в зависимости от природы олефина и галогена, колеблется в пределах 2–10 ккал/моль <sup>5, 30, 31</sup>.

2. Галогенирование чистых *цис*- или *транс*-изомеров олефинов протекает стереоспецифично. Так, в случае *цис*- или *транс*-2-бутена <sup>32</sup>, *d*<sub>3</sub>-стирола <sup>33</sup> и диизопропилэтилена <sup>34</sup> отмечено, что *анти*-присоединение галогена к олефину протекает на 99,5%; это заставило авторов <sup>32–34</sup> предположить, что в реакции участвует исключительно циклический галогениевый ион, вращение вокруг углеродной связи в котором заторможено, поэтому в результате реакции были выделены чистые стереоизомеры.

3. При изучении поведения вициальных дигалогенпроизводных в сильноокислых средах спектры ПМР однозначно доказывают существование промежуточных соединений, которые при взаимодействии с метанолом дают смешанные аддукты типа (VI), эквивалентные продуктам, полученным при сопряженном галогенировании непредельного соединения в присутствии метанола <sup>35</sup>.

Из приведенных выше доводов видно, что структура промежуточного интермедиата определяет направление и скорость электрофильного присоединения по кратной связи.

Наиболее легко и убедительно доказывается существование равновесной стадии, предшествующей образованию аддуктов (V) и (VI), при помощи УФ-спектров<sup>30, 31</sup>. Смещение эквимольных количеств брома и циклогексена приводит к образованию комплекса с переносом заряда состава 1:1, который можно зафиксировать при помощи метода «остановленной струи» ( $\lambda_{\text{max}}$  290 нм;  $\epsilon \sim 15\,400$ )<sup>31</sup>. Аналогично для хлорирования циклогексена и гексена идентифицированы комплексы с переносом заряда ( $\lambda_{\text{max}}$  248 и 263 нм;  $\epsilon \sim 1400$  в обоих случаях)<sup>30</sup>. Основной трудностью, возникающей при изучении промежуточных соединений в системах олефин — галоген при помощи УФ-спектроскопии является то обстоятельство, что  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексы поглощают приблизительно в одной области спектра; в этой же области спектра, как правило, поглощают и исходные молекулы и электрофильные аддукты. Поэтому зарегистрировать и идентифицировать спектры разделенной и неразделенной ионных пар, концентрация которых определяет направление и скорость электрофильного присоединения галогена, при помощи УФ-спектров не удается.

Из температурной зависимости констант равновесия найдены термодинамические параметры обратимой реакции образования комплексов с переносом заряда. Энтальпия образования комплекса бромциклогексен ( $\Delta H \simeq -4$  ккал/моль)<sup>31</sup> оказалась выше по абсолютной величине, чем для комплекса хлора с гексеном и циклогексеном ( $\Delta H = -1,7$  и  $-2,7$  ккал/моль соответственно)<sup>30</sup>, что свидетельствует о меньшей прочности комплексов олефинов с хлором и связано со слабой поляризуемостью хлора в сравнении с бромом. Влияние структуры олефина на термодинамические параметры комплекса связано с потенциалом ионизации непредельного соединения ( $I$ ) и  $\sigma$ -константами заместителя<sup>12, 36</sup>; наблюдаемые линейные зависимости описываются уравнениями  $h\nu_{\text{эв}} = 0,56 I + 2,39$  и  $\lg k/k_0 = -3,16\sigma$ .

Полученные значения энтальпии образования комплексов не превышают 7,5 ккал/моль (для случая иодистого брома) и не могут объяснить аномального изменения температурной зависимости константы скорости реакции электрофильного галогенирования и сопряженной реакции, для которых неоднократно наблюдался отрицательный температурный коэффициент<sup>22, 26, 27, 29, 37</sup>. Логично предположить существование хотя бы еще одного экзотермического процесса<sup>33, 39</sup>, вклад которого объяснял бы снижение кажущейся энергии активации до отрицательных величин. В настоящее время нет единого мнения о том, какое равновесие дает эту дополнительную энергию. Ряд авторов считает, что происходит перестройка первоначально образующихся  $\pi$ -комплексов в более тесно связанные «внутренние» комплексы, для которых характерна более высокая степень переноса заряда<sup>37</sup>; по-видимому, понятие «внутреннего» комплекса эквивалентно  $\sigma$ -комплексу, а «внешнего» —  $\pi$ -комплексу.

Важное значение для механизма электрофильной реакции приобретают различные экзотермические процессы: образование комплексов галоген — олефин состава 2:1<sup>27, 38</sup> и комплексообразование реагентов с растворителями, в том числе с малополярными<sup>39</sup>. В полярных растворителях, особенно в тех, которые содержат гетероатом и являются эффективными  $n$ -донорами, происходит комплексообразование галогена с растворителем. Энтальпия образования комплексов галогенов с  $n$ -донорами оказывается зачастую выше<sup>40</sup>, чем для комплексов олефин — галоген. Например, в случае окиси циклогексена и брома  $\Delta H = -8$  ккал/

/моль<sup>41</sup>, что вдвое выше энтальпии комплексообразования циклогексена с бромом<sup>31</sup>. Именно *n*-доноры наиболее часто вступают в сопряженную электрофильную реакцию с образованием смешанных аддуктов, что показано на примере  $\alpha$ - и  $\beta$ -окисей<sup>37, 42–47</sup>, спиртов<sup>48</sup>, алифатических<sup>49–51</sup> и ациклических<sup>52–53</sup> эфиров и ангидридов<sup>54</sup>.

Равновесная реакция между галогенами и кислородсодержащими *n*-донорами может (так же, как и взаимодействие галогена с олефинами) протекать по двухъямной кинетической модели<sup>41, 55</sup> с превращением

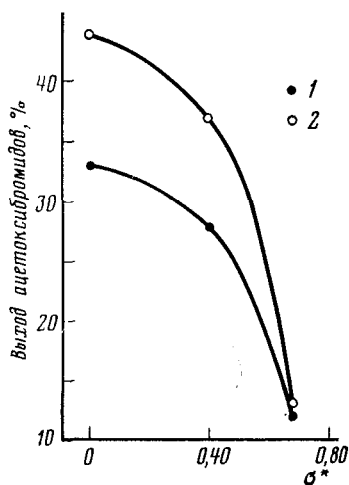


Рис. 1. Зависимость выхода ацетоксибромидов в реакции бромирования *R*-стирола в уксусной кислоте от  $\sigma^*$ -констант заместителя (1 — уксусная кислота, 2 — уксусная кислота + 0,10  $\text{LiClO}_4$ )

первоначально образующего «внешнего» комплекса во «внутренний»<sup>41</sup>. Большой экзотермический эффект комплексообразования *n*-доноров с галогенами обуславливает протекание побочных процессов изомеризации и полимеризации кислородсодержащих доноров; так, в случае  $\alpha$ -окиси, кроме электрофильного присоединения по двойной связи, в зависимости от температуры и других условий в реакционной смеси обнаружено различное количество диоксанов и полимеров  $\alpha$ -окиси<sup>56</sup>.

Электрофильное галогенирование начинается с ряда равновесных стадий, в том числе с образования  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов. В связи с этим возникает вопрос о том, находятся ли две промежуточные частицы, разделенные переходным состоянием с низким уровнем энергии, в состоянии равновесия, или их превращение необратимо. Косвенной характеристикой положения равновесия между интермедиатами (II) и (III) может служить солевой эффект. Добавка электролита, содержащего одноименный с реагентом анион, увеличивает скорость превращения  $\pi$ - или  $\sigma$ -комплекса за счет повы-

шения концентрации нуклеофила, атакующего промежуточную частицу; это явление будет подробно рассмотрено ниже. Введение в реакцию электрофильного присоединения нейтральных электролитов, не содержащих одноименных с реагентом анионов, будет сказываться лишь в тех случаях, когда промежуточно возникает сольватно-разделенная ионная пара ( $\sigma$ -комплекс) или образуются отдельные ионы<sup>57, 58</sup>. Положительный солевой эффект в этом случае объясняется тем, что электролит увеличивает степень разделения заряда в интермедиате (III) и за счет ассоциации стабилизирует последний; перечисленные изменения снижают кажущуюся энергию активации всего процесса электрофильного галогенирования. При хлорировании *транс*-коричной кислоты константа скорости реакции увеличивается в три раза в присутствии 0,1  $\text{M}$   $\text{LiClO}_4$ <sup>10</sup>.

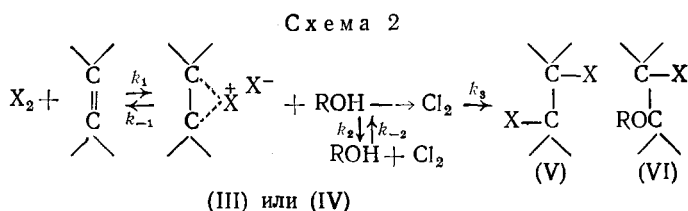
Введение нейтральной соли предотвращает ассоциацию разделенной ионной пары в неразделенную (схема 1) и, следовательно, смещает равновесие в сторону более реакционноспособного  $\sigma$ -комплекса, так что константа скорости реакции растет. Эффект от добавки электролита приводит к увеличению константы скорости бромирования стирола в семь раз<sup>57</sup>. Увеличение степени разделения заряда в промежуточном интермедиате должно повышать чувствительность галониевого иона к влиянию заместителей и, следовательно, реакционная константа должна

возрастать по абсолютной величине. При возрастании концентрации  $\text{LiClO}_4$  с 0 до  $10^{-1}$  моль/л в случае ацетоксигалогенирования *R*-стиролом (рис. 1) реакционная константа увеличивается, что связано с увеличением дипольного момента промежуточного интермедиата; пересечение обеих зависимостей в точке соответствующей *мета*-нитростирола, можно объяснить лишь тем, что при галогенировании существует только сольватно-разделенная ионная пара не изменяющая своего состояния при увеличении концентрации электролита<sup>57</sup>.

