

Синтез и реакционная способность броморганических соединений в гомолитических процессах присоединения и теломеризации

А.Б.Терентьев, Т.Т.Васильева

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

Обобщены исследования последних лет в области радикальной химии броморганических соединений, прежде всего в области применения их в качестве аддендов в реакциях присоединения и теломеризации. Наряду с традиционными пероксидными инициаторами описано использование металлокомплексных иницирующих систем на основе пентакарбонила железа, что позволило существенно расширить синтетические возможности таких реакций за счет высокоселективного протекания процессов по связи C—Br, вовлечения в реакции моно- и диброморганических соединений, практически не реагирующих в условиях пероксидного иницирования. Даны первые примеры стереоконтролируемого протекания радикального присоединения броморганических аддендов к хиральным мономерам, приводящие к одному из стереоизомеров.

Библиография — 36 ссылок.

Оглавление

I. Введение	280
II. Реакции бромсодержащих аддендов	281
III. Комплексы с переносом заряда как возможные интермедиаты в радикальных процессах	287
IV. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для установления структуры броморганических соединений	287

I. Введение

Радикальные реакции, идущие с разрывом связи C—Br, изучены в меньшей степени, чем аналогичные процессы с хлорорганическими соединениями, однако большая легкость разрыва связи C—Br, а также высокая реакционная способность даже одиночных атомов брома, активированных соседними группами, открывают широкие возможности для синтеза разнообразных полифункциональных органических соединений. Органические бромиды легко вступают в радикальные реакции присоединения и теломеризации; на стадии иницирования они активно генерируют радикалы благодаря разрыву связи C—Br, а на стадии передачи цепи их активность обусловлена более легкой (чем для хлоридов) передачей электрона в переходном состоянии вследствие легкой поляризуемости связи C—Br. Этим определяется также широкий набор инициаторов и иницирующих воздействий, которые могут быть использованы — пероксиды, азосоединения, облучение, окислительно-восстановительные системы, а в некоторых случаях и обычное освещение.

А.Б.Терентьев. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гомолитических реакций элементоорганических соединений ИХЭ РАН.

Область научных интересов: гомогенный катализ, кинетика, теломеризация, перегруппировки радикалов.

Т.Т.Васильева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов: металлокомплексное иницирование радикальных реакций галогенорганических соединений, синтез и химические превращения броморганических аддуктов и теломеров.

Дата поступления 14 декабря 1993 г.

Существенная разница в химическом поведении хлоридов и бромидов в качестве теломенов (аддендов) отчетливо видна при сравнении реакций эфиров хлор- и бромуксусных кислот: эфиры монохлоруксусной кислоты в радикальных условиях реагируют исключительно по связи C—H, а монобромуксусной — по связи C—Br. Результаты экспериментов показывают, что чем больше атомов галогена находится при атоме углерода, несущем бром, тем активнее такое соединение в реакциях присоединения и теломеризации как на стадии иницирования, так и на стадии передачи цепи. Связь C—Br активируют также электроноакцепторные заместители в α -положении, например сложноэфирная группировка.

Из исследованных бромсодержащих соединений наиболее реакционноспособны CBr_4 и CCl_3Br . При использовании подходящих инициаторов реакции с их участием идут при температурах 50–70°C, которые близки к оптимальным.

Достаточно активен в радикальных реакциях и дихлордибромметан. Из водородсодержащих полибромметанов следует выделить бромформ, который, в отличие от хлороформа, реагирует исключительно с разрывом связи C—Br независимо от условий иницирования. Однако характер протекающих вторичных и побочных процессов определяется в первую очередь природой иницирующей системы (см. ниже). Менее эффективен бромистый метил, также реагирующий преимущественно по связи C—Br, хотя известны единичные примеры реакций, идущих за счет разрыва связи C—H (см.¹).

Неактивированные α -алкилбромиды реагируют в радикальных условиях неселективно, поскольку образующиеся на стадии роста цепи радикалы активно отрывают атомы водорода из алкильной цепи бромалкана. Функциональнозамещенные моноброморганические соединения, напротив, легко вступают в реакции присоединения и теломеризации исключительно по связи C—Br.

Высокая эффективность бромсодержащих соединений в гомолитических процессах позволяет вовлекать в реакции с ними легко полимеризующиеся мономеры — винилхлорид, акриловые эфиры, стирол. При этом получают индивидуальные аддукты или, в отдельных случаях, смеси низших теломеров.

Описаны первые примеры стереоконтролируемых радикальных реакций с участием хиральных мономеров, которые позволяют направить процесс в сторону образования лишь одного из стереоизомеров. Реакция бромметанов с винилкарбонатом открывает простой путь к синтезу углеводов.²

Использование функциональнозамещенных мономеров в реакциях присоединения и теломеризации с броморганическими соединениями с учетом возможности последующей замены атома брома на другие группы приводит к полифункциональным соединениям с различной длиной основной цепи.

Ацетилены не очень перспективны в таких реакциях, поскольку требуют достаточно жестких условий, несовместимых с их взрывоопасностью. С диенами реакции часто идут неоднозначно (1,2- и 1,4-присоединение), что затрудняет выделение индивидуальных соединений.

Сравнительно высокая реакционная способность даже одиночного атома брома в аддуктах и теломерах определяет возможность протекания вторичных процессов. Образовавшийся аддукт может вступать в реакцию с новой молекулой мономера, давая продукты ступенчатой теломеризации. Наличие атома брома по соседству с радикальным центром делает вероятной фрагментацию с выбросом брома, который начинает новую реакцию. И, наконец, в условиях металлокомплексного инициирования при наличии донора водорода может идти восстановление три- и дигалогенметильных групп в аддукте, а также передача цепи по связи C—H.

В настоящем обзоре мы рассмотрим литературные данные за последние 6–7 лет; работы, вышедшие ранее, достаточно полно обобщены в монографии³ (в разделе, посвященном броморганическим соединениям). Более ранние материалы будут привлекаться по мере необходимости.

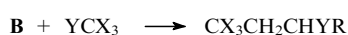
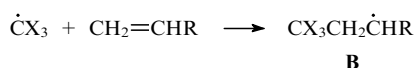
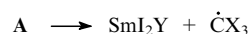
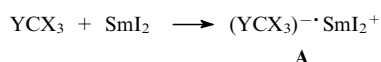
II. Реакции бромсодержащих аддендов

1. Полибромметаны

а. Реакции четырехбромистого углерода

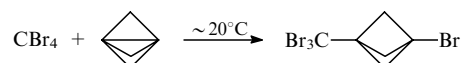
За последние годы в реакциях с участием CBr_4 появился ряд интересных особенностей, связанных с использованием новых для рассматриваемого типа реакций инициаторов, а также с расширением круга применяемых мономеров.

