

УДК 547.1: 547.678.2

**В. В. Ведута, В. Ф. Аникин, Н. Ф. Федько**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра органической химии,  
ул. Дворянская, 2, 65082, Одесса, Украина,  
e-mail: vera.veduta@mail.ru

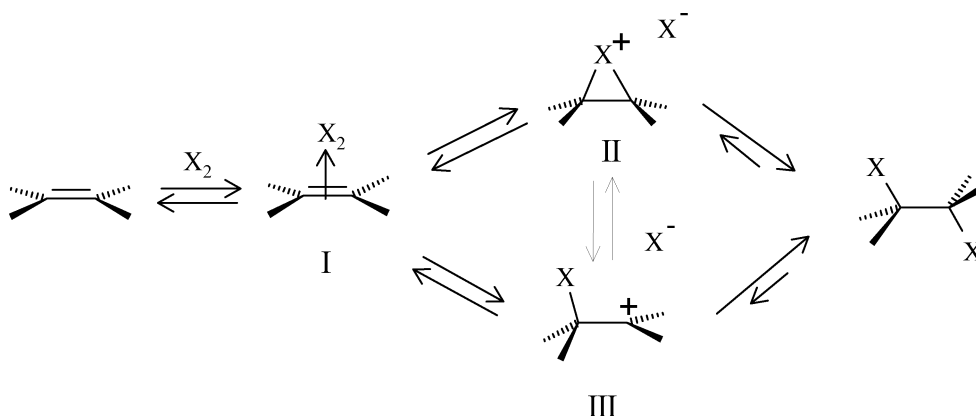
### СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИСОЕДИНЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЛОГЕНОВ К ДВОЙНОЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

Рассмотрены существующие подходы к интерпретации механизма реакции присоединения молекулярных галогенов к двойной углерод-углеродной связи. Показана актуальность дополнительных исследований стереохимии присоединения с целью выработки более общей модели механизма электрофильного галогенирования.

**Ключевые слова:** электрофильное присоединение, стереохимия, алкены, галогены, аценафтилен.

Реакция присоединения молекулярных галогенов к алкенам является одной из наиболее общих и часто применяемых в органическом синтезе [1]. Механизм этого процесса был предметом многочисленных исследований, результаты которых обобщены в обзорах [2–6]. Однако, появляющиеся в литературе новые факты не всегда укладываются в рамки существующих представлений. Целью настоящей работы есть анализ существующих в настоящее время подходов к интерпретации механизма электрофильного галогенирования алкенов.

подавляющее большинство известных экспериментальных данных укладывается в рамки дискретного электрофильного механизма.



На первой стадии из исходных веществ образуется  $\pi$ -комплекс I, превращающийся затем в тесную ионную пару (II- $X^-$ , III- $X^-$ ), которая в средах с высокой сольватирующей способностью может превращаться в сольватно-разделенную. Затем в результате т. н. «схлопывания» ионной пары образуется продукт присоединения. Лимитирующей стадией всего процесса является ионизация

$\pi$ -комплекса I с образованием ионных пар. Скорость образования конечных продуктов зависит от скорости превращения интермедиатов II, III и их абсолютных концентраций. Структура последних определяет направление присоединения и стереохимию конечных продуктов [2–5].

Стадийность этой реакции и катионный характер интермедиатов известны много лет и были многократно подтверждены экспериментально. Например, при проведении галогенирования в протонных растворителях либо в присутствии других нуклеофилов наряду с дигалогенидами происходит образование смешанных аддуктов. Так, при хлорировании 1-фенилпропена в уксусной кислоте или метаноле образуется около 30% ацетоксихлоридов и 80% метоксихлоридов соответственно [6], причем выход смешанных продуктов присоединения увеличивается с уменьшением реакционной способности непредельного соединения и, в общем случае, с увеличением полярности и нуклеофильности растворителя [7].

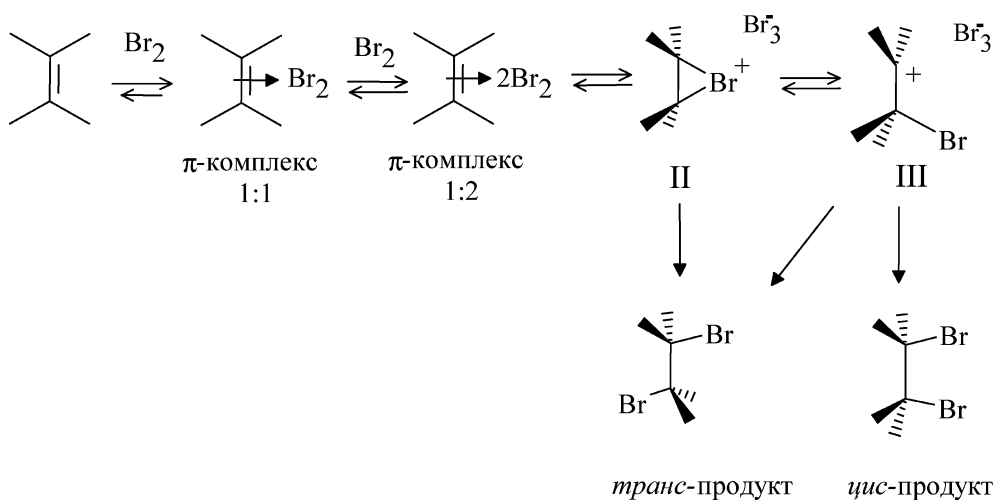
Убедительным свидетельством в пользу полярного электрофильного механизма служит значительное увеличение скорости присоединения к различным алкенам (до  $10^{10}$  раз) при переходе от неполярных растворителей к полярным [1–3, 8, 9]. Характер влияния заместителей, определяющих электронную плотность двойной связи, а именно отрицательное значение константы реакции  $\rho$  в соотношениях линейности свободных энергий [10], также свидетельствует о карбокатионном механизме. Дополнительное подтверждение течения реакции через катионный интермедиат (II или III) было получено при изучении зависимости константы реакции  $\rho$  от природы растворителя. С уменьшением способности последнего сольватировать карбокатионы возрастают требования к полярному влиянию заместителя и величина  $\rho$  увеличивается. Так, при переходе от метанола к уксусной кислоте константа реакции бромирования стирола увеличивается с  $\rho_{\text{MeOH}} = -4.4$  до  $\rho_{\text{AcOH}} = -5.6$ , причем изменения механизма не происходит, так как для всех замещенных соблюдается соотношение  $\lg k_{\text{MeOH}} = 0,77 \lg k_{\text{AcOH}} + 2,06$  ( $r = 0,999$ ) [11].

В конце XX в. присоединение галогенов к ненасыщенным системам интенсивно изучалось, а общепринятая модель механизма претерпела изменения. Так, было показано, что в качестве промежуточных соединений в предравновесной стадии наряду с  $\pi$ -комплексами алкен-галоген состава 1:1 типа I образуются еще и комплексы состава 1:2 [5, 9]. Проанализируем известные данные о строении этих комплексов.

### 1. Строение $\pi$ -комплексов алкен-галоген

Образование в быстрой предравновесной стадии комплекса с переносом заряда алкен- $\text{Br}_2$  I было впервые обнаружено спектроскопически в 1967 г. при бромировании циклогексена [12]. В 1985 г. было еще раз подтверждено образование  $\pi$ -комплекса состава 1:1 в качестве интермедиата присоединения брома к циклогексену [13] и адамантилиденадамантану [14] и высказано предположение о возможном существовании другого комплекса алкен-бром состава 1:2. Там же показано, что последний должен находиться на координате реакции между комплексом 1:1 и ионной парой “бромоний–трибромид” как дополнительный интермедиат реакции бромирования [13]. Поскольку образование таких комплексов – экзотермический процесс, некоторые реакции электрофильного присоединения характеризуются кажущимися отрицательными энтальпиями

активации [7, 9, 15]. Электрофильное присоединение, протекающее через циклические активированные комплексы, требует определенной ориентации реагентов в скоростьопределяющей стадии. Закономерно, что многие такие реакции характеризуются большими отрицательными значениями  $\Delta S^\ddagger$  [7, 9, 15].



Комплексы алкен-бром состава 1 : 1 являются первыми и обычно короткоживущими интермедиатами электрофильного бромирования. Свойства этих комплексов исследовались для алкенов, в которых дальнейшая реакция (образование бромониевого иона и атака с тыла противоионом) затруднена. Так, реакция таких разветвленных алкенов как тетранеопентилэтилен [16] и (E)-2,2,5,5-тетраметил-3,4-дифенилгекс-3-ен [17] с бромом завершается на стадии образования  $\pi$ -комплекса. По некоторым данным [18], известный трибромид адамантилиден-адамантанбромониевого иона, впервые выделенный и охарактеризованный рентгеноструктурно в 1985 году [19], также представляет собой  $\pi$ -комплекс адамантилиденадамантан-бром состава 1 : 2.


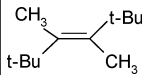
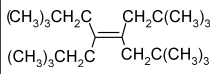
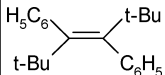
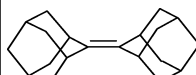
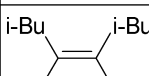
Опубликованные спектральные и термодинамические параметры  $\pi$ -комплексов алкен-бром состава 1:1 представлены в табл. 1.1. Эти комплексы часто называют комплексами с переносом заряда. Действительно, природа связи в такой частице состоит во взаимодействии НСМО галогена (акцептора) с ВЗМО алкена (донора). Вследствие этого в УФ спектрах молекулярных ассоциатов наблюдается возникновение полосы переноса заряда в области 240–320 нм [7]. Установлено, что прочность комплексов алкен-галоген снижается с уменьшением поляризуемости акцепторов в ряду  $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$  и при одном и том же акцепторе растет с понижением потенциалов ионизации донорных соединений [7]. В зависимости от природы галогена и алкена и от стехиометрического состава комплексы имеют разные максимумы поглощения (табл. 1).

Так, комплекс тетранеопентилэтилен-бром (1 : 1) имеет максимум при  $\lambda_{\text{max}} = 270$  нм, в то время как для комплекса состава 1 : 2  $\lambda_{\text{max}} = 310$  нм [16]. По сравнению с первым комплексом комплекс 1 : 2 имеет энтальпию образования из предыдущего комплекса  $\Delta H_{1:2} = -1,6$  ккал/моль. Малый вклад энтропийного фактора  $\Delta S_{1:2} = -6,1$  кал/(моль·К) по сравнению с  $\Delta S_{1:1} = -11,1$  кал/(моль·К) может быть отнесен к относительно большей степени конформационной свободы второй молекулы брома. Промежуточное положение комплексов состава 1 : 2 на

координате реакции между комплексом 1 : 1 и интермедиатом хорошо согласуется с наблюдаемым вторым порядком по  $[\text{Br}_2]$  [13, 16].

Таблица 1

Спектральные и термодинамические свойства некоторых комплексов алкен-бром (1:1)

Алкен	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Термодинамические параметры		$k_{\text{обр.}}$ , л/моль (25°C)	Литература
				$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/(моль·К)		
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—	—	—	–3,3	—	0,145	[7]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	—	—	–2,8	—	0,33	[7]
	гексан 1,2-ДХЭ	290 287	15,4 5,52	–4,0 –4,6	–15,7 –17	0,36 0,47	[12] [13]
	то же	—	—	–5,7	–10,3	84	[20]
	“	270	—	–3,5	–11,1	2,2	[16]
	“	280	5,6	–3,25	–10,6	1,2	[17]
	“	272	~18	—	—	289	[14]
	“ AcOH	260 275	5,08 5,63	–4,07 —	–9,2 —	9,71 1,72	[21]

Низкотемпературные ИК спектроскопические исследования этих интермедиатов указывают, что молекулярные комплексы этилена и галогенов имеют  $\text{C}_{2v}$  симметрию, характерную для трехчленных гетероциклов [22]. Выводы, сделанные при изучении низкотемпературных спектров комплексов алкен-галоген, подтверждены с помощью современных неэмпирических методов расчета с базисом 6-31+G\* [16, 23]. Исследование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) систем этилен- $\text{Br}_2$  и этилен- $2\text{Br}_2$  [16] показало, что для каждой из систем существуют два минимума (рис. 1). Наиболее стабильным комплексом состава 1 : 1 оказался известный “Т-тип” **IV** ( $\Delta H_{\text{обр.}} = -5$  ккал/моль). Найденный второй минимум **V** является очень неустойчивым комплексом ( $\Delta H_{\text{обр.}} = -1 \div -2$  ккал/моль) по сравнению с **IV**, т. к. в последнем происходит большее разделение заряда. Авторы [16] показали, что из 10 возможных комплексов состава 1 : 2 только структуры **VI** и **VII** являются минимумами на ППЭ. В принципе, обе эти структуры могут быть интермедиатами, т.к. энергетическое различие между ними очень мало: структура **VI** всего на 0,37 ккал/моль устойчивее **VII**.