## 2. Соотношение скоростей отдельных стадий

Взаимодействие галогена с олефином протекает с высокой скоростью, поэтому часто считают, что электрофильное присоединение необратимо. С другой стороны, выше приведен ряд фактов, подтверждающих образование интермедиатов, которые превращаются затем в продукты реакции (V) или (VI). Вся реакция электрофильного присоединения галогена к олефину протекает в псевдостационарных условиях, поэтому промежуточные продукты не накапливаются в значительных количествах. Зарегистрировать промежуточные частицы не удастся, поскольку скорость их образования соизмерима со скоростью превращения в продукты реакции. Константа скорости лимитирующей стадии сложного процесса — образования продуктов из промежуточного интермедиата (III) или (IV), близка к кажущейся константе скорости всего процесса, определяемой экспериментально. Абсолютное значение  $k_{\text{эфф}}$  колеблется в широких пределах в зависимости от структуры олефина; так, при бромировании *цис*- и *транс*-замещенных олефинов (при 25°)  $k_{\text{эфф}}$  меняется в пределах от  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $5 \cdot 10^5$  л/(моль·с)<sup>24, 59</sup>.

В случае сопряженной реакции образование второго донорно-акцепторного комплекса не менее важно, чем образование  $\sigma$ -комплекса галоген — олефин (схема 2)



Экзотермический эффект двух равновесных процессов будет снижать эффективную энергию активации электрофильной реакции. Добавки  $\pi$ - и  $n$ -доноров, непосредственно не участвующих в реакции электрофильного присоединения, должны оказывать каталитический эффект за счет образования донорно-акцепторных комплексов с галогеном. Так, при изучении электрофильного присоединения хлора к гексену в среде  $\text{CCl}_4$  наблюдается увеличение константы скорости реакции и изменение кинетического уравнения в присутствии бензола или диоксана; константа скорости при переходе от  $\text{CCl}_4$  к электронодонорному растворителю меняется с 1.7 л/(моль·мин) до 4800 л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·мин)<sup>60</sup>. Аналогичные результаты получены и для других электронодонорных растворителей — диэтилового и дибутилового эфиров, непосредственно в условиях опыта не вступающих в реакцию<sup>61</sup>.

Однако целый ряд доноров вступает в реакцию с  $\pi$ -комплексом галоген — олефин, образуя смешанные аддукты<sup>23, 24, 26, 29, 62</sup>. На образование донорно-акцепторных комплексов  $n$ -доноров с хлором указывают в

кинетических исследованиях повышение порядка реакции по галогену в сопряженных реакциях<sup>23, 24, 63</sup> и необходимость избытка кислородсодержащего донора для протекания реакции с высокой скоростью. Снижение концентрации как хлора, так и *n*-донора приводит к торможению сопряженной реакции; кинетическая кривая в этом случае приобретает S-образный характер, присущий автокаталитическим реакциям. Период индукции автокаталитической реакции связан с необходимостью накопления значительного количества промежуточного продукта<sup>64</sup>. Наличие индукционного периода отмечено, например, при сопряженном бромировании циклогексена в присутствии окиси циклогексена<sup>37</sup>.

При увеличении температуры частные константы скорости, отвечающие элементарным стадиям процесса, представленного на схеме 2, будут расти неодинаково; поэтому зависимость эффективной константы скорости сопряженного галогенирования от температуры носит аномальный характер — абсолютное значение эффективной константы скорости уменьшается с ростом температуры<sup>29, 37</sup>. Анализируя процесс, представленный на схеме 2, легко заметить, что для практической реализации сопряженной реакции необходима концентрация *n*-донора, более высокая в сравнении со стехиометрической. Именно так, с избытком кислородсодержащего соединения, протекают реакции сопряженного хлорирования хлористого аллила с  $\alpha$ -<sup>29</sup> и  $\beta$ -окисями<sup>63</sup>, а также с 2-хлорэтаном<sup>24</sup>.

Если в интермедиате электрофильной реакции происходит значительное разделение зарядов, и он приобретает характер сольватно-разделенной ионной пары, то увеличение концентрации одноименного иона галогена должно увеличивать скорость электрофильного присоединения галогена к кратной связи, т. е. должен наблюдаться положительный солевой эффект. Наиболее широко изучено стимулирование электрофильного бромирования олефинов в среде метанола под действием NaBr<sup>65–67</sup>. Повышение концентрации нуклеофильного реагента увеличивает (за счет диссоциации электролита) не только скорость электрофильной реакции, но и долю *транс*-присоединения к двойной связи. Нуклеофильная атака атома углерода в этом случае не требует ни реориентации нуклеофильного брома, ни вращения вокруг углерод-углеродной связи в интермедиате. При повышении концентрации LiBr в случае бромирования стирола с 0 до 0,1 М доля *транс*-присоединения увеличивается с 72 до 95%<sup>68</sup>.

Положительный солевой эффект галогенид-аниона описывается кинетическим уравнением третьего порядка, включающим как концентрацию галогена, так и концентрацию галогенид-аниона<sup>69</sup>. Электрофильное присоединение к олефину в присутствии галогенидов металлов — процесс, протекающий через два бимолекулярных столкновения; эффективная энергия активации для такой реакции снижена, так как затраты энергии на разрыв связи галоген — галоген компенсируются энергией образования связи галоген — углерод<sup>70, 71</sup>.

В тех случаях, когда интермедиат электрофильного присоединения галогена к кратной связи приобретает характер тесной ионной пары ( $\pi$ -комплекса), добавка галогенидов металлов не изменяет ни скорости реакции, ни соотношения *цис*- и *транс*-присоединения. При хлорировании фенантрена добавка LiCl не влияет на стереохимию продуктов присоединения галогена<sup>72</sup>. Увеличение концентрации хлорид-иона не изменяет константу скорости хлорирования *транс*-коричного альдегида<sup>10</sup> и *транс*-коричной кислоты<sup>11</sup>. При исследовании солевых эффектов важно учитывать образование смешанных аддуктов с протонными растворителями, так как в этом случае генерируется хлористый водород, увеличивающий

скорость электрофильной реакции в 10—12 раз, что придает присоединению галогена к кратной связи автокаталитический характер<sup>40, 73</sup>.

Сложнее выглядит кинетическое уравнение для электрофильного присоединения брома к олефинам: реакция протекает по двум параллельным конкурирующим потокам<sup>58, 59, 74, 75</sup> — реакция олефина с молекулярным бромом ( $k_1$ ) и с трибромид-анионом ( $k_3$ ); последнее взаимодействие описывается уравнением:

$$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$$

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_1 [\text{олефин}] [\text{Br}_2] + k_3 [\text{олефин}] [\text{Br}_3^-]$$

Константа равновесия образования трибромид-аниона имеет большое абсолютное значение, поэтому минимальные количества одноименного иона, выделяющиеся при диссоциации электролита, приводят к смещению равновесия в сторону трибромид-аниона и снижают вклад «молекулярного» потока реакции. Значения константы равновесия  $K_{25}$  зависят от температуры, источника противоиона и растворителя. Так, при переходе от уксусной кислоты к метанолу константы равновесия имеют значения 92<sup>57</sup> и 177 л/моль<sup>8</sup> соответственно. Еще больше меняется константа равновесия при изменении природы электролита; так, в случае HBr, константа равновесия равна 125 л/моль, что в два с половиной раза больше, чем при добавках NaBr 53 л/моль<sup>57, 75</sup>. Константа равновесия процесса образования трибромид-аниона увеличивается также при увеличении концентрации  $\text{LiClO}_4$ <sup>57</sup>.

Соотношение двух параллельных потоков обычно принято описывать отношением  $Q = k_{\text{Br}_2}/k_{\text{Br}_3^-}$ , которое меняется в пределах от 0,01<sup>58</sup> до 85<sup>8</sup>.

Перераспределение вклада конкурирующих потоков объясняется изменением константы равновесия бромид-анион — трибромид-анион под действием перечисленных выше факторов. Но во всех случаях, от преобладающего бромирования трибромид-анионом ( $Q < 1$ )<sup>58, 74</sup> до практически полного отсутствия реакции с трибромид-анионом ( $Q \gg 1$ )<sup>8, 76-78</sup> скорость реакции  $\text{Br}_3^-$  выше, чем  $\text{Br}_2$ . Аномально высокие значения  $Q$ , наблюдаемые в работе<sup>8</sup>, могут объясняться стерическими препятствиями в бромируемом дифенилэтилене, а также автокаталитическим действием HBr, который выделяется при образовании смешанных аддуктов с растворителем.

Для хлорирования взаимодействие с трихлорид-анионом менее характерно из-за малой величины константы равновесия образования аниона  $\text{Cl}_3^-$ <sup>5, 79, 80</sup>. В целом, как и в перечисленных выше случаях, наличие экзотермического равновесного процесса образования тригалогенид-иона оказывает каталитический эффект на превращение промежуточного интермедиата в продукты реакции; изменение температуры может привести к изменению лимитирующей стадии процесса, и наименьшей окажется одна из констант скорости равновесной стадии образования  $\pi$ - или  $\sigma$ -комплекса.

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ, УЧАСТВУЮЩИХ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

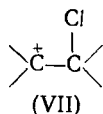
Электрофильное присоединение галогена протекает обычно в псевдостационарных условиях, поэтому интермедиат не накапливается в значительных количествах, что затрудняет его регистрацию физико-химическими методами. Проведение реакции при пониженных температурах позволяет разделить равновесную и неравновесную стадию процесса

(схема 1) и исследовать структуру неустойчивых промежуточных продуктов.

Авторы работ<sup>20, 81-86</sup> при помощи низкотемпературной ИК-спектроскопии показали, что при напылении олефина и галогена в режиме молекулярных пучков на охлажденную ( $\sim -200^\circ\text{C}$ ) подложку криостата первоначально в спектре наблюдаются лишь полосы, характерные для исходных соединений. Нагревание подложки криостата до температуры  $-180 \div -165^\circ\text{C}$  приводит к взаимной диффузии компонентов и к появлению в ИК-спектре группы новых полос не характерных ни для исходных соединений, ни для продуктов реакции<sup>82, 83, 85</sup>.