Присоединение CBr_4 к ряду мономеров, в том числе к функционально замещенным (гептен-1, октен-1, стирол, метилакрилат), осуществлено в присутствии иодида двухвалентного самария в мягких условиях; при этом выход аддуктов достигает 80%.⁴ Реакцию ведут с 5–10% SmI_2 в растворе ацетонитрила при 60°C. Приводимая авторами⁴ общая схема реакции включает образование промежуточного иницирующего комплекса **A** и последующую передачу цепи радикал-аддуктом **B** на исходный полигалогенметан.



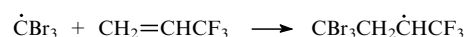
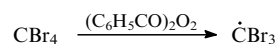
Соединения трехвалентного самария не участвуют в передаче цепи; по-видимому, для обратного превращения Sm^{3+} в Sm^{2+} нужен достаточно сильный восстановитель. В этом существенное отличие данной реакции от аналогичных процессов, инициируемых системами на основе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, где промежуточно образующийся галогенсодержащий железокарбонильный комплекс участвует в стадии передачи цепи (галоген переходит от комплекса к радикал-аддукту), после чего вновь генерируется частица Fe^0 , способная продолжить реакцию.³

Реакция четырехбромистого углерода с 1,1,1-пропелланом происходит практически мгновенно, давая с высоким выходом соответствующий аддукт.⁵

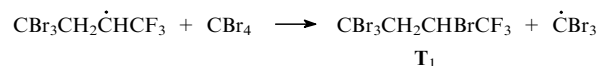


Процесс не требует освещения и идет при комнатной температуре. Радикальный характер процесса подтверждается наличием соответствующих сигналов в спектре ЭПР.

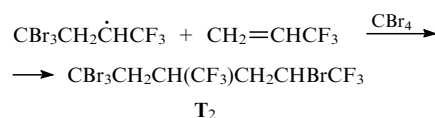
Легкий гомолиз связи C—Br в CBr_4 позволил осуществить в обычных условиях (инициатор — пероксид бензоила) радикальную цепную реакцию четырехбромистого углерода с 3,3,3-трифторпропеном, хотя здесь в качестве реагентов — адденда и мономера — выступают сильно электрофильные соединения, т.е. налицо весьма неблагоприятное для протекания процесса сочетание полярных факторов.⁶



Наличие соседней с радикальным центром группы CF_3 придает этому радикалу сильно электрофильный характер и только энергетическая легкость разрыва связи C—Br позволяет осуществлять дальнейший процесс как цепной.



Однако неблагоприятное сочетание полярных факторов делает эту стадию менее эффективной, в результате чего радикал-аддукт участвует и в конкурентной реакции роста цепи с образованием теломера T_2 , что в принципе нетипично для реакций четырехбромистого углерода.



В этой реакции оценены частные константы передачи цепи $C_n = k_n/k_p$ (k_n — константа скорости передачи, k_p — константа скорости роста цепи) для первых трех растущих радикалов ($C_1 = 15$, $C_2 = 64$, $C_3 = 60$), значения которых указывают на то, что в этом случае передача цепи растущими радикалами осуществляется значительно эффективнее, чем рост. Близкие значения констант получены ранее и для реакции с винилхлоридом,⁷ хотя этот мономер существенно отличается по своим свойствам от трифторпропена (винилхлорид легко полимеризуется, тогда как для трифторпропена это не характерно).

Из дальнейшего изложения будет видно, что менее эффективный адденд (например, CHBr_3) реагирует с этими мономерами иначе. Это относится как к химическим, так и к кинетическим результатам.

Реакция CBr_4 с винилхлоридом идет в обычных условиях как теломеризация с образованием в основном первых двух

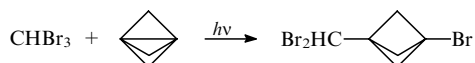
теломеров строения $\text{CBr}_3(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Br}$ и лишь при высоких значениях соотношения мономер – телоген образуется заметное (до 10%) количество третьего теломера.⁷

Авторы работы⁸ оценили количественный состав смеси теломеров методом тонкослойной хроматографии и получили значения C_n существенно ниже единицы (0.33), что представляется маловероятным, учитывая высокую эффективность телогена. Результаты были в дальнейшем перепроверены с использованием газожидкостной хроматографии.⁷ В этом случае получены значения $C_1 = 14.6$; $C_2 = 73.5$, более соответствующие действительной реакционной способности реагентов.

6. Реакции бромоформа

Связь $\text{C}-\text{Br}$ в бромоформе гомолизируется труднее, чем в CBr_4 , что обуславливает ряд особенностей протекания процессов: использование эффективных методов инициирования (вплоть до металлокомплексного), сравнительно жесткие условия проведения реакции. Резче сказываются на результатах относительно небольшие различия в природе реагентов. Так, в отличие от CBr_4 , по-разному протекают реакции с $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$; в отдельных случаях при пероксидном инициировании наблюдается неселективное протекание процессов.

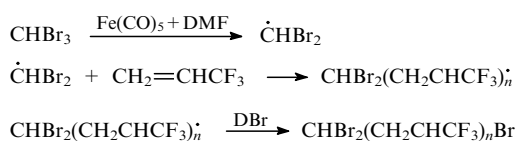
Для проведения реакции бромоформа с 1,1,1-пропелланом уже требуется облучение.⁵



Аддукт образуется с высоким выходом (88%) и процесс не сопровождается образованием теломеров. Наличие в молекуле аддукта атома брома у третичного атома углерода делает эти соединения перспективными синтонами для дальнейших химических превращений.

Как было отмечено выше, меньшая по сравнению с CBr_4 эффективность бромоформа как переносчика цепи реакции приводит к тому, что промежуточно образующиеся радикалы начинают участвовать и в конкурирующих реакциях.