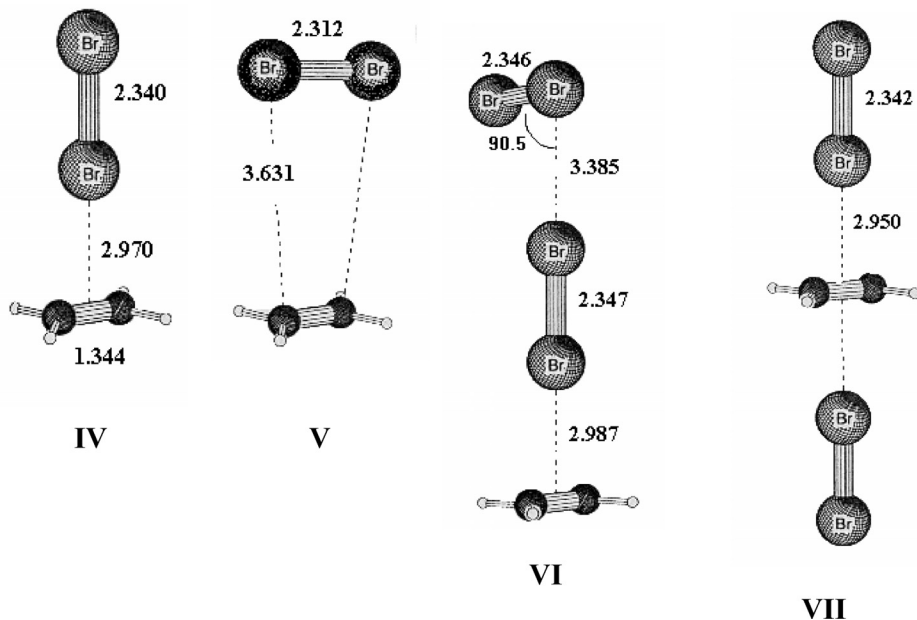


Рис. 1. Структуры  $\pi$ -комплексов этилен-бром состава 1 : 1 (IV, V) и 1 : 2 (VI, VII), оптимизированные методом MP2/6-31+G\* [16]. Длины связей даны в Å, углы – в градусах

В этой же работе сделана попытка расчета  $\pi$ -комплекса тетранеопентилэтилен-бром состава 1:2 полуэмпирическим методом PM3. Стерические затруднения в этом комплексе (рис. 2) снижают энтальпию комплексообразования  $\pi$ -системы с первой молекулой брома на 1 ккал/моль и делают структуру типа IV еще более выгодной для комплекса состава 1 : 1 по сравнению с V. Эти же затруднения мешают координации второй молекулы брома с противоположной стороны, что необходимо для образования комплекса 1 : 2 строения VII. Однако, неопентильные заместители вряд ли затрудняют взаимодействие Br-Br в структуре типа VI, так как вторая молекула брома находится на расстоянии  $\sim 8$  Å от углеродных атомов C=C фрагмента (см. рис. 2). Таким образом, для комплекса тетранеопентилэтилен-бром (1 : 2) структура типа VI становится по меньшей мере на 1.4 ккал/моль устойчивее структуры типа VII [18]. Следующим доказательством строения комплекса тетранеопентилэтилен-бром (1 : 2), отвечающего структуре, приведенной на рис. 2, является низкая энтропия его образования. Это может быть объяснено только с помощью большой степени конформационной свободы второй молекулы брома в структуре VI, в противоположность структурам VII и IV, где бром прямо связан с C=C фрагментом. В работе [23] также отмечается структурное подобие комплекса алкен-галоген (1 : 2) и циклического бромониевого интермедиата.

Строение  $\pi$ -комплексов этилен-бром и циклопропен-бром состава 1 : 1 было предметом исследования в работе [24]. Авторам удалось выделить эти комплексы в виде матриц с азотом при низких температурах и зарегистрировать их ИК спектры, параметры которых хорошо коррелировали с рассчитанными. Таким образом, с большой долей вероятности, строение комплекса этилен-бром (1 : 1) как структуры IV можно считать установленным.

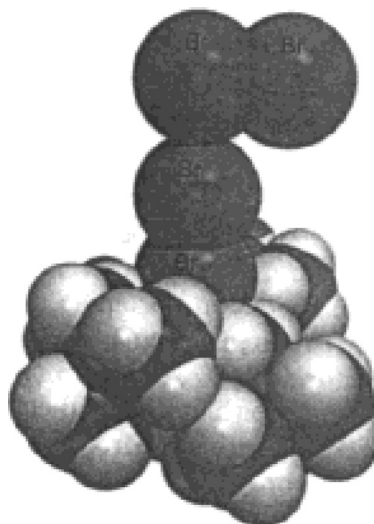


Рис. 2. Структура комплекса тетранеопентилэтилен-Br<sub>2</sub>(1 : 2), оптимизированная методом РМЗ [16]

Интересно, что в рассчитанном комплексе циклопропен-бром состава 1 : 1 [24] ось молекулы брома уже не перпендикулярна плоскости молекулы алкена, а отклонена на 18° (рис. 3), что по мнению авторов этих расчетов обусловлено стерическим отталкиванием между молекулой брома и атомом водорода метиленовой группы.

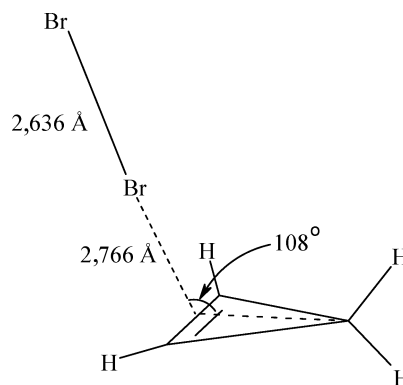


Рис. 3. Строение комплекса циклопропен-бром (1 : 1) (BLYP/6-31G\*) [24]

## 2. Строение катионного интермедиата и стереохимический результат реакции

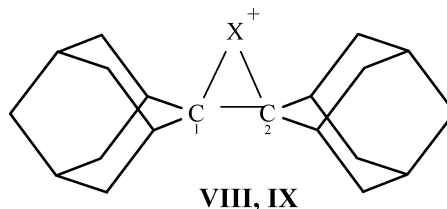
Строение катионного интермедиата электрофильного галогенирования алкенов является одной из существенных деталей механизма реакции. Он участвует и в скоростьопределяющей, и в продуктообразующей стадии. Он же, до известной степени, определяет и стереохимию реакции. Теоретически возможны два

граничных интермедиата электрофильного присоединения: галогенониевый ион **II** и карбениевый ион **III** [1–4].



Представления о циклическом галогенониевом ионе впервые появились в работе [25], в которой Робертс и Кимбелл для объяснения преимущественного образования *транс*-1,2-дибромидов при bromировании 2-бутенов постулировали образование циклического бромониевого иона на первой стадии присоединения. Впоследствии представления о бромониевом ионе успешно использовались для объяснения *анти*-присоединения молекулярных галогенов к алкенам. Так объяснялось не только *анти*-присоединение молекулярного брома к алкенам [1–4, 25], но и дегидроксилирование *эритро*- и *трео*-3-бромбутанолов-2 [26], сохранение конфигурации в реакциях *мезо*- и *d,l*-2,3-дибромбутанов с ацетатом серебра [27], а также *эритро*- и *трео*-3-бромбутанолов-2 с трибромидом фосфора [28].

В работе [29] было показано, что для реакции  $RR'C = CR''R''' + Br_2$ , где R, R', R'', R''' – алкильные заместители, в MeOH выполняется соотношение:  $\lg k = -5,22 \cdot \Sigma \sigma^* + 0,9 \cdot \Sigma E_s + 7,381$ . Большая отрицательная величина  $\rho$  указывает на значительное распределение зарядов в переходном состоянии, а аддитивность вкладов заместителей – на равномерность распределения положительного заряда в нем между двумя атомами углерода и, следовательно, на высокую вероятность участия симметричных структур типа **II** [29]. Позднее для объяснения *анти*-присоединения хлора к бутену-2 [30] ввели представление о циклическом хлорониевом ионе. Выделение в конце 60-х гг. прошлого века бромониевого **VIII** [31] а затем и хлорониевого **IX** [32] ионов стерически затрудненного алкена – адамантилиденадамантана в  $CCl_4$  при низкой температуре и проведение рентгеноструктурного анализа выделенного адамантилиденадамантанбромоний трибромида (**VIII-Br<sub>3</sub>**) [19] явилось прямым доказательством существования циклических галогенониевых ионов. Так, для последнего (**VIII-Br<sub>3</sub>**) в кристаллической решетке обнаруживается почти симметричное строение ( $d_{C^1-Br} = 2,116 \text{ \AA}$ ,  $d_{C^2-Br} = 2,194 \text{ \AA}$ ) [19].



X = Br (**VIII**), X = Cl (**IX**)

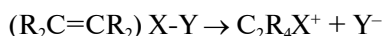
Таким образом, исключительное *анти*-присоединение брома и хлора к алкенам в общем считается следствием образования мостикового галогенониевого интермедиата **II**. Однако, в последнее время стали накапливаться экспериментальные факты о нестереоспецифичности присоединения молекулярных галогенов к алкенам. Примером нестереоспецифичного галогенирования является bromирование 2-фенилбутена-2 [33], 1-фенилциклогексена [34], индена [35], аценафтилена [9], стильбена [36]. Таким образом, сложился ряд алкенов, галогенирование которых происходит нестереоспецифично, с выделением обоих возможных дигалогеноаддуктов. В первую очередь к этой группе принадлежат арилалкены, способные образовывать устойчивые карбениевые ионы бензиль-

ного типа. Действительно, нарушение циклической структуры интермедиата под влиянием заместителей, стабилизирующих карбениевый ион, должно повышать вероятность образования открытого иона, снижая стереоселективность присоединения галогена [1].

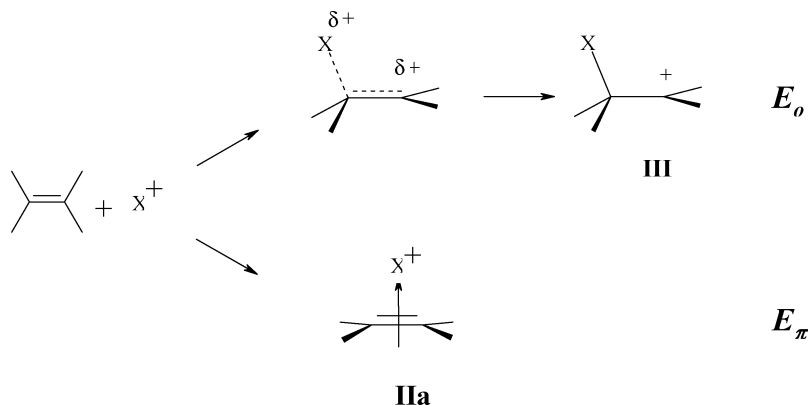
Рассмотрим более подробно факторы, влияющие на механизм и стереохимический результат реакции. Во многом это влияние определяется строением катионного интермедиата, зависящим как от внутренних (природы алкена и галогена), так и от внешних факторов (характер сольватации, степень разделения ионных пар и т.д.). Согласно Дьюару и Догерти [37], относительная устойчивость циклического и открытого ионов **II** и **III** должна существенно зависеть от природы атома галогена.