Изменения, происходящие в ИК-спектрах, можно объяснить только образованием интермедиатов вида олефин — галоген, которые при нагревании превращаются в дигалогенпроизводные<sup>81</sup>. Снижение частоты колебания кратной связи предполагает понижение ее электронной плотности в сравнении с исходным олефином<sup>83, 84</sup>. Анализ частот и форм нормальных колебаний указывает, что комплексы олефина и галогена имеют  $C_{2v}$ -симметрию, характерную для трехчленных гетероциклов<sup>81</sup>. Одновременно со структурой доказан эквимолекулярный состав промежуточного нестойкого соединения<sup>81-84</sup>. В избытке брома зарегистрирован интермедиат, содержащий две молекулы брома на каждую молекулу олефина<sup>87</sup>. В случае смеси брома с пропиленом отмечено диспропорционирование комплекса состава 1:1 до состава 2:1 и свободного пропилена, идентифицированного в смеси комплексов<sup>84</sup>.

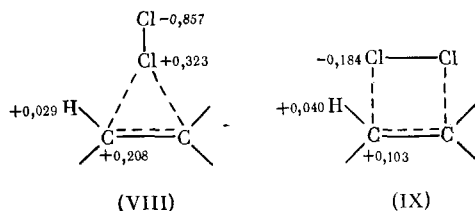
Выводы, сделанные при изучении низкотемпературных спектров комплексов галоген — олефин, подтверждены квантовомеханическими расчетами. Образование открытого карбониевого иона (VII)



включающего  $sp^3$ -гибридизованный атом углерода и ковалентную углерод-углеродную связь нормальной длины (1,53 Å), маловероятно; существование карбониевого иона возможно лишь при его стабилизации атакующими нуклеофильными реагентами<sup>88, 89</sup>. Теоретически наиболее энергетически выгодной оказывается структура центросимметричного галониевого иона (IV), с частично регибридизованным атомом углерода и измененными валентными углами<sup>90, 91</sup>. Изменения, происходящие при образовании интермедиатов, прослеживаются в ИК-спектрах твердых растворов хлора в олефине; наблюдаемые эффекты объясняются снижением электронной плотности кратной связи и образованием неполных связей  $\text{C} \cdots \text{Cl}$ .

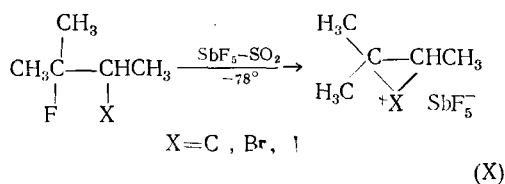
Для донорно-акцепторных комплексов симметрии  $C_{2v}$  и состава 1:1 можно предположить две структуры<sup>91, 92</sup>. Первая структура — аксиальная (VIII), в которой молекула галогена находится на оси симметрии этилена, перпендикулярной к углерод-углеродной связи. В альтернативной структуре (IX) связь галоген — галоген параллельна плоскости углерод-углеродной связи. Комплекс (IX) предполагает образование четырехцентрового переходного состояния и *цис*-присоединение молекулы галогена к кратной связи. Сравнение распределения электронной плотности в интермедиатах (VIII) и (IX) в случае хлора показывает, что первый энергетически более выгоден, так как в нем происходит большее разделение заряда<sup>90</sup>.





Стабильность промежуточных комплексов, согласно данным квантово-механических расчетов<sup>90</sup>, увеличивается в ряду  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , что хорошо совпадает с экспериментом<sup>93</sup>. Циклическая структура промежуточного иона позволяет объяснить *транс*-специфичность электрофильного галогенирования в неполярных средах, связанную с торможением свободного вращения вокруг углерод-углеродной связи в циклическом ионе (VIII), по сравнению с открытым карбониевым ионом (VII)<sup>94, 95</sup>. В полярных средах, где имеется возможность образования сольватно-разделенных ионных пар, может стабилизироваться открытый ион\* и нарушаться стереоспецифичность реакции<sup>96</sup>; *цис*-присоединение к кратной связи возможно при вращении вокруг углерод-углеродной связи в интермедиате.  $\alpha$ -Замещение в молекуле олефина искажает симметричное распределение электронной плотности на углеродных атомах, и в предельном случае такой интермедиат может стать открытым<sup>98-100</sup>. В настоящее время проведены квантовохимические расчеты лишь для простейших олефинов (этилен, пропилен); стабилизирующее влияние растворителя на распределение заряда в галониевых ионах учитывалось лишь косвенно<sup>99</sup>. Последнее обстоятельство не позволяет однозначно использовать результаты квантовой химии для обсуждения механизма электрофильного галогенирования.

В последние годы для изучения лабильных интермедиатов широко используются методы ЯМР-спектроскопии. Значительным достижением спектроскопии ЯМР является непосредственная регистрация неклассических циклических галониевых ионов. Ола с сотр. неоднократно регистрировали образование циклического интермедиата из соответствующих вицинальных дигалогенидов при их растворении в суперкислотах при низких температурах<sup>35, 93, 101-108</sup>. При растворении 3-хлор-, 3-бром- или 3-иод-2-фтор-2-метилбутана в смеси  $\text{SbF}_5$ — $\text{SO}_2$  при  $-78^\circ\text{C}$  образуется стабильный триметилэтиленгалониевый ион (X)<sup>104</sup>.

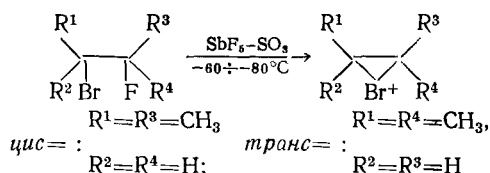


В случае симметричных этиленгалониевых ионов<sup>103, 109</sup> заключение о мостиковой структуре иона основывается в основном на трех доводах: регистрации синглетного сигнала метиленовых протонов в ПМР-спектрах, смещения сигнала  $\alpha$ -атомов углерода в сильное поле (до 40 м. д.)<sup>105</sup> по сравнению со спектрами типичных открытых ионов<sup>93</sup> и стереоселективном протекании метанолиза галониевых ионов, генерированных из оптически активных вицинальных дигалогенидов<sup>93</sup>. Наличие даже незначительных количеств классического карбониевого иона, содержа-

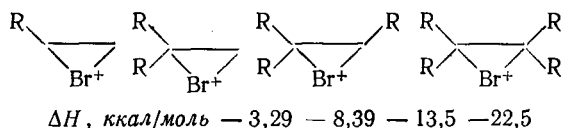
\* Согласно квантовохимическим расчетам, для катиона  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  открытая форма  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  на 6,7 ккал/моль стабильнее циклической<sup>97</sup>.

шего  $sp^3$ -гибридизованный атом углерода, должно приводить к неэквивалентности сигналов метиленовых протонов и к образованию рацематов при сольволизе<sup>102, 103, 102</sup>.

При ионизации *эритро*- и *трео*-2-иод-3-фторбутанов в среде суперкислот получены соответственно *транс*- и *цис*-иодониевые ионы, реакция которых с  $\text{CH}_3\text{OH}$  протекает стереоспецифично с образованием *эритро*- и *трео*-*dl*-2-иод-3-метоксибутанов соответственно<sup>35</sup>. Действительно, если неклассические галониевые ионы являются трехчленными циклами, то для них должны существовать как *цис*-, так и *транс*-изомеры. При исследовании низкотемпературного спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  *эритро*-*dl*-*трео*-*dl*-2-бром-3-фторбутана в суперкислотах идентифицированы как *транс*-изомер ( $\delta_{\text{C}_1} = \delta_{\text{C}_2} = 85,0$  м. д.,  $\delta_{\text{CH}_3} = 175,4$  м. д.), так и *цис*-изомер ( $\delta_{\text{C}_1} = \delta_{\text{C}_2} = 82,9$  м. д.,  $\delta_{\text{CH}_3} = 174,4$  м. д.) диметилэтиленбромониевого иона<sup>107</sup>.



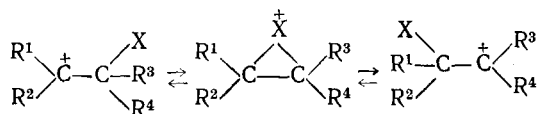
Введение алкильных заместителей к  $\alpha$ -атому углерода стабилизирует мостиковый ион, что доказано не только при помощи ЯМР-спектроскопии<sup>103, 107</sup>, но и специальными термодимическими исследованиями в суперкислотах при  $-60^\circ \text{C}$ ; теплота образования для метилзамещенных бромониевых ионов изменяется в следующем ряду<sup>110</sup>:



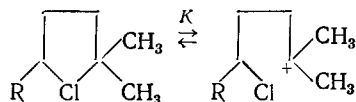
Наиболее стабильным оказывается тетраметилбромониевый ион, что совпадает с выводами, вытекающими из спектральных исследований<sup>108</sup>. Особенно стабильны и могут быть выделены при обычных температурах галониевые ионы олефинов, замещенных в  $\alpha$ -положении объемными алициклическими заместителями, например адамантановым ядром<sup>111, 112</sup>. Структура адамантанбромониевого иона подтверждена масс-спектроскопически<sup>111</sup>.

Замещение протонов у  $\alpha$ -атома углерода олефина арильными ядрами приводит к дестабилизации циклического галониевого иона и появлению значительных количеств открытого галониевого иона; присутствие последнего доказано не только ЯМР-спектроскопией, но и получением смеси изомеров в реакции сольволиза<sup>105, 106</sup>.