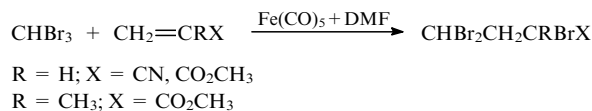
В этом отношении показательно взаимодействие бромоформа с 3,3,3-трифторпропеном, при котором характер продуктов реакции и состав реакционной смеси существенно зависят от способа инициирования.⁹ Исследование показало, что в присутствии пероксида бензоила реакция протекает сложно, с образованием смеси соединений, содержащих от двух до четырех атомов брома в молекуле. Наряду с теломерами нормального строения в реакционной смеси содержатся вещества, образовавшиеся за счет участия промежуточных радикалов в реакциях перегруппировки, переноса водорода, последующего присоединения новой молекулы мономера и т.д. Селективно провести эту реакцию удалось⁹ используя иницирующую систему $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{DMFA}$. В этом случае реакция идет исключительно по связи $\text{C}-\text{Br}$ с образованием лишь одного ряда теломеров, содержащих три атома брома в молекуле.



(DBr — донор брома).

Теломеры с $n = 1 \div 3$ выделены в индивидуальном виде. Характер действия металлокомплексных иницирующих систем в радикальных реакциях полигалогенметанов с непредельными соединениями подробно рассмотрен в монографии³. Их использование оказалось особенно перспективным при проведении реакций с легко полимеризующимися акри-

ловыми мономерами, когда исключено инициирование пероксидами. Система $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{DMFA}$ позволила осуществить гомолитическое присоединение бромоформа к акриловым мономерам селективно по связи $\text{C}-\text{Br}$ без существенной полимеризации.¹⁰



Подтверждением радикального характера процесса является в данном случае структура полученных аддуктов (присоединение за счет разрыва связи $\text{C}-\text{Br}$). Известно, что ионное присоединение галоформов к акрилатам идет по связи $\text{C}-\text{H}$, что приводит к аддуктам с группой CX_3 на конце цепи.¹¹ Наилучший выход аддукта с бромоформом отмечен для метилакрилата (78% на прореагировавший CHBr_3); для акрилонитрила и метилметакрилата выходы существенно ниже (25 и 15% соответственно).

Описано¹² радикальное присоединение бромоформа к кетенсилацетатам, иницируемое азобисизобутиронитрилом (AIBN) или $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$. В результате такого присоединения получены полифункциональные кремнийсодержащие комплексы типа $\text{CHBr}_2\text{CR}^1\text{R}^2\text{CBr}(\text{OR}^3)\text{OSiR}^4$ или продукты их химических превращений (гидролиз, фрагментация и др.).

в. Реакции бромистого метилена

Бромистый метилен как переносчик цепи реакции по связи $\text{C}-\text{Br}$ значительно менее эффективен, чем другие полибромметаны, поэтому реакции с ним идут, как правило, неселективно и с небольшой конверсией адденда. В этом случае для осуществления реакции требуются более жесткие условия. Так, теломеризация бромистого метилена с 3,3,3-трифторпропеном проведена при 140–145°C с использованием иницирующей системы $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{DMFA}$. Теломеры общей формулы $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2\text{CHCF}_3)_n\text{Br}$ являются основными, но далеко не единственными продуктами реакции.⁹ Первые два теломера ($n = 1, 2$) были выделены в индивидуальном виде. Реакции бромистого метилена с другими мономерами были изучены раньше.³

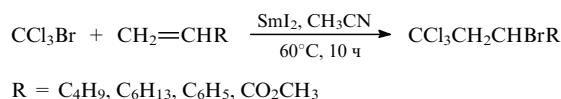
2. Бромхлорметаны

Реакционная способность полигалогенметанов в реакции с одним и тем же мономером в основном зависит от количества атомов галогена в полигалогенметане, а природа галогена (хлор или бром) оказывает значительно меньшее влияние. Сопоставление данных по относительной кинетике реакций ряда полигалогенметанов с винилхлоридом позволяет расположить изученные адденды в следующий ряд:⁷ $\text{CBr}_4 > \text{CCl}_2\text{Br}_2 > \text{CCl}_3\text{Br} \gg \text{CHBr}_3$. Видно, что бромхлорметаны с двумя и даже одной связью $\text{C}-\text{Br}$ в молекуле более эффективны как переносчики цепи реакции, чем бромоформ.

а. Реакции бромтрихлорметана

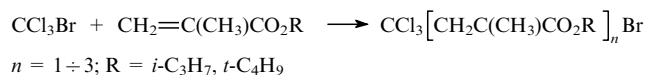
Из смешанных бромхлорметанов, реагирующих по связи $\text{C}-\text{Br}$, наиболее широко изучен бромтрихлорметан. В реакцию с ним были вовлечены различные по природе мономеры, при этом использовались разнообразные способы иницирования.³

Принципиально новым, как и для CBr_4 , является применение солей двухвалентного самария, активно иницирующих эти реакции в мягких условиях.⁴

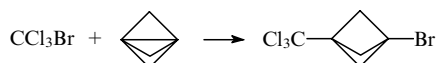


Авторы предполагают, что имеет место одноэлектронный перенос с участием комплексной частицы $(\text{BrCCl}_3)^{\cdot-}/\text{SmI}_2^+$ (возможно, комплекс с переносом заряда), которая генерирует радикал $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$, ведущий цепь.

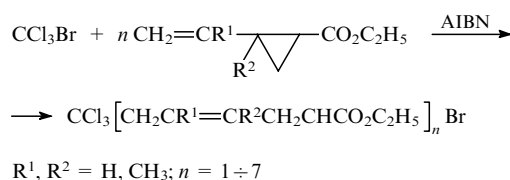
Несмотря на высокую эффективность бромтрихлорметана как переносчика цепи, его реакции с легко полимеризующимися эфирами метакриловой кислоты сопровождаются образованием теломеров с двумя и тремя мономерными звеньями в неожиданно большом количестве.¹³



В то же время в реакции с пропелланом образуется в основном аддукт, причем даже в избытке пропеллана.¹⁴

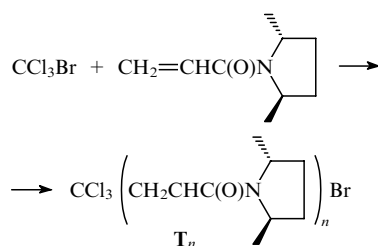


С точки зрения синтеза полифункциональных соединений представляет интерес реакция бромтрихлорметана с алкилциклопропанами.¹⁵



Теломеры образуются в основном в виде *E*-формы, а значения частных констант передачи цепи C_n для растущих радикалов близки к единице и практически не изменяются с ростом длины цепи радикала. Это вполне правомерно, поскольку в данном случае уже в первом растущем радикале ($n = 1$) группа CCl_3 находится достаточно далеко от радикального центра и практически не оказывает влияния на его реакционную способность, которая для всех растущих радикалов определяется в основном соседством с этоксикарбонильными группами. Близкая к единице величина частных констант отражает равновероятность участия растущего радикала в стадиях передачи и роста цепи.

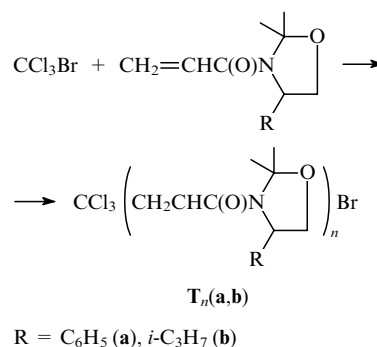
В последнее время появилось несколько работ,^{16–18} показывающих принципиальную возможность стереоконтроля в процессах радикального присоединения и теломеризации. В частности, в работе¹⁶ описана фотохимическая теломеризация бромтрихлорметана с хиральным *N*-акрилоил-2,5-диметилпирролидином.



Выделены и идентифицированы первые пять членов ряда ($n = 1 \div 5$). Показано, что теломеры T_2 и T_3 образуются преимущественно в одной стереоизомерной форме (при наличии незначительных количеств других возможных стереоизомеров), т.е. реакция радикального присоединения допускает асимметрический контроль на стадиях присоединения и передачи цепи. В работе также приведены частные константы C_n , значения которых лежат в области 0.3–0.5. Эти величины представляются не очень надежными, поскольку, судя по приведенным в работе хроматограммам

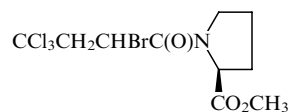
(жидкостная и гель-хроматография), количественная оценка соотношения теломеров может быть дана лишь весьма приближенно.

Стереохимически селективно проходит и присоединение бромтрихлорметана к замещенным *N*-акрилоилоксазолидинам.¹⁷



Стереоспецифичность этой реакции для теломера T_3^a достигает 15:1. Теломер T_3^a оказался кристаллическим продуктом; это позволило использовать для изучения стереохимии рентгеноструктурный анализ. Стереоселективность образования T_3^a показывает, что стереохимический контроль осуществляется как на стадии присоединения, так и на стадии передачи галогена растущему радикалу.

Еще один пример подобного протекания реакции — катализируемое системой $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ присоединение CCl_3Br к (*S*)-1-акрилоил-2-метоксикарбонилпирролидину.¹⁸ В этом случае удалось практически исключить образование теломеров и с 80%-ным выходом получить аддукт,



который представляет собой один из двух возможных диастереомеров. Этот первый пример стереоселективного протекания радикальных реакций, инициируемых металлкарбонильными комплексами на основе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, показывает возможность и перспективность использования металлокомплексных инициаторов для получения стереоизомерно чистых аддуктов.

6. Реакции дибромдихлорметана

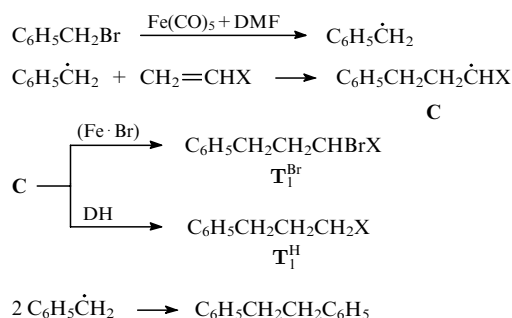
Реакция дибромдихлорметана с винилхлоридом в обычных условиях идет как теломеризация,⁷ причем при изменении соотношения мономер:телоген от 1.5 до 15 содержание аддукта в реакционной смеси снижается с 80 до 30%. Первые три теломера $\text{CCl}_2\text{Br}(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Br}$ ($n = 1 \div 3$) были выделены в индивидуальном виде. Полученные значения C_n ($C_1 = 7.7$; $C_2 = 54.3$) говорят о высокой эффективности дибромдихлорметана как переносчика цепи, сопоставимой с эффективностью CBr_4 ($C_2 = 74.2$) в аналогичном процессе с винилхлоридом.⁷

3. Бензилбромид

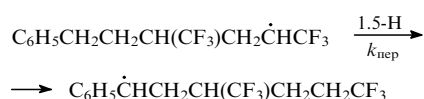
Моноброморганические соединения, не активированные функциональными группами, как правило не вступают в радикальные реакции в условиях пероксидного инициирования. При этом селективного гомолиза связи $\text{C}-\text{Br}$ с удовлетворительным выходом продуктов присоединения удается достичь лишь при использовании металлокомплексных инициаторов. Среди монобромидов наиболее широко изучен бензилбромид. Исследования показали, что самыми перспективными для его реакций с непредельными соединениями

являются иницирующие системы на основе $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Так, в присутствии системы $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}(\text{ГМФА})$ (ГМФА — гексаметилфосфотриамид) осуществлены реакции бензилбромидов с широким кругом мономеров, существенно отличающихся друг от друга полярными характеристиками заместителей и способностью к полимеризации.^{19, 20} Присоединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ к функциональнозамещенным мономерам — перспективный путь синтеза полифункциональных жирноароматических соединений. Эта реакция является модельной для изучения реакционной способности бензильных радикалов.

В сопоставимых условиях было изучено присоединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ к мономерам $\text{CH}_2 = \text{SNH}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{C}_4\text{H}_9, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CN}$) при использовании в качестве инициатора реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (до 10%) в сочетании с ДМФА или ГМФА.^{19, 20} Реакции идут по общей схеме:



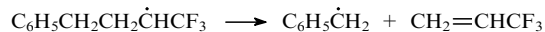
Авторы полагают, что радикал-аддукт C передает цепь за счет отрыва атома брома от бромсодержащего железокарбонильного комплекса; при этом образуется аддукт T_1^{Br} . Стабилизация радикала C за счет отрыва водорода приводит к образованию аддукта T_1^{H} . Идентификация в реакционной смеси дибензила является, по мнению авторов, одним из доводов в пользу радикального характера реакции. При этом отмечено, что количество дибензила в реакционной смеси снижается с повышением концентрации мономера. Для всех мономеров главным продуктом реакции является T_1^{Br} . С точки зрения активности мономеров отмечено, что лучшие результаты получены с винилтриметилсиланом, несколько хуже — с гексен-1. В реакции с гексен-1 при использовании в качестве соинициаторов ДМФА и ГМФА обнаружено заметное различие в выходах аддуктов — в случае ГМФА при практически одинаковой конверсии телогена выход аддукта повышается в 2.5 раза, т.е. система $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ГМФА}$ более эффективна как комплексный инициатор реакции. При проведении реакции с мономерами $\text{CH}_2 = \text{SNH}$, содержащими электроноакцепторные группировки ($\text{Cl}, \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CN}$), выход аддуктов меньше при высокой конверсии бензилбромидов. Особый интерес в этом ряду мономеров представляет 3,3,3-трифторпропен. Для него отмечено множество превращений промежуточно образующихся теломерных радикалов, что побудило исследовать этот процесс более подробно. Наряду с теломерами строения $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHNCF}_3)_n\text{Br}$ ($n = 1, 2$) в реакционной смеси обнаружено соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, образование которого авторы объясняют перегруппировкой радикала с двумя мономерными звеньями с последующим легко идущим дегидробромированием.



$k_{\text{пер}}$ — константа скорости перегруппировки.

В специальном ЭПР-исследовании^{21, 22} на модельных радикалах, генерированных путем отрыва атома брома от T_2^{Br} , был показан внутримолекулярный механизм перегруппировки и определена константа скорости перегруппировки

$k_{\text{пер}} = (5.0 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ при 22°C . Кроме того, методом ЭПР впервые была обнаружена фрагментация радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCF}_3$, т.е. к двум конкурирующим процессам с его участием (передача и рост цепи) добавляется третий — фрагментация, вносящий определенные коррективы в кинетические параметры процесса.²³



Аналогичный процесс был зафиксирован методом ЭПР и для радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (реакция бензилбромидов с этиленом), тогда как для радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) фрагментация в аналогичных условиях не наблюдается. В плане изучения кинетики присоединения были оценены константы скорости присоединения ($k_{\text{пр}}[\text{X}]$) радикала $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ к перечисленным выше непредельным соединениям в условиях металлокомплексного иницирования с использованием метода конкурентной кинетики;²⁴ за стандарт принято присоединение бензильного радикала к винилтриметилсилану ($k_{\text{пр}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$).

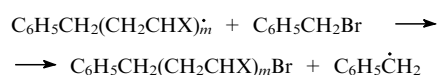
X	$k_{\text{пр}}(\text{X})/k_{\text{пр}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$
C_4H_9	0.29
CF_3	0.22
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1
Cl	1.02
CO_2CH_3	11.9
CN	24.0

Из приведенных данных видно, что бензильный радикал значительно легче присоединяется к электрофильным метилакрилату и акрилонитрилу, чем к относительно нуклеофильному гексену-1. Это одно из свидетельств нуклеофильного характера бензильного радикала. Судя по соотношениям $k_{\text{пр}}(\text{CN})/k_{\text{пр}}(\text{C}_4\text{H}_9) = 83$ и $k_{\text{пр}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)/k_{\text{пр}}(\text{C}_4\text{H}_9) = 41$, полярный эффект существенно влияет на кинетические параметры процессов. При изучении кинетики присоединения нуклеофильного циклогексильного радикала к мономерам $\text{CH}_2 = \text{SXC}_6\text{H}_5$, для которых установлено определяющее влияние полярного фактора на скорость присоединения,²⁵ отношение $k_{\text{пр}}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)/k_{\text{пр}}(\text{CH}_3)$ равно 46, т.е. одного порядка с полученным для $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

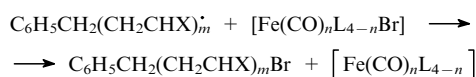
Авторы обратили также внимание на довольно неожиданный результат — соотношение $k_{\text{пр}}(\text{CF}_3)/k_{\text{пр}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ близко по величине к таковому для гексена-1, а не для метилакрилата. Одно из возможных объяснений — упомянутая выше фрагментация радикал-аддукта, что в конечном счете приводит к снижению содержания аддукта, концентрация которого используется при расчете, в реакционной смеси. То же отмечается и для реакции бензилбромидов с винилхлоридом $k_{\text{пр}}(\text{Cl})/k_{\text{пр}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] = 1$. Хотя в процессе ЭПР-исследования радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$ фрагментация не обнаружена, в реальных условиях (140°C) она может играть определенную роль. Это представляется тем более вероятным, что расчет энергии активации²⁰ стадии присоединения $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ к винилхлориду дал величину существенно более низкую (на 7 ккал · моль⁻¹), чем для реакции с винилтриметилсиланом, т.е. на стадии присоединения никаких аномалий нет. Для винилхлорида эта стадия является энергетически более выгодной, чем для винилтриметилсилана.

Реакция бензилбромидов с винилтриметилсиланом была использована для изучения общей кинетики присоединения в условиях металлокомплексного иницирования.²⁶ Одним из принципиальных вопросов в данном случае является механизм, по которому проходит стадия передачи цепи:

а) «чисто» гомолитический — через бензилбромид;



б) механизм редокс-катализа.



Естественно, что общее кинетическое уравнение для каждого случая будет различным. Для радикального процесса

$$V(\text{T}_1^{\text{Br}}) = k_{\text{рад}}[\text{Fe} \cdot \text{L}]_0^{1/2}[\text{S}]_0^{1/2}[\text{M}]_0^{1/2},$$

где V — скорость, T_1^{Br} — аддукт, L — лиганд, S — бензилбромид, M — мономер. Для редокс-процесса

$$V(\text{T}_1^{\text{Br}}) = k_{\text{ред}}[\text{Fe} \cdot \text{L}]_0[\text{S}]_0.$$

Изучение порядков реакции по каждому реагенту (для инициатора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + ДМФА (1:3)) показало, что в данном конкретном случае более вероятен радикальный механизм передачи цепи. Авторы считают, что в других реакциях в зависимости от природы реагентов и их способности образовывать более или менее прочные комплексы с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ механизм может изменяться.

В процессе изучения конкурентной кинетики в реакции бензилбромида с акрилонитрилом и винилтриметилсиланом, моделирующей процесс сотеомеризации одного телогена с двумя мономерами,²⁷ обнаружена интересная особенность — практически полное альтернирование (строгое чередование) мономерных звеньев при определяющем влиянии полярного фактора. В результате проведения этой реакции образуется единственный из возможных сотеомеров — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CHBrSi}(\text{CH}_3)_3$, в котором нуклеофильный бензильный радикал эффективно присоединяется к акрилонитрилу, а образовавшийся электрофильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$ — к относительно нуклеофильному винилтриметилсилану.

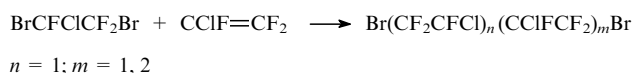
4. Реакции функциональных бромсодержащих соединений

Ход реакции бромциана с 1,1,1-пропелланом существенно отличается от хода реакции с бромтрихлорметаном. В случае BrCN в основном образуются теломеры,¹⁴



но их распределение необычно для теломеризации — главными продуктами реакции являются второй ($n = 2$) и третий ($n = 3$) теломеры в соотношении 4:1. Возможно, их образование является следствием вторичной реакции аддукта по третичному атому брома, т.е. имеет место ступенчатая теломеризация.³ Кроме того, бромциан выступает в этой реакции и как бромлирующий агент — среди продуктов зафиксирован соответствующий дибромид.

В результате фотохимически инициируемой реакции 1,2-дибром-1-хлортрифторэтана с хлортрифторэтиленом в основном образуются первые два теломера.²⁸



В приведенной авторами общей формуле теломеров подразумевается возможность участия в одной молекулярной цепи нескольких молекул не только мономера, но и телогена, хотя соответствующие соединения в работе не идентифицированы.

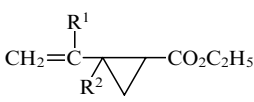
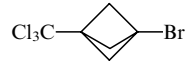
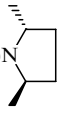
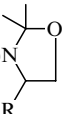
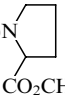
При облучении или нагревании N-бромдиформетиленимин легко реагирует с фторолефинами $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$), давая аддукты $\text{CF}_2=\text{NCF}_2\text{CFBrX}$ с хорошими выходами ($\text{X} = \text{F}$, выход 82%; $\text{X} = \text{Br}$, выход 67%).²⁹

Рассмотренные примеры обобщены в табл. 1.

Таблица 1. Радикальные реакции броморганических аддендов с непредельными соединениями

Адденд	Мономер	Условия реакции	Идентифицированные соединения C_n (выход, %)	Ссылки
CBr_4	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$\text{CBr}_3(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Br}$; $n = 1 \div 3$; $\text{C}_1 = 14.6$, $\text{C}_2 = 73.5$	7
	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$\text{CBr}_3(\text{CH}_2\text{CHCF}_3)_n\text{Br}$; $n = 1 \div 3$; $\text{C}_1 = 15$, $\text{C}_2 = 64$, $\text{C}_3 = 60$	6
	$\text{CH}_2=\text{CHR}$ $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13},$ $\text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{SmI}_2, 60^\circ\text{C}$	$\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{Br}$ (30–75)	4
		$T_{\text{комн}}$	$\text{Br}_3\text{C}-\text{пропеллан}-\text{Br}$ (высокий выход)	3
CHBr_3	$\text{CH}_2=\text{HCN}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА},$ $95-100^\circ\text{C}, 2 \text{ ч}$	$\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CHBrCN}$ (25)	10
	$\text{CH}_2=\text{HCO}_2\text{CH}_3$	То же	$\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CHBrCO}_2\text{CH}_3$ (78)	10
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	»	$\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{BrCO}_2\text{CH}_3$ (15)	10
	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$\text{CHBr}_2[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)]_n\text{Br}$; $n = 1, 2$ $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrCF}_3$, $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CHBrCF}_3$, $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	9
		$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}, 100^\circ\text{C}$	$\text{CHBr}_2[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)]_n\text{Br}$; $n = 1 \div 3$	9
		$20-30^\circ\text{C}, 1.5 \text{ ч}$	$\text{Br}_2\text{HC}-\text{пропеллан}-\text{Br}$ (88)	5

Таблица 1 (окончание)

Адденд	Мономер	Условия реакции	Идентифицированные соединения, C_n (выход, %)	Ссылки
CH_2Br_2	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}$, 145°C	$\text{CH}_2\text{Br}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)]_n\text{Br}$; $n = 1, 2$	9
CCl_2Br_2	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$, 60°C	$\text{CCl}_2\text{Br}(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Br}$; $n = 1 \div 3$; $C_1 = 7.7$, $C_2 = 54.3$	7
CCl_3Br	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$	$50-90^\circ\text{C}$	$\text{CCl}_3[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}]_n\text{Br}$; $n = 1 \div 3$	13
	$\text{CH}_2=\text{CHR}$ $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, C_6H_{13} , C_6H_5 , CO_2CH_3	SmI_2 , 60°C	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{Br}$ (30–70)	4
	 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, CH_3	AIBN	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Br}$; $n = 1 \div 3$; $C_n \cong 1$	15
		20°C		14
	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}$  (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)	$h\nu$	$\text{CCl}_3\left(\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{N} \text{ } \right)_n\text{Br}$ $n = 1 \div 5$; $C_2 - C_5 \cong 0.3 \div 0.5$	16
	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}$  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$	$h\nu$	$\text{CCl}_3\left(\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{N} \text{ } \right)_n\text{Br}$ $n = 1 \div 3$	17
	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}$  (2 <i>S</i>) CO_2CH_3	$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 75°C , 2 ч	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}(\text{O})\text{N} \text{ } \text{ (80)}$ CO_2CH_3	18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}(\text{ГМФА})$, 140°C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	19
	$\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{H}_9$	То же	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrC}_4\text{H}_9$	19
	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrSi}(\text{CH}_3)_3$	19
	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHCF}_3)_n\text{Br}$; $n = 1, 2$	19, 21, 22
	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCO}_2\text{CH}_3$	19
	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCN}$	19, 27
	$\text{CH}_2=\text{CHCN} +$ $+ \text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CHBrSi}(\text{CH}_3)_3$	27
	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Br}$; $n = 1, 2$	20
$\text{BrCH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$		$h\nu$	$(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{HC} \text{ } \text{Br}$ (69)	5
$\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$	$\text{CClF}=\text{CF}_2$	UV	$\text{Br}(\text{CF}_2\text{CClF})_n(\text{CClFCF}_2)_m\text{Br}$; $n = m = 1$; $n = 1$, $m = 2$; $n = m = 2$	28
BrCN		$h\nu$	$\text{NC} \text{ } \text{Br}$; $n = 2, 3$	14
$\text{CF}_2=\text{NBr}$	$\text{CF}_2=\text{CFX}$, $\text{X} = \text{F}$, Br	$h\nu$	$\text{CF}_2=\text{NCF}_2\text{CFBrX}$ (82, 67)	29

III. Комплексы с переносом заряда как возможные интермедиаты в радикальных процессах

Комплексные системы на основе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в комбинации с нуклеофильными соинициаторами (ДМФА, ГМФА) весьма эффективны как инициаторы радикальных процессов с участием полиброморганических соединений. Большой экспериментальный материал свидетельствует о наличии связи между эффективностью систем, природой реагентов и полярным характером промежуточно образующихся радикалов. С использованием УФ-спектроскопии выявлен характер переходного состояния и найдены количественные параметры, коррелирующие с эффективностью системы.^{30, 31} Показано, что в ряде реакций с участием броморганических соединений образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ), причем количественные характеристики полосы переноса заряда (ППЗ) (интенсивность и величина сдвига положения полосы в спектре по сравнению с ее положением для исходных систем) коррелируют с эффективностью данной металло-комплексной системы как инициатора реакции.

Таблица 2. Данные по КПЗ различных карбониллов металлов^{30–32}

Соединение	λ_{max} , нм	ППЗ с CBr_4	
		λ_{max} , нм	<i>I</i>
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	202.0	218.0	10200
ДМФА	204.0	221.0	3030
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ + ДМФА	224.0	221.0	11000
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	202.4	227.0	14390
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	227.0	217.0	4545
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	229.6	219.0	3800
$\text{W}(\text{CO})_6$	226.0	218.4	3800

I — относительная интенсивность.³²

Выборочные данные по КПЗ различных карбониллов металлов (КМ) приведены в табл. 2 (см.^{30–32}). Прежде всего следует отметить, что в системе КМ + CBr_4 наблюдается ППЗ, существенно отличающаяся по положению (λ_{max}) и интенсивности (*I*) от показателей для исходных соединений, т.е. действительно образуется КПЗ. При этом КМ четко распадаются на две группы: для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ имеет место батохромный сдвиг ППЗ, тогда как для карбониллов Cr, Mo, W — гипсохромный. Такое же существенное различие наблюдается и в иницирующей способности систем на основе карбониллов: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ — высокоэффективные инициаторы реакций, идущих за счет разрыва связи $\text{C} - \text{Hal}$, остальные карбонилы мало эффективны как инициаторы.

Сдвиг ППЗ с CBr_4 для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ значительно меньше, чем для $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, и достигает примерно того же уровня лишь в системе, содержащей ДМФА. Здесь идет четкая корреляция с химическими данными — $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ активно иницирует реакции без всяких добавок, тогда как $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — практически только с добавками (ДМФА, ГМФА). Более того, в реакции с метилбромацетатом $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ оказывается значительно эффективнее как инициатор, чем $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и системы на его основе.³³

Анализ данных, полученных при последовательном добавлении реагентов, позволяет предположить, что первоначальной стадией реакций с участием броморганических соединений является образование сложного комплекса с переносом заряда, включающего все реагирующие компоненты. В то же время исследование комплексов, формирующихся в случае более простых систем — двойных, тройных и,

наконец, четверных (компоненты реакции: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ДМФА или ГМФА, $\text{CBr}_n\text{H}_{4-n}$, $\text{CH}_2 = \text{CHX}$) — позволило авторам достаточно объективно оценить иницирующую активность каждой комплексной системы и ее перспективность для иницирования именно при данном сочетании взаимодействующих реагентов.³⁰

На практике это может существенно облегчить подбор иницирующих систем без проведения сложного химического эксперимента.

Позднее аналогичная работа была проведена и с использованием карбониллов хрома, молибдена и вольфрама.³² Для этих систем были получены удовлетворительные качественные корреляции между характеристиками полосы переноса заряда и эффективностью иницирования гомолитического присоединения и теломеризации, идущих с разрывом связи $\text{C} - \text{Br}$.

IV. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для установления структуры броморганических соединений

Широкое и систематическое изучение радикальных реакций с участием броморганических соединений привело, в синтетическом плане, к получению бромсодержащих соединений с достаточно сложной структурой, включающих иногда несколько разных бромсодержащих группировок и функциональных заместителей. Для изучения их структуры одним из наиболее перспективных методов оказался метод ЯМР ^{13}C . Накопленный экспериментальный материал был обобщен в специальной работе.³⁴ Приведенные в ней таблицы химических сдвигов различных по окружению атомов углерода, имеющих связи $\text{C} - \text{Br}$, оказывают существенную помощь при изучении структуры новых соединений и выявлении определенных закономерностей изменения химических сдвигов сигналов атомов углерода в тех или иных группах в зависимости от наличия и характера соседних заместителей. Так, при анализе спектров 48 полихлорбромалканов было отмечено, что в отличие от хлорсодержащих группировок, в которых химические сдвиги ^{13}C обычно находятся в интервале 38–105 м.д., химические сдвиги бромсодержащих фрагментов (за исключением $-\text{CBr}_2-$) в основном располагаются в области 25–50 м.д. и сдвинуты, как правило, в более сильную область по сравнению с аналогичными хлорорганическими группами. Эти исследования показали,³⁵ что в полигалогенорганических соединениях часто нарушается аддитивность влияния α -, β - и γ -атомов галогена на химические сдвиги ^{13}C . Поэтому обычные аддитивные схемы расчета по структурным инкрементам в приложении к броморганическим соединениям дают большие отклонения вычисленных величин химических сдвигов ^{13}C от экспериментально найденных.

На базе данных ЯМР ^{13}C для 60 полихлорбромалканов для наиболее часто встречающихся бромсодержащих группировок были получены конкретные величины α -, β - и γ -эффектов с учетом влияния парного и тройного взаимодействия атомов галогена. Были вычислены инкременты, отражающие суммарное влияние атомов галогенов гем-галогенсодержащих групп, а также группировок с атомом галогена при вторичном атоме углерода, на сдвиг ^{13}C в полигалогеналканах. Полученные для расчета химических сдвигов в полигалогеналканах инкременты позволяют делать отнесение сигналов ^{13}C в изомерах, их смесях и близких по структуре соединениях, когда различия в химических сдвигах однотипных атомов углерода невелики. В дальнейшем на базе этого материала была разработана достаточно детальная, имеющая определенные предсказательные возможности топологическая схема эмпирической оценки химических сдвигов ЯМР ^{13}C в полибромалканах.^{35, 36} В этих работах сделана попытка найти уравнение, связывающее топологический образ молекулы с экспериментальными значениями

химических сдвигов ^{13}C в полибромалканах с учетом возможности осуществления взаимодействия как по цепи, так и через пространство.