### 2.1. Влияние природы галогена на стереохимию присоединения к алкенам

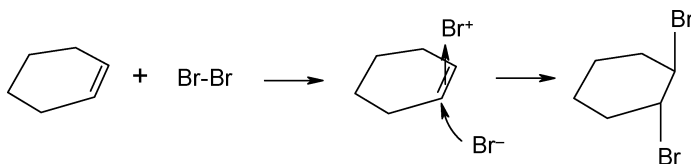
Авторы [37] рассматривают электрофильное присоединение галогенов к алкенам с позиций теории возмущений молекулярных орбиталей (ВМО):



$X^+$  является электрофилом, и атомная орбиталь (АО), используемая им для образования связи  $X-Y$ , пустая. Поэтому при присоединении  $X^+$  к алкену может образоваться или ион карбения **III**, или  $\pi$ -комплекс (галогенониевый ион) **IIa**. В рамках теории ВМО симметричный циклический галогенониевый ион **II** рассматривается как  $\pi$ -комплекс **IIa**, в котором группа  $X^+$  связана с фрагментом  $C=C$  за счет т. н. прямого донирования  $\pi-\pi^*$ .



В первой реакции ( $E_o$ ) переходное состояние не содержит связей, которые бы не присутствовали в реагентах или продуктах. Образование же  $\pi$ -комплекса **IIa** имеет место, когда нет возможности вращения вокруг двойной связи. Реакция с противоионом включает *транс*-атаку по отношению к группе  $X$ . Поэтому присоединение по механизму образования  $\pi$ -комплекса ( $E_\pi$ ) должно быть *транс*-стереоспецифично, как, например, к циклогексену [38]:





Присоединение через карбениевый ион **III**, с другой стороны, может привести как к *цис*-, так и к *транс*-продуктам. Рассмотрим, как будет изменяться относительная устойчивость циклического и открытого ионов с изменением X.

Авторы [37] считают, что прочности двух- и трехцентровых связей C-X в открытом и циклическом ионах **III** и **II** при замене X должны изменяться симбатно, так как обе являются связями между X и C. Поскольку  $\sigma$ -связь C-X в открытом катионе прочнее, изменение ее энергии связи должно быть больше, чем изменение энергии трехцентральной связи. Поэтому, чем прочнее C-X связь, тем более благоприятны условия для образования карбениевого иона. Кроме того, при переходе от открытого к циклическому катиону можно ожидать возрастания положительного заряда на фрагменте X [37]. Следовательно, такой переход должен быть затруднен для высокоэлектроотрицательных атомов X. В том случае, когда X имеет неспаренные *p*- или *d*-электроны, в  $\pi$ -комплексе возможна обратная координация, которая будет стабилизировать симметричный циклический интермедиат. И, наконец, обратное взаимодействие между занятой АО фрагмента X и разрыхляющей  $\pi$ -МО алкена будет тем больше, чем ближе друг к другу по энергии они расположены.

Эти факторы нельзя оценить количественно, однако, по имеющимся в литературе данным, можно оценить их качественно. Рассмотрим присоединение  $I_2$  к алкену. Йод имеет *p*-электроны, и он слабо электроотрицателен. Связь C-I также очень слаба. Поэтому йодирование проходит неизменно по  $\pi$ -комплексному механизму  $E_\pi$ , давая *транс*-аддукты. Действительно, подавляющее большинство известных реакций присоединения йода к алкенам происходит *транс*-стереоспецифично [1–4]. Об этом свидетельствуют также квантово-химические расчеты [39], показывающие, что единственным возможным интермедиатом йодирования этилена является этилениодониевый ион (рис. 4). И, наконец, важной особенностью этой реакции является ее обратимость. Некоторое количество йода остается в равновесии с простым алкеном даже в присутствии избытка алкена [1, 2].

Бром более электроотрицателен, чем йод и C-Br связь прочнее, чем C-I. Тем не менее, электрофильное присоединение протекает обычно по  $E_\pi$  механизму с образованием только *транс*-аддуктов. Однако, возможно провести присоединение  $Br_2$  по пути через карбениевый ион  $E_o$ , вводя в алкен заместители, эффективно стабилизирующие карбениевый ион (например, арильные [9, 33–36]).

Хлор еще более электроотрицателен, чем бром, и прочность связи C-Cl еще выше. Все же  $Cl_2$  присоединяется к простейшим алкенам в результате *транс*-атаки по  $E_\pi$  механизму, однако, даже такой группы как фенил достаточно, чтобы механизм реакции изменился на  $E_o$ . Так, *транс*-стильбен реагирует с  $Cl_2$  с образованием обоих дихлоридов – *мезо*- и *d,l*- в равных количествах [40].

*Ab initio* расчеты переходных состояний реакции электрофильного присоединения молекулярных хлора и брома [41] к этилену показывают, что оба переход-

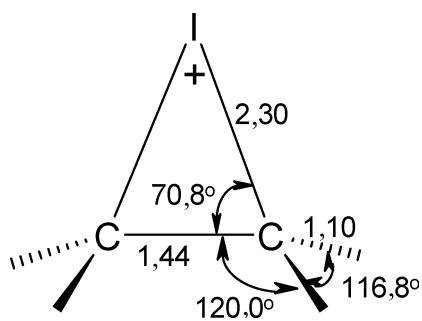


Рис. 4. Геометрия циклического этилениодониевого иона [39]. Длины связей приведены в Å, валентные углы — в градусах

ных состояния близки по геометрии и представляют собой циклические галогениевые ионы связанные с галогенид-анионами (рис. 5 б, в).

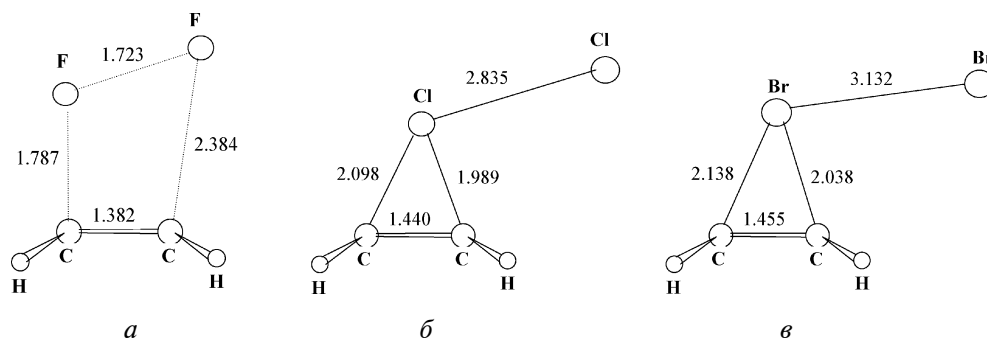


Рис. 5. Геометрии переходных состояний фторирования (а), хлорирования (б) и бромирования (в) этилена, вычисленные неэмпирическим методом с набором базисных функций 3-21G [41]

Сопоставление данных по стереохимии хлорирования и бромирования алкенов показывает, что *син*-стереохимия присоединения значительно вероятнее для реакций с хлором, чем с бромом [1–4]. Так, если к 1-фенилпропену бром присоединяется преимущественно в *анти*-положение (83–88%) [42], то при хлорировании доля *син*-изомера увеличивается до 50% [40]. Это, вероятно, связано с тем, что устойчивость циклического хлорониевого иона по сравнению с бромониевым снижается за счет большого  $-I$ -эффекта атома хлора. Во-вторых, переход от катиона  $R_2C^+-CBrR_2$  к катиону  $R_2C^+-CClR_2$  делает более вероятным течение реакции через тесную ионную пару. И, наконец, противоион  $Cl^-$  по сравнению с  $Br^-$  обладает большей основностью и, следовательно, большей реакционной способностью (по аналогии с  $S_N1$ -реакциями), что также должно увеличивать вероятность протекания реакции в ионной паре без диссоциации на свободные ионы.

Фтор, несомненно, присоединялся бы скорее по  $E_o$  механизму, чем по  $E_c$ . Однако связь F-F настолько слаба, что  $F_2$  часто реагирует по радикальным механизмам, приводящим одновременно и к присоединению, и к замещению. Для снижения вероятности побочных процессов были разработаны методы “мягкого” фторирования, основанные на сильном разбавлении фтора инертными газами. Таким образом, было показано, что присоединение молекулярного фтора к двойной углерод-углеродной связи ряда непредельных соединений, хотя и происходит с низкими выходами за счет протекания различных побочных процессов, обычно протекает как стереоселективный *син*-процесс [43]. Так, фторирование метиловых эфиров *цис*- и *транс*-коричной кислоты дает соответственно только *эритро*- и *трео*-этил-2,3-дифтор-3-фенилпропионаты (с выходом 50–55%). *Ab initio* расчет переходного состояния фторирования алкенов [41] показывает четырехцентровую несимметричную структуру комплекса этилен-фтор (рис. 5, а), обуславливающую согласованное *син*-присоединение.

Несмотря на отсутствие свободных орбиталей низкой энергии, которое не благоприятствует механизму  $E_o$ , авторами [44] было показано, что при наличии дополнительной возможности стабилизации  $\alpha$ -фторкарбениевого иона заметна значительная доля течения реакции через открытый катион, который затем быстро взаимодействует с нуклеофилом  $F^-$ . Так, открытый заряженный ин-

термедиат фторирования *цис*-стильбена [PhCHF<sup>+</sup>CHPh] заметно стабильнее предельных  $\alpha$ -фторалкильных катионов, и, как следствие, при фторировании *цис*-стильбена наблюдается меньшая стереоселективность: наряду с главным продуктом *мезо*-1,2-дифтор-1,2-дифенилэтаном (*син*-присоединение) был выделен его *d,l*-изомер (*анти*-аддукт)[43]. Аналогично, при действии молекулярного фтора на инден и аценафтилен также было замечено образование смеси стереоизомерных дифторидов [44]. По-видимому, открытый  $\alpha$ -фторалкильный катион очень нестабилен [45] и тесная ионная пара рекомбинирует прежде, чем произойдет какое-либо вращение вокруг C-C связи. В эту же пользу свидетельствует и отсутствие этоксифторидов в продуктах фторирования алкенов в этаноле [44]. На основании этих данных было выдвинуто предположение о быстром «схлопывании» ионной пары, включающей  $\alpha$ -фторкарбокатион, который одновременно является интермедиатом при образовании 1,1,2-трифторалканов, также образующихся при фторировании линейных терминальных алкенов [44].

Представления об относительной устойчивости открытых галогенкарбониевых III и циклических галогенониевых II ионов качественно подтверждаются расчетными и экспериментальными данными (табл. 2).

Таблица 2

Относительные энергии открытого и циклического ионов (III, II) [46]

X	E <sub>C-X</sub> <sup>1)</sup> , ккал/моль	ЭО (X) <sup>2)</sup>	$\Delta H_{обр.}(II) - \Delta H_{обр.}(III)$ (ккал/моль)		
			MNDO [48]	<i>ab initio</i> (базис)	эксперимент [49]
F	116	4,0	18,7	11,4(4-31G)[50]	—
Cl	81	3,0	-5,6	-9,2(4-31G) [48] -14,6(6-31G**)[48]	5,6
Br	68	2,8	—	-30,1(STO-3G) [38]	-1,4
I	51	2,5	—	-37,0(STO-3G)[38]	—

Примечания: 1 — энергия диссоциации связи C-X [47, с. 407]; 2 — электроотрицательность атома галогена по Полингу [47, с. 24].