Стабильность циклических ионов растет в следующем ряду галогенов:  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} \ll \text{I}$ <sup>107</sup>, что соответствует увеличению ионного радиуса и поляризуемости атомов. В случае фтора образование неклассического иона ставится под сомнение<sup>113</sup>. Для хлора, по-видимому, характерны и мостиковые (бутилен<sup>103</sup>, этилен<sup>109</sup>), и открытые (пропилен<sup>102</sup>) ионы. Логично предположить, что обе рассматриваемые формы находятся в состоянии динамического равновесия:

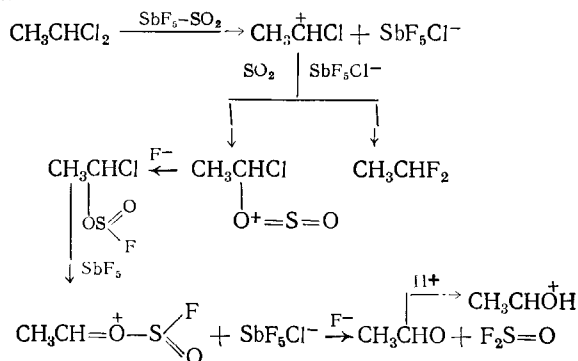


ПМР-спектры таких систем могут в определенных случаях давать уширенный синглетный сигнал<sup>114</sup>, что затрудняет его отнесение к определенному типу иона. Решить проблему можно на основании температурной зависимости ПМР-спектров, которая позволяет однозначно решить имеется ли в данном случае обратимое равновесное превращение ионов. Такая температурная зависимость в настоящее время изучена лишь для замещенного тетраметилхлорониевого иона, стабильность которого выше, чем этилгалониевого иона<sup>115</sup>. Отмечено преобладание открытой формы иона над циклической; значения константы равновесия  $K$  составляют в  $\text{SO}_2\text{ClF}$  0,31 л/моль в  $\text{SO}_2$  и 0,21 л/моль<sup>115</sup>. Увеличение температуры с  $-100^\circ$  до  $-33^\circ$  повышает содержание циклической формы с 10,5% до 25%<sup>115</sup>.



Увеличение размера цикла при одинаковом количестве метильных заместителей в  $\alpha$ -положении к атому галогена значительно увеличивает устойчивость пента- и гексаметиленхлорониевых ионов<sup>116</sup> в сравнении с этиленгалониевыми ионами<sup>110, 117</sup>. Сведения о триметиленгалониевом ионе противоречивы<sup>113, 116</sup>; попытки обнаружить этот ион оказались неудачными, что связано с быстрой его изомеризацией в этиленгалониевый ион<sup>113</sup>. По реакционной способности пяти- и шестичленные галониевые ионы аналогичны этиленгалониевым ионам<sup>76, 115, 118–120</sup>.

Данные об образовании неклассических мостиковых ионов, полученные при помощи низкотемпературной ЯМР-спектроскопии, нельзя механически переносить на обсуждение различных аспектов электрофильных реакций, так как сильно ионизирующие среды ( $\text{SbF}_5\text{—SO}_2$  и  $\text{SO}_2\text{ClF—SO}_2$ ) и низкая температура оказывают стабилизирующее влияние на промежуточные нестойкие интермедиаты. Превращение последних при нагревании не всегда протекает с образованием только аддуктов электрофильного присоединения галогена к кратной связи, но может быть осложнено целым рядом побочных процессов. Примером деструктивного разложения может служить превращение катиона, полученного из 1,1-дихлорэтана в среде  $\text{SbF}_5\text{—SO}_2$ <sup>35</sup>; в этом случае в реакционной смеси идентифицированы лишь продукты превращения первоначально образующегося иона<sup>35</sup>.



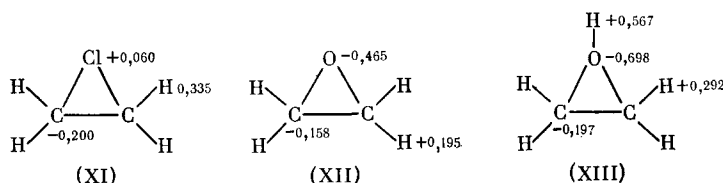
Образование этиленхлорониевого иона в среде  $\text{SO}_2\text{ClF}$  осложняется 1,2-гидридным сдвигом<sup>109</sup>.

В целом изучение ЯМР-спектров дигалогенидов при низких температурах подтверждает концепцию циклических галониевых ионов, по-

сколькx обнаружена *цис*-, *транс*-изомерия, сольволиз протекает стереоселективно, а абсолютные значения химических сдвигов не характерны для классических карбониевых ионов.

#### IV. МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНА К КРАТНОЙ СВЯЗИ

Если принять, что в реакции электрофильного присоединения галогена к кратной связи в неполярных средах участвует мостиковый неклассический ион, то его превращение в продукты является типичной *Ad*-реакцией<sup>18, 121</sup>, кинетические закономерности которой будут общими с другими аналогичными реакциями, например с раскрытием  $\alpha$ -окисей под действием нуклеофильных агентов<sup>122</sup>. Основным возражением против предлагаемой аналогии является характер распределения электронной плотности в «мостиковом» ионе (XI) — интермедиате электрофильной реакции<sup>97</sup> и в  $\alpha$ -окиси (XII)<sup>123</sup>.



Систематическое исследование количественных закономерностей раскрытия  $\alpha$ -окисного кольца под действием нуклеофильных реагентов показало, что в реакцию вступает обычно протонированная окись<sup>124</sup>, распределение электронной плотности (XIII)<sup>123</sup> для которой существенно отличается от известного для окиси (XII). Реакции  $\alpha$ -окисей с нуклеофильными реагентами в условиях как кислотного<sup>125–129</sup>, так и основного катализа<sup>130, 131</sup> протекают через тримолекулярное переходное состояние, включающее и молекулу нуклеофила, и молекулу протонодонора. Протонирование  $\alpha$ -окисей увеличивает поляризацию связи C—O, что облегчает ее разрыв; характер распределения электронной плотности в интермедиатах электрофильного присоединения галогена (XI) и размыкания  $\alpha$ -окиси (XIII) одинаков, что неоднократно подтверждено квантовохимическими расчетами<sup>98, 123</sup>.

Генетическое родство интермедиатов реакций, протекающих по *Ad*-механизму, доказано экспериментально; Ола с сотр.<sup>132</sup> установили, что химические сдвиги протонов метиленовых групп протонированных  $\alpha$ -окисей и тиранов близки к химсдвигам циклических галониевых ионов (таблица). Легко заметить, что изменение электроотрицательности гетероатома требовало увеличения химических сдвигов метиленовых протонов в следующем ряду: O > Br > S  $\approx$  C > I<sup>133</sup>. Нарушение закономерности объясняется различным направлением смещения электронной плотности в трехчленном гетероцикле: если электроотрицательность гетероатома (Br, Cl, O) больше, чем углерода, то электрон смещается на центр антисвязывающего характера (атом углерода); если гетероатом менее электроотрицателен, чем углерод, то направление смещения электронной плотности связи, углерод — гетероатом будет обратным<sup>99</sup>. Вторым фактором, который приводит к искажению порядка изменения величины химического сдвига, вытекающего из ряда электроотрицательностей гетероатома, является протонирование этого гетероатома.

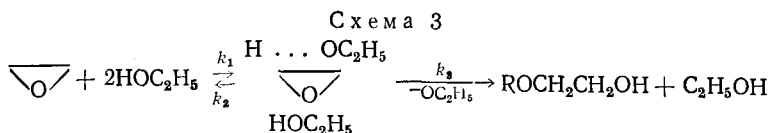
Однотипный характер распределения электронной плотности в трехчленных протонированных гетероциклах и в циклических галониевых ионах предполагает тесную связь механизмов электрофильного галогени-

Химические сдвиги ( $\delta$ , м. д.) протонов для протонированных  $\alpha$ -окисей и некоторых галониевых ионов<sup>132</sup>

Ион	$\delta_{\text{CH}}$	$\delta_{\text{CH}_2}$	$\delta_{\text{CH}_3}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{I}^+ \end{array}$	—	5,77	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}^+ \end{array}$	—	5,53	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH}^+ \end{array}$	—	5,00	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SH}^+ \end{array}$	—	3,63	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{I}^+ \end{array}$	7,73	5,77	3,32
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}^+ \end{array}$	7,48	5,86	2,98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH}^+ \end{array}$	5,80	5,20	1,53
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SH}^+ \end{array}$	4,40	3,66	1,63
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{I}^+ \end{array}$	—	5,72	3,43
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}^+ \end{array}$	—	5,55	3,32
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH}^+ \end{array}$	—	5,20	1,63

рования и раскрытия  $\alpha$ -окисей под действием нуклеофильных реагентов, что особенно отчетливо проявляется на примере сопряженных электрофильных реакций.

Образующийся на первой стадии электрофильного присоединения  $\pi$ -или  $\sigma$ -комплекс под действием аниона спирта (схема 1) превращается в простой эфир<sup>23, 24</sup>; точно так же происходит превращение протонированной  $\alpha$ -окиси под действием алкоголята<sup>124, 130</sup> или фенолята<sup>126</sup> (схема 3):



Участие в переходном состоянии раскрытия  $\alpha$ -окисей как минимум двух молекул: одной — протонодонора и второй — нуклеофила подтверждается высокими кинетическими порядками реакций  $\alpha$ -окисей с фенолами<sup>126, 134</sup> и спиртами<sup>125, 135</sup>. Высокие кинетические порядки, наблюдаемые для электрофильного присоединения галогена к олефину ( $n=3$ )<sup>14, 136</sup> и

сопряженной реакции<sup>23, 24, 26</sup> ( $n \geq 3$ ) предполагают образование тримолекулярного переходного состояния через два бимолекулярных процесса.

Одинаковые закономерности распределения заряда в нестойких промежуточных аддуктах предполагают одинаковое влияние ионной силы раствора на скорость обеих реакций. Положительный солевой эффект отмечен для реакции раскрытия окиси этилена в условиях кислотного катализа<sup>128</sup> и для электрофильного присоединения хлора<sup>71</sup> или брома<sup>51</sup> к кратной связи.