Литература

1. T.Kunieda, T.Takizawa. *Heterocycles*, **8**, 662 (1977)
2. K.Hosoda, T.Kunieda, T.Takizawa. *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 2927 (1976)
3. Р.Х.Фрейдлина, Ф.К.Величко, С.С.Злотский, Д.Л.Рахманкулов, А.Б.Терентьев. В кн. *Радикальная теломеризация*. Химия, Москва, 1988. С.78
4. Sh.Ma, Xi Lu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2031 (1990)
5. Н.С.Зефилов, Л.С.Сурмина, Н.К.Садовая, А.В.Блохин, Н.А.Тюреходжаева, Ю.Н.Бубнов, Л.И.Лавринович, А.В.Игнатенко, Ю.К.Гришин, О.А.Зеленкина, Н.Т.Колотыркина, С.В.Кудрович, А.С.Козьмин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2317 (1990)
6. Т.Т.Васильева, В.А.Кочеткова, Б.В.Нелюбин, В.И.Достовалова, Р.Х.Фрейдлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 808 (1987)
7. Т.Т.Васильева, В.А.Кочеткова, В.И.Достовалова, Б.В.Нелюбин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 109 (1989)
8. T.Asahara, M.C.Chou. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1373 (1969)
9. Т.Т.Васильева, В.А.Кочеткова, В.И.Достовалова, Б.В.Нелюбин, Р.Х.Фрейдлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2558 (1989)
10. Т.Т.Васильева, Ф.К.Величко, В.А.Кочеткова, О.П.Бондаренко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1904 (1987)
11. L.H.Chance, J.D.Timpa. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 116 (1977)
12. M.Katsukiya. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1513 (1992)
13. T.Kimura, H.Tasaka, M.Hamashima. *Polym. J. (Tokyo)*, **19**, 305 (1987)
14. K.B.Wiberg, Sh.T.Waddell. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2194 (1990)
15. А.М.Гулиев, С.П.Касимова, А.Н.Лемешев, О.М.Нефедов. *Журн. орг. химии*, **26**, 1261 (1990)
16. N.A.Porter, R.A.Breyer, E.Swaan, J.Nally, J.Pradhan, T.Allen, A.T.McPhail. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7002 (1991)
17. N.A.Porter, J.D.Bruhnke, Wen-Xue Wu, I.J.Rosenstein, R.A.Breyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7788 (1991)
18. Р.Г.Гасанов, С.О.Виденская, Л.В.Ильинская, Ю.Н.Белоконь. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007 (1993)
19. Т.Т.Васильева, С.И.Гапусенко, С.В.Витт, А.Б.Терентьев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2347 (1992)
20. Т.Т.Васильева, С.И.Гапусенко, А.Б.Терентьев, В.В.Пиняскин, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, Е.И.Мысов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 886 (1993)
21. Р.Г.Гасанов, Т.Т.Васильева, С.И.Гапусенко. *Кинетика и катализ*, **32**, 1466 (1991)
22. R.G.Gasanov, T.T.Vasilieva, S.I.Gapusenko. *Mendeleev Commun.*, 70 (1991)
23. R.G.Gasanov, T.T.Vasilieva, S.I.Gapusenko, Yu.A.Borisov. *Mendeleev Commun.*, 111 (1991)
24. А.Б.Терентьев, С.И.Гапусенко, Т.Т.Васильева, С.В.Витт. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017 (1992)
25. V.Giese, J.He, W.Mehl. *Chem. Ber.*, **121**, 2063 (1988)
26. А.Б.Терентьев, С.И.Гапусенко, Т.Т.Васильева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1418 (1993)
27. А.Б.Терентьев, С.И.Гапусенко, Т.Т.Васильева, В.И.Достовалова. *Журн. орг. химии*, **28**, 1579 (1992)
28. W.Dedek, Z.Chvatal. *J. Fluorine Chem.*, **31**, 363 (1986)
29. C.W.Bauknight, Jr., D.D.DesMarten. *J. Org. Chem.*, **53**, 4443 (1988)
30. Л.В.Балабанова, Т.Т.Васильева, А.Б.Терентьев, Ф.К.Величко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1457 (1991)
31. Ф.К.Величко, Т.Т.Васильева, Л.В.Балабанова, Г.А.Швехгеймер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1446 (1988)
32. Ф.К.Величко, Л.В.Балабанова, Т.Т.Васильева, А.Б.Терентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 454 (1990)
33. А.Б.Терентьев, М.А.Москаленко, Р.Х.Фрейдлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1800 (1985)
34. V.I.Dostovalova, F.K.Velichko, T.T.Vasilieva, N.V.Kruglova, R.Kh.Freidlina. *Org. Magn. Reson.*, **16**, 251 (1981)
35. В.И.Достовалова, Т.Т.Васильева, Ф.К.Величко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2770 (1988)
36. В.И.Достовалова, Т.Т.Васильева, Ф.К.Величко, А.В.Гончаров, Д.С.Юфит, Ю.Т.Стручков, М.Г.Езерницкая, Б.В.Локшин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2228 (1989)

SYNTHESIS AND REACTIVITY OF ORGANOBROMINE COMPOUNDS IN HOMOLYTIC ADDITION AND TELOMERISATION PROCESSES

A.B.Terentiev, T.T.Vasilieva

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28 Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

The recent investigations in radical chemistry of organobromine compounds have been summarised, primarily, the application of these compounds as addends in reactions of addition and telomerisation. The usage of the metal complex initiating systems based on iron pentacarbonyl, along with common peroxide initiators, allowed us to enhance essentially the synthetic potential of such reactions through high-selectivity of processes proceeding by C — Br-bond, involving mono- and dibromocompounds in the reactions, which do not react virtually under conditions of peroxide initiations. The latest new results are the first examples of stereochemically controlled radical addition of organobromine addends to chiral molecules yielding one of stereoisomers.

Bibliography — 36 references.

Received 14th December 1993