Как видно из данных табл. 2, стабилизации циклического галогенониевого иона способствуют галогены, которые являются элементами третьего и более высоких периодов, имеют меньшую электроотрицательность и образуют относительно менее прочные связи с углеродом. Согласно этому, склонность к образованию мостиковых ионов должна возрастать в следующем ряду: F < Cl < Br < I. Этот порядок подтверждается результатами квантово-химических расчетов (см. табл. 2), а также экспериментально [49, 51]. Расхождения же в абсолютных величинах расчетных и экспериментальных данных может объясняться недостатками метода расчета, который не учитывает влияния таких факторов как температура, межмолекулярные взаимодействия, характер сольватации и т.д.

## 2.2. Влияние реакционной среды и концентрации реагирующих веществ на стереохимический результат реакции

Вероятность образования циклических или открытых катионных интермедиатов может зависеть также и от растворителя, влияние которого на стереохимию бромирования отмечалось неоднократно [2–4, 36, 52, 53]. Общий характер этого влияния не поддается однозначной оценке. Проанализируем возможные причины такой неоднозначности.

Наблюдаемый эффект растворителя на стереохимию присоединения брома к стилибенам (увеличение доли *син*-присоединения с повышением полярности реакционной среды [52, 53]) может быть объяснен как результат различных сольватационных требований к находящимся в равновесии бромониевому и карбениевому ионам [54]. Относительно высокую устойчивость бромониевого иона в неполярных растворителях можно объяснить “внутримолекулярной сольватацией” карбениевого иона соседним атомом брома. Напротив, в полярных растворителях карбениевый ион должен быть более устойчив, что создает возможность вращения вокруг его связи С–С, особенно при повышенной температуре, что может послужить достаточным основанием для снижения стереоселективности бромирования и увеличения доли *цис*-продуктов присоединения.

Однако, снижение стереоселективности при увеличении полярности растворителя может быть объяснено не только упомянутым равновесием. Эти факты также можно объяснить на основании предположения о протекании реакции через открытый интермедиат, в котором скорость внутреннего вращения соизмерима со скоростью нуклеофильной атаки противоионом. Увеличение полярности растворителя способствует разделению ионных пар, что снижает скорость нуклеофильной атаки; внутреннее вращение в карбениевом ионе становится преобладающим, что увеличивает вероятность потери конфигурационной однозначности последнего, приводя к потере стереоспецифичности. С другой стороны, в слабополярных растворителях, где процесс в основном протекает через тесные ионные пары, прямая нуклеофильная атака в тесной ионной паре может преобладать над внутренним вращением, приводя к снижению *транс*-стереоселективности реакции присоединения.

Специфические сольватационные эффекты в некоторых случаях могут играть на менее важную роль, чем диэлектрическая проницаемость среды. Так, например, при хлорировании 1,1-дихлорэтилена в смесях  $\text{CCl}_4$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  обнаружено, что константа скорости растет значительно быстрее, чем можно было ожидать из изменения диэлектрической проницаемости среды [55]. Факт объяснен специфической сольватацией хлора нитробензолом, что вызывает поляризацию молекулы хлора, облегчая электрофильную атаку двойной связи. Специфическая сольватация, проявляющаяся в образовании донорно-акцепторной связи галоген-растворитель, может также препятствовать протеканию реакции. Наличие связи с растворителем затрудняет образование комплекса алкен–галоген по обменной реакции. В таких случаях образование комплексов может стать лимитирующей стадией процесса и скорость реакции уменьшится по сравнению со слабокомплексующими растворителями типа  $\text{CCl}_4$ . Однако, донорные растворители способны эффективно сольватировать не только галогены, но и переходное состояние. Вероятны случаи, когда сольватация переходного состояния будет больше сольватации реагирующих веществ. В таких растворителях скорость реакции может расти. Об относительной силе сольватационных эффектов в процессе реакции можно судить по величине энтальпии различных процессов комплексообразования и следует ожидать, что в зависимости от прочности комплекса галоген-растворитель, скорость реакции будет проходить через максимум [7].

Описанное явление было обнаружено при бромировании циклогексена и 1-гексена в растворителях, комплексующих с бромом [56] (рис. 6). Максимальное значение скорости реакции наблюдается в диоксане. Специфическая сольватация может влиять также и на стереохимию продуктов присоединения. Так,

бромирование *цис*-1-фенилпропена в диоксане дает 80% *эритро*-дибромида (*цис*-аддукта), по мнению авторов [53] в результате специфической стабилизации диоксаном катионной частицы с образованием неустойчивого оксониевого иона X. Тот факт, что в результате присоединения и к *транс*-1-фенилпропену образуется продукт с близким соотношением *эритро/трео* изомеров (71/29) кажется подтверждением течения реакции в обоих случаях через один и тот же сольватированный бромкарбениевый ион X.

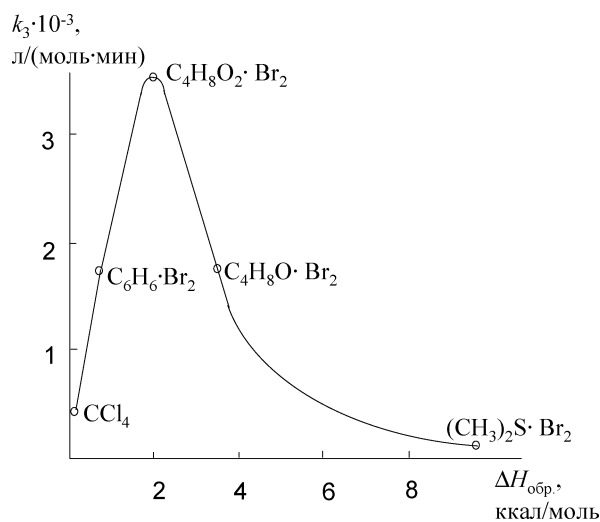
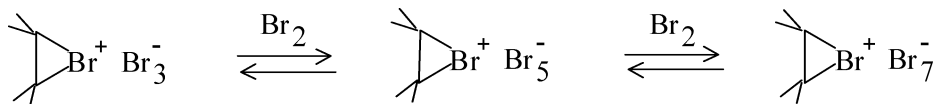
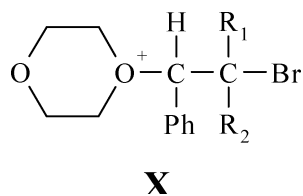


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции бромирования 1-гексена от энтальпии образования комплексов брома с растворителями при 20°C [56]

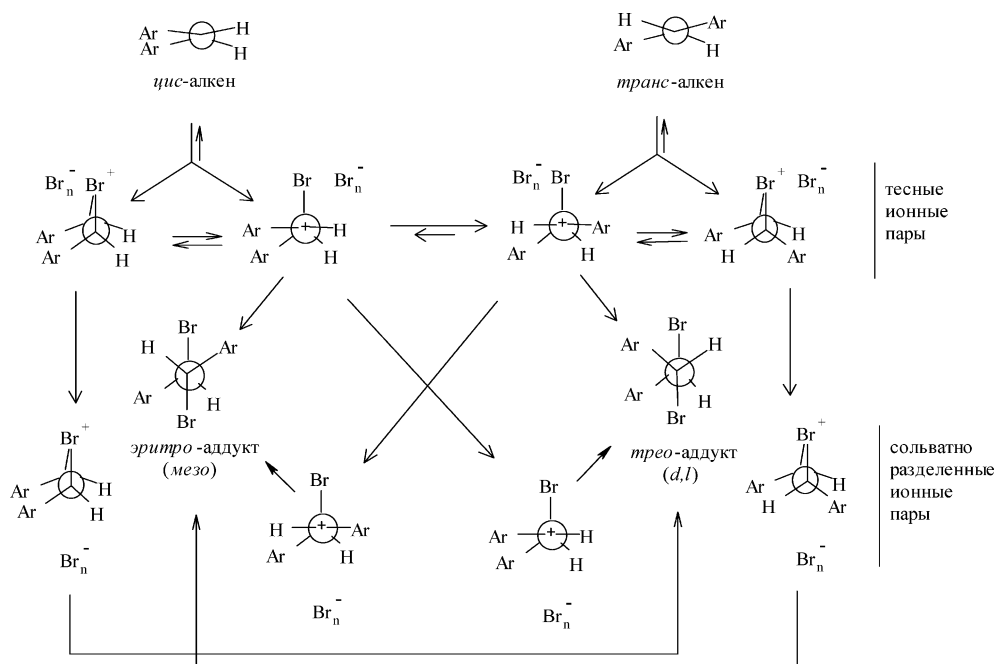
На стереохимию продуктов бромирования также могут оказывать влияние и концентрации реагентов, как абсолютные, так и относительные. Так, при увеличении концентрации галогена возможно образование ионных ассоциатов типа  $\text{Br}_n^-$ . Так, было обнаружено, что в качестве противоиона к адамантилиденадамантан-бромониевому иону в дихлорэтаноле и тетрабутиламониевому иону  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в хлороформе наряду с хорошо известным трибромид-ионом возможно обратимое образование пентабромид-иона [14, 57]. Исследование методом ЯМР системы адамантилиденадамантан- $\text{Br}_2$  в  $d_4$ -1,2-дихлорэтаноле при различном избытке брома в интервале температур 0–25°C показало, что в растворе существует равновесие, свидетельствующее об обратимом образовании ионных пар бромониевый ион- $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_5^-$  или  $\text{Br}_7^-$  [58]:



Относительные количества  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_5^-$  или  $\text{Br}_7^-$  связаны с абсолютной концентрацией брома. Фактором, благоприятствующим стереоизбирательной *транс*-атаке полибромидной формой бромониевого или карбениевого интермедиата, может быть не только экранирование последнего для *син*-атаки, обусловленное

большим объемом полибромидной частицы, но также и ее геометрия. По некоторым данным, частицы  $\text{Br}_5^-$  и  $\text{Br}_7^-$  имеют строение так называемого “L-типа”, что может способствовать *транс*-атаке нуклеофилом без переориентации противоиона в тесной ионной паре [9].

Однако, не только концентрация галогена, но также и соотношение реагирующих веществ, влияет на стереохимию реакции: механизм перехода интермедиатов в продукты зависит от их концентрации. Так, было установлено, что бромирование *цис*- и *транс*-стильбенов в 1,2-дихлорэтане при эквимольном соотношении реагентов и концентрациях выше  $10^{-3}$  М протекает нестереоспецифично, однако при дальнейшем снижении концентрации, особенно если концентрация алкена в 100 раз меньше концентрации брома, реакция становится стереоспецифичной, и из обоих алкенов образуется один и тот же продукт — *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтан [59]. При избытке же алкена относительный вклад *d,l*-продукта, особенно при бромировании *цис*-стильбена, увеличивается. Эти факты были объяснены авторами на основании схемы механизма с участием тесных и сольватно-разделенных ионных пар:



В малополярных растворителях ионные интермедиаты, несомненно образующиеся в скоростьопределяющей стадии, представляют собой тесные ионные пары. В то время как *цис*- и *транс*-бромониевые ионы дают только *d,l*- и *мезо*-дибромиды соответственно, интермедиат карбениевого типа может приводить к обоим продуктам даже в тесной ионной паре, если его конформационное вращение происходит относительно быстро по сравнению со скоростью превращения в продукты. С другой стороны, диссоциация - ассоциация ионных пар является равновесным процессом, и при значительном разбавлении, концентрация образующихся ионных пар может стать настолько низкой, что даже если константа их диссоциации мала (в малополярных растворителях), они все же могут диссоци-

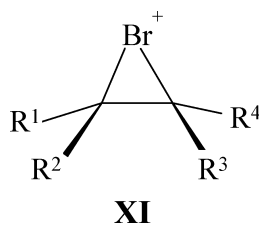
ировать практически нацело, превращаясь в сольватно-разделенные ионные пары. В этих условиях пространственные различия между открытыми интермедиатами будут потеряны и выход более стабильного *мезо*-дибромида должен увеличиваться в соответствии с предпочтительной *анти*-атакой противоионом термодинамически более стабильного конформера. Примечательно, что наблюдаемое увеличение доли *транс*-присоединения с уменьшением концентрации брома в малополярных растворителях характерно не только для стильбенов, но и для 2,4-гексадиена [60] и аценафтилена [9]. Следовательно, увеличение доли термодинамически более стабильного продукта со снижением концентрации реагирующих веществ оказывается общим эффектом, который может быть объяснен на основании предложенного механизма [59].