Энергетические профили сравниваемых реакций (рис. 2) идентичны<sup>5, 13, 7</sup>; это позволяет сделать вывод о том, что образование нестойкого аддукта оксиран — катализатор (или спирт)<sup>124, 131</sup> с точки зрения термо-

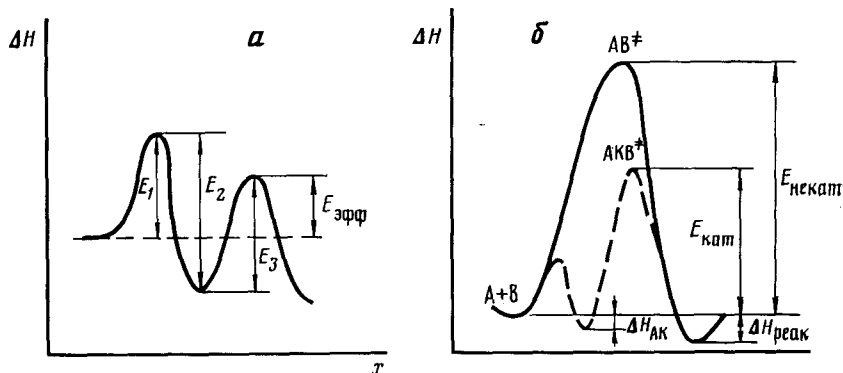
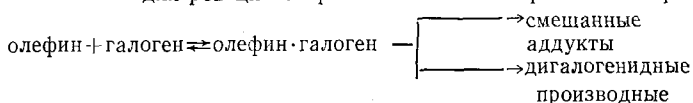
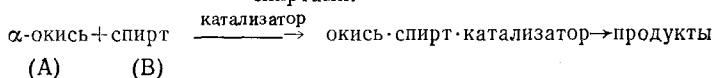


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции  $x$ : а — для реакции сопряженного галогенирования олефинов:



б — для некаталитической и гомогенно-каталитической реакции  $\alpha$ -окиси со спиртами:



динамики эквивалентно образованию  $\sigma$ - или  $\pi$ -комплекса при электрофильном галогенировании. Экзотермический эффект предреакционного донорно-акцепторного взаимодействия снижает величину кажущейся энергии активации, определяемую экспериментально.

Снижение концентрации одного из исходных реагентов (схема 1, 2, 3) или увеличение температуры приводит к смещению предреакционного равновесия согласно принципу Ле-Шателье в сторону исходных продуктов; это снижает концентрацию интермедиата и скорость всего процесса в целом. Торможение реакции приводит к S-образной форме кинетической зависимости, характерной для автокаталитической реакции<sup>137</sup>. Такие зависимости с периодом индукции найдены для реакции  $\alpha$ -окисей со спиртами<sup>130</sup> и для сопряженных реакций<sup>37</sup>.

Образование циклических галониевых ионов в реакциях электрофильного галогенирования в неполярных средах тормозит вращение вокруг углерод-углеродной связи и повышает процент *транс*-присоединения к кратной связи<sup>32, 68</sup>. В замещенных  $\alpha$ -окисях, где невозможно вращение вокруг C—C-связи, вероятность *транс*-раскрытия эпоксидного кольца достигает 100%<sup>129</sup>.

## V. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

### 1. Влияние структуры галониевого иона на стереохимию электрофильного галогенирования

Изучение стереохимии присоединения галогенов и гипогалогенидов дает важную информацию о структуре промежуточного интермедиата, степени ионизации и симметрии распределения электронной плотности между углеродными атомами. В тех случаях, когда интермедиат представляет собой типичный галониевый ион, электрофильная реакция протекает стереоселективно с образованием только продуктов *транс*-присоединения к кратной связи<sup>138</sup>. Примерами стереоселективного *транс*-присоединения могут служить хлорирование бутенов<sup>21, 95</sup>, бромирование этиленов<sup>21, 34</sup>. Стереоселективно протекает присоединение смешанных реагентов, например, бром- и хлорацетоксилирование<sup>34, 139</sup>. Стабильность циклического галониевого иона возрастает с увеличением атомного радиуса галогена; в том же именно порядке растет стереоселективность присоединения галогена к аллиловым эфирам<sup>21</sup>.

Увеличение степени разделения заряда в промежуточном интермедиате за счет внешних факторов, таких как полярность растворителя<sup>69, 140</sup> и добавка солей<sup>10</sup>, повышает вероятность образования «открытого» иона, и стереоселективность электрофильного присоединения галогена в этом случае нарушается. Увеличение полярности растворителя при бромировании *цис*- $\beta$ -метилстирола в ряду от четыреххлористого углерода до нитробензола приводит к тому, что процент *транс*-присоединения падает с 70 до 45% для *транс*- $\beta$ -метилстиролов эффект изменения полярности растворителя выражен менее четко (71% *транс*-присоединения для диоксана и 82% для нитробензола)<sup>68</sup>.

Выше обсуждался положительный солевой эффект, наблюдаемый в реакции электрофильного присоединения галогена<sup>57</sup>; добавка электролита изменяет не только константу скорости реакции, но и стереоселективность процесса. Способность соли стабилизировать сольватно-разделенную ионную пару за счет электростатического взаимодействия увеличивает вероятность вращения вокруг углерод-углеродной связи и нарушает стереонаправленность электрофильного присоединения галогена к кратной связи. При хлорировании производных акриловой кислоты выход продукта *транс*-присоединения в присутствии добавок  $\text{LiClO}_4$  снижается на 30—35%<sup>9-11</sup>. В тех случаях, когда реакция электрофильного присоединения галогена в неполярных средах протекает с участием тесной ионной пары, влияние добавок электролитов на стереохимию присоединения должно быть минимальным<sup>32, 68</sup>.

Сравнительно простые послышки, объясняющие соотношение продуктов *цис*- и *транс*-присоединения галогена к кратной связи искажаются, если наряду с молекулярным существенный вклад вносит радикальный нестереоспецифичный поток реакции<sup>141</sup>, особенно характерный для реакций с участием хлора<sup>142, 143</sup>. При хлорировании *транс*-2-бутенов вклад радикальной реакции растет при снижении концентрации олефина и при уменьшении количества алкильных заместителей в нем<sup>94</sup>. Вероятность протекания радикальной реакции меняется в порядке, обратном изменению устойчивости циклических галониевых ионов ( $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ); для присоединения брома к кратной связи вклад свободно-радикального потока реакции невелик<sup>144</sup>.

В связи с трудностями определения угла поворота в интермедиате, быстро превращающемся в продукты реакции, особое значение приобре-

тает стереохимия электрофильного присоединения галогена к кратным связям ациклических соединений, где вращение в промежуточных лабильных комплексах невозможно<sup>72, 145</sup>. Взаимодействие хлора с незамещенным циклогексеном протекает стереоселективно<sup>72</sup>, в то же время присоединение хлора к аценафтилену и фенантрону приводит к получению смеси стереоизомеров<sup>72</sup>. Отсутствие определенной стереонаправленности электрофильного присоединения хлора к кратной связи объясняется вкладом свободно-радикального процесса, что подтверждается

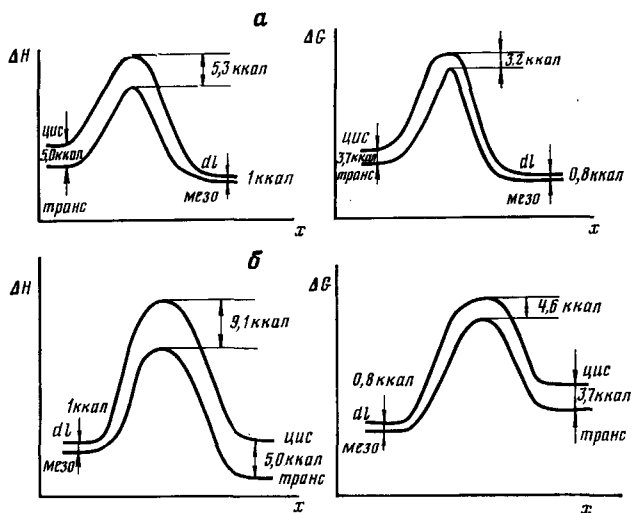


Рис. 3. Изменение энтальпии и свободной энергии по координате реакции для случая бромирования *цис*- и *транс*-стильбенов в уксусной кислоте<sup>148</sup> (а) и катализируемого литийбромидом дебромирования *dl*- и *мезо*-стильбендибромидов в диметилформамиде<sup>151</sup> (б)

обнаружением в реакционной массе различных количеств продуктов радикального замещения<sup>145, 146</sup>. Для электрофильного присоединения галогена к ненасыщенным ациклическим соединениям выполняются положения принципа, согласно которому увеличение реакционной способности реагента снижает селективность протекания реакции<sup>147</sup>.

Высокие абсолютные значения скоростей не позволяют в настоящее время оценить соотношение скоростей вращения в открытом ионе и присоединения галогена к промежуточному катиону, однако возможно оценить термодинамические параметры этих двух процессов. В работах<sup>57, 68, 148, 149</sup> сравниваются термодинамические параметры электрофильной реакции для геометрических изомеров олефинов с энтальпией их *цис-транс*-изомеризации, оцененной как разность теплот сгорания *цис*- и *транс*-изомеров. При этом предполагается<sup>148</sup>, что если активированный комплекс напоминает «открытый» ион, то взаимодействие объемистых алкильных заместителей у  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованных атомов интермедиата будет ослабляться за счет вращения; при этом разница энтальпий электрофильного галогенирования для *цис*- и *транс*-изомеров будет уменьшаться, по сравнению с энтальпией изомеризации тех же геометрических изомеров. В тех случаях, когда активированный комплекс имеет структуру галониевого иона, стерическое влияние объемистых заместителей проявляется сильнее; поэтому различие в энтальпиях реакции электрофильного присоединения для геометрических изомеров увеличивается



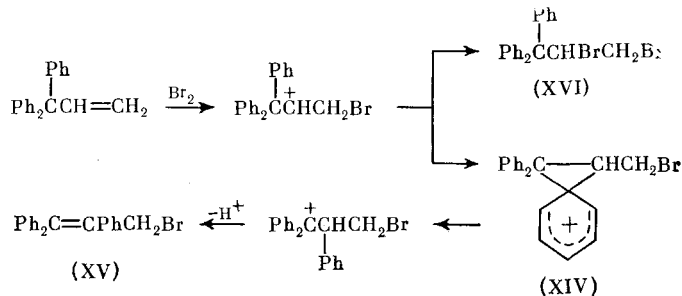
по сравнению с энтальпией их изомеризации. Энергетические профили реакции бромирования *цис*- и *транс*-стильбена (рис. 3) показывают, что разница энтальпий в переходном состоянии больше, чем в исходном, что соответствует циклическому бромониевому иону, а не открытому иону<sup>148</sup>.

Рассмотрение характера изменения энтальпии по координате реакции объясняет наблюдаемую обычно более высокую константу скорости электрофильной реакции для *транс*-, чем для *цис*-олефинов, так как потенциальный барьер для второй реакции выше (рис. 3а), чем для первой<sup>69, 138, 150</sup>. Изменение энергетических параметров электрофильного присоединения хорошо совпадает с изменением энтальпии реакции дебромирования *dl*- и *мезо*-дибромидов в среде диметилформамида (рис. 3б), которая, по-видимому, также протекает через стадию образования бромониевого иона<sup>151–153</sup>.

Совместное исследование термодинамики, кинетики и стереохимии присоединения галогена к *цис*- и *транс*-изомерам олефина дает наиболее полную информацию о структуре промежуточной частицы.

## 2. Эффект участия соседних групп

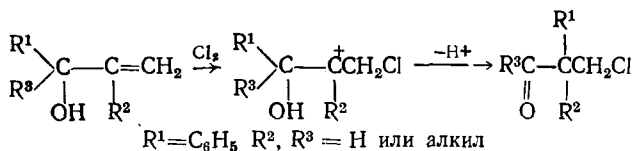
Введение нескольких заместителей к одному атому углерода изменяет распределение заряда в промежуточном интермедиате<sup>154</sup>, нарушает аддитивность влияния заместителей<sup>155–158</sup> и дополнительно стабилизирует заряд катионоидного центра<sup>159–160</sup> за счет взаимодействия с электронодонорными группами, расположенными у  $\alpha$ -атомов углеродной цепи, что делает возможной миграцию одного из заместителей к незамещенному углеродному атому олефина<sup>161, 162</sup>. Характерным примером перегруппировки углеродного скелета является миграция арильного ядра при бромировании 3,3,3-трифенилпропена<sup>161</sup>.



Наличие в 3,3,3-трифенилпропене перегруженного заместителя углеродного атома наряду со стабилизацией заряда промежуточного катиона за счет реакции с бромом делает возможным непосредственное взаимодействие карбониевого центра с одним из фенильных колец. Промежуточный фенониевый ион имеет много общего с галониевыми ионами; так, если реакция проводится в среде метанола, то помимо перегруппированного продукта (XV) и дибромид (XVI) получается смешанный аддукт, включающий растворитель, аналогично другим электрофильным реакциям<sup>161</sup>. При бромировании 4-аллиланизола образуется смесь дибромид и перегруппированного продукта, которые получаются по двум параллельным реакциям с участием бромониевого и фенониевых ионов соответственно<sup>163</sup>. Замещение бензольного кольца 3,3,3-трифенилпропена метильными группами увеличивает стерические препятствия и затрудняет присоединение второго атома брома к двойной связи; из реакцион-

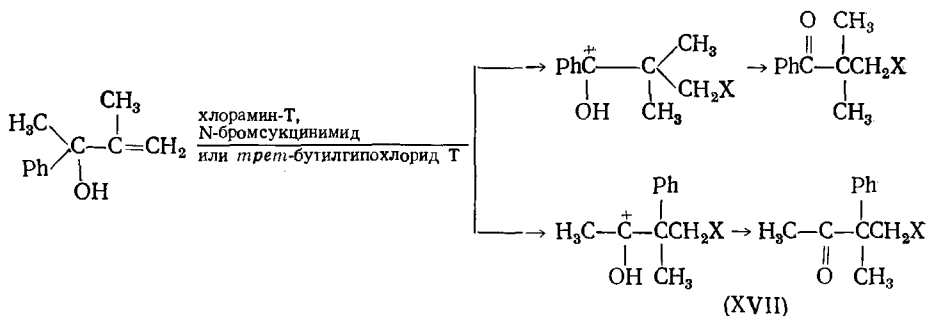
ной смеси в этом случае выделяется только перегруппированный продукт<sup>161</sup>.

Сложнее и менее однозначно протекает реакция в случае олефинов, содержащих алкильные заместители<sup>162, 164, 165</sup>. Наиболее подробно изучена реакция фенилалкилалкенилкарбинолов с галогенами и гипогалогенидами<sup>166–168</sup>.



В случае ациклических соединений перегруппировка углеродного скелета протекает с расширением цикла<sup>169, 170</sup>. В среде метанола, как и в случае трифенилэтиленов<sup>161</sup>, образуются не только перегруппированные продукты и дигалогениды, но и смешанные продукты с растворителем<sup>164, 171, 172</sup>.

Вероятность перегруппировки галониевых ионов растет в ряду  $\text{Cl} \ll \text{Br} < \text{I}$ <sup>173</sup>; именно в этом ряду в обратном порядке увеличивается стабилизация промежуточных интермедиатов электрофильного присоединения<sup>107</sup>. Делокализация положительного заряда карбониевого центра может увеличиваться под действием электронодонорных заместителей, вводимых в мигрирующее ядро, что увеличивает скорость перегруппировки<sup>174</sup>. Для сравнения устойчивости фенониевых, хлорониевых и бромониевых ионов авторы работы<sup>173</sup> исследовали перегруппировку для фенилметилизопропенилкарбинола под действием различных агентов.



Изменение характера галогенирующего агента не меняет соотношения продуктов реакции: во всех случаях преобладает кетон (XVII) — продукт миграции фенильной группы, т. е. взаимодействие положительно заряженного карбокатиона с ароматическим ядром эффективнее, чем с неподеленной электронной парой атома галогена; таким образом, фенониевый ион оказывается более устойчивым, чем хлорониевый или бромониевый<sup>173</sup>.

При снижении полярности растворителя за счет дестабилизации положительного заряда в интермедиате увеличивается скорость перегруппировки<sup>175</sup>. Специальными опытами доказано, что конкурирующие реакции — перегруппировка, замещение или присоединение — являются параллельными процессами превращения промежуточно образующихся галониевого и фенониевых ионов<sup>163, 176</sup>, термодинамические параметры (энтальпия и энтропия) перегруппировки углеродного скелета<sup>177</sup> близки к обычно наблюдаемым для электрофильного галогенирования олефинов<sup>178</sup>.

## VI. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТЬ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ИНТЕРМЕДИАТА

Направление присоединения анионов к галониевому иону, возникающему на промежуточной стадии электрофильной кинетически контролируемой реакции, определяется относительной электрофильностью каждого атома интермедиата. Реакционная способность последнего зависит от основности и поляризуемости каждого из атомов углерода промежуточного нестойкого продукта и электронного характера заместителей в  $\alpha$ -положении к кратной связи<sup>4</sup>. Определить основность и поляризуемость каждого из реакционных центров независимо друг от друга невозможно, так как оба эти атома связаны в мезомерную систему. Отсутствие количественных характеристик вынуждает применять качественные оценки каждого из электрофильных атомов интермедиата; для этого наиболее удобен принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона<sup>179-183</sup>. Эмпирический принцип Пирсона получил свое объяснение на основании квантовой теории, где его основные понятия — мягкость и жесткость — связываются с различиями энергий высших вакантных орбиталей<sup>184</sup>.

Особенно эффективно применение принципа ЖМКО при обсуждении распределения изомерных продуктов реакции электрофильного присоединения к кратной связи. При увеличении числа метильных заместителей у углеродного атома в ряду: этилен, пропилен, изобутилен<sup>144, 185</sup> увеличивается жесткость катионоидного центра и одновременно увеличивается количество смешанного аддукта с участием метилового спирта, поскольку последний является более жестким реагентом в сравнении с бромид-анионом. Относительное количество образующегося метоксибромалкана в зависимости от степени замещения возрастает от 38% для этилена до 84,7% для изобутилена<sup>185</sup>. Аналогично возрастает образование смешанных аддуктов при хлорировании олефинов в уксусной кислоте<sup>181</sup> и метаноле<sup>187</sup>.

Присоединение элементов гипогалогенита к хлористому аллилу может быть также объяснено на основании принципа ЖМКО: наиболее жесткий реагент — анион спирта — координируется с наиболее жестким центральным атомом молекулы хлористого аллила<sup>188-191</sup>. Исследование продуктов присоединения хлора и ацетата к хлористому аллилу и гексану показало, что количество аддуктов, образующихся по правилу Марковникова, падает с 77,5 до 67%, что отражает увеличение жесткости углеродного атома в молекуле хлористого аллила<sup>18</sup>.

Не менее успешно принцип Пирсона может быть применен при обсуждении влияния растворителя; при изменении его полярности в ряду: четыреххлористый углерод < хлористый метилен < метанол увеличивается степень разделения заряда в интермедиате и, следовательно, увеличивается склонность к реакциям с более жестким реагентом — спиртом<sup>190</sup>, кислотой<sup>17, 95</sup>,  $\alpha$ -окисью<sup>188, 189</sup> или  $\beta$ -окисью<sup>63</sup>, а не с галогенид-анионом.

Сложнее интерпретировать на основании принципа ЖМКО совместное влияние нескольких одновременно изменяющихся факторов; так, при замещении метильной группы пропилена фенильным ядром увеличивается поляризуемость и, следовательно, мягкость углеродного атома. Тем не менее в полярных средах, таких как уксусная кислота<sup>95, 139, 192</sup> и спирты<sup>122, 185</sup> в случае 1-фенил-1-пропена наблюдается предпочтительная координация  $\alpha$ -фенилзамещенного атома с жестким основанием и образуются смешанные аддукты; это объясняется значительным разделением заряда в интермедиате под действием полярного растворителя, что увеличивает жесткость всей системы в целом.