И, наконец, на стереохимию реакции галогенирования могут оказывать влияние активные сольватирующие добавки, например, циклодекстрины [61]. Так, присоединение брома к *транс*-стильбену в полости циклодекстринов вместо селективного образования *мезо*-аддукта (*анти*-присоединение) приводит к значительному (до 64%) вкладу *d,l*-изомера (*син*-присоединение). Это обращение стереоселективности авторы связывают с полярным окружением вторичных гидроксильных групп циклодекстрина, действие которого стабилизирует ациклический  $\alpha$ -галогенкарбениевый ион и одновременно препятствует приближению трибромид-аниона [61].

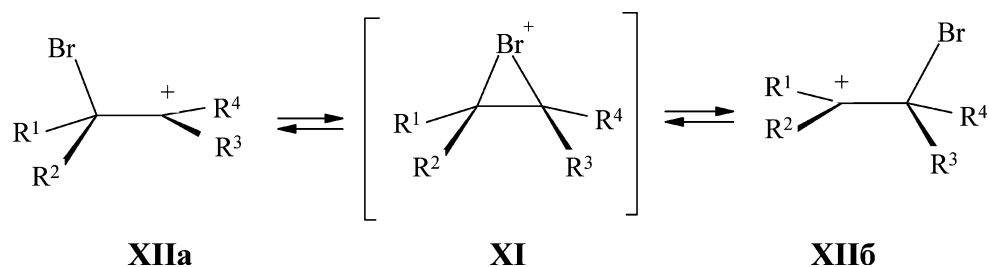
Таким образом, судя по влиянию растворителей на стереохимию галогенирования арилалкенов, можно сделать вывод о правомерности применения концепции ион-парного механизма. Однако специфические сольватационные взаимодействия могут накладывать свои особенности и предугадать направление присоединения галогена к алкену, растворенному в том или ином растворителе, иногда достаточно трудно. По всей видимости, природа этих специфических взаимодействий состоит в электростатическом взаимодействии промежуточно образующегося катионного интермедиата с донорными (нуклеофильными) атомами растворителя в скоростьопределяющей стадии. Такое нуклеофильное содействие растворителя может снижать энергию переходного состояния и тем самым ускорять реакцию. Это подтверждает тот факт, что все описанные специфические сольватационные эффекты оказывают вещества, содержащие в своем составе нуклеофильные атомы кислорода (диоксан, циклодекстрины) [7, 9, 61].

### 2.3. Взаимосвязь между строением субстрата и стереохимией присоединения галогена

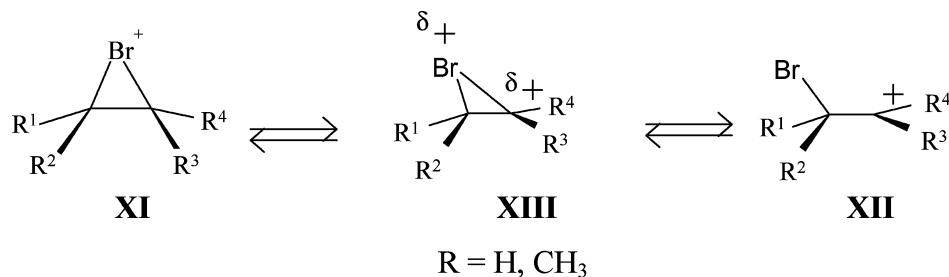
Исследования Ола с сотр. [51] показали, что в слабонуклеофильных суперкислых средах ( $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ ) при низких температурах ( $-78^\circ\text{C}$ ) возможно существование долгоживущих галогенониевых ионов и на основе алкенов типа **XI**. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  *цис*- (**XI**,  $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CH}_3$ ) и *транс*-2,3-диметилэтиленбромониевых ионов (**XI**,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{CH}_3$ ), образующихся при действии  $\text{SbF}_5$  соответственно на *мезо*- или *d,l*-2,3-дибромбутаны в  $\text{SO}_2$  всего две группы сигналов, что свидетельствует о симметричном строении и позволяет отнести их к циклическим ониевым ионам. Другой причиной симметричного распределения электронной плотности может быть быстрое взаимопревращение обеих форм открытого карбениевого иона согласно нижеследующей схеме, в которой ион **XI** играет роль интермедиата



[46]. Анализ же спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  тетраметилэтиленбромониевого иона привел Ола с сотр. к заключению о несоответствии их циклическому ониевому иону, а быстрому взаимопревращению открытых катионов **XIIa** и **XIIб** непосредственно друг в друга [51]:



Наблюдаемые большие различия в химсдвигах атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  для 1-метил- и 1,1-диметилэтиленбромониевых ионов трудно было объяснить наличием симметричного бромониевого иона типа **XI**. По мнению авторов работы [46], это указывает либо на образование несимметричных бромониевых ионов **XIII**, либо на быстрое взаимопревращение ионов **XI** и соответствующих карбокатионов **XII**:

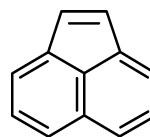


Наиболее интересные результаты по стереохимии бромирования показывают арилалкены. Здесь возможны широкие рамки изменения стереоселективности: от полностью *транс*-стереоспецифичного до полностью *цис*-стереоспецифичного присоединения. Чаще же всего встречается нестереоспецифичное присоединение, причем не только хлора, но и брома. Полную потерю стереоспецифичности при бромировании *транс*- и *цис*-стильбенов в 1,2-дихлорэтане при относительно высоких концентрациях реагентов и одновременно повышении стереоселективности почти до 100% при снижении концентрации [59] может вызвать только открытый карбениевый интермедиат. В пользу открытого интермедиата свидетельствует также и потенциометрическое исследование скорости бромирования метилзамещенных стиролов [62], которое показывает, что активированный комплекс имеет очень несимметричное распределение зарядов с максимальной плотностью положительного заряда, локализованной на углеродном атоме. Это исследование также показывает, что 2-фенилпропен более реакционноспособен, чем *цис*- и *транс*-1-фенилпропены и тот факт, что  $\alpha$ -метильные группы значительно ускоряют реакцию, в то время как введение  $\beta$ -метильной группы имеет незначительный либо нулевой ускоряющий эффект, считается доказательством несимметричного распределения заряда в переходном состоянии присоединения брома к стиролу [62].



При рассмотрении влияния строения субстрата на скорость и стереохимию бромирования арилалкенов важные выводы можно сделать из анализа электронного влияния заместителей в ароматическом ядре. Так, при бромировании стилибенов и стиролов в метаноле на графике  $\rho$ - $\sigma$  заметно отклонение от линейной зависимости для донорных заместителей [11, 63, 64], что теоретически свидетельствует об изменении механизма, которое авторы отнесли к изменению структуры интермедиата. Действительно, в случае протекания реакции присоединения через циклический бромониевый интермедиат можно ожидать гамметовскую зависимость такого же характера, как и для открытого катиона, но для последнего, где положительный заряд локализован на углеродном атоме, следует ожидать более отрицательного значения константы  $\rho$ . Донорные заместители в большей степени стабилизируют открытый карбениевый ион и, действительно, в этом случае наблюдается лучшая корреляция  $\lg k$  с  $\sigma^+$ -константами заместителей, а абсолютная величина  $\rho$  увеличивается. Для акцепторных заместителей, препятствующих активной делокализации положительного заряда ароматическим ядром, наиболее вероятно течение реакции через циклический бромониевый ион, участие заместителя в делокализации в этом случае сказывается меньше и значение  $\rho$  снижается. Так, в метаноле, хорошо сольватирующем катионные интермедиаты, для бромирования стирола, содержащего донорные заместители,  $\rho = -4,4$ , а при наличии акцепторных заместителей  $\rho = -2,8$  [11]. Изменения в мостикообразовании с введением заместителей приводят к значительным искривлениям  $\rho$ - $\sigma$  зависимости также и для бромирования *транс*-стильбенов в метаноле [65]: абсолютные величины  $\rho$  снижаются по мере того, как снижаются донорные свойства заместителей (от величины  $-4,3$ , характерной для бензильных катионов, до приблизительно  $-1$ , когда интермедиаты представляют собой циклические мостиковые структуры, а положительный заряд сосредоточен на мостиковом атоме брома). Подобные искривления замечены при проведении бромирования *транс*-стильбена и в других протонных растворителях (этанол, трифторэтаноле, уксусной кислоте), что свидетельствует об определяющем влиянии электронной природы заместителя на степень мостикообразования [65].

Таким образом, арилалкены являются удобными модельными соединениями для изучения стереохимии и механизма реакций алкенов, т. к. позволяют введением заместителей различной электронной природы контролировать реакционную способность двойной связи и вместе с этим кинетику и стереохимию процесса. Однако, возможность внутреннего вращения в вероятно образующемся открытом катионном интермедиате бромирования арилалкенов затрудняет анализ стереохимических данных. Так, *син*-присоединение к стильбену может быть результатом как прямой *син*-атаки карбокатиона нуклеофилом в тесной ионной паре, так и следствием конформационных изменений с последующей *анти*-атакой. В связи с этим, все большее значение для изучения стереохимии присоединения галогенов приобретают циклические арилалкены и одной из наиболее удобных моделей среди них является аценафтилен XIV. Проанализируем известные данные о присоединении молекулярных галогенов к аценафтилену и его замещенным.



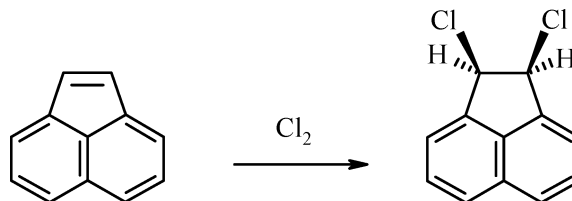
XIV

В 1874 г. Блюменталь впервые присоединил бром к аценафтилену в среде диэтилового эфира и выделил продукт с температурой плавления  $121-123^\circ\text{C}$  [66]. Аналогичный результат получил Кристал в 1956 г. [67] при бромировании аценафтилена в петролейном эфире; выход 1,2-дибромаценафтена с т. пл.  $124^\circ\text{C}$

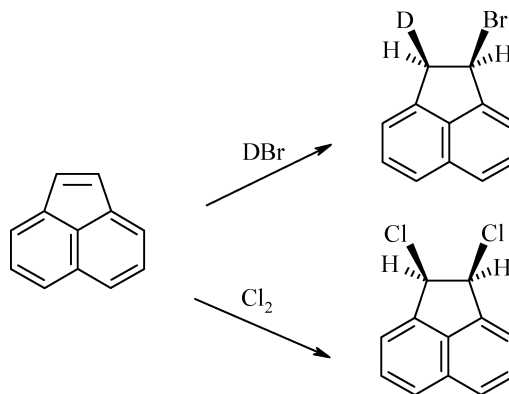
составил 50%, конфигурация этого дибромида была определена как *транс*-. Этот результат согласовался с распространенными в то время взглядами на стереохимию присоединения брома к алкенам. В то же время, молекулярный хлор при действии на аценафтилен в четыреххлористом углероде [68] или в бензоле [67] дает *цис*-1,2-дихлораценафтен (т. пл. 116°C) с 27%-ным выходом. А при действии фенилиодоний дихлорида на аценафтилен в хлороформе выделен низкоплавкий *транс*-1,2-дихлорид (т. пл. 67–68°C) с 28%-ным выходом [69]. Позднее было установлено нестереоспецифичное течение хлорирования аценафтилена в ионных условиях (соотношение *транс*/*цис*-дихлоридов составило 75/25 в присутствии трифторуксусной кислоты и 90/10 в присутствии гидрохинона) [70].

На основании приведенных выше данных трудно сделать определенное заключение о механизме галогенирования этого алкена. Однако, несмотря на это, результаты приведенных выше оригинальных работ как весьма интересные примеры зависимости стереохимии присоединения от природы галогена попали в учебную и монографическую литературу [2, 71–73] и послужили основой для формирования представлений о механизме присоединения молекулярных галогенов к аценафтилену и алкенам в целом.

Так, в книге Ж. Матье и Р. Панико “Курс теоретических основ органической химии” сказано: “Со стереохимической точки зрения присоединение галогенов происходит как *транс*- (или *анти*-) присоединение через промежуточный  $\pi$ -комплекс. Тем не менее, в некоторых случаях, в частности для аценафтилена, присоединение может иметь *цис*- (или *син*-) характер” [71, с. 324].



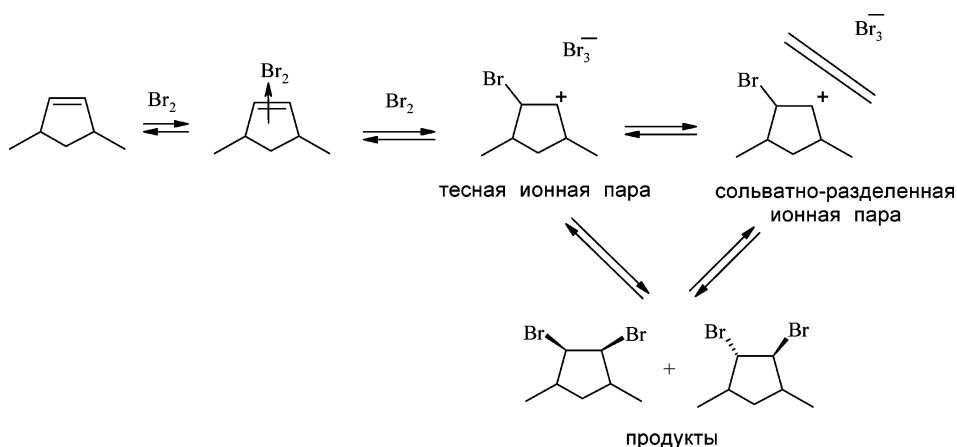
А. Терней (“Современная органическая химия”) отмечает, что “...за последнее десятилетие открыты некоторые реакции присоединения, протекающие исключительно с образованием *цис*-соединений. Хотя число таких реакций невелико, не более 1% всех известных реакций присоединения, можно привести примеры *цис*-присоединения  $\text{HX}$  и  $\text{X}_2$  к алкенам” [72, с. 321]:



На работу [67] также ссылается автор монографии [73]: “В 1956 г. Кристол, Стермитц, Рейми неожиданно отметили образование *цис*-, а не *транс*-аддукта при хлорировании аценафтилена в полярных растворителях” [73, с.116]; хотя судя по выходу выделенного продукта вывод об образовании только *цис*-1,2-дихлорида делать нельзя. Действительно, позднее было доказано, что в реакции хлорирования в зависимости от растворителя наряду с *цис*-изомером (45–75%) образуется еще и *транс*-1,2-дихлорид (25–55%), т. е. реакция протекает нестереоспецифично [74].

Нетрудно видеть, что в монографиях и учебниках [68–70] экспериментальные результаты по присоединению хлора и брома к аценафтилену используются не вполне корректно, а имеющиеся в них сведения устарели.

После того, как в 1986 г. стало известно, что присоединение брома к аценафтилену протекает также нестереоспецифично [75], стереохимию бромирования аценафтилена стали изучать с целью выяснения причин такого поведения и стереохимических закономерностей реакции [9, 74, 76]. Было установлено [74], что во всех ранее использованных авторами [66–70] растворителях реакция бромирования аценафтилена протекает нестереоспецифично: наряду с *транс*-1,2-дибромидом (50–92%) образуется еще и *цис*-изомер (8–50%), причем вклад *син*-бромирования уменьшается с ростом полярности растворителя (от 50% в гексане до 8% в ТГФ). В работе итальянских ученых [9] исследовалась зависимость стереохимии присоединения брома к аценафтилену от концентрации реагирующих веществ в дихлорэтане (ДХЭ) и хлороформе, определены кинетические и термодинамические параметры этого процесса. Так, было показано, что реакция бромирования аценафтилена в хлоруглеводородах подчиняется кинетическому уравнению суммарного третьего порядка: первого по алкену и второго по галогену, причем константа скорости реакции в смесях дихлорэтан–хлороформ постепенно изменяется от  $9,5 \cdot 10^3$  (100% хлороформ) до  $2,2 \cdot 10^5$  (100% ДХЭ), подтверждая тем самым высокую полярность переходного состояния реакции. Установленные термодинамические параметры реакции присоединения брома к аценафтилену согласуются с предложенным механизмом: энергия активации  $E_a = -3,73$  ккал/моль и энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger = -4,30$  ккал/моль свидетельствуют об экзотермической предравновесной стадии образования молекулярного ассоциата аценафтилен-бром, а большая отрицательная величина энтропийного фактора  $\Delta S^\ddagger = -49$  кал/(моль·К) — о тримолекулярном переходном состоянии [9].



Относительно влияния концентрации реагирующих веществ на стереохимию продуктов наблюдается, что при эквимолярном соотношении аценафтилен:бром разбавление реагентов в 10 раз заметно не сказывается на относительном содержании диастереомерных продуктов (*цис/транс* = 30/70), тогда как 2,5-кратный избыток аценафтилена резко увеличивает вклад *син*-присоединения (*цис/транс* = 70/30). По мнению авторов [9], это объясняется ион-парным механизмом присоединения брома (см. выше), когда тесная ионная пара “бромаценафтильный катион–трибромиданион” при высокой концентрации аценафтилена менее подвержена диссоциации, что способствует увеличению доли *син*-присоединения.

Изученное влияние растворителей на стереохимию присоединения брома к аценафтилену и 5-бромаценафтилену [76] показало, что *транс*-стереоселективность присоединения снижается с уменьшением полярности реакционной среды. Особенно это прослеживается в ряду однотипных растворителей, где доля *анти*-присоединения снижается в ряду ТГФ>диэтиловый эфир>диоксан (89>77>44) [76]

Относительно галогенирования замещенных аценафтилена известно, что присоединение брома к 5-бром- и 3-галогензамещенным аценафтилена также протекает нестереоспецифично [77, 78]. В работе [76] показано, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя доля *транс*-присоединения брома возрастает, в то же время даже наличие таких сильных электроноакцепторных заместителей, как нитро-группа, не приводит к *транс*-стереоспецифичному бромированию. Действительно, дестабилизация открытого карбкатионного интермедиата нитрогруппой должна бы приводить к большей стабильности циклического бромониевого интермедиата, и, как следствие, увеличению доли *транс*-присоединения. С другой стороны, снижение устойчивости открытого катионного интермедиата при введении акцепторных заместителей (уменьшающее время его жизни) делает более вероятным течение реакции через тесную ионную пару, которая может приводить как к *син*-, так и к *анти*-присоединению.

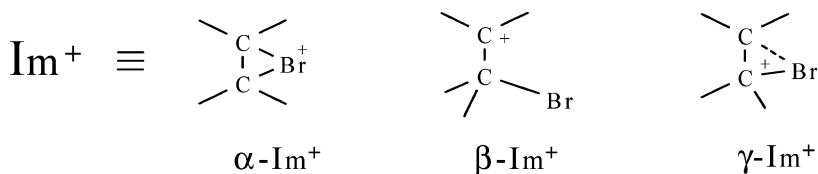
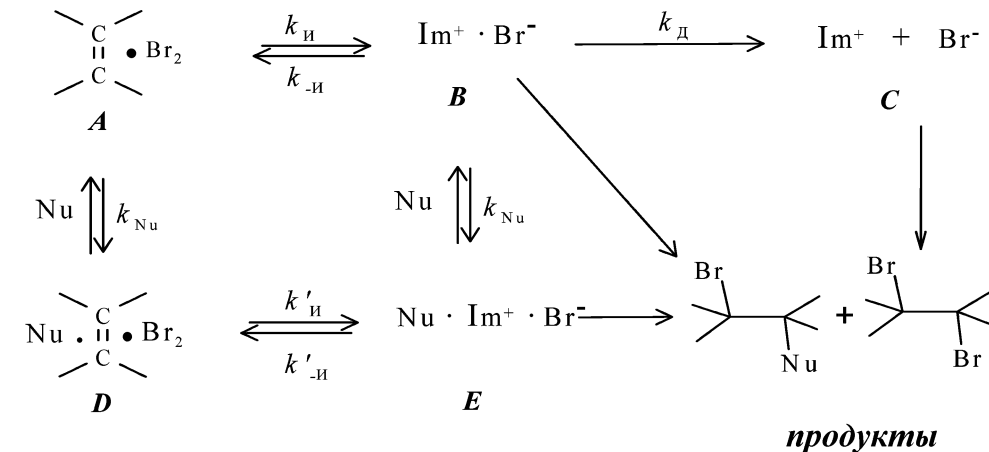
\* \* \*

В последнее время предпринимаются попытки систематизации известных экспериментальных данных по бромированию различных алкенов. Так, предлагаются уже не частные механизмы отдельных реакций присоединения в определенных условиях, а единые схемы механизмов электрофильного галогенирования, включающие различные варианты пути реакции, подобно спектру механизмов нуклеофильного замещения и элиминирования (схема Дженкса-О’Феррала).

В одной из последних работ авторов, работающих над этим разделом химии на протяжении последних 40 лет [65] на основании систематического изучения кинетики, хемо- и стереоселективности реакции бромирования замещенных стильбенов была предложена схема возможных механизмов, включающая свободно-ионный, ион-парный и предассоциативный пути и обобщающая полученные до сих пор экспериментальные данные об электрофильном присоединении к стильбенам в протонных растворителях.

Из схемы видно, что в противоположность широко принятому постулату, образование бромониевого иона не является единственным фактором, определяющим *транс*-стереоспецифичность присоединения. Стереохимический вы-

ход контролируется не только мостиковой или открытой структурой катионного интермедиата, но также и его ассоциацией с нуклеофильным партнером и его временем жизни.



Так, для реакции в нуклеофильных растворителях (например, спиртах) характерен *предассоциативный* путь [ $A \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow$ продукты], когда метанол связывается с  $\pi$ -комплексом раньше, чем произойдет вращение либо диссоциация на свободные ионы ( $k_{Nu} > k_d$ ) (см. схему). Таким образом, проявляется нуклеофильное содействие растворителя реакции присоединения и объясняется образование метоксибромиды в качестве основного продукта. Так как спирт координируется со стороны, противоположной бром, то структура интермедиата в данном случае не имеет значения — первопричиной *транс*-стереоспецифичности будет уже не циклический интермедиат, а предассоциация. Действительно, если степень мостикообразования в бромониевом интермедиате — результат конкуренции между бромом, заместителями и растворителем в стабилизации катионного заряда, то чем выше нуклеофильность растворителя, тем больше сольватационная стабилизация интермедиата, и меньше электронные требования к атому брома и, следовательно, меньше степень мостикообразования. Поэтому, хоть реакция и проходит через открытый карбениевый интермедиат, она полностью стереоселективна в метаноле и может быть нестереоселективна в других растворителях. Таким образом объясняется наблюдаемая ранее *транс*-стереоспецифичность бромирования *цис*- и *транс*-стильбенов и 1-фенилпропенов в метаноле [11], которая является следствием *предассоциации*  $\pi$ -комплекса с нуклеофилом еще до продуктообразующей стадии.

*Свободно-ионный* путь [ $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow$ продукты (см. схему)] характерен в основном для галогенирования в малонуклеофильных и сильно поляризующих раство-

рителях (например, трифтороэтанол), независимо от заместителя. Свободный катион независимо от своей структуры ассоциируется с растворителем уже с меньшей скоростью, сравнимой со скоростью атаки бромид-ионом ( $k_{Nu} \approx k_{Br}$ ), поэтому наблюдается конкуренция между двумя нуклеофилами, о чем свидетельствует конкурентное образование двух продуктов – дибромид и трифторэтоксидбромид (1 : 1). Стереохимию этих продуктов будет определять уже строение интермедиата. Для циклического бромониевого интермедиата ( $\alpha\text{-Im}^+$ ) будет наблюдаться *транс*-стереоспецифичное присоединение, а открытый интермедиат ( $\beta\text{-Im}^+$ ) или несимметричный бромониевый ион ( $\gamma\text{-Im}^+$ ) будет причиной полной или частичной потери стереоспецифичности.

В слабонуклеофильном и относительно малополярном протонном растворителе (уксусной кислоте) наиболее предпочтителен *ион-парный* механизм [ $A \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow \text{продукты}$ ]. Продуктообразующая стадия  $E \rightarrow \text{продукты}$  – общая с предассоциативным механизмом, т.е. присоединение в уксусной кислоте предполагает ассоциацию растворителя с ионной парой  $B$  до образования продуктов. Причем для стильбенов с сильными электроноакцепторными заместителями ( $\text{CF}_3$ ) продуктообразующая стадия является скоростьюопределяющей (что следует из отклонения от прямой зависимости  $\lg k_{AcOH} = f(\lg k_{MeOH})$  для моно- и дипаратрифторометилзамещенных стильбенов), а судя по стереоселективности (в основном *анти*-присоединение в случае смешанных аддуктов и аномально высокое содержание *цис*-дибромидов), наиболее приемлемым объяснением будет процесс, когда продукт образуется в результате распада структуры  $E$ , в которой *анти*-присоединению брома препятствует растворитель. Наконец, положительное отклонение от прямой  $mY$  зависимости в этаноле для бромирования наименее активных стильбенов в уксусной кислоте может быть объяснено полностью согласованным присоединением брома, по аналогии с  $S_N2$  механизмом нуклеофильного замещения, хотя прямых доказательств этому нет.

Анализ стереоселективности известных фактов галогенирования алкенов, проведенный в работе [79] приводит авторов к мысли о том, что представления относительно интермедиата – трехчленного галогенониевого состояния – не соответствуют действительности. Исходя из предположения, что принятый в органической химии подход [25] до сих пор имеет место лишь потому, что отсутствует более обоснованная версия о движущей силе стереоселективности такой реакции, авторы [79] считают, что предшественниками продуктов галогенирования являются ионные пары, возникающие при постадийном гетеролизе связи  $C=C$ , соответственно протекающем через образование открытого катионного интермедиата.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что механизм галогенирования алкенов является очень давно и широко изучаемой и в то же время развивающейся моделью, приобретающей все новые и новые черты. В этом развитии классические методы изучения механизма все больше вытесняются современными физико-химическими методами а также квантово-химическими расчетами. В последнее время доступностью компьютерного моделирования пользуются все чаще [80] и критерий соответствия экспериментально наблюдаемых фактов результатам расчетов считается достаточно весомым аргументом в пользу предлагаемой модели. К тому же, современный уровень развития техники позволяет проводить расчеты сложных и напряженных молекулярных систем, которые трудно или пока невозможно изучать экспериментально.

## Литература

1. *Smith M. B., March J.* March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure. — John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. — 2007. — 2357 p.
2. *Де Ла Мар П., Болтон П.* Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. — М.: Мир, 1968. — 318 с.
3. *Вьюнов К. А., Гинак А. И.* Механизм электрофильного присоединения галогенов к кратной связи // Успехи химии. — 1981. — Т. 50, вып. 2. — С. 273–295.
4. *Ruasse M.-F.* Bromonium Ions or  $\beta$ -Bromocarocations in Olefin Bromination. A Kinetic Approach to Product Selectivities // Acc. Chem. Res. — 1990. — Vol. 23, № 3. — P. 87–93.
5. *Brown R. S.* Investigation of the Early Steps in Electrophilic Bromination through the Study of the Reaction with Sterically Encumbered Olefins // Acc. Chem. Res. — 1997. — Vol. 30, № 3. — P. 131–137.
6. *Fahey R. S., Schubert C.* Polar Additions to Olefins. I. The Chlorination of 2-Butene and 1-Phenylpropene // J. Am. Chem. Soc. — 1965. — Vol. 87, № 22. — P. 5172–5179.
7. *Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В.* Молекулярные комплексы в жидкофазном галогенировании непредельных соединений // Успехи химии. — 1973. — Т. 42, вып. 9. — С. 1545–1573.
8. *Ruasse M. F., Montallebi S.* Experimental and theoretical evaluation of the catalytic role of the solvent in electrophilic bromination of ethylenic compounds // Bull. Soc. Chim. France. — 1988. — № 2. — P. 349–355.
9. *Concentration Dependence of the Steric Course of Bromine Addition to Acenaphthylene. A Product and Kinetic Study / G. Bellucci, C. Chiappe, R. Bianchini, P. Lemmen, D. Lenoir // Tetrahedron. — 1997. — Vol. 53, № 2. — P. 785–790.*
10. *Dubois J. E., Ruasse M. F., Argile A.* Intermediaires aryl carbonium en bromation. Nivellement de la contribution d'un cycle aromatique par les substituants donneurs de l'ion carbonium Ar-C<sup>+</sup>(R')-R'' // Tetrahedron. — 1975. — Vol. 31, № 23. — P. 2921–2926.
11. *Ruasse M. F., Agrile A., Dubois J. E.* Reactivity of Ethylenic Compounds. 42. The Multipathway Mechanism in Styrene Bromination: Competition between Bromonium and Carbonium Ion Intermediates // J. Am. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100, № 24. — P. 7645–7652.
12. *Сергеев Г. Б., Чен Тон-Ха* Комплексы с переносом заряда между циклогексеном и галогенами // Теор. и экп. химия. — 1967. — Т. 3, № 3. — С. 422–424.
13. *Bellucci G., Bianchini R., Ambrosetti R.* Direct Evidence for Bromine-Olefin Charge-Transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 8. — P. 2464–2471.
14. *The Solution Behavior of the Adamantylideneadamantane-Bromine System: Existence of Equilibrium Mixtures of Bromonium-Polybromide Salts and a Strong 1:1 Molecular Charge-Transfer Complex / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni, R. Ambrosetti, R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk // J. Am. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111, № 7. — P. 2640–2647.*
15. *Леенсон И. А., Сергеев Г. Б.* Отрицательный температурный эффект в химических реакциях // Успехи химии. — 1984. — Т. 53, № 5. — С. 721–752.
16. *Spectroscopic Detection and Theoretical Studies of a 2:1 Bromine-Olefin  $\pi$  Complex / R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, P. Lemmen, R. Herges, J. Grunenberg // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1997. — Vol. 36, № 12. — P. 1284–1287.*
17. *Nature of the Interaction of Olefin-Bromine Complexes. Inference from (E)-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhex-3-ene, the First Example of an Olefin Whose Reaction with Bromine Stops at the Stage of  $\pi$  Complex Formation / G. Bellucci, C. Chiappe, R. Bianchini, D. Lenoir, R. Herges // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117, № 48. — P. 12001–12002.*
18. *Spectroscopic and Theoretical Investigations of Electrophilic Bromination Reactions of Alkynes: The First Evidence for  $\pi$  Complexes as Reaction Intermediates / R. Bianchini, C. Chiappe, G. Lo Moro, D. Lenoir, P. Lemmen, N. Goldberg // Chem. Eur. J. — 1999. — Vol. 5, № 5. — P. 2189–2199.*
19. *Slebocka-Tilk H., Ball R. G., Brown R. S.* The Question of Reversible Formation of Bromonium Ions during the Course of Electrophilic Bromination of Olefins. 2. The Crystal and Molecular Structure of Bromonium Ion of Adamantylideneadamantane // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 15. — P. 4504–4508.
20. *Reaction of Crowded Olefins with Bromine. A Comparison of the Strained (E)-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhex-3-ene with the Sterically Hindered Tetraisobutylethylene / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, A. Attar // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117, № 23. — P. 6243–6248.*
21. *Investigation of the Early Stages of Electrophilic Addition of Br<sub>2</sub> to Olefins. Kinetic Evidence for a Reversibly Formed Bromonium Ion in the Reaction of Br<sub>2</sub> with Tetraisobutylethylene / R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk,*

- A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti // *J. Am. Chem. Soc.* — 1990. — Vol. 112, № 17. — P. 6310–6316.
22. *Herges R.* Neues über die elektrophile Addition von Halogenen an Olefine // *Angew. Chem.* — 1995. — B. 107, № 1. — S. 57–59.
23. *Lenoir D., Chiappe C.* What is the Nature of the First-Formed Intermediates in the Electrophilic Halogenation of Alkenes, Alkynes, and Allenes? // *Chem. Eur. J.* — 2003. — Vol. 9, № 5. — P. 1037–1044.
24. *Maier G., Senger S.* Bromine Complexes of Ethylene and Cyclopropene: Matrix-IR-Spectroscopic Identification, Photochemical Reactions, Ab Initio Studies // *Liebigs Ann./Recueil.* — 1997. — № 2. — P. 317–326.
25. *Roberts I., Kimball G. E.* The Halogenation of Ethylenes // *J. Am. Chem. Soc.* — 1937. — Vol. 59, № 5. — P. 947–948.
26. *Winstein S., Lucas H. J.* The Loss of Optical Activity in the Reaction of the Optically Active erythro- and threo-3-Bromo-2-butanols with Hydrobromic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* — 1939. — Vol. 61, № 10. — P. 2845–2848.
27. *Winstein S., Bucles R. E.* The Role of Neighboring Groups in Replace Reaction. I. Retention of Configuration in the Reaction of Some Dihalides and Acetoxyhalides with Silver Acetate // *J. Am. Chem. Soc.* — 1942. — Vol. 64, № 12. — P. 2780–2786.
28. *Winstein S.* The Role of Neighboring Groups in Replacement Reactions. III. Retention of Configuration in the 3-Bromo-2-butanols with Phosphorus Tribromide // *J. Am. Chem. Soc.* — 1942. — Vol. 64, № 12. — P. 2791–2792.
29. *Jacques-Emile M. M., Mouvier G.* Cinétique Chimique — Étude cinétique de l'addition du brome sur les oléfines. Influence de la structure sur la vitesse de bromation des oléfines aliphatiques // *Compt. Rend.* — 1964. — T. 259, № 13. — P. 2101–2104.
30. *Lucas H. E., Gould C. W.* The Conversion of the 3-Chloro-2-butanols to the 2,3-Dichlorobutanes; Evidence for a Cyclic Chloronium Intermediate // *J. Am. Chem. Soc.* — 1941. — Vol. 63, № 10. — P. 2541–2551.
31. *Strating J., Wieringa J. H., Wynberg H.* The Isolation of a Stabilized Bromonium Ion // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.(D).* — 1969. — № 15. — P. 907–908.
32. *Wieringa J. H., Strating J., Wynberg H.* The Reaction of Chlorine with Adamantylideneadamantane // *Tetrahedron Letters.* — 1970. — № 52. — P. 4579–4582.
33. *Rolston J. H., Yates K.* Polar Additions to Styrene and 2-Butene Systems. I. Distribution and Stereochemistry of Bromination Products in Acetic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* — 1969. — Vol. 91, № 6. — P. 1469–1476.
34. *Influence of Solvent and Brominating Agent on the Steric Course of the Bromine Addition to 1-Phenylcyclohexene and 2-Phenyl-3-bromocyclohexene* / P. L. Barili, G. Bellucci, F. Marioni, I. Morelli, V. Scartoni // *J. Org. Chem.* — 1973. — Vol. 38, № 20. — P. 3472–3478.
35. *Electrophilic Additions to Indene and Indenone: Factors Effecting Syn Addition* / G. E. Heasley, T. R. Bowler, K. W. Dougharty, J. C. Easdon, V. L. Heasley, S. Arnold, T. L. Carter, D. Yaeger, B. T. Gioe, D. F. Shellhamer // *J. Org. Chem.* — 1980. — Vol. 45, № 25. — P. 5150–5155.
36. *Buckles R. E., Bader J. M., Thurmaier R. J.* Stereospecificity of the Addition of Bromine to *cis*- and *trans*-Stilbene // *J. Org. Chem.* — 1962. — Vol. 27, № 12. — P. 4523–4527.
37. *Дьюар М., Дюгерту Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1977. — 695 с.
38. *Electrophilic Bromination of Specifically Deuterated Cyclohexenes: A Combined Experimental and Theoretical Investigation* / H. Slebocka-Tilk, A. Neverov, S. Motallebi, R. S. Brown, O. Donini, J. L. Gainsforth, M. Klobukowski // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — Vol. 120, № 11. — P. 2578–2585.
39. *Jin S. Q., Liu R. Z.* Quantum-Chemical Study of Electrophilic Addition Reaction of Iodine to Ethylene // *Int. J. Quantum Chem.* — 1984. — Vol. 25. — P. 699–705.
40. *Buckles R. E., Knaack D. F.* Tetrabutylammonium Iodotetrachloride as a Chlorinating Agent // *J. Org. Chem.* — 1960. — Vol. 25, № 1. — P. 20–24.
41. *Yamabe Sh., Minato T., Inagaki S.* *Ab Initio* Structures of Transition States of Electrophilic Addition Reactions of Molecular Halogens with Ethene // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1988. — № 4. — P. 532.
42. *Fahey R. C., Scheider H.-J.* Polar Addition to Olefins and Acetylenes. VI. Nonstereospecific Addition of Bromine to 1-Phenylpropene and *trans*-Anethole // *J. Am. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90, № 16. — P. 4429–4434.
43. *Rozen Sh., Brand M.* Direct Addition of Elemental Fluorine to Double Bonds // *J. Org. Chem.* — 1986. — Vol. 51, № 19. — P. 3607–3611.
44. *Merritt R. F., Johnson F. A.* Direct Fluorination. Addition of Fluorine to Indenes and Acenaphthylenes // *J. Org. Chem.* — 1966. — Vol. 31, № 6. — P. 1859–1863.



45. Ionic reaction of Halogens with Terminal Alkenes: The Effect of Electron-Withdrawing Fluorine Substituents on the Binding of Halonium Ions / D. F. Shellhamer, J. L. Allen, R. D. Allen, D. C. Gleason, C. O. Schlosser et. al. // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68, № 10. – P. 3932–3937.
46. Бородкин Г. И., Шубин В. Г. Перегруппировки катионных органических  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексов // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 7. – С. 672–703.
47. Гоноровский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова Думка, 1987. – 829 с.
48. Dewar M. J. S., Ford G. P. Relationships between Olefinic  $\pi$ -Complexes and Three-Membered Rings // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101, № 4. – P. 783–791.
49. Berman D. W., Anicich V., Beauchamp J. L. Stabilities of Isomeric Halonium Ions  $C_2H_4X^+$  ( $X=Cl, Br$ ) by Photoionization Mass Spectrometry and Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. General Considerations of the Relative Stabilities of Cyclic and Acyclic Isomeric Onium Ions. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101, № 5. – P. 1239–1248.
50. Hehre W. J., Hiberty P. C. Theoretical Approaches to Rearrangements in Carbocations. I. The Haloethyl System // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96, № 9. – P. 2665–2677.
51. Onium Ions. X. Structural Study of Acyclic and Cyclic Halonium Ions by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. The Question of Intra- and Intermolecular Equilibration of Halonium Ions with Haloalkylcarbenium Ions / G. A. Olah, P. W. Westerman, E. G. Melby, Y. K. Mo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96, № 11. – P. 3565–3573.
52. Heublein G. Lösungsmiteleinflüsse auf die Stereospezifität der Bromaddition an *cis*- und *trans*-Stilben // *J. Prakt. Chem.* – 1966. – B. 31, № 1. – S. 84–91.
53. Rolston J. H., Yates K. Polar Additions to the Styrene and 2-Butene Systems. II. Medium Dependence of Bromination Products // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91, № 6. – P. 1477–1483.
54. McManus S. P., Peterson P. E. Solvent Effects on Halonium Ion  $\rightleftharpoons$  Carbonium Ion Equilibria // *Tetrahedron Letters.* – 1975. – № 32. – P. 2753–2756.
55. Кинетика хлорирования 1,1-дихлорэтилена в присутствии апротонных биполярных растворителей / И. В. Бодриков, А. И. Субботин, Г. А. Корчагина, З. С. Смолян // *Кинетика и катализ.* – 1969. – Т. 10, вып. 1. – С. 197–199.
56. Влияние растворителей на скорость присоединения брома к олефинам / Е. А. Шилов, Ю. А. Сергучев, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, В. А. Кофман // *Докл. АН СССР. Сер.хим.* – 1971. – Т. 197, № 5. – С. 1096–1099.
57. Bianchini R., Chiappe C. Stereoselectivity and Reversibility of Electrophilic Bromine Addition to Stilbenes in Chloroform: Influence of the Bromide-Tribromide-Pentabromide Equilibrium in the Counteranion of the Ionic Intermediates // *J. Org. Chem.* – 1992. – Vol. 57, № 24. – P. 6474–6478.
58. A Dynamic NMR Investigation of the Adamantylideneadamantane/ $Br_2$  System. Kinetic and Thermodynamic Evidence for Reversible Formation of the Bromonium Ion/ $Br_n^-$  Pairs / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, R. Ambrozetti, D. Catalano, A. J. Bennet, H. Slebocka-Tilk, G. H. M. Aarts, R. S. Brown // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58, № 12. – P. 3401–3406.
59. Concentration Dependence of the Steric Course of the Bromine Addition to Arylalkenes. The Case of Stilbenes / G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55, № 13. – P. 4094–4098.
60. Electrophilic Additions to Dienes and the 1-Phenylpropenes with Pyridine-Halogen Complexes and Tribromides. Effects on Stereochemistry and Product Ratios / G. E. Heasley, J. McCall Bundy, V. L. Heasley, S. Arnold, A. Gipe, D. McKee, R. Orr, S. L. Rodgers, D. F. Shellhamer // *J. Org. Chem.* – 1978. – Vol. 43, № 14. – P. 2793–2799.
61. Durai Manickam M. C., Pitchumani K., Srinivasan C. Addition of Bromine to *trans*-Stilbene: Reversal of Stereoselectivity upon Cyclodextrin Complexation // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* – 2002. – Vol. 43. – P. 207–211.
62. Rolston J. H., Yates K. Polar Additions to the Styrene and 2-Butene Systems. III. Kinetics and Linear Free Energy Relationships // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91, № 6. – P. 1483–1491.
63. Ruasse M.-F., Dubois J.-E. Electrophilic Bromination of Aromatic Conjugated Olefins. I. Evaluation of a Competitive Path Mechanism in Bromination of *Trans*-Monosubstituted Stilbenes // *J. Org. Chem.* – 1972. – Vol. 37, № 11. – P. 1770–1778.
64. Dubois J.-E., Ruasse M.-F. Electrophilic Bromination of Aromatic Conjugated Olefins. II. The Mechanism of Dual-Path Additions in Stilbene Bromination. Evidence from Multiple Substituent Effects for Carbonium Ion Intermediates // *J. Org. Chem.* – 1973. – Vol. 38, № 3. – P. 493–499.

65. *Preassociation, Free Ion, and Ion-Pair Pathways in the Electrophilic Bromination of Substituted cis- and trans-Stilbenes in Protic Solvents* / Ruasse M.-F., Lo Moro G., Galland B., Bianchini R., Chiappe C., Bellucci G. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119, № 51. – P. 12492–12502.
66. *Blumenthal M. Über Acenaphtylen* // *Chem. Ber.* – 1874. – Bd. 7. – S. 1092–1095.
67. *Cristol S. J., Stermitz F. R., Ramey P. S. Mechanisms of Elimination Reactions. XVII. The cis- and trans-1,2-Dichloroacenaphthenes; trans-1,2-Dibromoacenaphthene* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78, № 19. – P. 4939–4941.
68. *Campbell B. Contribution to the Study of Acenaphthylene and its Derivatives* // *J. Chem. Soc.* – 1915. – Vol. 107. – P. 918–921.
69. *Lasne M.-C., Masson S., Thuillier A. Chloration de Composés éthyléniques par le dichlorure d'iodobenzène. III. Stéréosélectivité des Chlorations radicalaires* // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1972. – № 12. – P. 4592–4596.
70. *Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А. О стереохимии электрофильного присоединения к аценафтилену* // *Журн. орган. химии.* – 1969. – Т. 5, вып. 1. – С. 174–175.
71. *Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии.* – М.: Мир, 1975. – 556 с.
72. *Ингольд К. К. Теоретические основы органической химии.* – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
73. *Терней А. Современная органическая химия: В 2 т.* – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 678 с.
74. *Аникин В. Ф., Левандовская Т. И. 1,2-Производные аценафтилена. IX. Новые данные о присоединении галогенов к аценафтилену* // *Журн. орган. химии.* – 1988. – Т. 24, вып. 5. – С. 1064–1070.
75. *Аникин В. Ф., Левандовская Т. И., Ганин Ю. Г. 1,2-Производные аценафтилена. III. Синтез Z-1,2-дибром-1,2-дигидроаценафтилена* // *Журн. орган. химии.* – 1986. – Т. 22, вып. 3. – С. 628–631.
76. *Anikin V. F., Veduta V. V., Merz A. Stereochemistry of the Addition of Bromine to Acenaphthylene Derivatives: Substituent and Solvent Effects* // *Monatshefte für Chemie.* – 1999. – Vol. 130, № 5. – P. 681–690.
77. *Петренко Г. П., Усаченко В. Г. О цис- и транс-изомерах 1,2,5-трибромаценафтена* // *Журн. орган. химии.* – 1968. – Т. 4, вып. 1. – С. 107–109.
78. *Петренко Г. П., Аникин В. Ф., Усаченко В. Г. Цис-транс-изомерия и дипольные моменты 3-галогензамещенных 1,2-дибромаценафтена* // *Журн. орган. химии* – 1976. – Т. 12, вып. 11. – С. 2427–2429.
79. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Петросян К. А. Ионно-парная версия хемо- и стереоселективности присоединения галогенов по двойной связи* // *Журн. орган. химии.* – 2002. – Т. 72, вып. 5. – С. 821–827.
80. *Abbasoglu R. Ab initio and DFT study of the inner mechanism and dynamic stereochemistry of electrophilic addition reaction of bromine to bisbenzotetracyclo-[6.2.2.2<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]tetradeca-4,9,11,13-tetraene* // *J. Mol. Model.* – 2007. – Vol. 13. – P. 1215–1220.

**V. V. Veduta, V. F. Anikin, H. F. Fed'ko**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра органічної хімії,  
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна,  
e-mail: vera.veduta@mail.ru

**СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПРИЄДНАННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ГАЛОГЕНІВ ДО ПОДВІЙНОГО КАРБОН-КАРБОНОВОГО ЗВ'ЯЗКУ**

**Резюме**

Розглянуто сучасні підходи до інтерпретації механізму реакції приєднання молекулярних галогенів до алкенів. Показано актуальність досліджень стереохімії приєднання з метою формування більш загальної моделі електрофильного галогенування.

**Ключові слова:** електрофильне приєднання, стереохімія, алкени, галогени, аценафтилен

**V. V. Veduta, V. F. Anikin, N. F. Fed'ko**

I. I. Mechnikov Odessa National University,  
Department of Organic Chemistry,  
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65082, Ukraine,  
e-mail: vera.veduta@mail.ru

**MODERN CONCEPTION OF MOLECULAR HALOGEN ADDITION TO CARBON-CARBON DOUBLE BOND**

**Summary**

The overview of modern mechanisms of electrophilic addition of molecular halogens to alkenes has been represented. The need of stereochemical study of this reaction has been shown.

**Keywords:** electrophilic addition, stereochemistry, alkenes, halogens, acenaphthylene