Во всех рассмотренных выше случаях факторы, увеличивающие жесткость и снижающие поляризуемость интермедиата, приводят к образованию смешанных аддуктов электрофильной реакции, а не дигалогенидов.

В целом можно заключить, что предреакционная равновесная стадия при присоединении галогена к кратной связи характерна для всех без исключения процессов электрофильного галогенирования. Структура интермедиатов электрофильного галогенирования нуждается в дальнейшем уточнении. Для решения этой задачи наиболее перспективными оказываются методы низкотемпературной ИК- и ЯМР-спектроскопии. Второй важной задачей исследования механизма электрофильной реакции является оценка частных констант многостадийного процесса. Детальное изучение механизма электрофильного присоединения галогена к кратной связи, несомненно, важно для развития представлений об электрофильных реакциях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, Ж. общ. химии, 24, 1624 (1954).
2. D. V. Vanthorpe, Chem. Rev., 70, 295 (1970).
3. F. Freeman, Там же, 75, 439 (1975).
4. Л. С. Богуславская, Успехи химии, 41, 1591 (1972).
5. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, В. В. Смирнов, Там же, 42, 1545 (1973).
6. G. Heublein, E. Schutz, Z. Chem., 9, 147 (1969).
7. E. Coetz, I. E. Dubois, Tetrahedron, 24, 6777 (1968).
8. I. E. Dubois, A. F. Hegarty, E. D. Bergman, J. Org. Chem., 37, 2218 (1972).
9. M. D. Johnson, E. N. Trachtenber, J. Chem. Soc., B, 1968, 1018.
10. M. C. Cabaleiro, M. D. Johnson, B. E. Swedlung, I. G. Williams, Там же, 1968, 1022.
11. M. C. Cabaleiro, C. I. Cooksey, M. D. Johnson, Там же, 1968, 1026.
12. R. H. Donnay, F. Garnier, I. E. Dibois, J. Phys. Chem., 79, 1406 (1975).
13. G. Heublein, P. Uhbre, Tetrahedron, 24, 4733 (1969).
14. G. Heublein, J. Koch, Z. Chem., 9, 28 (1969).
15. G. Heublein, G. Agatha, Tetrahedron, 24, 3379 (1968).
16. G. Heublein, B. Rausher, Там же, 25, 3999 (1969).
17. V. L. Heasley, G. E. Heasley, R. A. Lognry, M. R. McConnell, J. Org. Chem., 37, 2228 (1972).
18. Ю. А. Сергучев, В. П. Конюшенко, Ж. орг. химии, 11, 465 (1975).
19. Г. А. Ола, Успехи химии, 41, 793 (1975).
20. Я. М. Кимельфельд, А. Б. Мостовой, А. Б. Бобров, Теор. эксп. химия, 10, 408 (1974).
21. G. Dana, O. Convert, C. Perrin, J. Org. Chem., 40, 2133 (1975).
22. В. П. Конюшенко, Ю. А. Сергучев, Г. А. Стецюк, Теор. эксп. химия, 9, 343 (1973).
23. Т. И. Жукова, А. А. Зорина, К. А. Вьюнов, Е. Г. Сочилин, Ж. орг. химии, 12, 1627 (1976).
24. Т. И. Жукова, К. А. Вьюнов, Е. Г. Сочилин, Там же, 13, 1373 (1977).
25. Ю. А. Сергучев, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., 38, 1156 (1972).
26. К. А. Вьюнов, Т. И. Жукова, Л. Г. Степанова, Е. Г. Сочилин, Ж. орг. химии, 13, 1368 (1977).
27. Г. Б. Сергеев, Т. В. Похолок, Чен-Тон-Ха, Кинетика и катализ, 10, 47 (1969).
28. Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Там же, 16, 1322 (1975).
29. Л. Г. Степанова, Т. И. Жукова, К. А. Вьюнов, Е. Г. Сочилин, Ж. орг. химии, 13, 687 (1977).
30. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, Теор. эксп. химия, 4, 406 (1968).
31. Г. Б. Сергеев, Чен-Тон-Ха, Там же, 3, 422 (1967).
32. J. H. Roslton, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 91, 1469 (1969).
33. A. Hassner, F. P. Hoeszwinkle, A. B. Levy, Там же, 92, 4879 (1970).
34. K. Yates, R. S. McDouals, J. Org. Chem., 38, 2465 (1973).
35. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Brinich, J. Am. Chem. Soc., 90, 2587 (1968).
36. I. E. Dubois, F. Garnier, Tetrahedron Letters, 1965, 3961.
37. М. М. Мовсумзаде, Г. Б. Сергеев, А. Л. Шабанов, В. В. Смирнов, ДАН СССР, 206, 391 (1973).
38. Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Г. А. Бакаринова, М. А. Ветрова, Там же, 203, 394 (1972).
39. Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, М. С. Сытылин, Ж. физ. химии, 47, 704 (1973).
40. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Теор. эксп. химия, 6, 680 (1970).

41. Г. Б. Сергеев, З. Найзарек, В. В. Смирнов, Ж. физ. химии, 49, 2417 (1975).
42. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, Ж. орг. химии, 7, 1106 (1971).
43. А. Л. Шабанов, М. М. Мовсумзаде, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, Там же, 7, 1109 (1971).
44. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, Там же, 7, 412 (1971).
45. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, С. И. Ахмедов, Н. Д. Аскеров, Там же, 8, 1546 (1972).
46. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, С. М. Мовсумзаде, Там же, 7, 1373 (1971).
47. К. А. Вьюнов, Т. И. Жукова, Е. Г. Социлин, Н. А. Сморгы, Там же, 12, 2331 (1976).
48. P. Groth, O. Hassel, Acta Chem. Scand., 18, 402 (1964).
49. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. И. Ахмедов, А. С. Кязимов, Ж. орг. химии, 8, 2283 (1972).
50. А. Л. Шабанов, М. М. Мовсумзаде, Г. Х. Ходжиев, П. А. Гурбанов, Там же, 8, 2285 (1972).
51. G. Sunrell, R. G. Howell, B. M. Wytan, M. C. Harvey, J. Org. Chem., 30, 84 (1965).
52. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова, Ж. орг. химии, 8, 2028 (1972).
53. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова, Там же, 8, 203 (1972).
54. М. М. Мовсумзаде, А. С. Кязимов, А. Л. Шабанов, С. А. Алекперов, Там же, 8, 262 (1972).
55. W. M. Baluzow, Ch. Duschek, G. Just, W. Pritzkow, J. prakt. Chem., 317, 53 (1975).
56. Г. Б. Сергеев, М. М. Мовсумзаде, С. В. Зенин, А. Л. Шабанов, С. И. Ахмедов, В. В. Смирнов, В. А. Поляков, Вестн. МГУ, 16, 174 (1975).
57. J. H. Rolston, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 91, 1483 (1969).
58. K. Yates, W. V. Wrought, Canad. J. Chem., 45, 167 (1967).
59. K. Yates, R. S. McDonalds, S. Shapire, J. Org. Chem., 38, 2460 (1973).
60. Ю. А. Сергучев, Г. А. Стецюк, Укр. хим. ж., 40, 1216 (1974).
61. Ю. А. Сергучев, Г. А. Стецюк, В. В. Смирнов, Ж. орг. химии, 9, 16 (1975).
62. W. R. Dolbier, B. H. Al-Sader, Tetrahedron Letters, 1975, 2159.
63. А. В. Гарабаджиу, К. А. Вьюнов, Е. Г. Социлин, Ж. орг. химии, 14, 1193 (1978).
64. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1969, стр. 262.
65. M. L. Poutsma, J. L. Kartch, J. Am. Chem. Soc., 89, 6595 (1967).
66. J. E. Dubois, E. Goetz, Tetrahedron Letters, 1965, 303.
67. J. E. Dubois, G. Barbier, Там же, 1965, 1217.
68. J. H. Rolston, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 91, 1477 (1969).
69. R. E. Buckles, J. L. Miller, R. J. Thurmaier, J. Org. Chem., 32, 888 (1967).
70. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., 33, 133 (1967).
71. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Там же, 33, 909 (1967).
72. P. B. de la Mare, G. J. O'Connor, M. J. Rosser, M. A. Wilson, Chem. Commun., 1970, 731.
73. J. L. Mateos, H. Flores, H. Kwart, J. Org. Chem., 37, 2826 (1972).
74. E. Goetz, J. E. Dubois, Там же, 40, 221 (1975).
75. J. A. Pincock, K. Yates, Canad. J. Chem., 48, 2457 (1970).
76. E. Goetz, J. E. Dubois, D. W. Pearson, D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., B, 1970, 1275.
77. D. L. H. Williams, E. Goetz, J. E. Dubois, Там же, B, 1969, 517.
78. J. E. Dubois, D. L. H. Williams, Tetrahedron Letters, 1967, 2001.
79. R. J. Gillespie, M. J. Morton, Quart. Rev., 25, 553 (1971).
80. Ю. А. Сергучев, В. П. Конюшенко, Ж. орг. химии, 11, 1353 (1975).
81. L. Fredon, B. Nelander, J. Mol. Struct., 16, 205 (1973).
82. Я. М. Кимельфельд, Э. В. Лумер, А. П. Шведчиков, ДАН СССР, 214, 142 (1974).
83. Я. М. Кимельфельд, А. Б. Мостовой, Л. М. Мостовая, Там же, 222, 1130 (1975).
84. Я. М. Кимельфельд, А. Б. Мостовой, Там же, 213, 382 (1973).
85. А. Б. Бобров, Я. М. Кимельфельд, Л. М. Мостовая, А. Б. Мостовой, Е. М. Смирнова, в сб. Теоретическая спектроскопия, «Химия», 1977, стр. 71.
86. Я. М. Кимельфельд, Э. В. Лумер, А. П. Шведчиков, Chem. Letters, 21, 429 (1973).
87. Я. М. Кимельфельд, А. Б. Мостовой, ДАН СССР, 209, 1105 (1973).
88. J. H. Sichel, M. A. Whitehead, Theor. Chim. Acta, 7, 32 (1967).
89. J. H. Sichel, M. A. Whitehead, Там же, 11, 220 (1968).
90. B. Nelander, Там же, 25, 382 (1972).
91. R. D. Bach, H. F. Hanmike, J. Am. Chem. Soc., 92, 5589 (1970).
92. A. Dargelos, D. Liotard, M. Chaillet, Tetrahedron, 28, 5595 (1972).
93. G. A. Olah, J. D. De Member, J. Am. Chem. Soc., 92, 718 (1970).

94. M. L. Poutsma, Там же, 87, 2172 (1965).
95. R. C. Fahey, S. Schubert, Там же, 87, 5172 (1965).
96. R. C. Fahey, H. J. Schneider, Там же, 90, 4429 (1968).
97. D. C. Hariharan, W. A. Lathan, J. A. Pople, Chem. Phys. Letters, 14, 385 (1972).
98. J. Prissette, G. Seger, E. Kochanski, J. Am. Chem. Soc., 100, 6941 (1978).
99. W. J. Hehre, P. A. Hiberty, J. Am. Chem. Soc., 96, 2663 (1974).
100. M. Jasrunski, E. Kochanski, Там же, 99, 4624 (1978).
101. G. A. Olah, T. R. Hockswender, Там же, 96, 3574 (1974).
102. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Y. K. Mo, J. M. Brinich, Там же, 94, 1164 (1972).
103. G. O. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 89, 4744 (1967).
104. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 90, 947 (1968).
105. G. A. Olah, C. L. Jeuell, A. M. White, Там же, 91, 3961 (1969).
106. G. A. Olah, P. D. Porter, C. L. Jeuell, A. M. White, Там же, 94, 2044 (1972).
107. G. A. Olah, P. W. Westerman, E. G. Melly, Y. K. Mo, Там же, 96, 3565 (1974).
108. G. A. Olah, A. M. White, Там же, 91, 5801 (1969).
109. G. A. Olah, D. A. Beal, P. W. Westerman, Там же, 95, 3387 (1973).
110. J. W. Larsen, A. W. Metzner, Там же, 94, 1614 (1972).
111. J. Strating, J. H. Wieringa, H. Wynberg, Chem. Commun., 1969, 907.
112. J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, Tetrahedron Letters, 1970, 4579.
113. J. H. Exner, L. D. Kersher, T. E. Evans, Там же, 1973, 361.
114. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», Л., 1967, стр. 290.
115. S. P. McMames, D. W. Ware, Tetrahedron Letters, 1974, 4271.
116. P. E. Peterson, Acc. Chem. Res., 1971, 407.
117. P. M. Henrichs, P. E. Peterson, J. Org. Chem., 41, 362 (1976).
118. S. P. Hooley, D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 503.
119. S. P. McMames, P. E. Peterson, Tetrahedron Letters, 1975, 2753.
120. P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 95, 7449 (1972).
121. J. E. Dubois, F. Garmer, Chem. Commun., 1968, 241.
122. D. Williams, H. Lyn, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 2238.
123. A. C. Hopkinson, M. L. Lien, J. G. Gsizmadia, K. Yates, Theor. Chim. Acta, 47, 97 (1978).
124. Н. Н. Лебедев, В. П. Савельянов, Ю. И. Баранов, В. Ф. Швеи, Теор. эксп. химия, 4, 203 (1968).
125. Н. Н. Лебедев, В. М. Козлов, Кинетика и катализ, 7, 455 (1966).
126. Н. Н. Лебедев, В. Ф. Швеи, Там же, 9, 504 (1968).
127. В. М. Козлов, Н. Н. Лебедев, Там же, 8, 18 (1967).
128. Н. Н. Лебедев, В. М. Козлов, Ж. орг. химии, 2, 261 (1966).
129. В. Ф. Швеи, О. А. Тюкова, Там же, 7, 1842 (1971).
130. Н. И. Лебедев, Ю. И. Баранов, Кинетика и катализ, 7, 619 (1966).
131. В. Ф. Швеи, Ю. В. Лыков, Там же, 12, 347 (1971).
132. G. A. Olah, P. J. Szilagy, J. Org. Chem., 36, 1121 (1971).
133. Ф. Даниэль, Р. Олберти, Физическая химия, «Мир», М., 1978, стр. 442.
134. Н. И. Лебедев, В. Ф. Швеи, Кинетика и катализ, 6, 782 (1965).
135. Н. И. Лебедев, В. П. Савельянов, Ю. И. Баранов, В. Ф. Швеи, Ж. орг. химии, 5, 1542 (1969).
136. Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Кинетика и катализ, 16, 611 (1975).
137. Г. М. Панченко, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, «Химия», М., 1974, стр. 349.
138. P. P. Nickolas, R. T. Garroll, J. Org. Chem., 33, 2345 (1968).
139. M. A. Willson, Tetrahedron Letters, 1975, 1037.
140. P. L. Barili, G. Bellussi, F. Marioni, J. Morelly, V. Scartoni, J. Org. Chem., 38, 3472 (1973).
141. G. Gebelein, G. Frederic, Там же, 37, 2211 (1972).
142. M. L. Poutsma, Там же, 31, 4167 (1966).
143. M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., 87, 4285 (1965).
144. J. E. Dubois, J. Toullee, G. Barbier, Tetrahedron Letters, 1970, 4485.
145. M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., 87, 2161 (1965).
146. P. Barili, G. Bellucci, F. Marioni, V. Scartoni, J. Org. Chem., 40, 3331 (1975).
147. G. Bernd, Angew. Chem., 89, 162 (1978).
148. K. Yates, R. C. McDonald, J. Am. Chem. Soc., 93, 6269 (1971).
149. G. Heubein, Angew. Chem., Int. Ed., 4, 881 (1965).
150. J. E. Dubois, G. Mouvier, Tetrahedron Letters, 1965, 1629.
151. W. K. Kwok, J. M. Mathai, S. J. Miller, J. Org. Chem., 35, 3420 (1970).
152. W. K. Kwok, S. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 92, 4599 (1970).
153. J. M. Mathai, S. J. Miller, J. Org. Chem., 35, 3416 (1970).
154. E. D. Bergman, J. E. Dubois, A. F. Hegarty, Chem. Commun., 1968, 1616.
155. J. E. Dubois, M. F. Ruasse, A. Argill, Tetrahedron Letters, 1976, 1713.
156. J. E. Dubois, A. F. Hegarty, J. Chem. Soc., B, 1969, 638.

157. A. F. Hegarty, J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters*, 1968, 4839.
158. A. F. Hegarty, J. S. Lomas, W. V. Wright, E. D. Bergman, J. E. Dubois, *J. Org. Chem.*, 37, 2223 (1972).
159. M. Charlton, B. J. Charlton, Там же, 38, 1631 (1973).
160. J. E. Dubois, W. V. Wright, *Tetrahedron Letters*, 1967, 3101.
161. R. O. Norman, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., B*, 1967, 598.
162. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарёв, И. В. Бодриков, *Ж. орг. химии*, 6, 2183 (1970).
163. J. E. Dubois, J. Touillec, D. Fain, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4859.
164. В. Р. Карташов, Е. Н. Кром, И. В. Бодриков, *Ж. орг. химии*, 6, 15 (1970).
165. К. Н. Тишков, В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, 5, 631 (1969).
166. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, 2, 1120 (1967).
167. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, 3, 775 (1968).
168. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарёв, И. В. Бодриков, Там же, 6, 2147 (1970).
169. В. Р. Карташов, Е. Н. Кром, И. В. Бодриков, Там же, 5, 187 (1969).
170. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарёв, Т. Н. Тишков, И. В. Бодриков, Там же, 7, 1578 (1971).
171. И. В. Бодриков, В. Р. Карташов, Т. И. Темникова, Там же, 3, 669 (1968).
172. И. В. Бодриков, В. Р. Карташов, Т. И. Темникова, Там же, 4, 1333 (1968).
173. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, 4, 571 (1968).
174. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарёв, И. В. Бодриков, Там же, 8, 24 (1972).
175. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарёв, И. В. Бодриков, Там же, 7, 1574 (1971).
176. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарёв, И. В. Бодриков, К. Н. Тишков, Там же, 7, 1570 (1971).
177. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, В. П. Пушкарёв, *Кинетика и катализ*, 11, 1332 (1970).
178. К. А. Вьюнов, А. В. Гарабаджиу, А. И. Гинак, *Ж. орг. химии*, 14, 1598 (1978).
179. R. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45, 581 (1968).
180. R. Pearson, Там же, 45, 643 (1968).
181. R. Pearson, J. Songstad, *J. Org. Chem.*, 32, 2299 (1967).
182. Р. Д. Пирсон, И. Зонгстад, *Успехи химии*, 38, 1223 (1969).
183. Ho Tse-Lok, *Chem. Rev.*, 75, 1 (1975).
184. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).
185. J. E. Dubois, M. H. Durand, G. Mouvier, J. Chretien, *Tetrahedron Letters*, 1975, 2993.
186. C. Duschek, M. Hampel, W. Pritzkow, *J. prakt. Chem.*, 317, 335 (1975).
187. C. Braunig, C. Duschek, H. Fiedler, M. Hampel, W. Pritzkow, H. Schmidt, Там же, 317, 874 (1975).
188. Г. Л. Эпштейн, Т. Д. Жилинская, К. А. Вьюнов, И. Н. Шутова, Е. Г. Социлин, *Ж. прикл. химии*, 49, 929 (1976).
189. К. А. Вьюнов, Т. Д. Жилинская, Е. Г. Социлин, И. Н. Шутова, В. А. Гарибина, В. А. Высоцкий, Там же, 48, 933 (1975).
190. Т. Д. Жилинская, Т. И. Жукова, К. А. Вьюнов, Е. Г. Социлин, *Ж. орг. химии*, 12, 1392 (1976).
191. К. А. Вьюнов, Т. И. Жукова, А. В. Гарабаджиу, Т. Д. Жилинская, Е. Т. Социлин, Там же, 14, 1187 (1978).
192. P. de la Mare, M. Wilson, M. Rosser, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 1480.

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета