

COMPREHENSIVE ORGANIC CHEMISTRY

The Synthesis and Reactions of Organic Compounds

CHAIRMAN AND DEPUTY CHAIRMAN OF THE EDITORIAL BOARD
SIR DEREK BARTON, F.R.S.

AND

W. DAVID OLLIS, F.R.S.

Volume 1 Stereochemistry, Hydrocarbons, Halo Compounds.

Edited by J. F. STODDART
UNIVERSITY OF SHEFFIELD



PERGAMON PRESS
OXFORD · NEW YORK · TORONTO · SYDNEY · PARIS · FRANKFURT

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 1

СТЕРЕОХИМИЯ, УГЛЕВОДОРОДЫ, ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перевод с английского
докт. хим. наук
Л. Я. ЯНОВСКОЙ

Под редакцией акад.
Н. К. КОЧЕТКОВА

МОСКВА
«ХИМИЯ» 1981

УДК 547

Общая органическая химия/Под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения/Под ред. Дж. Ф. Стоддарта.— Пер. с англ./Под ред. Н. К. Кочеткова.— М.: Химия, 1981.— 736 с., ил.

Это уникальное справочное многотомное издание общим объемом около 700 авторских листов, являясь по существу фундаментальной энциклопедией органической химии, охватывает все разделы органической химии и важнейшие разделы химии природных соединений. В равной степени представлены аспекты теоретической химии — механизмы, кинетика реакций, стереохимия, физико-химические методы исследования, и синтетическая химия — ее принципы, стратегия и методы. Приведены сведения о прикладных проблемах и технологии важнейших органических продуктов. Даны современные представления и концепции, наиболее эффективные и новые методы исследования и синтеза.

В первом томе рассмотрены основные принципы стереохимии органических соединений, химия углеводородов (наряду с классическими алканами, алкинами, алкенами и алициклами и углеводороды новых типов), химия аренов, небензоидных ароматических систем, промежуточных реакционноспособных частиц (карбокатионы, карбанионы, радикалы, карбены, арины) и галогенсодержащих соединений.

Издание предназначено для научных работников, инженеров-химиков, работающих на предприятиях химической, нефтехимической и других отраслей промышленности, преподавателей и аспирантов химических и химико-технологических вузов, биохимиков и биологов.

736 с., 118 табл., 17 рис., 1854 литературных ссылок.

О $\frac{20504\text{-}187}{050\,(01)\text{-}81}$ Подписное. 1803000000

© 1979 Pergamon Press Ltd.
© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1981 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода 10
Предисловие 13
Из предисловия к тому I английского издания 16

ЧАСТЬ 1. НОМЕНКЛАТУРА И СТЕРЕОХИМИЯ 18

1.1. Введение в стереохимию. *Дж. Ф. Стоддарт* 18
1.1.1. Предварительные замечания 18
1.1.2. Симметрия и хиральность 19
1.1.3. Химическая топология 27
1.1.4. Изомерия 30
1.1.4.1. Некоторые определения 30
1.1.4.2. Строение 33
1.1.4.3. Абсолютная конфигурация 33
1.1.4.4. Относительная конфигурация 38
1.1.4.5 Конформация 40
1.1.4.6. Концепция изомерии 44
1.1.5. Топизм 46
1.1.5.1. Терминология 46
1.1.5.2. Прохиральность 49
1.1.5.3. Псевдосимметрия (псевдохиральность) 51
1.1.6. Топомерия 52
1.1.7. Динамическая стереохимия. Краткие сведения 52
Литература 53

ЧАСТЬ. 2. УГЛЕВОДОРОДЫ 56

2.1. Насыщенные углеводороды. *Т. Кларк, М. А. Мак Керви* 56
2.1.1. Введение 56
2.1.2. Строение и номенклатура 59
2.1.2.1. Номенклатура IUPAC 60
2.1.2.2. Алициклические алканы 61
2.1.2.3. Полициклоалканы 62
2.1.3. Источники получения насыщенных углеводородов 67
2.1.4. Физические свойства 71
2.1.4.1. Ациклические алканы 71
2.1.4.2. Моно- и полициклоалканы 73
2.1.5. Стереохимия и конформационный анализ 75
2.1.5.1. Углы и длины связей 75
2.1.5.2. Алкил- и полиалкилциклогексаны 86
2.1.5.3. Конформация карбоциклических колец, бо́льших, чем циклогексан 91
2.1.6. Термохимические свойства 96
2.1.6.1. Горение. Алканы и циклоалканы как топливо 96
2.1.6.2 Определение теплот сгорания и термохимические свойства 97
2.1.6.3. Эмпирические методы оценки теплот образования алканов 101
2.1.6.4 Оценка теплот образования алканов на основе энергии связей 102
2.1.6.5. Оценка теплот образования алканов на основе инкрементов групп 103
2.1.6.6. Оценка теплот образования циклических, полициклических и мостиковых алканов на основе инкрементов «скошенных разобщенных» групп и «единственных» наиболее устойчивых конформаций 109

2.1.6.7. Молекулярно-механические расчеты теплот образования и энергии напряжения 111
2.1.6.8. Моно- и полициклоалканы 113
2.1.7. Получение ациклических алканов 130
2.1.7.1. Получение алканов восстановлением олефинов 130
2.1.7.2. Получение алканов из альдегидов и кетонов 131
2.1.7.3 Получение алканов из спиртов и алкилгалогенидов 133
2.1.7.4. Получение алканов из карбоновых кислот 137
2.1.8 Синтез моно- и полициклоалканов 138
2.1.9. Реакции ациклических алканов 149
2.1.9.1. Галогенирование 149
2.1.9.2. Нитрование 153
2.1.9.3 Окисление 153
2.1.9.4 Каталитическая изомеризация алканов 155
2.1.9.5. Каталитическое алкилирование алканов 157
2.1.9.6 Реакции крекинга алканов 157
2.1.9.7. Термический крекинг 158
2.1.9.8. Каталитический крекинг 158
2.1.9.9. Каталитический риформинг и дегидроциклизация алканов 158
2.1.10. Реакции циклоалканов и полициклоалканов 159
Литература 163
2.2. Олефиновые и ацетиленовые углеводороды. *Г. Х. Уитхем* 169
2.2.1. Введение 169
2.2.2. Получение олефинов 175
2.2.2.1. Элиминирование в системах $H-C_\beta-C_\alpha-X$ 175
2.2.2.2. Элиминирование из систем $Y-C_\beta-C_\alpha-X$ 178
2.2.2.3. Циклоэлиминирование 182
2.2.2.4. Частичное восстановление 185
2.2.2.5. Элиминирование сульфонилгидразонов 186
2.2.2.6. Реакция Виттига и родственные ей реакции 188
2.2.2.7. Различные реакции конденсации 192
2.2.2.8. Электроциклические реакции 194
2.2.2.9. Циклоолигомеризация 195
2.2.2.10. Конденсации аллильных производных 196
2.2.2.11. Реакции винильных производных 197
2.2.3. Реакции олефинов 198
2.2.3.1. Электрофильное присоединение 198
2.2.3.2. Нуклеофильное присоединение 212
2.2.3.3. Радикальное присоединение 213
2.2.3.4. Циклоприсоединение и родственные реакции 216
2.2.3.5. Окисление 223
2.2.3.6. Восстановление 227
2.2.3.7. Перегруппировки 227
2.2.3.8. Фотохимические реакции 228
2.2.3.9 Прочие реакции 229
Литература 230
2.3. Диены, полиены и ацетиленовые углеводороды. *Г. Паттендин* 233
2.3.1. Сопряженные диены и полиены 233
2.3.1.1. Введение 233
2.3.1.2. Получение сопряженных диенов 233
2.3.2. Реакции сопряженных диенов 239
2.3.2.1. Химические свойства 239
2.3.2.2. Восстановление 240
2.3.2.3. Гидроборирование 240
2.3.2.4. Реакция Дильса — Альдера 240
2.3.2.5. Комплексы с карбонилами железа 245
2.3.2.6. Фотохимические и термические реакции 246
2.3.2.7. Прочие реакции 247
2.3.3. Сопряженные полиены 247
2.3.4. Природные диены и полиены 249

2.3.5.	Аллены и кумулены	250
2.3.5.1.	Введение	250
2.3.5.2.	Получение алленов	251
2.3.6.	Реакции алленов	255
2.3.6.1.	Общие реакции	255
2.3.6.2.	Гидрирование	255
2.3.6.3.	Реакции алленов в присутствии комплексов металлов	256
2.3.7.	Кумулены	257
2.3.8.	Природные аллены и кумулены	257
2.3.9	Ацетилены и полиацетилены	257
2.3.9.1.	Введение	257
2.3.9.2.	Получение ацетиленов	258
2.3.10.	Реакции ацетиленов	262
2.3.10.1.	Химические свойства	262
2.3.10.2.	Изомеризация	262
2.3.10.3.	Пропаргильные перегруппировки	262
2.3.10.4.	Реакции присоединения	263
2.3.10.5.	Гидроборирование и гидроалюминирование	264
2.3.10.6.	Реакции замещения	265
2.3.10.7.	Восстановление	265
2.3.10.8.	Окисление	266
2.3.10.9.	Циклоприсоединение	266
2.3.10.10.	Реакции, катализуемые металлами	268
2.3.11.	Полиацетилены	269
2.3.12.	Природные ацетилены и полиацетилены	270
2.3.13.	Сопряженные енины	271
2.3.13.1.	Получение сопряженных енинов	271
2.3.14.	Реакции сопряженных енинов	273
2.3.15.	Природные сопряженные енины	274
	Литература	274
2.4.	Ароматичность. *П. Дж. Герретт*	281
2.4.1.	Историческое введение	281
2.4.2.	Электронные теории строения бензола	286
2.4.3.	Критерии ароматичности	289
2.4.3.1.	Термодинамические свойства	290
2.4.3.2.	Структурные особенности	292
2.4.3.3.	Магнитные свойства	293
2.4.3.4.	Прочие критерии	297
2.4.4.	Антиароматичность	299
2.4.4.1.	Термодинамические свойства	300
2.4.4.2.	Структурные особенности	300
2.4.4.3.	Магнитные свойства	301
2.4.4.4.	Прочие свойства	302
2.4.5.	Теоретические определения ароматичности	303
2.4.5.1.	Полуэмпирические расчеты и дьюаровская резонансная энергия	303
2.4.5.2.	Расчеты по методу валентных пар и применение резонансного метода	305
2.4.5.3.	Локализация связей	306
2.4.5.4.	Связь энергетических критериев с критериями локализации связей	307
2.4.6.	Ароматические переходные состояния	308
	Литература	312
2.5.	Арены и их реакции. *Х. Хиней*	314
2.5.1.	Введение	314
2.5.2.	Номенклатура	314
2.5.3.	Физические свойства аренов	319
2.5.4.	Промышленное производство аренов	322
2.5.5.	Циклотримеризация ацетиленов	326
2.5.6.	Реакции электрофильного присоединения — элиминирования аренов	329

2.5.6.1. Механизм ароматического нитрования 331
2.5.6.2. Кинетические изотопные эффекты 340
2.5.6.3. Реакции, включающие *ипсо*-протонирование 342
2.5.6.4. Металлирование 344
2.5.6.5. Электрофилы IV группы 346
2.5.6.6. Электрофилы V группы 365
2.5.6.7. Электрофилы VI группы 369
2.5.6.8. Электрофилы VII группы 375
2.5.7. Ориентация в реакциях электрофильного присоединения — элиминирования 382
2.5.8. Радикальное галогенирование аренов в боковую цепь 388
2.5.9. Реакции присоединения к аренам 390
2.5.9.1. Восстановление аренов 390
2.5.9.2. Термическое циклоприсоединение к аренам 395
2.5.9.3. Фотоциклоприсоединение к моноциклическим аренам 402
2.5.9.4. Фотохимические реакции полициклических аренов 407
2.5.10. Фотоизомеризация аренов 411
2.5.11. Окисление аренов 414
2.5.12. Реакции аренов с синглетным кислородом 420
2.5.13. Получение би- и полиарилов 422
2.5.14. Внутримолекулярная фотоциклизация, приводящая к полициклическим аренам 430
2.5.15. Внутримолекулярная циклизация дизамещенных аренов 435
2.5.16. Циклофаны 437
2.5.17. Конформация и хиральность аренов 442
2.5.18. Азулены и небензоидные арены 447
Литература 449
2.6. Аннулены и родственные системы. *П. Дж. Гаррат* 455
2.6.1. Введение 455
2.6.2. Методы синтеза 460
2.6.2.1. Окислительное сочетание терминальных ацетиленов (метод Зондхеймера) 460
2.6.2.2. Фотооблучение полициклических валентных таутомеров 461
2.6.2.3. Валентная таутомерия типа норкарадиен — циклогептатриен (метод Фогеля) 463
2.6.2.4. Прочие методы 465
2.6.3. Свойстав $4n + 2$-аннуленов 467
2.6.4. Свойства $4n$-аннуленов 476
2.6.5. Дегидроаннулены 483
2.6.6. Аннелированные аннулены 485
2.6.7. Ароматические и антиароматические моноциклические ионы 490
2.6.8. Ароматические и антиароматические полициклические ионы 503
2.6.9. Гомоароматические системы 506
Литература 508
2.7. Карбокатионы и карбанионы. *Д. Бетел* 511
2.7.1. Карбокатионы 511
2.7.1.1. Определение и номенклатура 511
2.7.1.2. Краткий исторический очерк развития химии карбокатионов 513
2.7.1.3. Методы генерации карбокатионов 514
2.7.1.4. Типы карбокатионов 520
2.7.1.5. Изучение карбокатионов: методы и результаты 522
2.7.1.6. Реакции карбокатионов 539
2.7.2. Карбанионы 545
2.7.2.1. Определение и номенклатура 545
2.7.2.2. Методы генерации карбанионов 545
2.7.2.3 Типы карбанионов 550
2.7.2.4. Физические свойства карбанионов 551
2.7.2.5. Реакции карбанионов 556
Литература 564
2.8. Радикалы, карбены, арины. *Дж. Т. Шарп* 568

2.8.1. Радикалы 568
2.8.1.1. Структура, устойчивость и реакционная способность радикалов 569
2.8.1.2. Методы генерации и реакции радикалов 572
2.8.2. Карбены 586
2.8.2.1. Методы генерации карбенов и карбеноидов 589
2.8.2.2. Реакции карбенов 595
2.8.3. Арины 601
2.8.3.1. Структура и спектры аринов 602
2.8.3.2. Методы генерации аринов 603
2.8.3.3. Реакции аринов 609
Литература 617

ЧАСТЬ 3. ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ. *Р. Д. Чамберс С. Р. Джеймс.* 622

3.1. Введение 622
3.2. Методы галогенирования 622
3.2.1. Гомолитическое замещение водорода 623
3.2.2. Гомолитическое замещение функциональных групп 627
3.2.3. Гомолитическое присоединение к неиасыщеиным системам 630
3.2.4. Электрофильное галогенирование 632
3.2.5. Нуклеофильное галогенирование 644
3.2.6. Синтез полигалогенированных соединений 652
3.3. Галогеналканы 657
3.3.1. Характеристика связей углерод-галоген 657
3.3.2. Промышленное применение 650
3.3.3. Нуклеофильное замещение галогена 668
3.3.4. Восстановление 670
3.3.5. Замещение на металлы 672
3.3.6. Элиминирование 673
3.4. Галогеналкены 681
3.4.1. Синтез галогеналкенов 681
3.4.2. Нуклеофильная атака 682
3.4.3. Радикальное присоединение 687
3.4.4. Электрофильное присоединение 689
3.4.5. Циклоприсоединение 691
3.5 Галогеналкины 694
3.6. Галогенарены 697
3.6.1. Замещение галогена 697
3.6.2. Перегруппировки 704
Литература 711
Предметный указатель 720

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Органическая химия, одна из самых обширных областей современного естествознания и техники, испытывает за последние 20—30 лет поистине революционные преобразования. Введение расчетных методов квантовой химии и молекулярной механики, широкое использование физико-химических методов, разработка новых синтетических методов, основанных на использовании успехов других областей химии, изменение самой стратегии сложного органического синтеза коренным образом изменили лицо органической химии, упрочив ее теоретические основы и мощно расширив ее синтетические возможности. Этот процесс перестройки сопровождался быстрым расширением фактического материала, выделением и синтезом большого числа новых сложных соединений, установлением их структуры, изучением новых, часто весьма необычных свойств.

Все это создает серьезные проблемы для быстрого освоения огромного потока информации, касающейся известных органических соединений, их свойств и теоретического осмысливания фактического материала. Имеется довольно много учебных курсов органической химии для первоначального знакомства с основами этой науки. Однако существует большой разрыв между этими учебными руководствами, с одной стороны, и обзорами по отдельным частным вопросам и тысячами статей, в которых излагаются все детали эксперимента и логики, с другой. В связи с этим исследователю часто бывает нелегко ориентироваться в оригинальной литературе и, что еще важнее, взглянуть на свою специфическую проблему с позиции современных представлений общей органической химии.

Естественно, что в преодолении этих трудностей большую помощь могут оказать руководства, сочетающие в себе глубокое изложение общих и теоретических основ на современном уровне с обобщением огромного фактического материала органической химии.

К таким именно руководствам и относится шеститомное издание «Comprehensive Organic Chemistry» (Общая органическая химия), написанное под общей редакцией известных химиков-органиков Д. Бартона и У. Оллиса, перевод которого предлагается советскому читателю. В отличие от известных и уже значительно устаревших книг Гриньяра и Родда, носящих скорее справочный характер, настоящее руководство является глубоким и систематическим изложением идей, методов и самой логики органической химии в сочетании с наиболее значительной и полезной частью фактического материала.

Книга написана большой группой авторов, специалистов в соответствующих разделах, и изложение, как правило, носит высокопрофессиональный характер. Естественно, что изложение отдельных разделов в какой-то мере отражает интересы и вкусы авторов, что, однако, никогда не переходит границ необходимой объектив-

ности. Однако несмотря на многочисленность авторского коллектива, изложение всего шеститомного издания носит единообразный характер, и книга читается как единое руководство, написанное на высоком современном научном уровне, отражающем общее развитие органической химии в конце 70-х годов нашего столетия, как в отношении теоретических представлений, так и в части фактического материала.

Расположение материала в руководстве сделано по классическому принципу, а общие и теоретические вопросы вмонтированы в систематическое изложение фактического материала и логически привязаны к соответствующему разделу. Английское издание состоит из шести томов общим объемом около 700 листов. Том 1 посвящен рассмотрению общих теоретических вопросов, стереохимии, а также конкретным большим классам соединений — углеводородам, галогенпроизводным и кислородсодержащим соединений. В томе 2 рассмотрены азотсодержащие соединения, карбоновые кислоты и соединения фосфора, в томе 3 — соединения серы, селена, теллура, кремния, бора и металлорганические соединения. Тома 4 и 5 посвящены химии природных соединений и биохимии, и здесь изложение в большей степени отражает вкусы авторов. Этот материал представляет большую ценность, поскольку демонстрирует неотделимость от органической химии ее разделов, непосредственно соприкасающихся с биологией. Том 6 целиком состоит из указателей (авторский, формульный, предметный, указатели реакций и реагентов).

В русском переводе сохранена та же последовательность изложения, но издание будет состоять из 12 томов, перечень которых приводится ниже:

том 1 — стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения; том 2 — кислородсодержащие соединения; том 3 — азотсодержащие соединения; том 4 — карбоновые кислоты и их производные; том 5 — соединения фосфора и серы; том 6 — соединения селена, теллура, кремния и бора; том 7 — металлорганические соединения; том 8 — азотсодержащие гетероциклы; том 9 — кислородсодержащие, серосодержащие и другие гетероциклы; том 10 — нуклеиновые кислоты, аминокислоты, пептиды, белки; том 11 — липиды, углеводы, макромолекулы, биосинтез; том 12 — указатели (указатели реакций, реагентов и др.).

Издание «Общая органическая химия» представляет интерес для очень широкого круга читателей. Сюда относятся студенты старших курсов, аспиранты и начинающие молодые исследователи, желающие широко ознакомиться с современным состоянием науки; опытные специалисты, имеющие необходимость или желание выйти за пределы своей узкой специализации и быстро освежить свои знания о соседних разделах и о современной органической химии в целом. Издание представляет большую ценность для лиц, читающих общие или специальные курсы по органической химии, биоорганической химии и химии элементоорганических соединений, так

как содержит большой набор ярких иллюстраций, столь необходимых лектору в ходе систематического курса. Наконец «Общая органическая химия» является и очень ценным справочником, где можно найти краткие, но профессионально изложенные данные по конкретному материалу органической химии. Книга снабжена большим числом ссылок на хорошие современные обзоры и оригинальные статьи принципиального и приоритетного характера. Очень целесообразный подбор ссылок делает книгу особенно удобной для использования и в качестве общего руководства, и в качестве справочника.

ноябрь 1980 г.
Москва

академик Н. К. Кочетков

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие органической химии, продолжающееся уже свыше ста лет, привело к появлению обширнейшей литературы. Были изданы многочисленные учебники, монографии и обзоры, цель которых — обобщить и сопоставить результаты, полученные многими тысячами химиков-органиков в академических и промышленных лабораториях. Однако в этом море литературы довольно мало учебников и многотомных изданий, которые действительно представляли бы собой важный шаг вперед в изложении предмета органической химии.

В эпоху классической органической химии (1820—1910 гг.) учебниками, оказавшими глубокое влияние на преподавание этого предмета, были книги Армстронга (1874 г.), Вант-Гоффа (1875 г.), Роско и Шорлеммера (1878 г.), Рихтера (1888 г.), Гаттермана (1895 г.), Вант-Гоффа, Вернера и Эйлорта (1898 г.), Мейера и Якобсона (1902 г.), Шмидта и Руле (1926 г.), Каррера (1928 г.), Фройденберга (1933 г.), Рихтера и Аншютца (1935 г.) и Гильмана (1938 г.). По времени выхода и по объему этих трудов можно судить о взаимосвязи между прогрессом органической химии и отражающими его фундаментальными обобщениями.

В трехтомном издании «Treatise on Chemistry» Роско и Шорлеммера (5343 с., 9 частей), выпущенном в 1878—1892 гг., основная часть третьего тома (6 частей, 3516 с.) была посвящена органической химии. Другой яркий пример — книга Виктора Мейера и Пауля Якобсона «Zehrbuch der Organischen Chemie»: по сравнению с объемом первого издания этого труда (1902—1903 гг., 1735 с.) объем второго издания (1913—1924 гг., 5115 с) поразительно возрос.

Очень часто приходится слышать жалобы, что постоянно следить за развитием органической химии в целом становится все труднее. Однако лишь немногие готовы лично участвовать в поисках выхода из создавшегося положения. Решиться на издание такого многотомного труда как «Comprehensive Organic Chemistry» (Общая органическая химия) было делом нелегким. Отсутствие книги, отражающей быстрое развитие современной органической химии, неоднократно с сожалением отмечалось многими выдающимися химиками, включая Роберта Робинсона (1886—1975 гг.), который незадолго до своей кончины во многом способствовал созданию настоящего труда. Этот труд был задуман, написан и издан с целью помочь химику-органику восстановить контакт со своей наукой как с единым целым.

Мы ясно сознавали, что современные темпы развития органической химии требуют оперативности как от составителей этой книги, так и от издателей. Кроме того, взаимодействие органической химии с другими дисциплинами, включая биохимию, неорганическую химию, молекулярную биологию, медицинскую химию

и фармакологию, диктовало необходимость привлечения большого числа авторов. Нелегкой задачей оказался и выбор основных тем, включение которых обеспечило бы действительно всестороннее освещение современного состояния данной науки. Мы готовы признать, что некоторые разделы органической химии не получили в настоящем издании такого подробного рассмотрения, на которое они могли бы обоснованно претендовать, хотя мы сделали все возможное, чтобы оправдать надежды большинства читателей. В частности, мы не выделили в самостоятельный раздел теоретическую органическую химию. Причина этого, разумеется, не в отсутствии у нас понимания важности теории, а в том, что строгое изложение теории не может быть дано в понятной форме при ограниченном объеме издания. Кроме того, теории стареют быстрее, чем объясняемые с их помощью факты. По нашему мнению, вопросы теории лучше отражены в специальных монографиях. Те же аргументы справедливы и в отношении такой важной проблемы, как стереохимия. Любые замечания, касающиеся ошибок и упущений, будут приняты с благодарностью и помогут устранить эти недочеты в последующих изданиях.

Главная цель редколлегии состояла в том, чтобы эта книга была действительно полезной и стимулировала дальнейший прогресс органической химии. Поэтому основное внимание было уделено рассмотрению свойств и реакций всех значительных классов органических соединений, получаемых как путем синтеза, так и биосинтеза (природные соединения). Исследование природных соединений, бесспорно, послужило тем прочным фундаментом, на котором стоит современная синтетическая органическая химия.

Будучи фундаментальным обобщающим трудом по современной органической химии, эта книга полезна еще и тем, что в ней содержится обширная система указателей. Помимо обычных указателей, отражающих содержание каждого тома, в систему указателей включено значительное число дополнительных ссылок на оригинальную литературу, которые не приведены в тексте. Поэтому читатель, желающий получить дополнительную информацию об упоминаемых в тексте реакциях и реагентах, может быстро найти ее в оригинальных публикациях.

Мы выражаем глубокую признательность авторам и редакторам каждого тома. Горячо благодарим всех наших коллег за энергичные усилия, приложенные ими для того, чтобы преодолеть трудности и выполнить требования, связанные с изданием подобного рода книги. Хотелось бы надеяться, что авторы получили удовлетворение от участия в этом предприятии. Мы полагаем также с легким сердцем, что чувства авторов не окажутся созвучны с заявлением Генри Эдварда Армстронга (1848—1937 гг.), сделанным при издании в 1874 г. его книги «Introduction to Organic Chemistry»: «Эта книга привела в порядок мои мысли, но не мои финансы».

Мы восхищены мастерством, с которым наш издатель Роберт Максвел и персонал издательства Пергамон Пресс помогали редакторам и авторам каждого тома в их усилиях по созданию труда, отражающего достижения химиков-органиков в познании материального мира и его закономерностей.

Д. Х. Р. Бартон
Главный редактор

У. Д. Оллис
Заместитель главного редактора

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ТОМУ 1 АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ

Среди естественных наук химия отличается своей вездесущностью. Она не только стремится проникнуть в суть физических и химических явлений, изучая структуры молекул и механизмы реакций, но и служит мощным стимулом для проявления новаторского духа и творческого гения человека, свидетельством чему является синтез. Оставаясь всегда наукой, она иногда приобретает черты искусства. Часто с любознательностью химика, с его стремлением постичь природу вещей может сравниться только его желание состязаться с природой на поприще химического синтеза. Ни в одной из химических дисциплин не было достигнуто столь больших успехов за столь сравнительно небольшой отрезок времени, как в области органической химии. В этом томе при обсуждении большого круга проблем (выбор которых несколько произволен и простирается от химии углеводородов до галогенсодержащих) достойно отмечены былые триумфы органической химии. Однако прежние достижения ни в коей мере не должны мешать признанию новых успехов химиков-органиков в искусстве управлять поведением молекул, в частности поведением функциональных групп, которые всегда являются основным элементом реакционной способности органических соединений. Три последних десятилетия стали свидетелями технологической революции в области инструментальных методов химии, например, широкого распространения хроматографии и спектроскопии во многих их разновидностях. С появлением быстродействующих электронных вычислительных машин в огромной мере увеличились как предсказательная сила органической химии, так и ее способность объяснять свойства и реакции органических соединений.

Стереохимия всегда была узловой проблемой в органической химии. Поэтому не только целесообразно, но и логично, что часть 1, служащая кратким введением к настоящему тому, посвящена современному состоянию стереохимических концепций, а также неизбежно связанному с ним усложнению номенклатуры. Углеводороды, буть то насыщенные или ненасыщенные, алифатические или ароматические, имеют очень важное значение в промышленности и за последние годы в равной мере привлекали внимание теоретиков и экспериментаторов. В главах 2.1—2.6 показано, как взаимодействие теории и практики способствовало прогрессу химии углеводородов. Главы 2.7 и 2.8, посвященные химии реакционноспособных промежуточных частиц, служат связующим звеном с остальными частями тома. Если ранее основное внимание здесь уделялось карбкатионам, то теперь синтетическая ценность признается и за другими реакционноспособными частицами, особенно за карбанионами, а также за свободными радикалами, карбенами

и аринами. Часть 3 пеликом посвящена галогенпроизводным углеводородов. Это отражает важность этих соединений как с научной, так и с промышленной точки зрения.

Обстоятельства сложились таким образом, что при подготовке к изданию первого тома «Общей органической химии» мне понадобилась помощь восемнадцати соавторов. Если окажется, что наша работа интересна, полезна и доступна читателям, то это будет их заслугой. Если же в работе будут обнаружены ошибки, упущения или еще худшие грехи, то ответственность за них лежит на мне. Каково бы ни было мнение читателя, я благодарю всех, кто помог мне собрать материал, публикуемый в этом томе.

Дж. Ф. Стоддарт
Шеффилд

ЧАСТЬ I

НОМЕНКЛАТУРА И СТЕРЕОХИМИЯ

1.1. ВВЕДЕНИЕ И СТЕРЕОХИМИЯ

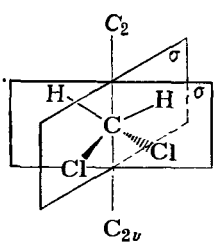
Дж. Ф. СТОДДАРТ (University of Sheffield)

1.1.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

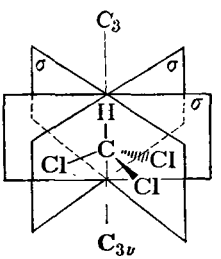
Несомненно, что появление более столетия тому назад стереохимических представлений глубоко отразилось на развитии органической химии как научной дисциплины. Хотя стереохимия так же стара, как сама органическая химия, она, тем не менее, является удобной вводной темой при знакомстве с современной органической химией. Возникновение конформационного анализа, основные принципы которого были в 1950 г. сформулированы Бартоном [1], возвестило новую эру в развитии органической химии. В течение почти трех десятилетий конформационные идеи и стереохимические концепции в целом способствовали крупным успехам в следующих направлениях: 1) в разработке новых подходов к установлению строения молекул, 2) в познании механизма реакции и 3) в разработке новых методов синтеза. В этом коротком введении дан критический разбор новейших концепций в стереохимии, так как они непосредственно касаются структурных аспектов органической химии. Кроме того, в очень сжатой форме рассмотрены некоторые наиболее важные из современных аспектов динамической стереохимии; это поможет изложению остальных разделов книги. Краткость введения неизбежно вынуждает нас игнорировать многие важные стереохимические проблемы в специальных областях. Поэтому с самого начала мы отсылаем читателя к ряду учебников, монографий и обзоров по различным вопросам стереохимии [2—19] в надежде, что он найдет в них сведения, отсутствующие в этой вступительной главе.

1.1.2. СИММЕТРИЯ И ХИРАЛЬНОСТЬ

Свойства симметрии геометрических фигур характеризуются операциями симметрии, которыми в свою очередь определяются элементы симметрии (см. табл. 1.1), присутствующие в рассматриваемой модели [6, 20—24]. Если допустить [20—28], по крайней мере на сегодня, что молекулы образуют геометрические фигуры, то можно рассматривать их молекуляное строение с точки зрения их симметрии. Вначале полезно ограничить это рассмотрение молекулами, которые вследствие своей жесткости имеют строго определенную структуру, и такими гибкими молекулами, у которых структура однозначно определяется вследствие явной предпочтительности одной из конформаций. В основном, у молекул имеются два вида элементов симметрии: 1) оси вращения и 2) зеркально-поворотные оси, которые можно обнаружить при рассмотрении операций симметрии. Молекула, структура которой совмещается с ее исходным изображением в результате поворота вокруг некоторой оси на угол, равный $2\pi/n$ рад, обладает так называемой осью C_n (символы элементов симметрии обычно даются курсивом). Например, молекула дихлорметана **(1)** содержит ось C_2, а молекула хлороформа **(2)** — ось C_3:



(1)



(2)

Разумеется, все молекулы содержат бесчисленное множество тривиальных осей C_1, совокупность которых обычно рассматривается как элемент *тождественного преобразования E*. Молекула, структура которой неотличима от исходной только после поворота на угол $2\pi/n$ рад и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной выбранной оси вращения, обладает так называемыми осями S_n. При $n = 1$ тривиальная ось S_1 соответствует плоскости симметрии (σ), перпендикулярной оси вращения. Плоскость σ удобнее определить как *зеркальную плоскость*, которая делит молекулу пополам таким образом, что лиганды, находящиеся по одну сторону плоскости, точно «отражаются» по другую ее сторону. Например, дихлорметан (1) обладает двумя, а хлороформ (2) — тремя σ-плоскостями. При $n = 2$ ось S_2 соответствует *центру инверсии* (*i*). Наличие последнего означает, что все лиганды в молекуле способны к обращению относительно центра, т. е. что любые

Таблица 1.1. Элементы симметрии и операции симметрии

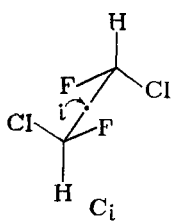
Элементы симметрии	Символ	Операции симметрии
Ось симметрии [а]	C_n	Вращение тела вокруг оси на угол $2\pi/n$ рад
Плоскость симметрии [б]	σ	Отражение тела относительно плоскости
Центр симметрии (центр инверсии) [в]	i	Инверсия всех точек тела относительно центра
Зеркально-поворотная ось n-ного порядка	S_n	Вращение вокруг оси на угол $2\pi/n$ рад с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси

[а] Все молекулы имеют бесконечное число тривиальных осей, совокупность которых обозначается как элемент тождественного преобразования E.

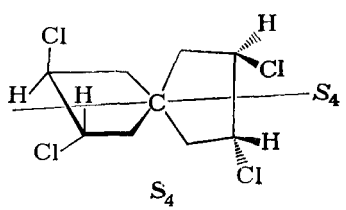
[б] Плоскость симметрии соответствует элементу симметрии S_1.

[в] Центр симметрии соответствует элементу симметрии S_2.

два лиганда, находящиеся на прямой, проходящей через центр молекулы, отстоят от него на равное расстояние. У молекулы *мезо*-1,2-дифтор-1,2-дихлорэтана одна из конформаций (3) имеет центр симметрии. Оси высшего порядка S_n (n — четное число) хотя и редко, но все же встречаются, например, в спиросоединениях типа (4).



(3)

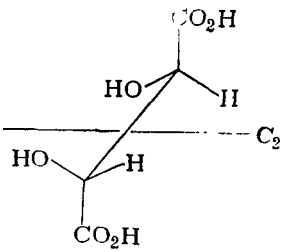


(4)

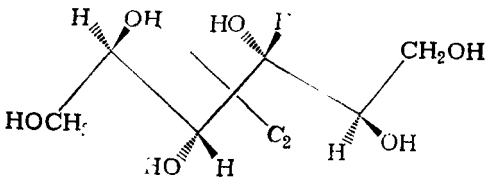
Молекулы, которые содержат элементы симметрии вида S_n, например плоскость ($\sigma \equiv S_1$) или центр ($i \equiv S_2$) симметрии или же оси высшего порядка S_n ($n = 4$, 6 и т. д.), обладают симметрией отражения и называются *недиссимметричными* или *ахиральными* [6, 7, 25—30]. Такие молекулы лишены хиральности* и поэтому не могут образовать энантиомерных пар и, следовательно, не проявляют никаких хирооптических свойств, связанных с явлением энантиомерии. В отличие от них, молекулы, не обладающие симметрией отражения, называют *диссиметричными* или *хиральными* [6, 7, 25—30]. Эти молекулы не совпадают со своим зеркаль-

* В оригинале употреблен термин «handedness» (т. е. «сходство с взаимоотношением правой и левой руки»). — *Прим. перев.*

ным изображением и поэтому существуют в виде пары энантиомеров. Они должны, по крайней мере в принципе, проявлять оптическую активность. Однако следует подчеркнуть, что у хиральных молекул хирооптические свойства иногда не обнаруживаются экспериментально [2, 25, 30], и понятие энантиомерии не основано на данных опыта. Оно относится к числу геометрических понятий и определяется в категориях молекулярной симметрии. Поэтому термин «энантиомерия» всегда предпочтительнее термина «оптическая изомерия», который применять не рекомендуется [30]. Следует отметить, что хиральные молекулы могут быть симметричны благодаря наличию осей C_n $(n > 1)$. Например, в определенных конформациях молекулы (+)-винной кислоты (5) и (—)-маннита



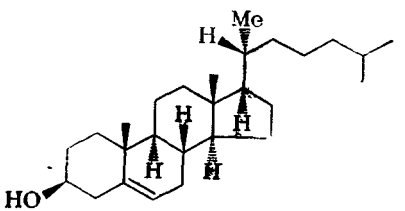
(5)



(6)



(7)



(8)

(6) обладают осью C_2. Если же молекулы не имеют иных элементов симметрии кроме тождественного преобразования, как, например, (+)-α-пинен (7) или (—)-холестерин (8), то их называют асимметричными. Таким образом, все асимметричные молекулы хиральны, но не все хиральные молекулы асимметричны. Поэтому термин «асимметрический центр» теперь заменяют [7, 29, 30, 32] термином «хиральный центр» или, точнее, «центр хиральности». Слово «хиральность» происходит от греческого слова *cheir* (рука) и было впервые употреблено в 1884 г. физиком Кельвином для описания геометрических фигур или любой группы точек, которые соотносятся между собой как правая и левая рука; это свойство он

Таблица 1.2. Важнейшие точечные группы симметрии

Точечные группы	Элементы симметрии	Число симметрии [а]
C_1 [б]	E	1
C_n [в]	E, C_n	n
D_n	E, C_n, nC_2	$2n$
C_s	E, σ	1
C_i	E, i	1
S_n	E, $C_{n/2}$, S_n (колинеариа с осью $C_{n/2}$)	$n/2$
C_{nv} [г, д]	E, C_n, $n\sigma_v$	n ($n \neq 8$)
$C_{\infty v}$	E, C_∞, $\infty\,\sigma_v$	1
C_{2h} [е]	E, C_2, σ_h, i	2
D_{2h} [ж]	E, $3C_2$, (взаимно перпендикулярные), 3σ (взаимно перпендикулярные), i	4
D_{3h} [ж]	E, C_3, $3C_2$ (все перпендикулярны к оси C_3) $3\sigma_v$, σ_h	6
$D_{\infty h}$	E, C_∞, $\infty\,C_2$ (все перпендикулярны к осн C_∞), $\infty\,\sigma_v$, σ_h, i	2
D_{2d} [з]	E, $3C_2$ (взаимно перпендикулярны), $2\sigma_d$, S_4 (колинеарна с одной из осей C_2)	4
D_{3d} [з]	E, C_3 $3C_2$ (все перпендикулярны к оси C_3), $3\sigma_d$, i, S_6 (колинеарна с осью C_3)	6
T_d	E, $4C_3$, $3C_2$ (взаимно перпендикулярны), 6σ, $3S_4$ (совпадают с осью C_2)	12
O_h	E, $3C_4$ (взаимно перпендикулярны), $4C_3$, $6C_2$, 9σ, $3S_4$, $4S_6$	24

[а] Число неразличимых, но не идентичных положений, через которые молекула проходит при вращении, называется числом симметрии.

[б] Эти точечные группы называют неосевыми точечными группами, потому что они не содержат осей C_n ($n>1$). Все другие точечные группы называют осевыми.

[в] Хиральные молекулы с высокой симметрией рассмотрены в обзоре [34*а*].

[г] Если имеется только одна ось C_n и если с этой осью пересекаются n σ-плоскостей, то плоскости обозначаются σ_v (v от англ. *vertical*—вертикаль).

[д] Обычно встречающиеся примеры соответствуют $n=2$ и 3, т. е. C_{2v} и C_{3v}. Однако, имеются примеры молекул с симметрией C_{nv}, где $n>3$; например, *цис*-1,2,3,4-тетрахлорциклобутан относится к точечной группе C_{4v}. См. также ссылку [36].

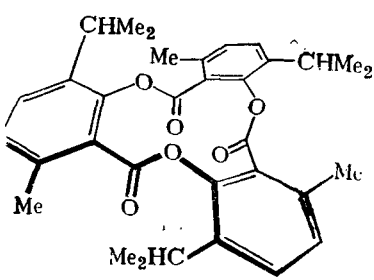
[е] Если имеется только одна ось C_n и нет взаимного пересечения σ-плоскостей, а плоскость σ перпендикулярна оси C_n, то плоскость обозначается как σ_h (*h* от англ. *horisontal*—горизонталь). Обычно встречающиеся примеры соответствуют случаю $n=1$, как приводимый в таблице типа C_{2h}. Однако имеются примеры молекул с C_{nh}-симметрией, где $n>2$, например *изо-цис*-пергидротриптицен имеет C_{3h}-симметрию (см. [34*а*]).

[ж] Наиболее часто встречающиеся примеры отвечают $n=2$ и 3, т. е. D_{2h} и D_{3h}. Однако имеются примеры молекул с D_{nh}-симметрией, где $n>3$. Так, заслоненная конфигурация ферроцена принадлежит к точечной группе D_{5h}, а бензол имеет симметрию D_{6h} (см. [21] и [22]).

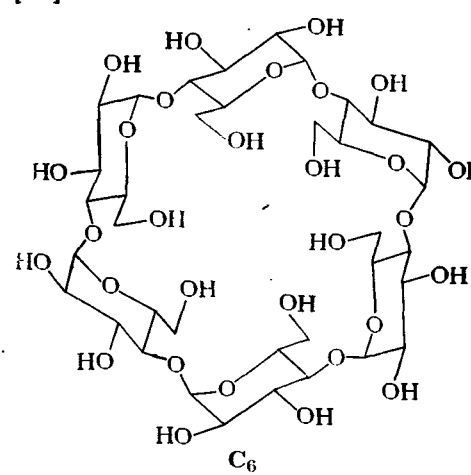
[з] Когда ряд плоскостей σ делит пополам углы между рядом осей C_2, то плоскости обозначаются σ_d (d—диагональ). Обычно имеющиеся примеры соответствуют $n=2$ и 3, т. е. D_{2d} и D_{3d}, как указано выше. Однако имеются примеры молекул с D_{nh}-симметрией, где $n>3$; например, заторможенная конфигурация ферроцена принадлежит к точечной группе D_{5d}.

назвал хиральностью [33]. Хотя значение этого слова в химическом контексте обсуждалось еще в 50-е годы Уайтом [34], прошло немало времени пока термин «хиральность» был окончательно введен в химическую литературу Каном, Ингольдом и Прелогом [29] по предложению Мислоу (1966).

Геометрические фигуры, а следовательно и молекулы, могут быть отнесены к различным точечным группам симметрии в зависимости от сочетания имеющихся у них элементов симметрии [6, 20—24]. Поскольку такая классификация молекул оказалась полезной не только в разделе стереохимии, но и в других разделах органической химии, рассмотрим теперь так называемую систему Шенфлиса, приведенную в табл. 1.2, где указаны важнейшие точечные группы симметрии, характерные для органических молекул (кристаллографы обычно пользуются альтернативной системой обозначений Германа — Могена). Следует отметить, что выделенные более жирным шрифтом символы, употребляемые для обозначения точечных групп симметрии, обычно производятся от основного элемента симметрии, а цифровые и буквенные курсивные подстрочечные индексы помогают идентифицировать остальные элементы симметрии. Асимметричные молекулы, например α-пинен (7) и холестерин (8), не имеющие иных элементов симметрии кроме элемента тождественного преобразования E, относятся к точечной группе $\mathbf{C}_1$. Молекулы, не обладающие симметрией отражения и имеющие ось C_n $(n > 1)$, относятся к точечным группам $\mathbf{C}_n$. Наиболее обычной точечной группой этого семейства является группа $\mathbf{C}_2$, к которой относятся винная кислота **(5)** и маннит **(6)**. Молекулы, относящиеся к точечной группе $\mathbf{C}_n$ более высокого порядка $(n > 2)$ встречаются редко. Примерами таких молекул являются три-*о*-тимотид (9) с симметрией $\mathbf{C}_3$ [35] и циклогексаамилоза **(10)** с симметрией $\mathbf{C}_6$ [36]:

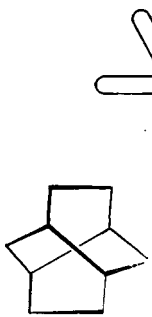


$\mathbf{C}_3$,
(9)

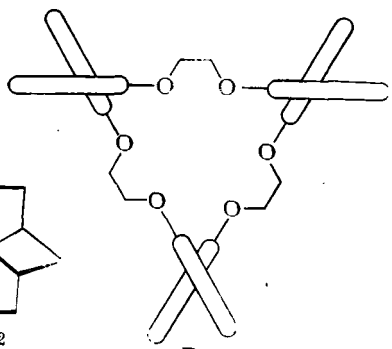


$\mathbf{C}_6$
(10)

В отдельных случаях хиральные молекулы имеют не одну, а несколько осей C_n. В таких случаях говорят, что молекулы имеют диэдрическую симметрию и относятся к точечной группе $\mathbf{D}_n$. Они имеют главную ось C_n и n осей C_2, перпендикулярных к главной. К точечной группе $\mathbf{D}_2$ относится, например, твистан (**11**), а к редко встречаемой точечной группе $\mathbf{D}_3$ [37] — трис(бинафтол-24-краун-6) (**12**). Молекулы, имеющие точечную группу симметрии $\mathbf{C}_n$

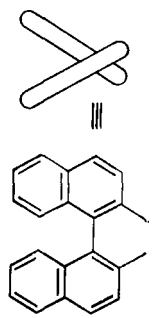


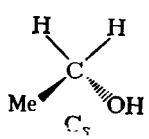
(**11**)



D3

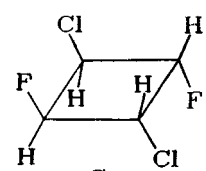
(**12**)





Cs

(**13**)

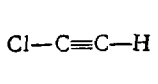


Ci

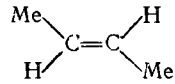
(**14**)

(включая $\mathbf{C}_1$) или $\mathbf{D}_n$, хиральны. Действительно, подавляющее большинство хиральных молекул относится к этим точечным группам симметрии. Молекулы, обладающие симметрией отражения, могут быть отнесены к большому числу точечных групп симметрии. В простейших случаях они имеют либо плоскость σ (иначе говоря, ось S_1) и тогда относятся к группе $\mathbf{C}_s$, либо центр симметрии i (иначе говоря, ось S_2), и тогда принадлежат к группе $\mathbf{C}_i$. Например, этанол (**13**) имеет симметрию $\mathbf{C}_s$, а дифтордихлорциклобутан (**14**) — симметрию $\mathbf{C}_i$. В общем случае, молекулы, имеющие ось S_n ($n > 2$) в дополнение к колинеарным осям $C_{n/2}$, относятся к точечным группам семейства $\mathbf{S}_n$. Так, например, спиросоединение (**4**) имеет симметрию $\mathbf{S}_4$. Молекулы, у которых имеется n σ-плоскостей, делящих пополам ось C_n, относятся к точечным группам $\mathbf{C}_{nv}$. Так, дихлорметан (**1**) имеет симметрию $\mathbf{C}_{2v}$, а хлороформ (**2**) — симметрию $\mathbf{C}_{3v}$. Линейные молекулы с цилиндрической симметрией, подобные хлорацетилену (**15**), относятся к точеч-

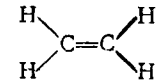
ной группе $C_{\infty v}$. Молекулы, у которых σ-плоскость перпендикулярна к оси C_n, принадлежат к точечным группам C_{nh}: так, например,



$C_{\infty v}$
(15)



C_{2h}
(16)



D_{2h}
(17)



D_{3h}
(18)

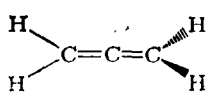


D_{6h}
(19)

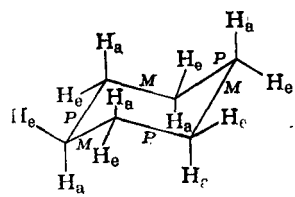


$D_{\infty h}$
(20)

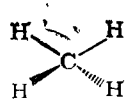
транс-бутен-2 (16) имеет симметрию C_{2h}. Молекулы, обладающие симметрией отражения, могут также иметь и диэдрическую симметрию. Если σ-плоскость перпендикулярна к главной оси C_n, то молекула относится к точечной группе D_{nh}; так, этилен (17) имеет симметрию D_{2h}, циклопропан (18) — симметрию D_{3h}, а бензол (19) — симметрию D_{6h}. Линейные молекулы с цилиндрической симметрией, например ацетилен (20), относятся к точечной группе $D_{\infty h}$. В тех случаях, когда σ-плоскости пересекаются по главной оси C_n и делят пополам n осей C_2, молекула относится к семейству точечных групп D_{nd}, например аллен (21) имеет симметрию D_{2d}, циклогексан в конформации кресла (22) имеет симметрию D_{3d}. Представителями высокосимметричных точечных групп T_d и O_h являются соответственно метан (23) и кубан (24):



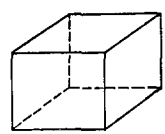
D_{2d}
(21)



D_{3d}
(22)



T_d
(23)



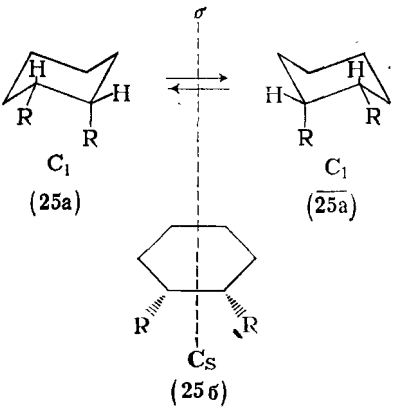
O_h
(24)

До сих пор в наших рассуждениях мы отождествляли молекулы с моделями, основанными на геометрических фигурах. Более подробный анализ показывает, однако, что описание реальных молекул с помощью абстрактных моделей не вполне корректно.

Исчерпывающее и весьма полезное рассмотрение возникающих здесь проблем читатель найдет в «Эпистемологических заметках о хиральности» Мислоу и Бикарта [25]. Мы же ограничимся кратким обобщением их оценки этих проблем и повторением их выводов. Рассмотрим сначала поведение некоторого объема одноатомного газа при комнатной температуре. Хотя все доступные измерению макроскопические свойства образца показывают, что он является ахиральным, атомы в соединении в любой момент времени распределяются хирально, однако статистическое усреднение результатов измерения по шкале времени приводит к исключению эффекта хиральности. Поэтому говорят, что такая система обладает стохастической ахиральностью, т. е. что для случая распределения по объему молекул граница между хиральностью и ахиральностью нечетко выражена. Аналогичным образом определение точечных групп симметрии для молекул часто относится к идеализированной ситуации, которая, вероятно, никогда не может быть достигнута иначе как путем усреднения. Например выше было сказано, что пропеллерная форма *три*-о-тимотида (**9**) имеет симметрию $\mathbf{C_3}$. На самом же деле в кристаллах этого вещества отклонение от симметрии $\mathbf{C_3}$ достаточно заметно [38]. Как и можно было ожидать на основании статистики, а следовательно, на основании оценки энтропийного фактора, неравносторонняя асимметрическая конформация ($\mathbf{C_1}$) является термодинамически предпочтительной. Тот факт, что в низкотемпературном спектре протонного магнитного резонанса (^{1}H-ЯМР) три-*о*-тимотида в растворе эта симметрия не проявляется [35], несомненно, является результатом процесса усреднения, присущего данному методу наблюдения. Можно сказать [39], что молекулы одного класса хиральности, например три-*о*-тимотид в конформации пропеллера (**9**), являются гомохиральными в том же смысле, в каком мы говорим, что у всех людей правые руки похожи, но не идентичны. По тому же принципу молекулы, родственные между собой в отношении энантиомерии и проявляющие ряд признаков хиральности, называют гетерохиральными. Другим примером стохастической ахиральности является процесс инверсии цикла, при котором устанавливается равновесие между двумя энантиомерными кресловидными конформациями (**25а**) и (**25а**)* *цис*-1,2-дизамещенных циклогексанов.

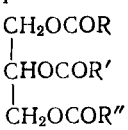
Маловероятно, что смесь энантиомеров когда-либо бывает эквимольной. Тем не менее, процессы усреднения по шкале времени измерения приводят к тому, что система представляется ахиральной. Более того, динамическая спектроскопия ЯМР показывает, что хотя молекулы многих 1,2-дизамещенных циклогексанов при низких температурах проявляют симметрию $\mathbf{C_1}$, при комнатной температуре они ведут себя так, как если бы обладали симметрией $\mathbf{C_s}$ (**25б**), т. е. являются ахиральными. Это положение можно

* Номер с чертой означает, что данная форма энантиомерна по отношению к форме, обозначенной тем же номером, но без черты.



экстраполировать и на случай циклогексана, который часто проявляет такие свойства, как если бы он имел симметрию D_{6h}, а не присущую его кресловидной конформации (22) симметрию D_{3d} [40].

Отсутствие хиральности может иметь причиной не только стохастическую ахиральность. Если хиральность снижается ниже предела чувствительности всех доступных методов наблюдения, как, например, в случае дейтерированных алканов типа $H(CH_2)_nCHD(CH_2)_nD$ по мере увеличения n, то имеет место ситуация, обозначаемая термином «криптохиральность». Этот случай встречается в химии триглицеридов (26), которые безусловно хиральны, но не проявляют хирооптических свойств.



(26)

Таким образом, говорить о степени хиральности не только допустимо, но и разумно. Как часто случается в химии, ситуация, для описания которой появилась на свет новая концепция — в данном случае хиральность, не отличается четкостью. В антиномии «хиральность — ахиральность» есть место для оттенков. Если макроскопические свойства вещества свидетельствуют о хиральности, то мы можем считать, что этот образец, т. е. ансамбль молекул, хирален. Однако отсутствие видимых признаков хиральности еще не позволяет считать вещество ахиральным.

1.1.3. ХИМИЧЕСКАЯ ТОПОЛОГИЯ

Вслед за проведенным выше критическим рассмотрением взаимоотношений между геометрическими фигурами и молекулами, рассмотрим теперь достаточно подробно и вопросы химической

топологии. Это поможет выявить и классифицировать различные причины хиральности молекул (см. разд. 1.1.4). Необходимо считаться с практическими задачами химических исследований. Хотя при рассмотрении абстрактных построений достаточно (или даже недостаточно!) связать хиральность с некоторыми свойствами молекулярной симметрии, перед химиками-экспериментаторами часто встает задача введения стереохимических модификаций в тот или иной участок органической молекулы. Поэтому полезно, и даже необходимо, уметь найти и определить элементы хиральности в молекуле.

Прелог [26—28] обратил внимание на то, что хиральность может проявляться как в двухмерном, так и в трехмерном пространстве. В качестве простейших моделей, иллюстрирующих это положение, он использовал треугольники и тетраэдры. Некоторые примеры двухмерной хиральности приведены ниже:



C_1

(27)



C_1

($\overline{27}$)



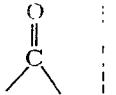
C_1

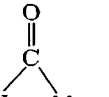
(28)



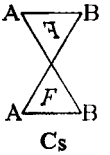
C_1

($\overline{28}$)



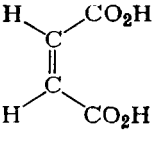


(29)

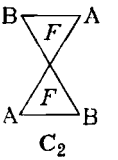


C_s

(30)

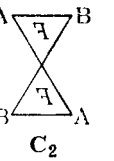


(31)



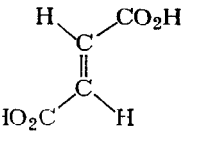
C_2

(32)



C_2

($\overline{32}$)



(33)

Неправильный треугольник (27) в двухмерном пространстве является хиральным, так как его зеркальное отражение ($\overline{27}$) относительно некоторой прямой не может быть совмещено с ним при поступательном или вращательном движении в плоскости (симметрия C_1). Однако при переходе к трехмерному пространству эта двухмерная хиральность исчезает. Ниже прописные буквы латинского алфавита расположены как в ахиральном, так и в хиральном порядке относительно двухмерного пространства:

ахиральные: ABCDEHIKMOTUVWXY

хиральные: FGJLNPQRSZ ꙄЯЯЬЧИЛЬЭЧ

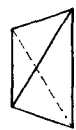
Различный порядок обозначения вершин равностороннего треугольника приводит к образованию энантиомерной (относительно двухмерного пространства) пары треугольников. Многие из простейших моделей могут быть использованы для описания плоских молекул. Например, треугольник (28) является прообразом ацет-

альдегида (29), модель (30) — прообразом малеиновой кислоты (31), а (32) — фумаровой кислоты (33). Позднее мы убедимся, что хиральность ацетальдегида (29) или фумаровой кислоты (33) относительно плоскости может быть обнаружена и ферментами (см. разд. 1.1.5).

Такие понятия как стереогетеротопизм и прохиральность возникли из рассмотрения двухмерной хиральности. Для такой простой трехмерной модели как тетраэдр возможны восемь точечных групп симметрии:



T_d
(34)



D_2
(35)



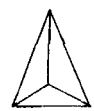
C_2
(36)



C_1
(37)



D_{2d}
(38)



C_s
(39)



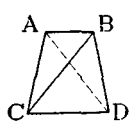
C_{2v}
(40)



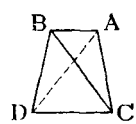
C_{3v}
(41)

Правильный тетраэдр с симметрией T_d (34) служит моделью для хорошо знакомого нам изображения центра хиральности, представленного формулой (42). Однако модели с симметрией D_2 (35), C_2 (36) и C_1 (37), в принципе, тоже могут заключать в себе центр хиральности.

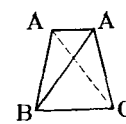
Ниже показано, что правильный T_d тетраэдр (34) можно рассматривать также как модель центров прохиральности, например (43), псевдоасимметрии (или псевдохиральности) [42, 43], например, в случаях (44) и (45), а также пропсевдоасимметрии (пропсевдохиральности), как в случае (46):



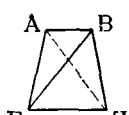
C_1
(42)



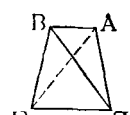
C_1
(42)



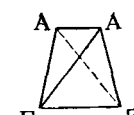
C_s
(43)



C_s
(44)



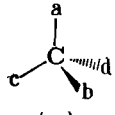
C_s
(45)



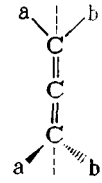
C_s
(46)

Тетраэдр с симметрией D_{2d} (38) служит моделью осевой хиральности, прохиральности и псевдоасимметрии (псевдохиральности), тогда как тетраэдр с симметрией C_s (39) моделирует плоскостную хиральность, прохиральность и псевдоасимметрию (псевдохиральность). Примеры осевой и плоскостной прохиральности и псевдоасимметрии (псевдохиральности) читатель может найти в оригинальной литературе [26—29, 32].

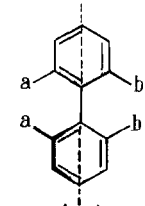
Хотя о центрах, осях и плоскостях хиральности подробнее сказано в разд. 1.1.4, по-видимому, целесообразно уже сейчас связать их с общими явлениями в архитектуре молекул. Соединения типа Cabcd (47) содержит знакомый нам хиральный центр, тогда как в



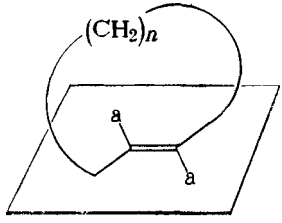
(47)



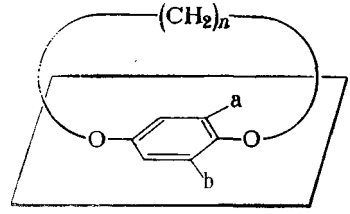
(48)



(49)



(50)



(51)

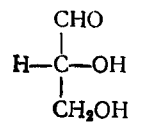
соответствующим образом замещенных алленах (48) и бифенилах (49) элементом хиральности служит ось. В *транс*-циклоалканах (50) и в полизамещенных парациклофанах (51) имеется плоскость хиральности.

1.1.4. ИЗОМЕРИЯ

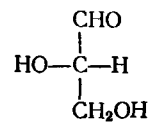
1.1.4.1. Некоторые определения

Хотя понятие изомерии существует в химии свыше 150 лет, для химиков его применение все еще содержит элементы неопределенности и тайны. Комиссия IUPAC по номенклатуре органических соединений в своих правилах [32] обошла трудности этой проблемы, ограничившись утверждением, что соединения с одинаковой молекулярной формулой, но отличающиеся природой или последовательностью связей между их атомами в пространстве, называются изомерами. Правила номенклатуры IUPAC позволяют вы-

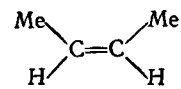
явить две основные группы изомеров: 1) изомеры, отличающиеся по своему строению, и 2) стереоизомеры; последние можно рассматривать как частный случай приведенного выше определения изомерии. Строение молекулы определяется природой и последовательностью связей между атомами в ней. Изомеры, отличающиеся по строению, называют изомерами строения (или структурными изомерами). Примерами могут служить бутан ($MeCH_2CH_2Me$) и 2-метилпропан ($MeCHMe_2$), диметиловый эфир ($MeOMe$) и этанол ($MeCH_2OH$), кетонная ($MeCOCH_2CO_2Et$) и енольная [$MeC(OH)=CHCO_2Et$] формы ацетоуксусного эфира. Изомеры называют *стереомерами*, если они различаются только расположением их атомов в пространстве, например: *D*- и *L*-глицериновый альдегид (52), *цис*-бутен-2 (53) и *транс*-бутен-2 (16), две конформации бутана: скошенная (*гош*) (54) и заторможенная (*анти*) (55), а также атропоизомерные бифенилы (*R*)- и (*S*)-(56).



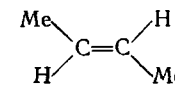
D-(+)-(52)



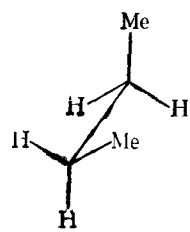
L-(—)-(52)



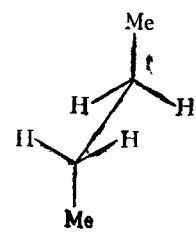
(53)



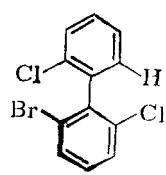
(16)



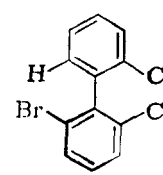
(54)



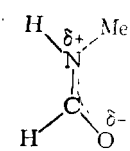
(55)



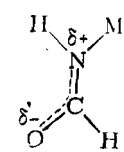
R-(56)



S-(56)



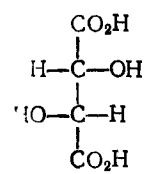
Z-(57)



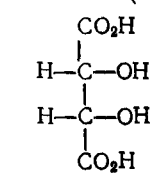
E-(57)

Стереомеры могут быть конфигурационного и конформационного типа. Термин «конфигурация» означает определенное пространственное расположение атомов в молекуле известного строения, но не распространяется на такие структуры, которые отличаются только за счет поворота отдельных фрагментов молекулы вокруг простых связей. Изомеры с разной конфигурацией называют конфигурационными изомерами, например, *D*- и *L*-глицериновый альдегиды (**52**), *цис*- (**53**) и *транс*-бутен-2 (**16**), (*Z*)- и (*E*)-*N*-метилформамиды (**57**). Термин «конформация» означает то или иное пространственное расположение атомов в молекуле известной конфигурации, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких простых связей, например, в случае *гош*-(**54**) и *анти*-бутанов (**55**) или бифенилов (*R*)- и (*S*)-(**56**). Для большинства органических молекул исчерпывающее описание формы молекулы — иначе говоря, структуры молекулы — возможно только в том случае, когда известны строение, конфигурация и конформация.

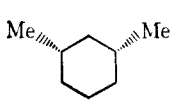
Стереомеры (как конфигурационные, так и конформационные) являются либо энантиомерами, либо диастереомерами. Об энантиомерии уже говорилось в разд. 1.1.2 и 1.1.3 в связи с определением хиральности. Здесь достаточно сказать, что молекулы, которые относятся между собой как предмет и его зеркальное отражение, но не могут быть совмещены друг с другом, энантиомерны. Диастереомеры — это любые стереомеры, которые не энантиомерны друг другу. Эта дихотомическая классификация стереомеров, впервые предложенная Уиландом [44], сегодня завоевала всеобщее признание [32], хотя иногда она сбивает с толку химиков, воспитанных на старых определениях. Например, из классификации Уиланда следует, что к диастереомерам относятся не только *L*-(**5**) и *мезо*-винные кислоты (**58**) или *цис*-(**59**) и *транс*-1,3-диметилциклогексаны (**60**), у которых имеются центры хиральности, но и *цис*-(**61**) и *транс*-1,4-диметилциклогексаны (**62**) или *цис*-(53) и



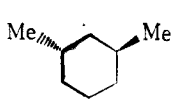
L-(**5**)



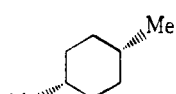
(**58**)



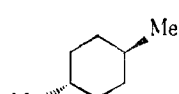
(**59**)



(**60**)



(**61**)



(**62**)

транс-бутены-2 (**16**), у которых хиральных центров нет. Хотя термин *цис-транс*-изомерия остается в употреблении для описания особой разновидности диастереоизомерии [32], есть основания надеяться [30], что такие термины как «оптическая изомерия» и «гео-

метрическая изомерия» скоро исчезнут из употребления. Прелог [26—28, 45] привлек внимание химиков к новому виду стереоизомерии, наблюдаемой у некоторых циклопептидов, и ввел в обиход термины «циклоэнантиомер» и «циклодиастереомер» для описания этого явления. Кроме того, циклические молекулы способны еще к одному типу структурной изомерии, называемому топологической изомерией [6]. Он проявляется, например, у катенанов [46], которые образуются при замыкании одной циклической системы атомов внутри другой.

Наконец, несколько слов о ситуации, наблюдаемой в ряду синтетических и природных полимеров. Термин «первичная структура» определяет строение полимера, а также конфигурацию всех хиральных центров, входящих в основную и в боковые цепи полимера. Если конформация цепи полимера известна, то говорят о «вторичной структуре». В случае полимеров, в частности некоторых белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов, может происходить дополнительное упорядочение структуры за счет множества слабых нековалентных взаимодействий между несколькими цепями (эти взаимодействия могут быть как внутримолекулярными, так и межмолекулярными). Термин «третичная структура», может быть использован для описания молекул с известными первичной и вторичной структурами в том случае, если они находятся в межмолекулярном взаимодействии, например образуют двойные или тройные спирали.

1.1.4.2. Строение

Описание строения органической молекулы, наверно, лучше всего достигается с помощью формул, изображаемых в двухмерном пространстве. Хотя такой способ описания очень точен, он требует много места; отсюда возникает необходимость в названиях и в системе номенклатуры для органических соединений. Литература по этому вопросу весьма обширна, и в течение многих лет IUPAC пытался сделать химическую номенклатуру стройной и логичной. Мы рекомендуем читателю самому познакомиться с рекомендациями IUPAC по номенклатуре органических соединений [47, 48]. Однако необходимо считаться с реальностью: тривиальная номенклатура иногда удобнее, и глюкоза еще долго будет называться «глюкозой»!

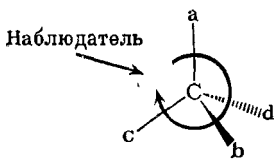
1.1.4.3. Абсолютная конфигурация

Термин «абсолютная конфигурация» используют для обозначения известного расположения лигандов относительно элемента хиральности в трехмерном пространстве [32]. После 1951 г. стало возможным определять абсолютную стереохимию хиральной молекулы с помощью метода, основанного на флуоресценции рентгеновских лучей [49]. Абсолютная конфигурация молекулы может быть изображена в плоскости бумаги с помощью хорошо знакомых «клиньев» и «штрихов» или с помощью построенных по определенному принципу проекционных формул, например проекционных

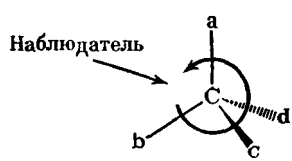
формул Фишера. Однако и в этом случае, как и при описании строения, возникает необходимость обозначать абсолютную конфигурацию с помощью специальных символов, которые добавлялись бы к названию соединений. В последние годы *RS*-система стереохимической номенклатуры, предложенная Каном, Ингольдом и Прелогом в 1951 г. [50] и модифицированная в 1956 г. [51] и в 1966 г. [29], во многих областях органической химии постепенно вытесняет [32, 52] старую *DL*-систему.

RS-Система обозначений. Система Кана — Ингольда — Прелога для обозначения абсолютной конфигурации заключается в том, что в конфигурационно-хиральной молекуле хиральность каждого элемента хиральности (центра или оси) уточняется в соответствии со «старшинством» лигандов [29].

В наиболее знакомой форме эта система была использована для описания хирального (Cabcd) атома углерода (**47**), хотя ее с равным успехом можно распространить и на другие атомы (N, S, P и т. д.), окруженные четырьмя различными лигандами (abcd); в качестве лиганда можно рассматривать даже свободную пару электронов! На основании правила старшинства (см. ниже) лиганды a, b, c и d размещают в последовательности a > b > c > d. Затем рассматривают хиральный центр со стороны, противоположной лиганду d, обладающему наименьшим старшинством:

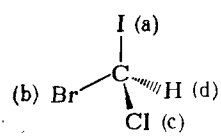


(*R*)-(47)

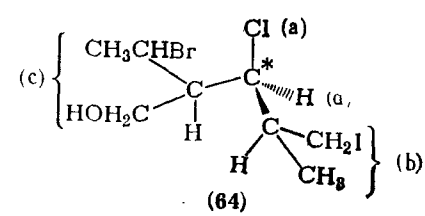


(*S*)-(47)

Если лиганды a, b и c окажутся расположенными по направлению движения часовой стрелки, то используют символ *R*, а если они расположены против движения часовой стрелки — символ *S* [обозначения *R* и *S* производятся от латинских слов *rectus* (правый) и *sinister* (левый)]. Для того чтобы определить старшинство a > b > c > d применяют следующее правило. Прежде всего, лиганды располагают в порядке убывания атомных номеров, так что в бромиодхлорметане (**63**) последовательность a > b > c > d имеет вид I > Br > Cl > H, и, следовательно, указанному расположению лигандов в пространстве соответствует *S*-конфигурация.



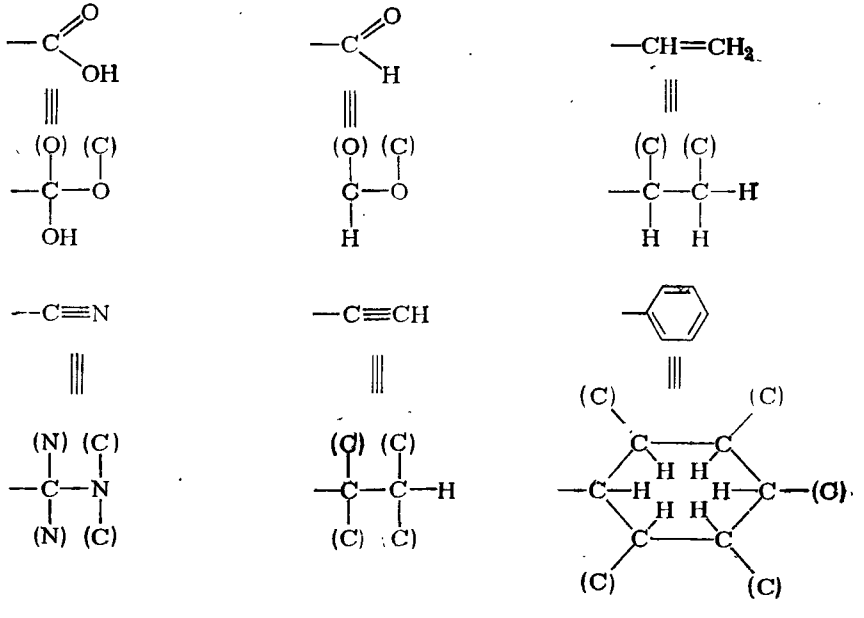
S-(63)



(64)

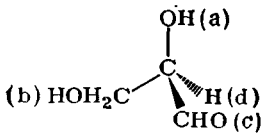
Если атомы, непосредственно связанные с хиральным центром, у нескольких лигандов одинаковы, то их старшинство устанавливается последовательным рассмотрением второго слоя лигандов, окружающих эти одинаковые атомы. Если и после этого старшинство установить не удается, то рассматривается третий слой лигандов, и так до тех пор, пока не обнаружится различие. Эту процедуру можно пояснить на примере установления старшинства a > b > > c > d для лигандов в соединении (64), где Cl > > $CH(CH_2I)CH_3$ > $CH(CHBrCH_3)CH_2OH$ > H и, следовательно, хиральный центр C* имеет здесь *R*-конфигурацию.

Следует обратить внимание на то, что как только в одном из сравниваемых лигандов мы доходим до атома с наибольшим атомным номером, в данном случае до иода, он сразу же обеспечивает старшинство этого лиганда по сравнению с другим лигандом, в котором содержатся атомы с меньшими атомными номерами, в данном случае бром и кислород. Многократно связанные атомы (в двойных и тройных связях) формально рассматривают как соответственно два или три атома. Ниже показано, как можно обозначить двойные и тройные связи с помощью дополнительных простых связей и атомов (в скобках):



В *D*-глицериновом альдегиде, *D*-(52), старшинство a > b > > c > d соответствует последовательности OH > CHO >

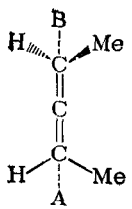
$> CH_2OH > H$ и поэтому ему приписывается *R*-конфигурация:



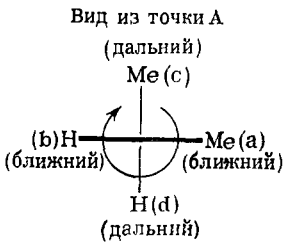
(*R*)-(52)

Наконец, если в состав лиганда входят изотопы, то старшинство присуждается атому с бóльшим массовым числом, например D > > H (см. разд. 1.1.5.2). Разумеется, в соединении может быть несколько хиральных центров. В таких случаях символы *R* и *S* приводятся вместе с указателем положения хирального центра по номенклатуре IUPAC. Например, энантиомерные пентандиолы-2,4 $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$ (**65**) обозначаются как (2*R*, 4*R*) и (2*S*, 4*S*).

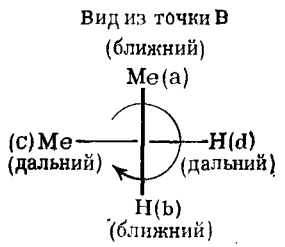
Соответствующим образом замещенные аллены (**48**) обладают конфигурационной хиральностью: элементом хиральности у них является ось, относящаяся к точечной группе D_{2d} (**38**). Сравнение формул (**47**) и (**48**) показывает, что для возникновения хиральности относительно оси требуется меньшее различие между лигандами, чем для образования хирального центра. Хиральный аллен можно рассматривать с любого конца оси хиральности. При установлении старшинства a > b > c > d сначала определяют старшинство лигандов, лежащих ближе к наблюдателю. Так, применяя правило старшинства к диметилаллену (**66**) нетрудно убедиться, что независимо от выбора точки наблюдения ему следует приписать *R*-конфигурацию:



(**66**)



(*R*)-(**66**)

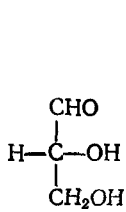


(*R*)-(**66**)

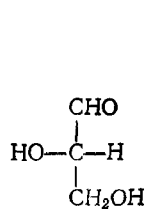
Другие примеры осевой хиральности встречаются среди алкилиденциклоалканов, спиросоединений и систем, подобных адамантану. Кроме того, алленовый фрагмент может входить в состав цик-

лической системы, как, например, в случае (+)-циклононадиена-1,2 (см. разд. 2.2.1); этот углеводород имеет *R*-конфигурацию.

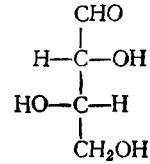
D,L-система обозначений. Эта гораздо более старая система обозначений все еще широко используется в химии α-аминокислот [53], циклитолов [54] и углеводов [55]. Она применима для молекул типа RCHXR′, которые можно ориентировать на проекционной формуле Фишера таким образом, чтобы наиболее окисленный углеродсодержащий лиганд оказался сверху. Если при этом заместитель X находится справа, то молекула имеет *D*-конфигурацию, а если слева — *L*-конфигурацию. Так, (+)-глицериновый альдегид (+)-(52) относится к *D*-ряду, а (—)-глицериновый альдегид (—)-(52) — к *L*-ряду. В случае соединений с несколькими хиральными центрами применение *D*, *L*-системы может вызвать затруднения. В подобных случаях атомы углерода на проекции Фишера нумеруют сверху вниз и по абсолютной конфигурации хирального атома углерода с наибольшим порядковым номером устанавливают символ абсолютной конфигурации для молекулы в целом. На основании этого принципа (—)-треоза (—)-(67) относится к *L*-ряду, а (—)-арабиноза (—)-(68) — к *D*-ряду:



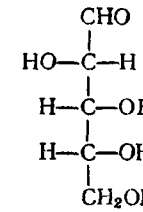
D-(+)-(52)



L-(—)-(52)



L-(—)-(67)



D-(—)-(68)

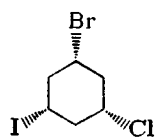
Относительные конфигурации при остальных хиральных центрах в *L*-(67) и *D*-(68) определяются соответственно приставками *трео-* и *арабино-*, относящимися к группам родственных соединений. Пожалуй, целесообразно, чтобы эти «локальные» системы иоменклатуры были сохранены [29, 32], так как переход на *RS*-систему был бы здесь и сложен, и чреват путаницей. В то же время нет никаких препятствий к тому, чтобы для тех соединений, где это удобно, *RS*-система применялась наряду с системой *DL*.

α,β-Система обозначений. Одна из широко распространенных сегодня систем обозначения абсолютной конфигурации — это α,β-система, используемая в сочетании с тривиальным названием в химии стероидов и родственных им соединений [56]. Если рассматривать кольца стероидной молекулы как проекцию на плоскость бумаги, то формула располагается так, как, например, в случае холестерина (8) (см. с. 21). Заместитель, связанный с кольцом, обозначается символом α, если он расположен ниже плоскости проекции (например, атом H при C-9), символом β, если он выше нее (например, метильная группа при C-10).

1.1.4.4. Относительная конфигурация

Термин «относительная конфигурация» используют в тех случаях, когда речь идет об определении взаимного расположения лигандов при различных атомах в молекуле [32]. Неодинаковость относительной конфигурации может иметь место как для хиральных, так и для ахиральных молекул.

Молекулы с хиральными центрами. В тех случаях, когда известна только относительная конфигурация нескольких хиральных центров в молекуле, применение *RS*-системы обозначений основывается на произвольном допущении, что хиральный центр, занимающий в молекуле положение с наименьшим (по системе IUPAC) порядковым номером, имеет *R*-хиральность. В случае рацемической модификации используют также префикс *rel* (*рац*). Например, рацемическое производное циклогексана (±)-**(69)** называют *rel*-(1*R*,3*S*,5*S*)-1-бром-5-иод-3-хлор-циклогексаном, а рацемат **(65)** — *rel*-(2*R*,4*R*)-пентандиолом-2,4. Для оптически активных или *мезо*-



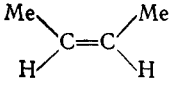
(показан только один энантиомер)

(±)-(69)

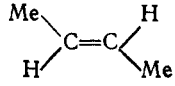
соединений префикс *rel* тоже используется. Так, *цис*-изомер 1,3-диметилциклогексана (**59**) называют *rel*-(1*R*,3*S*)-1,3-диметилциклогексаном, а *мезо*-форму соединения **(65)** — *rel*-(2*R*,4*S*)-пентандиолом-2,4.

E,Z-Система обозначений. Хотя термины *цис* и *транс* вполне удовлетворительно описывают относительную конфигурацию дизамещенных олефинов, их применение становится неоднозначным в случае тризамещенных олефинов и теряет смысл для тетразамещенных олефинов [30, 32]. Поэтому лучше пользоваться такой системой номенклатуры [30, 32, 57], которая основана на характеристике расположения лигандов в системе типа abC=Ccd по принципу старшинства. Если порядок старшинства таков, что a > b и c > d, а заместители a и c находятся в *цис*-положении друг к другу, то конфигурация обозначается как *секцис*, и перед названием соединения ставится символ *Z* (от нем. *zusammen* — вместе). Если порядок старшинства тот же, но заместители a и c находятся в *транс*-положении друг к другу, то конфигурация обозначается как *сектранс*, и перед названием соединения ставится символ *E* (от нем. *entgegen* — напротив). Так, *цис*-бутен-2 **(53)** имеет *Z*-конфигурацию, а *транс*-бутен-2 **(16)** — *E*-конфигурацию. Принятая система обозначений может быть распространена и на другие двойные связи, например на связи C=N и N=N; по-видимому, при описа-

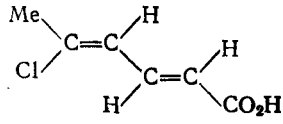
нии стереохимии оксимов следует в дальнейшем отказаться от терминов *син-* и *анти.* Наконец, если в молекуле содержится несколько двойных связей, то необходимый символ используется вместе с порядковым номером соответствующего атома углерода, определенным по номенклатуре IUPAC. Например, соединение (70) следует называть 2*E*,4*Z*-5-хлоргексадиен-2,4-овой кислотой.



(53)

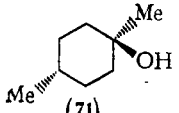


(16)

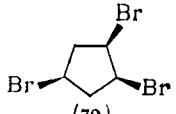


(70)

Замещенные моноциклические системы. Для таких соединений, как *цис*-(59) и *транс*-1,3-диметилциклогексаны (60), диастереомерные отношения определяются однозначно с помощью префиксов. *RS*-Система может быть применена для абсолютного определения конфигурации в данном энантиомере *транс*-1,3-диметилциклогексана (60). Однако для рацемических соединений *RS*-система громоздка (см. разд. 1.1.4.4.1) и для описания соединений типа 1,4-диметилциклогексанов (61) и (62) удобнее пользоваться соответственно префиксами *цис* и *транс*. К сожалению, при переходе к более замещенным системам применение префиксов *цис* и *транс* становится неоднозначным. Например, в диметилциклогексаноле (71) метильная группа при С-4 находится в *транс*-положении к гидроксилу и в *цис*-положении к метилу при С-1.



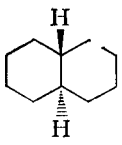
(71)



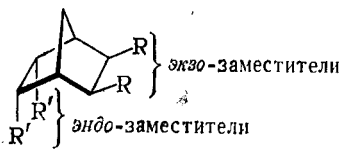
(72)

В неоднозначных ситуациях, например, в случае (71), относительная конфигурация заместителей обозначается с помощью индекса *r*, показывающего, относительно какого лиганда определяется положение остальных лигандов и располагаемого перед указателем положении того из замещенных атомов цикла, который по номенклатуре IUPAC имеет наименьший порядковый номер. Так, трибромциклопентан (72) следует называть *r*-1,*цис*-2,*цис*-4-трибромциклопентаном. Если к атому кольца с наименьшим порядковым номером присоединены два неодинаковых заместителя, то в качестве точки отсчета выбирается тот лиганд, который по системе номенклатуры IUPAC считается старшим. Например, диметилциклогексанол (71) должен называться 1-*транс*-4-диметилциклогексанолом-1-*r*.

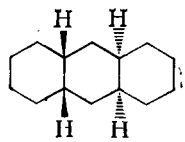
Конденсированные полициклические системы. Бициклические системы можно рассматривать как такие же примеры *цис-транс*-изомерии, как и дизамещенные моноциклические системы; примером может служить *транс*-декалин (73). Для описания относительной стереохимии в бициклических системах, подобных бицикло-[2.2.1]гептану (норборнану) (74), в современной литературе широко используют префиксы *экзо* и *эндо*.



(73)



(74)



(75)

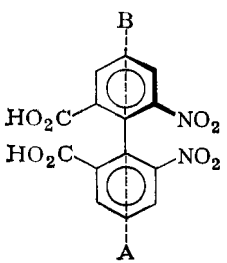
Если нужно обозначить относительную конфигурацию при нескольких местах сочленения циклов, то используют префиксы *цисоид* и *трансоид*. Например, трициклический углеводород (75) называют *цис-трансоид-цис*-пергидроантраценом. Вопрос об относительной стереохимии семи конфигурационных изомеров дициклогексано-18-краун-6 рассматривается в разд. 4.4.5.2.

1.1.4.5. Конформация

Описание конформации молекул в принципе еще более сложно, чем описание их строения и конфигурации. Так как анализ молекулярных структур на конформационном уровне — явление еще очень новое, то система номенклатуры здесь находится пока в зачаточном состоянии.

Замещенные бифенилы, например (49), можно рассматривать как системы с осевой хиральностью, и для обозначения их хиральности (*R* или *S*) *RS*-система обозначений вполне подходит [29, 30, 32]. Необходимость определения их абсолютной конформации возникла из того факта, что многие бифенилы с объемистыми *орто*-заместителями, например 6,6′-динитродифеновые кислоты, удалось разделить на энантиомерные пары [3, 6]. Напомним, что моделью для определения осевой хиральности служит тетраэдр с симметрией D_{2d} [см. формулу (38)]. В случае тетра-*орто*-замещенных бифенилов вершины этого вытянутого тетраэдра соответствуют атомам С-2, С-6, С-2′ и С-6′. Хиральный бифенил можно рассматривать с любого конца его оси, и при оценке старшинства (a > b > c > d) его лигандов считают как и в случае хиральных алленов (см. с. 34), что ближайшие к наблюдателю лиганды должны предшествовать отдаленным. Применяя правила оп-

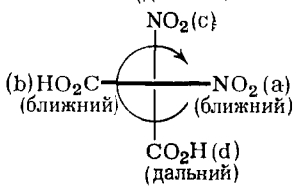
ределения старшинства, нетрудно установить, что 6,6′-динитродифеновой кислоте (76) следует приписать *R*-хиральность:



(76)

Вид из точки A

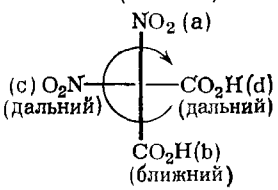
(дальний)



(*R*)-(76)

Вид из точки B

(ближний)

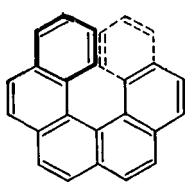


(*R*)-(76)

Иногда такой тип осевой хиральности обнаруживается у бифенилов, содержащих также периферические хиральные центры (см. разд. 4.2.3.2).

О редких и специфических случаях определения плоскостной хиральности с помощью *RS*-системы читатель может узнать из оригинальной литературы [29, 32].

Некоторые молекулы являются конформационно хиральными вследствие того, что по строению они напоминают спираль, например три-о-тимотид в конформации пропеллера (9) или гексагелицен (77). В подобных случаях в зависимости от того, является

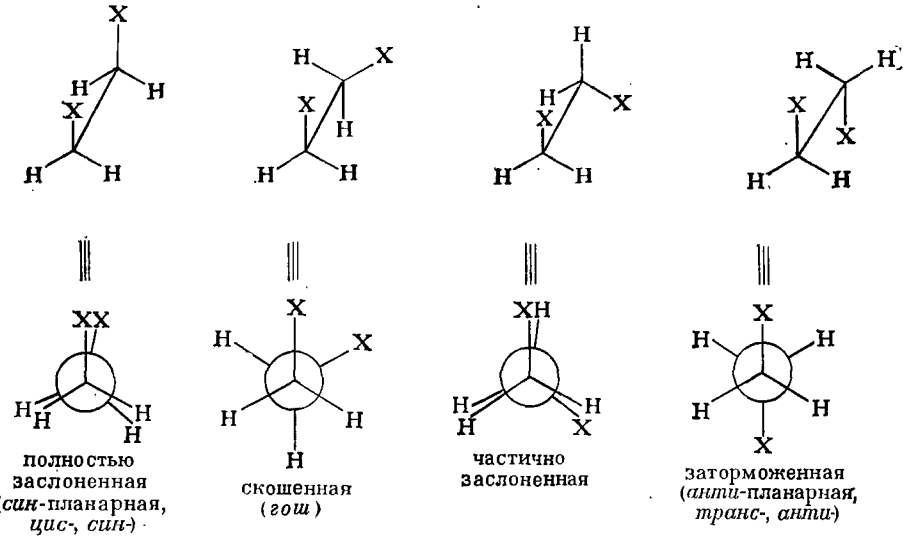


(77)

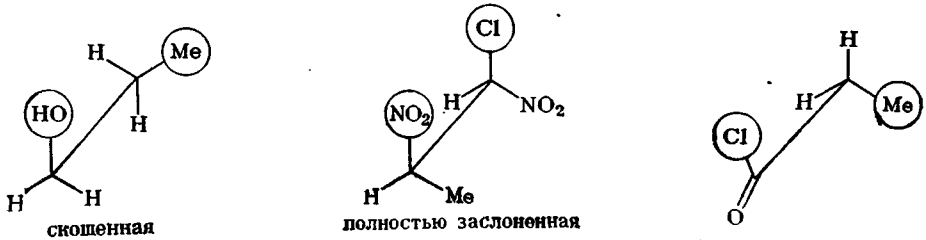
ли спираль левой или правой, вводятся соответственно обозначения *M* или *P* (соответственно от слов *minus* и *plus*). Методом кругового дихроизма было показано, что (+)-три-*о*-тимотид имеет *M*-пропеллерную конформацию (9). Третичные структуры нуклеиновых кислот, белков и полисахаридов тоже представляют собой спирали (см. [29]).

В случае 1,2-дизамещенных этанов XCH_2CH_2X различают следующие конформации: полностью заслоненную [*син*-планарная, *syn-periplanar* (*sp*)], скошенную [*гош*, *syn-clynal* (*sc*)], частично заслоненную [*anti-clynal* (*ac*)] и заторможенную [*анти*-планарную, *anti-periplanar* (*ap*)], которые соответствуют торсионным углам, равным $0, \pm 60, \pm 120$ и $\pm 180°$; для каждого из них

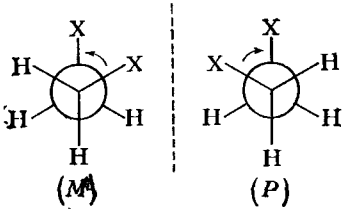
допустимы отклонения $\pm 30°$ [32, 58] (в скобках приведены некоторые старые термины, применяемые до сих пор):



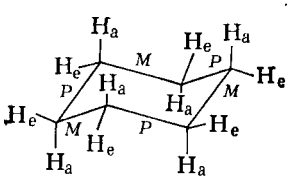
В более сложных случаях выбирают лиганд, относительно которого определяют торсионный угол, руководствуясь следующими правилами [32]: 1) если все три лиганда вокруг атома углерода различны, то приоритет отдается лиганду, имеющему наибольшее старшинство; 2) если из трех лигандов не повторяется только один, то выбирают его; 3) если все три лиганда одинаковы, то выбирается тот из них, который образует наименьший торсионный угол. Следует заметить, что в то время как скошенная и заторможенная конформации являются конформациями основного состояния (т. е. относятся к изомерам), полностью заслоненная и частично заслоненная конформации являются конформациями переходного состояния, по крайней мере для случая связей $C(sp^3)—C(sp^3)$. Эта система описания относительных конформаций может быть использована и в случае связи $C(sp^3)—C(sp^2)$. Примеры такого описания приведены ниже (лиганды, обведенные кружками, служат внутренними стандартами):



Абсолютная конформация для какого-либо определенного торсионного угла может быть определена по направлению его вращения к ближайшему лиганду. Наименьшее вращение, необходимое для того, чтобы находящийся ближе к наблюдателю лиганд оказался затенен дальним лигандом, обозначается так, как показано ниже. Если вращение направлено по часовой стрелке, конформация обозначается символом *P*, а если против часовой стрелки — символом *M*:



Гибкие циклические системы стремятся принять конформацию с минимальной энергией, в которой сумма всех классических компонентов энергии напряжения (напряжение деформации связей, торсионное напряжение, напряжение, обусловленное невалентными взаимодействиями и взаимодействием электронов) минимизована для всех валентных углов и межатомных расстояний (см. разд. 2.1.7.) Для шестичленных насыщенных циклических соединений жесткая кресловидная конформация соответствует наиболее устойчивому конформационному изомеру; например, циклогексану соответствует конформация кресла (22), обладающая симметрией D_{3d}:

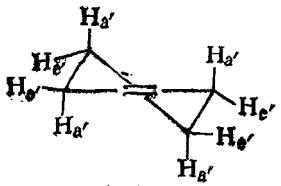


D_{3d}

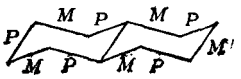
(22)

Если предположить, что в конформации кресла атомы углерода имеют идеальную тетраэдрическую геометрию (хотя в действительности это не совсем так [59]!), то связи, параллельные главной оси C_3, называют аксиальными (*a*), а связи, образующие при проекции на эту ось «тетраэдрический» угол, — экваториальными (*e*). В случае менее симметричных циклических систем, например для циклогексана, находящегося в конформации полукресла (78),

часто используют термины псевдоаксиальный (a') и псевдоэкваториальный (e').



(78)



(79)

Для определения абсолютной конформации циклических соединений можно применить к связям в скошенной конформации кольца систему обозначений *MP*. Например, у циклогексана в конформации кресла (22), а также у *транс*-декалина (**79**) в скошенной конформации кольца чередуются связи (*P*) и (*M*).

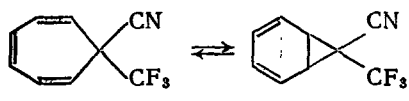
1.1.4.6. Концепция изомерии

Было отмечено [6], что концепция изомерии приобретает практический смысл только тогда, когда имеется экспериментальный метод, позволяющий сделать выбор между изомерами. В этой связи представляется важным вопрос о том, в какой временной шкале проводится эксперимент. Если изомеры могут быть выделены физически, то обычно их можно различить с помощью спектроскопических и (или) дифракционных методов. Даже если они настолько неустойчивы, что выделить их не удается, их иногда можно наблюдать с помощью спектроскопии ЯМР (см. с. 27). В ИК-спектре хлорциклогексана при комнатной температуре [60] обнаруживаются частоты валентных колебаний как аксиальной, так и экваториальной связей C—Cl, хотя в спектре ^{1}H-ЯМР присутствие обеих диастереомерных конформаций хлорциклогексана удается обнаружить только при температуре ниже —100 °C. Наконец, при —150 °C удается разделить аксиальную и экваториальную конформацию хлорциклогексана соответственно в виде жидкого и кристаллического образцов.

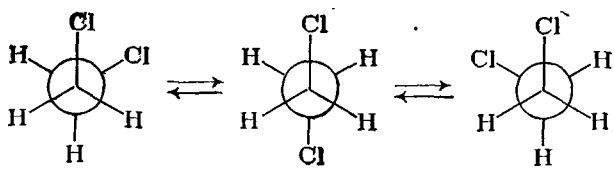
Недавно Илиел [61] предложил дать изомерам такое определение, которое не зависело бы от методов их исследования. Для этого необходимо условиться, что в качестве изомеров могут рассматриваться только молекулы, пребывающие в низшем электронном колебательном и торсионном состояниях (см. разд. 1.1.4.5), т. е. молекулы, находящиеся в минимуме гиперповерхности потенциальной энергии. Две частицы с одинаковой молекулярной формулой считаются изомерами, если энергетический барьер между ними выше, чем RT·моль$^{-1}$ (2,47 кДж/моль при 25 °C). Если же энергетический барьер меньше, чем RT·моль$^{-1}$, то частицы иден-

тичны. Например, в циклобутане барьер инверсии составляет примерно 5,9 кДж/моль, и поэтому здесь возможна конформационная изомерия. Напротив, в оксетане барьер инверсии цикла равен всего 0,17 кДж/моль, и поэтому при комнатной температуре он существует как единая частица (см. разд. 4.4.2). Принятие предлагаемого определения изомерии устранило бы множество терминологических расхождений, а также некоторые устаревшие формулировки. Так, чисто произвольно проводилась грань между конформационными изомерами (так называемыми атропоизомерами), у которых барьер торсионной энергии достаточно высок для того, чтобы их можно было выделить порознь [примером могут служить энантиомеры 6,6′-динитродифеновой кислоты (76)] и конформационными изомерами, способными к быстрой инверсии или взаимному превращению при комнатной температуре. Часто проводится также качественное различие между изомерами строения, например *н*-бутаном и изобутаном, и легко превращающимися друг в друга структурными изомерами (таутомерами), например кето- и енольной форм ацетоуксусного эфира. Хотя с педагогической точки зрения было бы желательно избавиться от этой неточной терминологии, похоже, что старые термины сохранятся еще надолго.

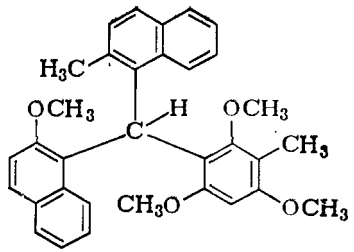
Нередко случается, что число изомеров, наблюдаемых с помощью какого-либо метода, не соответствуют тому числу изомеров, которое можно было бы ожидать на основании приведенного выше определения. Число доступных наблюдению изомеров или частиц соответствует так называемым остаточным изомерам или частицам [61, 62]. Примером остаточной структурной изомерии могут служить валентные изомеры — 7-трифторметил-7-цианоциклогептатриен (80) и 7-трифторметил-7-цианоноркардиен (81), а примером остаточной стереоизомерии — конформационные изомеры **1,2-дихлорэтана**:



(80) (81)



Молекулярные пропеллеры триарилметанового типа, например 1-(2-метилнафтил)-1-(3-метил-2,4-6-триметоксифенил)-1-(2-метоксинафтил)метан (82) (32 изомера), 3 различные арильные группы которого лишены местной C_2-симметрии, также проявляют остаточную диастереоизомерию. Два диастереомера соединения (82) были



(82)

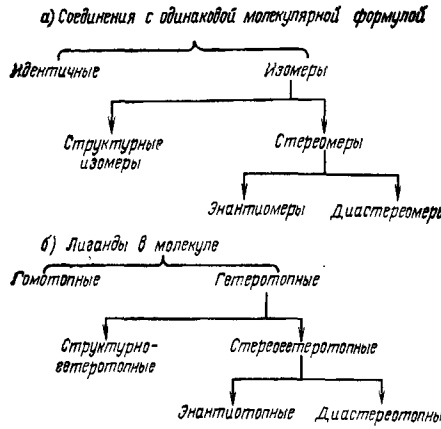
разделены дробной кристаллизацией [63]. Они способны превращаться друг в друга, хотя энергетический барьер интерконверсии высок (128 кДж/моль).

1.1.5. ТОПИЗМ

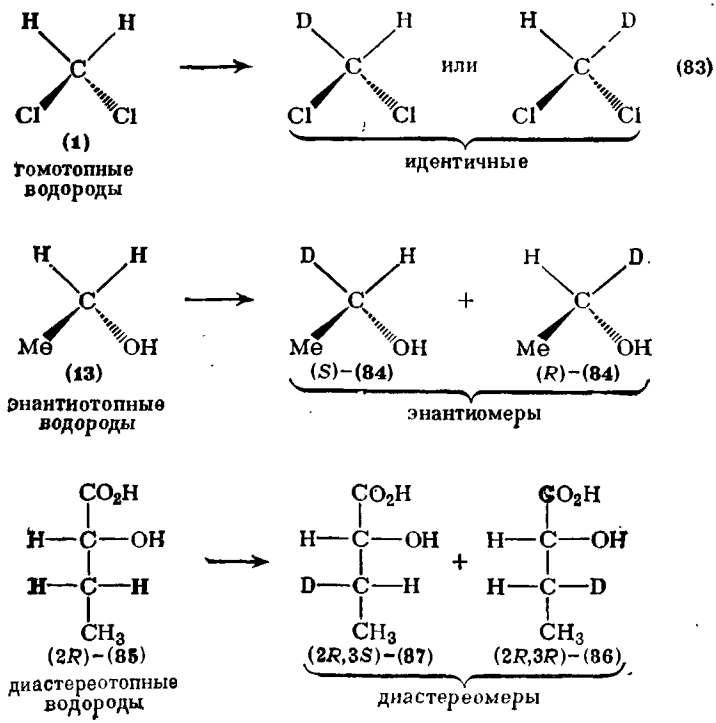
1.1.5.1. Терминология

Точно так же, как изомерия основана на принципе сравнения молекул, целая область стереохимии посвящена сравнению лигандов внутри одной молекулы [6]. Однако лишь сравнительно недавно этот аспект стереохимии, посвященный так называемым топическим взаимоотношениям [7, 20, 30, 64, 65], стал объектом должного внимания, хотя важность конценции топизма доказывается существованием множества давно известных ферментативных реакций. Термин «топизм» (от греч. *topos* — место) относится к такой форме анализа, при которой сравнивается взаимное расположение лигандов и их окружение. Два лиганда в молекуле называются гомотопными, если они могут быть совмещены друг с другом следующими тремя путями [65]: а) вращением вокруг некоторой оси C_n; например, оба атома водорода (а также оба атома хлора) в дихлорметане (**1**) гомотопны благодаря наличию симметрии C_2; б) быстрым изменением конфигурации или конформации; так атомы водорода в метильной группе толуола гомотопны вследствие быстрого торсионного движения вокруг связи $C(sp^3)$ — $C(sp^2)$; в) передачей движения в случае бесконечного полимера. Лиганды, к которым не применим ни один из этих критериев гомотопности, называют *гетеротопными*. Если гетеротопные лиганды находятся в неодинаковом по строению окружении, то их называют *структурно-гетеротопными;* таковы, например, метиленовые протоны (**H**) в положениях С-1 и С-2 *н*-пропанола $CH_3CH_2CH_2OH$. Гетеротопные лиганды, находящиеся в различном стереоизомерном окружении, называют *стереогетеротопными*. Наконец, класс стереогетеротопных лигандов может быть подразделен на *энантиотопные* и *диастереотопные* лиганды. К первым относятся такие лиганды, которые можно обменять посредством операции симметрии S_n, например атомы водорода в метиленовой группе этанола (**13**); ко вторым — лиганды, которые нельзя обменять посредством какой бы то ни было операции симметрии внутри молекулы, например метильные группы в положении С-6 α-пинена (**7**). Ниже схе-

матически показано близкое соответствие понятий изомерии и топизма:



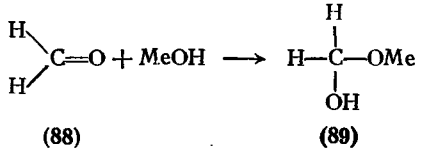
Для установления или подтверждения характера топических взаимоотношений между стереогетеротопными лигандами можно использовать критерий замещения [20], смысл которого пояснен ниже:



Поочередное замещение гомотопных атомов водорода в дихлорметане (1) на дейтерий дает только одно дейтеропроизводное (83). Поочередное же замещение энантиотопных лигандов в этаноле (13) на дейтерий приводит к энантиомерам *R*- и *S*-(84). В случае 2*R*-яблочной кислоты (85) поочередное замещение диастереотопных атомов водорода на дейтерий приводит к диастереомерам (2*R*,3*R*) (86) и (2*R*, 3*S*) (87).

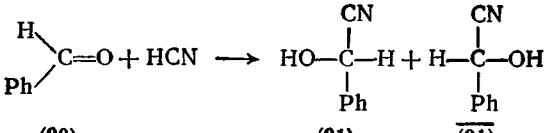
Ясное понимание топических взаимоотношений между лигандами в молекуле весьма полезно при интерпретации спектров ЯМР. Гомотопные ядра всегда имеют один и тот же химический сдвиг; соответствующие сигналы называют изохронными. Однако диастереотопные ядра могут различаться по величине химического сдвига; в подобном случае наблюдаемые сигналы называют анизохронными. В ахиральных растворителях энантиотопные ядра дают изохронные сигналы, но в присутствии хиральных растворителей [66] или комплексообразователей [67], включая и ферменты, которые можно рассматривать как хиральные реагенты, удается обнаружить разницу между энантиотопными лигандами. Таким образом, энантиотопные ядра в хиральном окружении могут проявлять анизохронность.

Топические взаимоотношения помогают также охарактеризовать пространство вокруг атомов и связей в молекуле. В частности, обе стороны плоскости двойной связи, образованной sp^2-гибридизованными атомами углерода, могут быть гомотопными или стереотопными. Стороны плоскости карбонильной группы могут быть гомотопными, энантиотопными или диастереотопными. Формальдегид (88) образует только один полуацеталь (89), так как обе стороны его плоской молекулы равноценны или гомотопны. Однако в случае бензальдегида (90) обе стороны плоскости, в которой лежит молекула, энантиотопны, и поэтому присоединение цианид-иона, равновероятное с обеих сторон плоскости, приводит к двум энантиомерным нитрилам миндальной кислоты (91) и (91). В при-



(88) (89)

стороны плоскости гомотопны

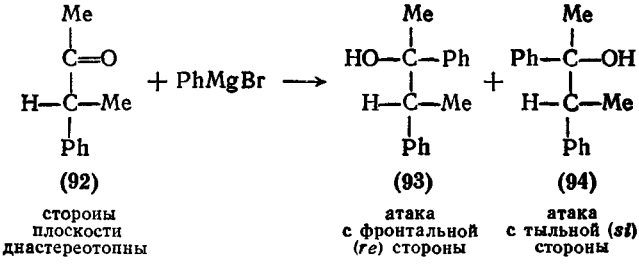


(90) (91) (91)

стороны плоскости энантиотопны

атака с фронтальной (*re*) стороны

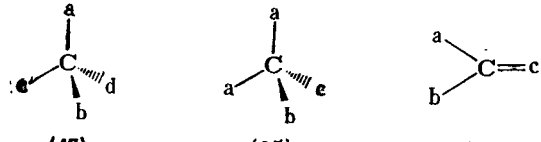
атака с тыльной (*si*) стороны



сутствии фермента эмульсина образуется только один из этих энантиомеров. Это означает, что фермент способен «чувствовать» разницу между энантиотопными сторонами субстрата. Наконец, обе стороны плоскости, образуемой sp^2-гибридизованным атомом углерода 3-фенилбутанона-2 (92), диастереотопны, и поэтому присоединение реактива Гриньяра по карбонильной группе приводит к образованию двух диастереомерных спиртов в неодинаковой пропорции. Много лет назад Крам [68] сформулировал хорошо известное правило, позволяющее в подобной ситуации предсказать стереохимию преимущественно образующегося продукта (так называемое правило асимметрической индукции). Сравнительно недавно этот случай стереоселективного протекания реакций был подробно проанализирован математическим методом [69].

1.1.5.2. Прохиральность

Подобно тому как молекулы, содержащие хиральный центр типа Cabcd (47) могут быть энантиомерными или диастереомерными, так и молекулы, содержащие центр типа Caabc (95), у которого лиганды a либо энантиотопны, либо диастереотопны, являются

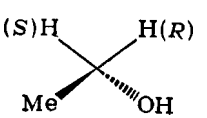


(47) (95) (96)

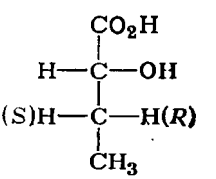
прохиральными. Центр Caabs (95) у таких молекул называется прохиральным центром [70, 71]. Помимо центра прохиральности могут существовать и такие элементы прохиральности как оси и плоскости (ср. с соответствующими элементами хиральности). Таким образом, можно дать общее определение прохиральности. Если в ансамбле лигандов замена одного из них на новый лиганд приводит к возникновению хиральности, то исходный ансамбль прохирален. Следовательно, в молекулах центры прохиральности вида Caabc (95) могут содержать как энантиотопные, так и диастереотопные лиганды. Поскольку эти стереогетеротопные лиганды

могут быть «распознаны» хиральными реагентами, например ферментами, то для дифференцированного обозначения гетеротопных лигандов целесообразно использовать символику, вытекающую из определения старшинства лигандов по правилу Кана — Иногольда — Прелога [29] (см. разд. 1.5.2.1). Однако выше мы отметили, что обе стороны молекулы, содержащей двойную связь, тоже могут быть стереогетеротопными. Следовательно, прохиральность может существовать и для ансамблей типа abC=c (96). Поскольку стереогетеротопность обеих сторон такого ансамбля тоже может быть распознана ферментами, и в этом случае полезно иметь систему номенклатуры, основанную на правиле Кана — Ингольда — Прелога [29] (см. разд. 1.5.2.2).

***про-R,про-S*-система обозначений.** Между прохиральностью и хиральностью существует вполне определенная взаимосвязь и поэтому для обозначения парных стереогетеротопных лигандов, связанных с прохиральными элементами, можно использовать правило старшинства [29]. Если замена одного из парных лигандов на лиганд с большим «приоритетом» приводит к *R*-хиральности, то исходный лиганд считают *про-R*-лигандом и обозначают символом L_R (L — лиганд). Если при этой операции возникает *S*-хиральность, то мы имеем дело с *про-S*-лигандом, который обозначается символом L_S. Эта система обозначений показана на с. 47 на примере этанола (13 а) и (2*R*)-яблочной кислоты (85 а).

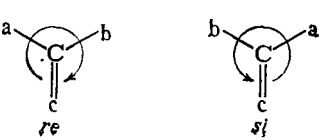


(13а)

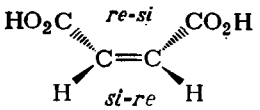


(85а)

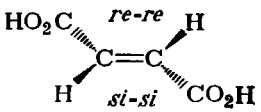
***re,si*-Система обозначений.** Стереогетеротопность сторон в ансамбле типа (96) может быть охарактеризована [70] путем распространения правила старшинства (правила Кана — Ингольда — Прелога) на двухмерное пространство. Если расположение лигандов в порядке старшинства a > b > c соответствует движению по часовой стрелке, то сторону, с которой они видны в такой последовательности, называют *re*-стороной. Если же последовательность a > b > c отвечает движению против часовой стрелки, то соответствующую сторону называют *si*-стороной:



Применение этих обозначений показано на примере реакций присоединения к бензальдегиду (90) и 3-фенилбутанону-2 (92) (см. также разд. 5.1.5). *re,si*-Системой можно пользоваться и при рассмотрении углерод-углеродных двойных связей, если известно расположение лигандов при обоих атомах углерода. Так, маленновая кислота (31) имеет *re-si-* и *si-re*-поверхности, а фумаровая кислота (33) — *re-re-* и *si-si*-поверхности:



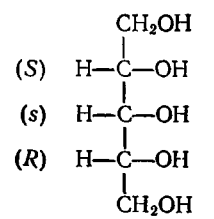
(31)



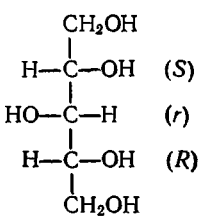
(33)

1.1.5.3. Псевдоасимметрия (псевдохиральность)

Центры типа Caabc (**95**) не всегда прохиральны. Если каждый из парных лигандов a содержит элементы хиральности, и если внутри молекулы эти лиганды энантиомерны, то говорят [29, 32], что молекула, содержащая такой центр, имеет псевдоасимметрический центр (или центр псевдохиральности [42, 43]). Например, рибит (97) и ксилит (98) оба содержат псевдоасимметрический центр при С-3. Они представляют собой ахиральные молекулы, поскольку лиганды b и c у них не хиральны. Однако соединения,



(97)



(98)

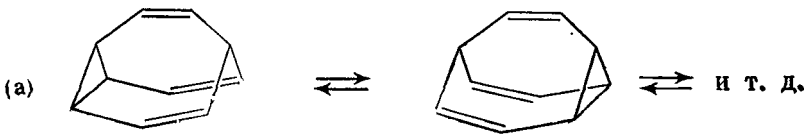
имеющие центр псевдоасимметрии, могут быть хиральными, если один или оба эти лиганда содержат источник хиральности.

Подобно тому как существуют элементы хиральности и прохиральности, помимо центра псевдоасимметрии могут существовать оси и плоскости псевдоасимметрии (см. работы [26—29, 72], где рассматриваются эти специальные случаи. Для того чтобы определить внутримолекулярную относительную конфигурацию при центре псевдоасимметрии с помощью правила Кана — Ингольда — Прелога, используют дополнительное правило [29, 32], согласно которому парные хиральные лиганды L_R должны предшествовать лигандам L_S. Затем обозначают внутримолекулярную относительную конфигурацию при элементах псевдосимметрии с помощью символов *r* и *s* по тому же принципу, что и в случае обозначения абсолютной конфигурации при элементах хиральности с помощью

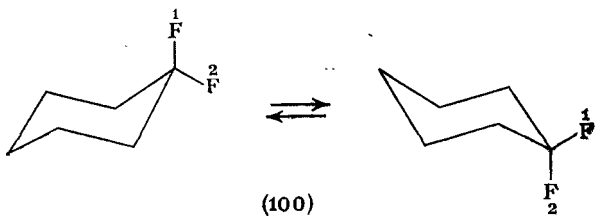
символов *R* и *S*. На формулах (97) и (98) показано, как с помощью символов *r* и *s* обозначают внутримолекулярную относительную конфигурацию при С-3 у рибита (97) и ксилита (98).

1.1.6. ТОПОМЕРИЯ

В дополнение к концепциям топичности, прохиральности и псевдохиральности и связанной с ними номенклатуре была предложена еще одна система номенклатуры [73], с помощью которой можно описывать протекающие внутримолекулярно процессы обмена, не связанные с какими-либо изменениями структуры. Такие процессы часто удается наблюдать методом динамической ЯМР-спектроскопии [74]. Согласно этой системе процесс, приводящий к обмену идентичными лигандами между положениями, различающимися по своему химическому или магнитному окружению, называется *топомеризацией*. Неразличимые молекулы, принимающие участие в таком облике, называют *топомерами*. Наиболее распространенный из встречающихся типов топомеризации показан ниже. Бульвален (99) служит примером топомеризации валентных связей (или, иначе, структурной топомеризации). Здесь один и тот



(99)



(100)

же лиганд (атом углерода или водорода) в условиях равновесия поочередно попадает в четыре различных положения (аллильное, первое и второе винильное и циклопропаноидное). Примеры диастереотопомеризации тоже хорошо известны — например, инверсия цикла в 1,1-дифторциклогексане (100). Известны также случаи энантиотопомеризации, хотя они встречаются гораздо реже.

1.1.7. ДИНАМИЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИМИЯ. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ

Динамические аспекты стереохимии связаны с изучением зависимости протекания реакций от конфигурации и конформации исходных и конечных продуктов, а также разделяющих их переход-

ных состояний. Что касается стереоэлектронных эффектов в реакциях замещения, присоединения, элиминирования и перегруппировки, то их, вероятно, удобнее будет рассмотреть при обсуждении механизмов реакций. Поэтому в нашей вводной главе мы не стали рассказывать об этом обширном и развивающемся разделе стереохимии. Действительно, нынешний уровень развития динамической стереохимии таков, что имеются значительные расхождения в вопросах терминологии и номенклатуры. Как станет ясно читателю этой книги, различные авторы вкладывают разный смысл в такие термины, как стереоселективность и стереоспецифичность, хотя и были сделаны попытки [3, 75] ограничить их употребление описанием вполне определенных явлений. При обсуждении влияния строения реагентов на протекание реакций многие авторы широко используют такие термины, как хемоселективность и региоселективность. Были также сделаны предложения, касающиеся способов описания механизмов реакций [76].

Динамическая стереохимия, безусловно, оказала влияние на развитие синтеза, особенно хирального или асимметрического синтеза [12]. В течение последних двадцати пяти лет конформационный анализ играл важную роль в этой области [77]. В последнее время появились работы, объясняющие разными способами высокую стереоселективность так называемых перициклических реакций [78, 79]. Большое будущее имеет синтез по оптимальным схемам, вырабатываемым с помощью ЭВМ, анализирующих строение молекул на структурном уровне [80, 81].

ЛИТЕРАТУРА

1. *D. H. R. Barton*, Experientia, 1950, **6**, 316; ср.: Topics Stereochem., 1971, **6**, 1.
2. См. статьи в сб.: «Steric Effects in Organic Chemistry», ed M. S. Newman, Wiley, New York, 1956 [Пространственные эффекты в органической химии. Под ред. М. С. Ньюмена. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1960].
3. *E. L. Eliel*, «Stereochemistry of Carbon Compounds», McGraw Hill, New York, 1962 [*Илиел Э.* Стереохимия соединений углерода. М., Мир, 1965].
4. *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, and G. A. Morrison*, «Conformational Analysis», Wiley, New York, 1965 [*Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.* Конформационный анализ. Пер. с англ. М., Мир, 1969].
5. *M. Hanack*, «Conformational Theory», Academic, New York, 1965.
6. *K. Mislow*, «Introduction to Stereochemistry", Benjamin, New York, 1965.
7. *E. L. Eliel*, «Elements of Stereochemistry». Wiley, New York, 1969.
8. *R. Bentley*, «Molecular Asymmetry in Biology», Academic, New York, 1969, vol. I.
9. *R. Bentley*, «Molecular Asymmetry in Biology», Academic, New York, 1970, vol. II.
10. *J. F. Stoddart*, «Stereochemistry of Carbohydrates», Wiley, New York, 1971 [*Стоддарт Дж.* Стереохимия углеводов. Пер. с англ. М., Мир. 1975].
11. *W. L. Alworth*, «Stereochemistry and its Application in Biochemistry», Wiley, New York, 1972.
12. *J. D. Morrison and H. S. Mosher*, «Asymmetric Organic Reactions», Prentice-Hall, New Jersey, 1971 [*Моррисон Дж., Мошер Г.* Асимметрические органические реакции, Пер. с англ., М., Мир, 1973].
13. *J. McKenna*, «Conformational Analysis of Organic Compounds», in «The Royal Institute of Chemistry Lecture Series», London 1966, No. 1.

14. См. статьи в сб: Progr. Stereochem., 1954, **1**, ed. W. Klyne;; 1958, **2**, ed. W. Klyne and P. B. D. de la Mare; 1962, 3, ed. W. Klyne and P. B. D. de la Mare; 1969, 4, ed. B. J. Aylett and M. M. Harris, Butterworths, London.
15. См. статьи в сб.: Topics Stereochem., 1967, **1**; 1967, 2; 1968, **3**; 1969, 4; 1970, 5; 1971, **6**; 1973, **7**; 1974, **8**; 1976, **9**, ed. N. L. Allinger and E. L. Eliel, Wiley, New York.
16. См. статьи в сб.: «Conformational Analysis, Scope and Present Limitations», ed. G. Chiurdoglu, Academic. New York, 1971.
17. См. статьи в сб.: Pure Appl. Chem., 1971, **25**, 465—666.
18. См. статьи в сб.: Tetrahedron, 1974, **30**, 1473—2007.
19. Статьи по теме «Хиральность и хиральные структуры» см: Israel J. Chem., 1976/77, **15**, 1—130.
20. *K. Mislow and M. Raban*, Topics Stereochem., 1967, **1**, 1.
21. *H. H. Jaffé and M. Orchin*, «Symmetry in Chemistry», Wiley, New York, 1965.
22. *F. A. Cotton*, «Chemical Applications of Group Theory», 2nd edn., Wiley, New York, 1971.
23. *J. D. Donaldson and S. D. Ross*, «Symmetry and Stereochemistry», Wiley, New York, 1972.
24. *А. В. Шубников, В. А. Копцик.* Симметрия в науке и искусстве. М., Наука, 1972.
25. *K Mislow and P. Bickart*, Israel J. Chem., 1976/77, **15**, 1.
26. *V. Prelog*, Proc., k. ned. Akad. Wetchschap. (B), 1968, **71**, 108.
27. *V. Prelog*. Chem. Britain, 1968, **4**, 382.
28. *V. Prelog*, Science. 1976, **193**, 17.
29. *R. S. Cahn, C. K. Ingold, and V. Prelog*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, 5. 385.
30. *E. L. Eliel*. J. Chem. Educ., 1971, **48**, 163.
31. *W K. Noyce*, J. Chem Educ., 1961, **38**, 23.
32. IUPAC 1974 Recommendations for Section E, «Fundamental Stereochemistry», Pure Appl. Chem., 1976, **45**, 13. См. также: K. Mislow, Bull. Soc. chim. belges, 1977, 86 595.
33. *Lord Kelvin*, «Baltimore Lectures», Clay, London, 1904, pp. 436, 619.
34. *L. L. Whyte*, Nature, 1957, **180**, 513; 1958, **182**, 198.
34a. *M Farina, C Morandi*. Tetrahedron. 1974, **30**, 1819.
35. *A. P. Downing, W. D. Ollis, and I. O. Sutherland*, J. Chem. Soc. (B), 1970, **24**.
36. *J. F. Stoddart, W. A. Szarek, and J. K. N. Jones*, Canad. J. Chem., 1969, **47**, 3213.
37. *F. de Jong, M. G Siegel, and D. J. Cram*, J C. S. Chem. Comm., 1975, **551**.
38. *D. J. Williams and D. Lawton*, Tetrahedron Letters, 1975, 111.
39. *E. Ruch*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 49.
40. *J. E. Leonard, G. S. Hammond, and H. E. Simmons*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5052.
41. *H. O. L. Fischer and E. Baer*, Chem. Rev., 1941, **29**, 287.
42. *S. I. Goldberg and W. D. Bailey*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1046.
43. *J. G. Nourse*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 4594.
44. *G. W. Wheland*, «Advanced Organic Chemistry». 3rd edn., Wiley, New York, 1960.
45. *V. Prelog and H. Gerlach*, Helv Chim. Acta, 1964, **47**, 2288; *H. Gerlach, J. A. Owtschinnikow, and V. Prelog*, Helv. Chim. Acta, 1964, **47**, 2294.
46. *G. Schill*, «Catenanes, Rotoxanes, and Knots», Academic, New York, 1971. [*Шилл Г.* Катенаны, ротоксаны и узлы. Пер. с англ. М., Мир, 1973].
47. *R. S. Cahn*, «Introduction to Chemical Nomenclature», 4th edn., Butterworths, London. 1974.
48. IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry. 1969 Definitive Rules for: Section A. Hydrocarbons; Section B. Fundamental Heterocyclic Systems; Section C, Characteristic Groups containing Cardon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Halogen. Sulfur Selenium and/or Tellurium, Butterworths, London, 1971.
49. *J. M Bijvoet, A F Peerdeman, and A J van Bommel*, Nature, 1951, **168**, 271.
50. *R. S. Cahn and C. K. Ingold*, J. Chem Soc. 1951, 612.
51. *R. S. Cahn, C. K. Ingold, and V. Prelog*, Experientia, 1956, **12**, 81.

52. *R. S. Cahn*, J. Chem. Educ., 1964, **41**, 116.
53. IUPAC/IUB Nomenclature of α-Amino-acids, IUPAC Information Bull., Appendix No. 46, 1975.
54. IUPAC/IUB 1973 Recommendation for the Nomenclature of Cyclitols, Pure Appl. Chem., 1974, **37**, 285.
55. IUPAC/IUB Tentative Rules for Carbohydrate Nomenclature, IUPAC Information Bull., Appendix No. 7, 1970.
56. IUPAC/IUB 1971 Recommendations for the Nomenclature of Steroids, Pure Appl. Chem., 1972, **31**, 283.
57. *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K.L. Loening, A. E. Petrarca, and J. E. Rush*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 509; *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, A. E. Petrarca, W. H. Powell, and J. E. Rush*, J. Chem. Documentation, 1968, **8**, 30.
58. *W. Klyne and V. Prelog*, Experientia, 1960, **16**, 521.
59. *C. Romers, C. Altona, H. R. Buys, and E. Havinga*, Topics Stereochem., 1969, **4**, 39.
60. *F. R. Jensen and C. H. Bushweller*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4279.
61. *E. L. Eliel*, Israel J. Chem., 1976/77, **15**, 7.
62. *K. Mislow*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 26.
63. *P. Finocchiaro, D. Cust, and K. Mislow*, L. Amer. Chem., Soc., 1974, **96**, 3198.
64. *D. Arigoni and E. L. Eliel*, Topics Stereochem., 1969, 4, 127.
65. *H. Hirschmann and K. R. Hanson*, European J. Biochem., 1971, **22**, 301.
66. *W. H. Pirkle*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1837; *W. H. Pirkle, and S. D. Beare*, ibid., 1969, **91**, 5150.
67. *D. A. Laidler and J. F. Stoddart*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 979.
68. *D. J. Cram and F. A. Abd Elhafez*, J. Amer. Chem. Soc., 1952 **74**, 5828; D. J. Cram and K. R. Kopecky, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 2748.
69. *E. Rych and I. Ugi*, Topics Stereochem., 1969, **4**, 99.
70. *K. R. Hanson*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 2731.
71. *H. Hirschmann and K. R. Hanson*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 3293.
72. *V. Prelog and G. Helmchen*, Helv. Chim. Acta, 1972, **55**, 2581, 2599, 2612; *G. Helmchen, G. Haas, and V. Prelog*, ibid., 1973, **56**, 2255.
73. *G. Binsch, E. L. Eliel, and H. Kessler*, Angew. Chem. Internat. Edn., **1971**, **10**, 570.
74. *G. Binsch*, Topics Stereochem., 1968, **3**, 146; *I. O. Sutherland*, Ann. Rev. NMR Spectroscopy, 1971, **4**, 71.
75. *E. L. Eliel*, J. Chem. Educ., **1964**, **41**, 73.
76. *R. D. Guthrie*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 402.
77. *E. L. Eliel*, J. Chem. Educ., 1975, **52**, 762.
78. *R. B. Woodward and R. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 395; Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, **8**, 781.
79. M. J. S. Dewar, Angew. Chem. Internat. Edn., **1971**, **10**, 761.
80. *E. J. Corey*, Quart. Rev., 1971, **25**, 455; *E. J. Corey and W. L. Jorgensen*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 189, 203; *E. J. Corey, H. W. Orf, and D. A. Pensak*, ibid., 1976, **98**, 210.
81. *J. B. Hendrickson*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 5439.

ЧАСТЬ 2

УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

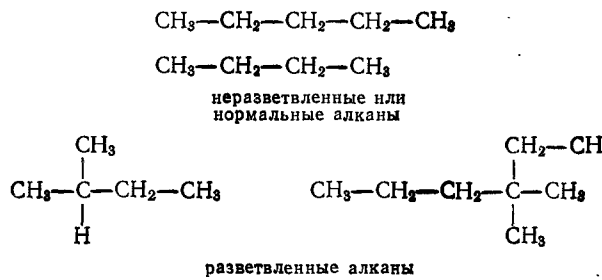
Т. КЛАРК (*Universität Erlangen-Nürnberg*)
М. М. МАК КЕРВИ (*University College, Cork*)

2.1.1. ВВЕДЕНИЕ

Углерод является уникальным элементом по числу образуемых им соединений. Своему замечательному единству и многообразию химия соединений углерода, которую исторически определяют как органическую химию, обязана удивительной устойчивости простой углерод-углеродной связи. Насыщенные углеводороды, состоящие только из углеродных и водородных атомов, связанных между собой простыми ковалентными связями, лежат в основе структуры многих органических соединений, и можно построить, по-видимому, бесчисленное множество углеродных цепей и колец разнообразнейшей длины и формы. Родовое название ациклических насыщенных, линейных или разветвленных, углеводородов — алканы, а циклических насыщенных углеводородов, в которых атомы углерода образуют одно или более колец,— циклоалканы.

Простейший алкан — метан — известен с давних пор как основной компонент «болотного» газа, который образуется при бактериальном разложении органических веществ в анаэробных условиях. Метан присутствует также в угольных пластах. Освобождаясь в процессе добычи угля, метан может скапливаться в количествах, достаточных для образования взрывчатой смеси с воздухом («рудничный газ»). Атомы водорода в метане CH_4 расположены вокруг атома углерода в вершинах правильного тетраэдра. Последовательным замещением атомов водорода в метане на метильные группы можно образовать алканы. Таким образом, все алканы построены на основе скелета, в котором валентные углы близки

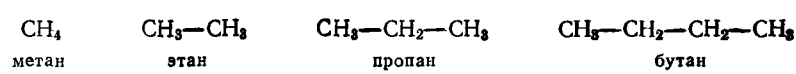
к значениям углов в тетраэдре (109,5°), а расстояния между двумя связанными атомами углерода равны 154 пм (0,154 нм). Гомологический ряд алканов имеет общую формулу C_nH_{2n+2}, каждый член этого ряда отличается от последующего на звено CH_2. В неразветвленных алканах каждый атом углерода в цепи связан не более чем с двумя другими атомами углерода; в разветвленных алканах один или более углеродных атомов в цепи связаны более чем с двумя другими атомами углерода:



неразветвленные или нормальные алканы

разветвленные алканы

Первые четыре неразветвленных алкана имеют несистематические названия:



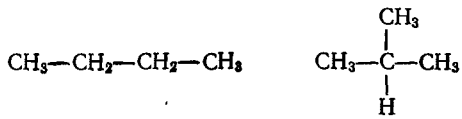
метан этан пропан бутан

Высшие члены ряда, начиная с пентана, имеют систематические названия, составленные из числового префикса (пент, гекс, гепт и т. п.), указывающего на число атомов углерода в цепи, и окончания «ан», характеризующего принадлежность углеводорода к насыщенному ряду. Названия некоторых ациклических алканов общей формулы C_nH_{2n+2} приведены ниже:

n	Название	*n*	Название	*n*	Название
1	Метан	13	Тридекан	30	Триаконтан
2	Этан	14	Тетрадекан	31	Гентриаконтан
3	Пропан	15	Пентадекан	32	Дотриаконтан
4	Бутан	16	Гексадекан	33	Тритриаконтан
5	Пентан	17	Гептадекан	40	Тетраконтан
6	Гексан	18	Октадекан	50	Пентаконтан
7	Гептан	19	Нонадекан	60	Гексаконтан
8	Октан	20	Эйкозан	70	Гептаконтан
9	Нонан	21	Генэйкозан	80	Октаконтан
10	Декан	22	Докозан	90	Нонаконтан
11	Ундекан	23	Трикозан	100	Гектан
12	Додекан	24	Тетракозан	132	Дотриаконтагектан

Для обозначения неразветвленных алканов часто используют префикс «*н*» (нормальный). Однако в отсутствие какого-либо определяющего префикса алкан всегда рассматривают как нормальный, т. е. неразветвленный.

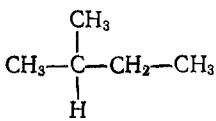
Названия, приведенные выше, являются общими как для разветвленных, так и для неразветвленных алканов. Возможность разветвления в алканах появляется, начиная с бутана, в случае которого можно представить себе две структуры, отвечающие формуле C_4H_{10}:



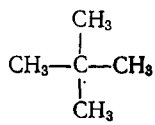
н-бутан или бутан

изобутан или 2-метилпропан (систематическое название)

Бутан и изобутан представляют собой структурные изомеры; этот термин относится к соединениям с одинаковой молекулярной формулой, но с различной последовательностью связывания между атомами. Изобутан имеет структуру с разветвленной цепью, а бутан (или *н*-бутан) — структуру с неразветвленной (нормальной) цепью. Если число атомов углерода и водорода в алкане больше, чем в бутане, то возможно большее число структурных изомеров. Так, существуют три изомерных пентана; кроме *н*-пентана имеются (в скобках даны систематические названия):



изопентан (2-метилбутан)



неопентан (2,2-диметилпропан)

Число теоретически возможных структурных изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в членах гомологического ряда:

n	Число изомеров	*n*	Число изомеров
5	3	9	35
6	5	10	75
7	9	20	366 319
8	18	30	$4{,}11 \cdot 10^9$

Существуют 5, 9 и 18 изомеров с общими формулами C_6H_{14}, C_7H_{16} и C_8H_{18}, соответственно, и $4{,}11 \cdot 10^9$ изомеров $C_{30}H_{62}$. Были синтезированы все изомерные алканы, включая 75 деканов, но для соединений с числом углеродных атомов больше 10 известна лишь небольшая часть изомеров, общее число которых приведено выше.

2.1.2. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА

Систематическая номенклатура насыщенных углеводородов (и их функциональных производных) была разработана Международным Союзом Чистой и Прикладной химии (IUPAC). Эта система начала развиваться только после того, как ряд наиболее простых алканов получил тривиальные или несистематические названия. Например, название бутан является производным от соединения с 4 атомами углерода — бутановой кислоты (*butyric acid*, масляная

Таблица 2.1. Алкильные группы и простые алканы

Алкильная группа	Название алкильной группы	Название алкана
CH_3-	Метил [а]	Метан
CH_3-CH_2-	Этил [а]	Этан [а]
$CH_3-CH_2-CH_2-$	*н*-Пропил [а]	Пропан [а]
$CH_3-CH(CH_3)-$	Изопропил [а]	Пропан [а]
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	*н*-Бутил [б]	*н*-Бутан [б]
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$	Изобутил [а]	Изобутан [а]
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	*втор*-Бутил [а, в]	*н*-Бутан [б]
$CH_3-C(CH_3)_2-$	*трет*-Бутил [а, г]	Изобутан [а]
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	*н*-Пентил [б] (*н*-амил)	*н*-Пентан [б]
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-$	Изопентил [а] (изоамил)	Изопентан [а]
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$	Неопентил [а]	Неопентан [а]
$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-$	*трет*-Пентил [а, г] (*трет*-амил)	Изопентан [а]

[а] Название, принятое IUPAC [1]; [б] префикс *н* должен быть отброшен при использовании названия для обозначения боковой цепи по системе IUPAC; [в] *втор*—вторичный; [г] *трет*—третичный.

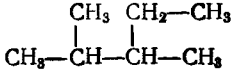
кислота), которая была выделена впервые из прогорклого масла (*butter*). Некоторые из этих тривиальных названий все еще широко используются и включены в систему номенклатуры IUPAC (см. табл. 2.1). Однако тривиальные названия сильно разветвленных алканов слишком громоздки и часто неоднозначны, поэтому, принимая во внимание число изомеров, с которыми химик может встретиться, становится настоятельно необходимой систематическая номенклатура.

2.1.2.1. Номенклатура IUPAC

Для построения названия алканов используют следующие правила.

1. Названия неразветвленных ациклических алканов приведены в разд. 2.1.1.

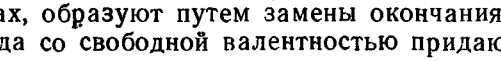
2. За основу, к которой присоединены различные заместители, выбирают наиболее длинную непрерывную цепь углеродных атомов. Название этой цепи образует корень названия молекулы. Так, изображенную ниже молекулу рассматривают как производное пентана, а не бутана, поскольку наиболее длинная цепь в ней со-



держит пять атомов углерода. Если молекула содержит две или более цепей равной длины, то за основу принимают более замещенную цепь.

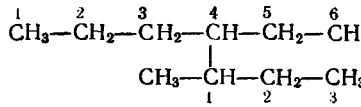
3. Атомы углерода в основной цепи нумеруют последовательно, начиная от конца цепи; заместителям приписывают номера, отвечающие их положению в основной цепи. Направление нумерации выбирают таким образом, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей. Так, приведенное выше соединение следует называть 2,3-диметилпентаном, а не 3,4-диметилпентаном.

4. Названия заместителей, образующихся при удалении атома водорода от концевого атома углерода в неразветвленных ациклических алканах, образуют путем замены окончания «ан» на «ил». Атому углерода со свободной валентностью придают номер 1. Такие заместители называют нормальными или неразветвленными алкилами. Например:



При построении названий заместителей с разветвленной цепью наиболее длинную цепь заместителя нумеруют, начиная с углеродного атома, связанного непосредственно с главной цепью. Чтобы

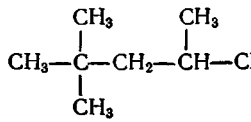
разграничить нумерацию заместителя и главной цепи используют скобки:



4-(1-метилпропил)нонан

Правила IUPAC допускают также использование некоторых несистематических названий заместителей (см. табл. 2.1).

5. Когда в одном и том же положении находятся два идентичных заместителя, каждый из них обозначают одним и тем же номером:



2,2,4-триметилпентан

6. Если в молекуле имеются два или более различных заместителя, то возникает вопрос о порядке их перечисления в систематическом названии. Существуют две системы для включения заместителей в название: 1) в порядке возрастания сложности или 2) в алфавитном порядке *. (Алфавитный порядок используется в Chemical Abstracts.) Не следует проводить нумерацию заместителей, не отвечающую этим правилам.

2.1.2.2. Алициклические алканы

Группа алициклических алканов включает соединения, содержащие одно или более замкнутых колец углеродных атомов (карбоциклические кольца). Как и в случае ациклических алканов, может существовать бесконечное разнообразие алициклических структур, различающихся по форме и размерам, поэтому мы сосредоточим внимание на структуре и номенклатуре наиболее важных моноциклических, бициклических и полициклических систем.

Названия моноциклических алканов (карбоциклические кольца без боковых цепей) образуют, добавляя префикс «цикло» к названию ациклического неразветвленного алкана с тем же числом атомов углерода. Родовое название моноциклических алканов (с боковыми цепями или без них) — циклоалканы (например, циклопропан, циклобутан). Моноциклические алканы удобно разделять на отдельные группы, характеризующиеся четко выраженными структурными и химическими особенностями. Часто используют следующую классификацию: малые циклы (трех- и четырехчленные);

* В настоящее время правилами IUPAC рекомендуется только алфавитный порядок перечисления заместителей. — *Прим. перев.*

обычные циклы (пяти-, шести- и семичленные); средние циклы (восьми- — одиннадцатичленные); большие циклы (двенадцатичленные и выше).

Названия заместителей, производных от циклоалканов (без боковых цепей), образуют путем замены окончания «ан» в названии углеводорода на «ил»; атому углерода со свободной валентностью придают номер 1. Родовое название этих заместителей — циклоалкил.

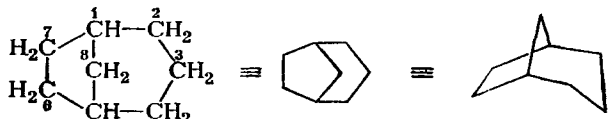
Заместителям в циклоалканах придают номера, отвечающие их положению в кольце, таким путем, чтобы сумма номеров была наименьшей. Так, название 1,4-диметилциклогексан предпочтительнее, чем названия 2,5- или 3,6-диметилциклогексан. Допустимо использовать несистематические названия заместителей, перечисленных в табл. 2.1; например, *трет*-бутилциклогексан.

2.1.2.3. Полициклоалканы

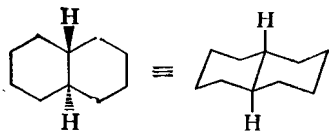
В случае полициклоалканов широкое распространение получили несистематические (тривиальные) названия, поскольку систематические названия для соединений, содержащих несколько колец, очень громоздки. Так, например, значительно проще применить название типа триамантан, чем эквивалентное ему систематическое название — гептацикло[7.7.1.1^{3,15}.0^{1,2}.0^{2,7}.0^{4,13}.0^{6,11}]октадекан. Тривиальные названия подбирают обычно таким образом, чтобы подчеркнуть главную особенность рассматриваемой структуры, например: кубан, пропеллан, перистилан, додекаэдран, тетраэдран.

Систематические названия насыщенных алициклических систем, содержащих более одного кольца, образуют с учетом полного числа атомов углерода, входящих в систему, и способа связывания колец между собой. Название системы, включающей только два кольца, которые имеют два или более общих атома, образуют, добавляя префикс «бицикло-» к названию ациклического углеводорода, содержащего то же число атомов углерода. Два кольца соединены «мостиком». Этот термин относят к связи, атому или неразветвленной цепи атомов, соединяющих две различные части молекулы. Если мостик представляет собой просто связь, то такую систему часто называют «конденсированной» системой; если же мостик включает один или более атомов, то такую систему относят к «мостиковой» системе. Два третичных атома углерода, соединенные мостиком, называют «головами мостика». Число атомов углерода в каждом из трех мостиков, соединяющих два третичных углеродных атома, помещают в скобки и включают в название углеводорода в нисходящем порядке. Нумерацию начинают от одной из «голов» мостика и ведут по наиболее длинному пути — ко второй «голове» мостика, далее продолжают нумерацию от последнего атома по наиболее длинному непронумерованному пути к первой «голове» мостика и завершают нумерацию по наиболее ко-

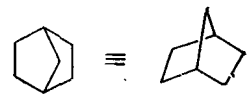
роткому пути. Применение этой системы к некоторым простым бициклоалканам показано ниже (в скобках приведены имеющиеся тривиальные названия; показаны также трехмерные перспективные формулы):



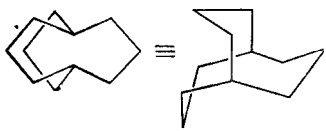
бицикло[3.2.1]октан*



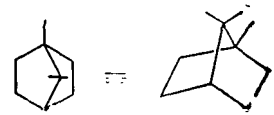
транс-бицикло[4.4.0]декан (декалин)



бицикло[2.2.1]гептан (норборнан)



бицикло[3.3.3]ундекан (манксан)

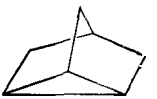


1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (камфан)

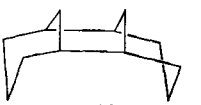
Названия насыщенных мостиковых алициклических систем, содержащих три или более цикла, могут быть образованы в соответствии с принципами, изложенными выше. Перед названием неразветвленного алкана с тем же самым числом атомов углерода вместо префикса «бицикло» используют префиксы «трицикло», «тетрацикло» и т. п. При этом число циклов считают равным числу разрывов, требуемых для превращения полициклической структуры в алифатическую. После префиска в скобках приводят в нисходящем порядке цифры, указывающие на число атомов углерода в двух ветвях главного кольца, в самом главном кольце и в побочных мостиках. Главное кольцо и главный мостик образуют бициклическую систему, которую нумеруют, как описано выше. Положение подобных мостиков обозначают надстрочными цифровыми индексами после цифр, указывающих на число углеродных атомов, входящих в состав мостиков. Побочные мостики нумеруют в нисходящем порядке, причем нумерацию любого из мостиков начинают от

* Самый длинный путь — 1, 2, 3, 4, 5: следующий по длине — 5, 6, 7, 1; самый короткий — 1, 8, 5.

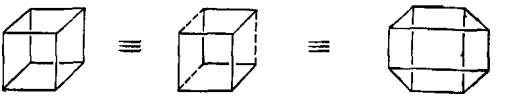
пронумерованной части молекулы через «голову» мостика с наибольшим номером. Примеры, иллюстрирующие порядок нумерации для некоторых полициклоалканов, приведены ниже:



трицикло[2.2.1.$0^{2.6}$]гептан



трицикло[5.3.1.$1^{1.6}$]додекан



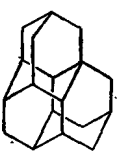
пентацикло[4.2.0.$0^{2.5}$.$0^{3.8}$.$0^{4.7}$]октан (кубан)



трицикло[3.3.1.$1^{3.7}$]декан (адамантан)



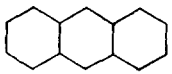
тетрацикло[3.2.0.$0^{2.7}$.$0^{4.6}$]гептан (квадрициклан)



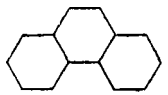
гептацикло[7.7.1.$1^{3.15}$.$0^{1.12}$.$0^{2.7}$.$0^{4.13}$.$0^{6.11}$]октадекан (триамантан)

Приведенные выше правила применяют не ко всем классам полициклоалканов. Так, насыщенные циклические системы, имеющие такие же углеродные скелеты, что и соответствующие ароматические углеводороды, называют «*орто*-конденсированными» или «*орто*- и *пери*-конденсированными» системами. Чтобы отметить, что такие системы являются полностью гидрированными, используют префикс «пергидро». Так, продуктом полного гидрирования антрацена является пергидроантрацен, а фенантрена — пергидрофенантрен. Это правило не применяют к моно- и бициклическим системам (названия пергидробензол и пергидронафталин не используют, предпочитая названия циклогексан и бицикло[4.4.0]декан). Названия пергидросистем, содержащих также и другие мостики, образуют, добавляя к названию пергидросистемы префикс, включающий название углеводорода с тем же самым числом углеродных атомов, что и мостик, и указывая места присоединения мостика к пергидросистеме цифрами перед префиксом. Некоторые

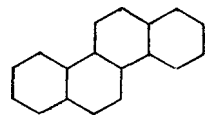
примеры таких систем приведены ниже (стереохимия подобных систем обсуждается в разд. 2.1.5):



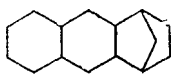
пергидроантрацен



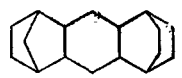
пергидрофенантрен



пергидрохризен



пергидро-1,4-метано-антрацен

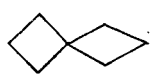


пергидро-1,4-этано-5,8-метаноантрацен

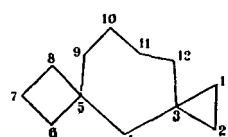
Приведенные ранее правила неприменимы и к так называемым спироалканам. Спиросоединение представляет собою соединение, в котором два кольца, входящих в его состав, обладают только одним общим атомом. Названия моноспиросоединений, содержащих только два карбоциклических кольца, образуют, помещая префикс «спиро» перед названием нормального ациклического алкана, содержащего то же общее число атомов углерода. Число углеродных атомов в кольцах, соединенных через спироатом, обозначают в скобках цифрами, размещенными в восходящем порядке. Атомы углерода нумеруют последовательно, начиная с атома в кольце рядом со спироатомом, сначала в малом кольце (если кольца неодинаковы), а затем через спироатом — во втором кольце. В случае полиспиросоединений, содержащих три и более колец, перед названием алкана помещают префикс «диспиро», «триспиро» и т. д. Примеры некоторых спиросоединений даны ниже.



спиро[2.2]пентан



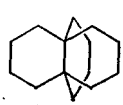
спиро[3.3]гептан



диспиро[2.1.3.4]додекан



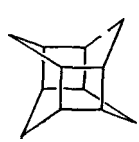
[2.2.1]пропеллан



[4.4.4]пропеллан



триастеран

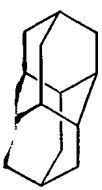


тетрастеран

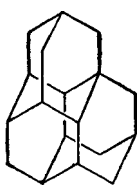
Некоторые группы полициклоалканов носят характерные названия; последние, хотя и не являются систематическими, облегчают понимание химической литературы. Так, Гинзбург ввел для трициклических структур, напоминающих по форме пропеллер, название пропелланы [2]. Другая группа соединений, напоминающих по форме звезды, была названа астеранами [3]. Некоторые представители этих групп соединений приведены выше. Группа полициклических углеводородов, структура которых характеризуется правильным повторением набора атомов углерода, типичного для алмаза, известна под тривиальным названием адамантаны* (известны лишь первые члены этого ряда):



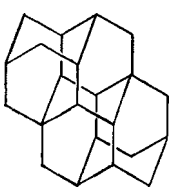
адамантан



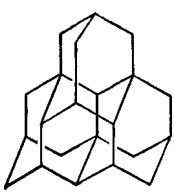
диамантан



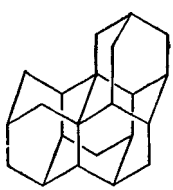
триамантан



анти-тетрамантан

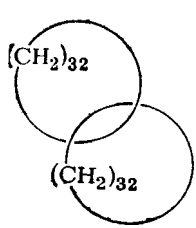


изотетрамантан



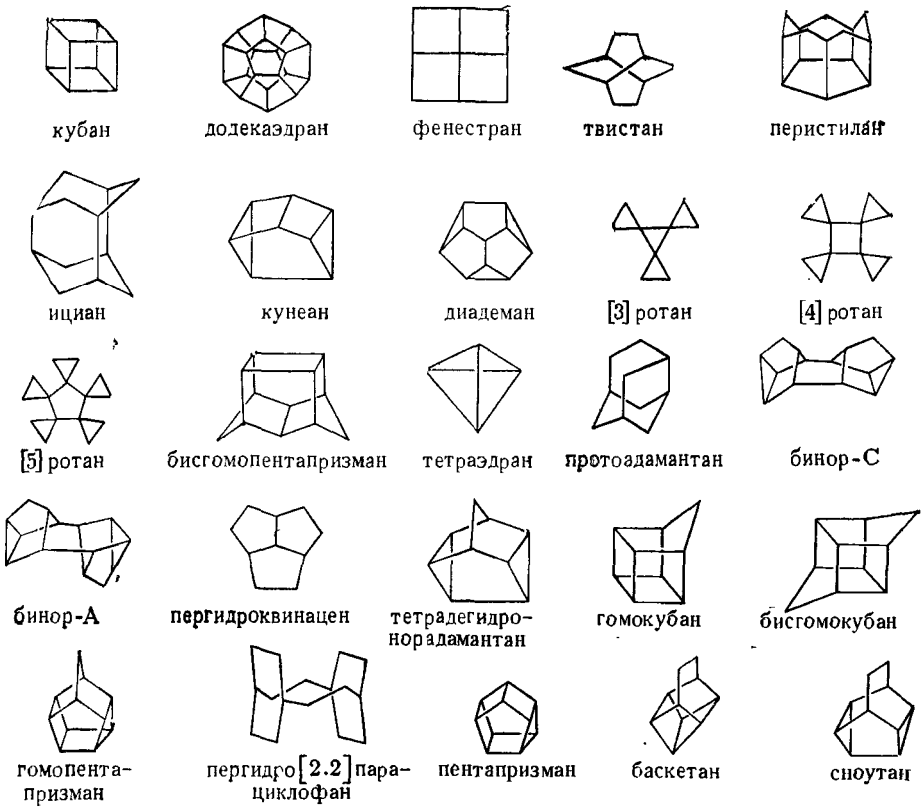
гош-тетрамантан

Особенно интересный ряд бициклических систем представляют собой катенаны [4]. Катенаны отличаются от других бициклических алканов одной важной особенностью: кольца в них связаны не валентными силами, а свободно ассоциированы, как звенья в цепи:



* В отечественной литературе алициклические системы такого типа часто называют каркасными. — *Прим. ред.*

Реально или гипотетически существует бесчисленное множество других полициклических алканов. Некоторые из них приведены ниже:



Возможно это отражает бьющую через край фантазию химиков-органиков.

2.1.3. ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Главным источником насыщенных углеводородов является нефть (петролеум, от латинского *petra* — камень, *oleum* — масло); этим термином обычно объединяют природный газ и собственно нефть. Биологические процессы, длившиеся миллионы лет, превратили животные и растительные материалы в сложные смеси углеводородов — от метана до примерно углеводорода $C_{70}H_{142}$. Невозможно установить, когда именно была впервые обнаружена нефть; в каком-то виде она, по-видимому, была использована человеком на самых ранних этапах его истории. Руины Ниневии и Вавилона свидетельствуют, что битум, использованный при возведении стен

и зданий, был получен при испарении нефти, вероятно, из месторождений Ис на Евфрате. Геродот упоминает битум, добываемый из месторождений на острове Занте; Плиний, Плутарх, Аристотель и Джозефус указывают на месторождения нефти в Албании и на Каспийском море. Первая промышленная скважина была пробурена в 1859 г. в Титьюсвилле (Пенсильвания). Эта скважина глубиной 23 м производила в день 191 л темной вязкой жидкости, которая положила конец эре свечей и масляных ламп [5]. С тех пор большие запасы нефти были обнаружены в Северной и Южной Америке, в прибрежных водах Западной Европы, в Восточной Европе, в пустыне Сахара, на побережье Персидского залива и в Тихом океане.

Природный газ и нефть встречаются совместно. Природный газ состоит из более летучих низкомолекулярных алканов, главным образом метана и (перечислены в порядке уменьшения их содержания) этана, пропана и бутана. Газ, добываемый, например, в районе Северного моря, содержит около 94% метана. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Однако основными компонентами нефти являются высшие неразветвленные и разветвленные алканы. Часто присутствуют циклоалканы, особенно метил- и этилзамещенные циклопентаны и циклогексаны. Некоторые нефти содержат значительные количества ароматических углеводородов, например толуола. Необычен состав сырой нефти месторождения Ходонин в Чехословакии: она содержит каркасные углеводороды — адамантан и диамантан (см. выше). При переработке нефти [6, 7] сырую нефть с помощью физических и химических процессов превращают в различные виды топлива. Первой операцией является фракционная перегонка нефти. Поскольку существует приблизительное соотношение между точкой кипения и молекулярной массой (см. разд. 2.1.4.1), то фракционная перегонка приводит к грубому разделению углеводородов по числу углеродных атомов (см. табл. 2.2) [8].

Таблица 2.2. Компоненты нефти

Фракция	Пределы выкипания, °С	Число атомов углерода
Газ	< 20	C_1—C_4
Петролейный эфир	20—90	C_5, C_6
Лигроин	90—120	C_6, C_7
Бензин (газолин)	100—200	C_7—C_{10} и циклоалканы
Парафин (керосин)	200—300	C_{12}—C_{13} и арены
Газойль	> 300	Высшие алканы
Смазочное масло	> 300	Высшие алканы
Остаток (асфальт и битум)	Нелетуч	Полициклические соединения

Каждая фракция может представлять собой очень сложную смесь, так как может включать алканы с различным числом углеродных атомов и, кроме того, каждый из алканов может находиться в ви-

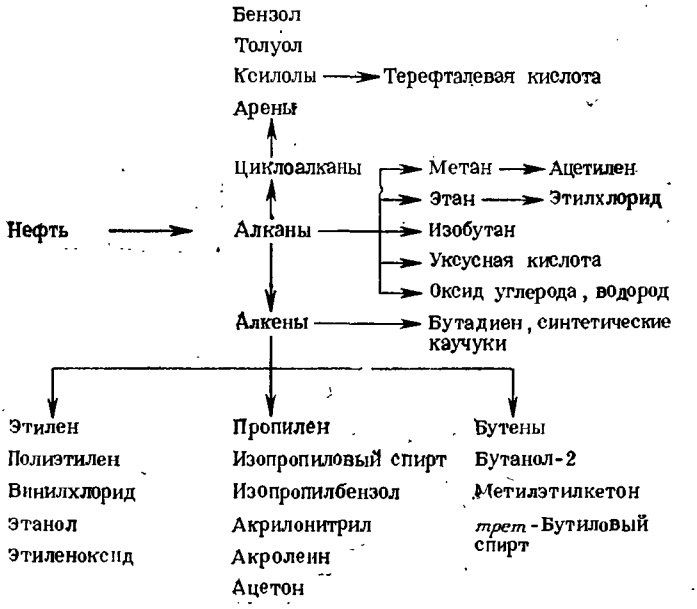
де смеси изомеров. Последующие стадии переработки определяются химическим составом и летучестью различных фракций и их окончательным назначением. В некоторых случаях сложный состав фракций не препятствует их практическому использованию. Однако в случае бензина (газолина) строение и соотношение компонентов смеси имеют важное значение. Нефтяные фракции применяют главным образом как топливо и сырье для производства органических веществ. Огромное количество нефти используют ежедневно для выработки тепла и электроэнергии путем сжигания (окисления); колебания в снабжении нефтью являются одной из главных причин экономической и политической неустойчивости. Пропан-бутановую фракцию часто отделяют от более летучих компонентов ожижением и продают в виде сжиженного газа в баллонах (баллонный газ). В бензиновых фракциях, полученных при непосредственной перегонки нефти, часто содержатся большие количества неразветвленных алканов, которые непригодны как горючее для современных двигателей с высокой степенью сжатия. Чрезвычайно важно, чтобы бензин в двигателе сгорал гладко, без детонации («стука»), поскольку это снижает мощность двигателя. Склонность горючего к детонации выражают как «октановое число», которое является, таким образом, количественной характеристикой горючего. Для наиболее современных автомобильных двигателей требуется горючее с октановым числом 90—100. Октановые числа некоторых компонентов бензиновых фракций приведены ниже [9]:

Углеводород	Октановое число	Углеводород	Октановое число
н-Пентан	62	Циклогексан	77
2-Метилбутан	90	*н*-Гептан	0
Циклопентан	85	*н*-Октан	0
н-Гексан	26	2,2,4-Триметилпентан	100
2-Метилпентан	73	1,2-Диметилциклогексан	79
2,2-Диметилбутан	93	Этилбензол	98
Бензол	> 100	Ксилолы	> 110

Из приведенных данных следует, что неразветвленные алканы имеют низкие октановые числа, а наиболее высокие октановые числа имеют разветвленные алканы и ароматические углеводороды. Поэтому наиболее важные химические процессы, осуществляемые на современных нефтеперерабатывающих заводах, направлены на превращение входящих в состав нефтей или низкокачественных горючих неразветвленных алканов в разветвленные или ароматические соединения [6, 7]. К ним относятся следующие процессы. 1) Каталитическое алкилирование, которое приводит к высокооктановому горючему из газообразных продуктов с низкой молекулярной массой, образующихся при переработке нефти;

процесс включает катализуемое кислотами присоединение алкенов, таких как пропен или бутен, к изобутану. 2) Каталитическая изомеризация, при которой *н*-алканы претерпевают термодинамически контролируемую изомеризацию скелета с образованием разветвленных изомеров; этот процесс используют главным образом для превращения *н*-бутана в изобутан, который затем применяют в процессе 1. 3) Каталитический риформинг, который включает дегидрирование циклогексанов и дегидроизомеризацию алкилциклопентанов в ароматические соединения, каталитическую изомеризацию *н*-алканов и дегидроциклизацию *н*-алканов в ароматические соединения. 4) Каталитический крекинг, при котором высококипящие фракции расщепляются до низших алканов с высокими октановыми числами. Химические основы этих процессов более детально рассмотрены в разд. 2.1.9 при реакциях алканов.

Помимо использования в качестве топлива нефть находит широкое применение как сырье в нефтехимической промышленности [7]. В приведенной ниже схеме показаны некоторые из многочисленных продуктов, которые получают из нефти:



(Химия некоторых из этих процессов обсуждается при реакциях алканов; см. разд. 2.1.9.) Следует отметить, что интересы нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности часто совпадают; многие из продуктов, которые подвергают очистке для достижения требуемого октанового числа, представляют собой также важное сырье для промышленного органического синтеза в целом. Наиболее важными в нефтехимической промышленности являются

следующие процессы. 1) Крекинг с образованием алкенов. В этом процессе низкокипящие нефтяные фракции подвергают действию высоких температур в паровой фазе. Главными продуктами при этом являются этилен, пропен, бутены и бутадиен. На основе этих алкенов получают широкий набор продуктов, включая полимеры. 2) Крекинг с образованием ацетилена. Термодинамически процесс получения ацетилена из низших алканов осуществим при температурах выше 900 °С. 3) Каталитический риформинг. Этот процесс является основным в производстве бензола, толуола и ксилолов. 4) Прямое окисление. Низкокипящие фракции нефти можно окислить непосредственно в уксусную кислоту. Еще одним окислительным превращением *н*-алканов, которое в настоящее время приобрело промышленное значение, является микробиологическое окисление в продукты, содержащие белки. 5) Гидрориформинг. При этом процессе фракции низкокипящих алканов реагируют с парами воды при температуре около 800 °С над никелевым катализатором с образованием смеси оксида углерода и водорода, известной под названием «синтез-газа». Эта смесь используется в производстве аммиака и метанола. 6) Хлорирование. Хлорирование метана рассмотрено в разд. 2.1.9.

Существуют и другие природные источники насыщенных углеводородов, однако они гораздо менее важны, чем нефть. Некоторые алканы могут быть получены из угля по процессу Фишера — Тропша [7]. В этом процессе смесь оксида углерода и водорода, полученную действием паров воды на раскаленный кокс, пропускают над железным или кобальтовым катализатором при высокой температуре, при этом образуется смесь различных алканов и алкенов. В настоящее время в большинстве стран процесс Фишера — Тропша считается экономически невыгодным. Источниками ациклических и циклических углеводородов являются также растения; многие терпены представляют собой полициклические соединения. Эфирные масла *Cannabis sativa* содержат н-алканы от C_9 до C_{39}, а также их 2-метил-, 3-метил- и 2,2-диметилпроизводные. Те же соединения входят в состав эфирных масел листьев некоторых цитрусовых [10]; главными компонентами этих масел являются углеводороды C_{27}, C_{31} и C_{33}. Спелые плоды содержат главным образом алканы C_{27}—C_{33}, в то время как незрелые плоды — в основном алканы C_{20}—C_{25} [11].

2.1.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1.4.1. Ациклические алканы

Гомологические ряды неразветвленных алканов обнаруживают плавное изменение физических свойств (см. табл. 2.3 и рис. 2.1.1) [12]. Метан, этан, пропан и бутан в обычных условиях — газы, углеводороды C_5—C_{17} — жидкости, высшие углеводороды — твердые вещества. Все алканы легче воды и не растворяются в ней.

Таблица 2.3. Физические свойства н-алканов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип.[а], °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Метан	CH_4	—182,6	—161,6	0,4240[б]	—
Этан	C_2H_6	—183,3	—88,5	0,5462[б]	—
Пропан	C_3H_8	—187,1	—42,2	0,5824[б]	1,3397[б]
Бутан	C_4H_{10}	—138,4	—0,50	0,6011 (при 0 °С)	1,3562 (при —15 °С)
Пентан	C_5H_{12}	—129,7	36,1	0,6263	1,3577
Гексан	C_6H_{14}	—94,0	68,7	0,6594	1,3749
Гептан	C_7H_{18}	—90,5	98,4	0,6838	1,3876
Октан	C_8H_{18}	—56,8	125,7	0,7026	1,3974
Нонан	C_9H_{20}	—53,7	150,8	0,7177	1,4054
Декан	$C_{10}H_{22}$	—29,7	174,1	0,7301	1,4119
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	—25,6	195,9	0,7402	1,4172
Додекан	$C_{12}H_{26}$	—9,7	216,3	0,7487	1,4216
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	—6,0	235,5	0,7563	1,4256
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	5,5	253,6	0,7627	1,4290
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	10,0	270,7	0,7684	1,4319
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	18,1	287,1	0,7733	1,4345
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	22,0	302,6	0,7767 (прн т. пл.)	1,4360 (при 25 °С)
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	28,0	317,4	0,7767	1,4367 (при 28 °С)
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	32,0	331,6	0,7776	1,4335 (при 38 °С)
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,4	345,1 (прн 15 мм рт. ст.)	0,7777	1,4346 (прн 40 °С)
Генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	40,4	215	0,7782	1,4240 (прн 70 °С)
Докозан	$C_{22}H_{48}$	44,4	224—225	0,7782	1,4358 (при 45 °С)
Трикозаи	$C_{23}H_{48}$	47,4	234	0,7797	1,4270 (при 70 °С)
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	51,1	243	0,7786	1,4283 (при 70 °С)
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	53,3	259	0,7785	1,4380 (прн 60 °С)
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	57,0	262	0,7587 (при 90 °С)	—
Гептакозан	$C_{27}H_{58}$	60,0	270	0,7788 (при 60 °С)	—
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	61,1	279—281	0,7792	—
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	64,0	286	0,7797	—
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	66,0	304	0,7795 (при 70 °С)	—
Тетраконтан	$C_{40}H_{82}$	81,4	—	—	—
Пентаконтан	$C_{50}H_{102}$	91,9—92,3	420—422	—	—
Гексаконтан	$C_{60}H_{122}$	98,5—99,3	—	—	—
Гептаконтан	$C_{70}H_{142}$	105—105,5	—	—	—
Гектан	$C_{100}H_{202}$	115,1—115,4	—	—	—

[а] При 760 мм рт. ст.; [б] при т. кип.

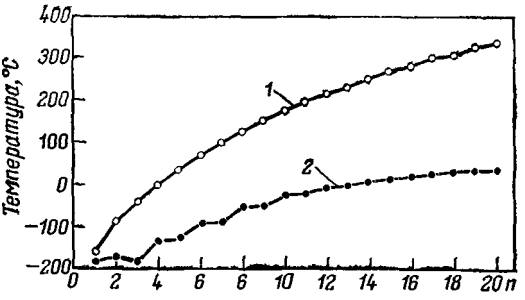


Рис. 2.1.1. Температуры кипения (*1*) и плавления (*2*) *н*-алканов.

Плотность сжиженного метана составляет лишь половину плотности воды. Плотности следующих членов гомологического ряда сначала быстро возрастают, достигая затем значения ~770 кг/м^3. Температуры кипения возрастают с увеличением молекулярной массы, причем инкремент на каждую новую группу CH_2 постепенно уменьшается. Температуры кипения метана и этана различаются на 73 °С, а углеводородов C_9 и C_{10} — только на 24 °С. В ряду от бутана до додекана среднее повышение на каждую CH_2-группу составляет ~30 °С, а от тридекана до эйкозана оно равно ~16 °С. Это означает, что низшие алканы легче разделить фракционной перегонкой, чем высшие. Температуры плавления неразветвленных алканов увеличиваются с возрастанием молекулярной массы, за исключением небольшого отклонения в начале гомологического ряда (пропан плавится при более низкой температуре, чем метан). В ряду от C_9 до C_{25} инкременты температур плавления альтернируют при переходе от одного гомолога к следующему; наблюдается также аналогичное альтернирование температур перехода между двумя кристаллическими формами для гомологов, содержащих более 20 углеродных атомов.

Для разветвленных алканов не было обнаружено такого плавного изменения физических свойств, как в неразветвленных гомологах. Возможно, что вариации в форме и объеме молекул разветвленных соединений слишком велики для проявления закономерностей. Однако наличие разветвления снижает обычно температуру плавления [эйкозан и его изомер — 5- (бутил-1) гексадекан плавятся соответственно при 36,4 и —11,6 °С]. Как показано ниже, с увеличением разветвленности возрастает летучесть углеводородов:

Изомер	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Гексан	—94	68,7
3-Метилпентан	—118	63,3
2-Метилпентан	—154	60,3
2,3-Диметилпентан	—129	58,0
2,2-Диметилбутан	—98	49,7

2.1.4.2. Моно- и полициклоалканы

Температуры плавления и кипения (табл. 2.4) моноциклоалканов несколько выше, чем их открытых аналогов. Общая гибкость

Таблица 2.4. Физические константы циклоалканов

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С, (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
Циклопропан	—127	—34,5 (760)	0,688 (—40 °С)	1,377 (—40 °С)
Циклобутан	—90	—12,5 (760)	0,7038 (0 °С)	1,3752 (0 °С)
Циклопентан	—93	49,5 (760)	0,7510 (15 °С)	1,4094
Циклогексан	6,5	80 (760)	0,7753	1,4268
Циклогептан	8	119 (760)	0,8275	1,4449
Циклооктан	4	148 (749)	0,8362	1,4581
Циклононан	10	49 (14)	0,8534	1,4328
Циклодекан	9,5	69 (12)	0,8575	1,4714
Циклоундекан	—7	91 (12)	0,8591	—
Циклододекан	61	—	0,861	—
Циклотридекан	23,5	128 (20)	0,861	—
Циклотетрадекан	54	131 (11)	0,863	—
Циклопентадекан	61	147 (12)	0,860	—
Циклогексадекан	57	170 (20)	0,854	—
Циклогептадекан	65	—	0,853	—
Циклооктадекан	72	—	0,853	—
Циклононадекан	80	—	—	—
Циклоэйкозан	61	—	—	—
Циклотриаконтан	56	—	0,855	—
Циклотетраконтан	76	—	—	—

ациклических алканов и их конформационная гетерогенность затрудняет их упорядочивание в кристаллическую решетку и делает менее вероятным, чем в случае более жестких циклических структур, притяжение соседних молекул того же самого типа; этим объясняются более низкие температуры плавления ациклических алканов. В противоположность ациклическому ряду температуры плавления моноциклоалканов не возрастают непрерывно с увеличением молекулярной массы. Так, циклодекан имеет более высокую температуру плавления, чем циклотридекан [13, 14]. Температуры фазовых переходов некоторых членов этих рядов (например, для циклододекана) ниже их температур плавления. С этими переходами связаны довольно большие изменения положительной энтропии; твердую фазу, которая существует между температурой перехода и температурой плавления, можно рассматривать как мезофазу, в которой имеется беспорядочная ориентация. Такие мезофазы относят часто к пластическим кристаллам. Эмпирические зависимости между физическими свойствами циклических углеводородов и температурой плавления, плотностью, показателем преломления и объемом молекулы обсуждены в статье Ван Бекума с сотр. [15].

Зависимость между физическими свойствами (исключая термохимические) полициклических алканов и формой и объемом молекул чрезвычайно трудно обнаружить [16]. В случае твердых соединений очевидное значение имеют факторы, связанные с кристаллической упаковкой, которые могут изменяться в широких пределах

от структуры к структуре. Температуры плавления углеводородов с кристаллической решеткой типа алмаза (адамантаны) понижаются по мере увеличения элементарной ячейки в кристаллах, так *анти*-тетрамантан плавится при 174 °С, в то время как триамантан плавится при 221 °С; введение метильной группы в положение 2 триамантана повышает температуру плавления до 315 °С; 2-метилтриамантан является, по-видимому, алканом с наиболее высокой из известных температурой плавления [17].

2.1.5. СТЕРЕОХИМИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

2.1.5.1. Углы и длины связей

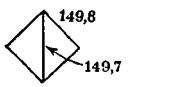
Большая часть информации о структуре и стереохимии ациклических и циклических алканов была получена спектроскопическими методами. Рентгеноструктурный анализ был распространен на совсем небольшие алканы благодаря проведению измерений при очень низких температурах. Конформации молекул в кристаллическом состоянии определяют рентгеноструктурным методом, однако эти конформации не обязательно соответствуют конформациям в растворах или газовой фазе. В газовой фазе для относительно небольших или высокосимметричных алканов можно использовать дифракцию электронов. Этот метод имеет то преимущество, что позволяет получить дополнительную информацию о конформациях с высокой энергией путем проведения исследований при различных температурах. Ценную информацию о конформациях в газовой фазе дает микроволновая спектроскопия, особенно в тех случаях, когда имеются изотопнозамещенные алканы.

Конформации алканов определяются длинами связей и углами; отличительной характеристикой длин связей является их относительная неизменяемость. Длины С—Н-связей составляют ~110 пм, а длины С—С-связей ~154 пм. Длины С—С-связей в таких различных структурах, как этан и алмаз, различаются меньше чем на 1%. Длины С—С-связей в некоторых алканах приведены ниже (в пм):

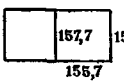
Алмаз	154,4	Три-*трет*-бутилметан	161,1 [17*д*]
Этан	153,4 [17*а*]		($C_{трет}$ — $C_{четверт}$)
Пропан	153,2 [17*б*]		154,8
2-Метилпропан	153,5 [17*в*]		($C_{четверт}$ — $C_{перв}$)
2,2-Диметилпропан	154,1 [17*г*]	Циклопропан	151,0 [17*е*]
		Циклобутан	154,8 [17*ж*]
		Циклопентан	153,9 [17*ж*]
		Циклогексан	153,6 [31]

В случае ациклических соединений длина С—С-связи слегка увеличивается по мере накопления у углеродных атомов алкильных групп в качестве заместителей, однако этот эффект невелик за

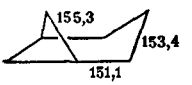
исключением сильно пространственно затрудненных структур, например три-*трет*-бутилметана. Укорочение длины С—С-связи в циклопропане является следствием «изгибания» связи, при котором электронная плотность частично сдвигается за ось С—С, что заметно уменьшает ковалентный радиус атомов углерода. Длины С—С-связей в циклобутане, циклопентане и циклогексане значительно более близки к длинам связей в ациклических углеводородах. Длины С—С-связей в полициклоалканах, не обладающих необычной структурой, очень близки к длинам связей в моноциклоалканах. Так, например, длины связей в адамантане (*е*) (см. ниже) сравнимы с длинами связей в циклогексане [18]. Большие отклонения наблюдаются только в том случае, если в жестких системах имеет место сочленение с малыми циклами. Так, длины С—С-связей в бицикло[1.1.0]бутане (*а*) [19], даже короче, чем в циклопропане, а в дегидроадамантиловой системе (*з*) имеется необычно длинная внутренняя С—С-связь [20]. Примеры длин С—С-связей приведены ниже (в пм):



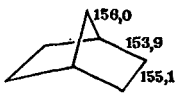
[19]



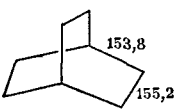
[19а]



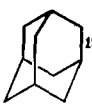
[19б]



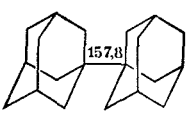
[19в]



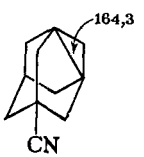
[19г]



[18]



[19д]



[20]

В соответствии с теорией валентных связей углы между связями в алканах должны составлять 109,47°. В действительности это справедливо только в случае симметрично замещенных алканов, например для метана или неопентана. ССС-Углы в *н*-алканах, как правило, порядка 112,5°, и для большинства ациклических алканов эта величина лежит в пределах 111—113°. Раскрытие ССС-углов является следствием несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами. Большие деформации ССС-углов в циклоалканах с малыми кольцами приводят к возникновению сильного напряжения и повышенной реакционной способности.

В настоящее время молекулярно-механические расчеты молекул представляют собой наиболее общий метод, который может

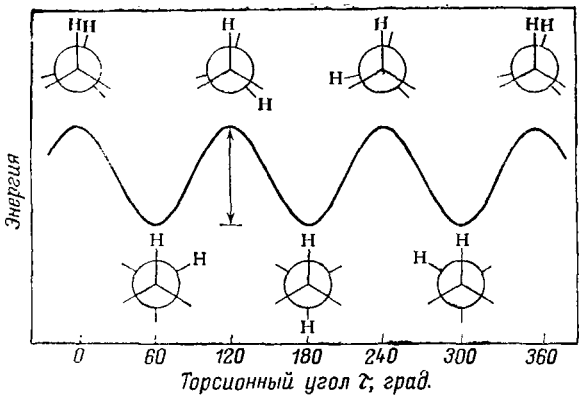


Рис. 2.1.2. Энергетический профиль вращения С—С-связи в этане.
Вращение углерода, расположенного с тыльной стороны проекции, описывается изменениями торсионного угла между двумя атомами водорода, показанными на ньюменовской проекции (остальные водороды опущены). Верхние проекции Ньюмена изображают заслоненные, нижние — заторможенные конформации.

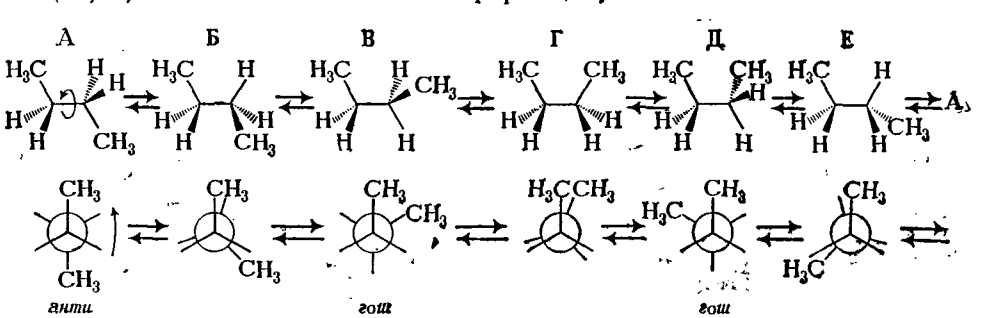
быть использован для предсказания структуры алканов. Превосходное согласие с экспериментальными данными было получено для всех алканов, кроме сильно напряженных систем. Применение квантово-химических расчетов для установления связи между структурой и энергией рассмотрено далее в этом же разделе. Методы молекулярных орбиталей как полуэмпирические, так и *ab initio*, пока еще не достигли уровня, при котором их можно было бы применять в повседневной работе к алканам и циклоалканам, исключая низшие члены этих рядов.

Метан имеет вполне определенную конфигурацию и не имеет конформационных изомеров. Этан является простейшим алканом, для которого возможна конформационная изомерия: два углеродных атома связаны простой углерод-углеродной связью, вокруг которой возможно (и происходит) вращение. В 1930-х годах было обнаружено, что это вращение не является свободным и незаторможенным, и это явилось мощным толчком в развитии конформационного анализа ациклических и алициклических молекул [21]. При этом вращении в этане происходят конформационные изменения, и если взглянуть вдоль оси углерод-углерод в ньюменовских проекциях, то четко видны различные конформации (рис. 2.1.2).

В одной из симметричных форм конформера атомы водорода находятся в заслоненном положении, в то время как в другой симметричной форме атомы водорода располагаются в шахматном порядке относительно центральной связи. Барьер вращения в этане, который относительно невысок (около 12 кДж/моль), может быть описан как функция изменения потенциальной энергии молекулы с изменением торсионного или диэдрального угла [22]. На рис. 2.1.2 видно также влияние полного поворота вокруг центральной связи на потенциальную энергию. Конформации с низкой

энергией, торсионные углы в которых равны 60°, называют заторможенными формами. Такие заторможенные конформации отличаются от конформаций с высокой энергией, называемых заслоненными формами, в которых торсионные углы равны 0°. Поскольку каждый атом водорода при полном обороте на 360° встречает на своем пути три противостоящих водородных атома и, соответственно, три энергетических барьера. Отсюда следует, что в случае этана возможны три различные, но энергетически идентичные конформации, так как любой водородный атом может находиться поочередно в заторможенном положении между двумя различными парами противоположных водородных атомов. Хотя происхождение энергетического барьера в этане, который легко преодолевается при комнатной температуре, все еще является предметом споров, кажется вероятным, что этот барьер возникает не вследствие непосредственного пространственного взаимодействия между вицинальными водородными атомами в заслоненной форме [23]. Такие пространственные взаимодействия слишком малы, вследствие того, что вицинальные водородные атомы даже в заслоненной форме достаточно удалены друг от друга по сравнению с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов. Ситуация, возникающая при вращении вокруг простой С—С-связи в пропане, в общем, подобна таковой в этане.

В отличие от этана и пропана не все заторможенные конформации *н*-бутана эквивалентны и не все заслоненные конформации одинаковы. Распределение конформаций в *н*-бутане показано ниже (взаимные превращения осуществляются в направлении, указанном изогнутой стрелкой; А, В и Д — заторможенные конформации, Б, Г и Е — заслоненные конформации):



Проекции Ньюмена и кривая зависимости торсионный угол/энергия (рис. 2.1.3) свидетельствуют о том, что вращение вокруг центральной простой связи CH_2—CH_2 приводит к различным наборам конформаций. Формы А, В и Д представляют собой заторможенные конформации, но все они неодинаковы. Конформация А, в которой метильные группы расположены под углом 180°, представляет собой собственно заторможенную конформацию (*анти-* или *транс*-конформацию), а конформации В и Д, в которых метильные группы расположены под углом 60°, называются *гош*-конформациями

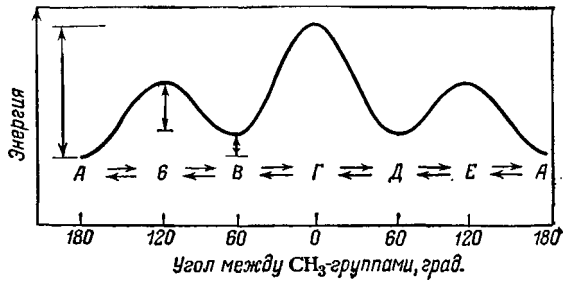


Рис. 2.1.3. Зависимость энергии конформации *н*-бутана от торсионного угла.

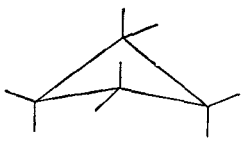
(скошенными конформациями). Заслоненные конформации различаются по присутствию в положении заслонения метильных групп (Г) или метильной группы и водорода (Б или Е). Наивысшей энергией обладает конформация Г, возникающая, когда обе метильные группы находятся в заслоненном положении, а наиболее устойчивой является конформация А, когда эти группы расположены под углом 180°; разница энергий между этими конформациями составляет около 20 кДж/моль. Эта разница значительно больше, чем барьер вращения в этане. Это указывает на то, что в конформации Г имеется прямое взаимодействие между метильными группами. Когда метильные группы расположены под углом 60°, энергетический минимум отвечает скошенной форме. Разница в энергиях между формами А и В составляет около 3,5 кДж/моль; эту разницу часто относят к *гош*-бутановому («скошенному бутановому») взаимодействию. Барьер между *анти-* и *гош*-бутаном настолько мал, что обе формы взаимно превращаются при комнатной температуре, образуя равновесную смесь, в которой преобладает *анти*-форма. Конформационный анализ этана и бутана, представленный выше, может быть распространен достаточно успешно на другие простые углеводороды. Значения барьеров вращения во многих небольших молекулах приведены в обзоре Лоуве [24]. Замена атома водорода на метильную группу у одного из атомов углерода вызывает закономерное повышение энергетического барьера вращения примерно на 2,5 кДж/моль. Барьер в этане равен примерно 12 кДж/моль, в пропане $\sim$14 кДж/моль; повышение барьера примерно на 2 кДж/моль соответствует взаимодействию водорода и метильной группы в заслоненном положении. Когда взаимодействуют в положении заслонения две пары метил — водород, как, например, в 2-метилпропане, барьер возрастает до 16 кДж/моль. При переходе к 2,2-диметилпропану (барьер вращения 19 кДж/моль) разница с этаном возрастает до 7 кДж/моль за счет суммарного взаимодействия в положении заслонения трех пар метил — водород.

Рассмотрим теперь, каким образом можно применить изложенные выше принципы конформационного анализа, когда углеродная цепь образует цикл, учитывая, что во многих циклических алканах

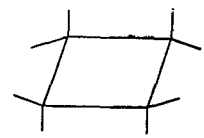
валентные углы значительно отклоняются от нормального тетраэдрического значения. Байер был первым, кто предположил, что существует зависимость между напряжением в циклическом углеводороде и отклонением углов между связями от нормального тетраэдрического значения [25]. Согласно этой теории, предполагали, что циклический остов имеет форму плоского многоугольника, и что напряжение выражается величиной искажения угла между связями. Исходя из этого, Байер предсказал, что напряжение в циклоалканах должно уменьшаться от циклопропана до циклопентана (минимальное значение), а затем вновь возрастать в циклогексане и бóльших кольцах. Однако предположение о том, что циклоалканы являются плоскими, принятое в этой теории, было неверным [21]. В действительности единственным плоским соединением в ряду циклоалканов является простейший карбоцикл циклопропан, в котором три атома углерода расположены в углах равностороннего треугольника. Углы между атомами углерода в циклопропане сильно отклоняются от предпочтительного тетраэдрического угла, и в молекуле возникает сильнейшее угловое напряжение. Все вицинальные водородные атомы в циклопропане являются заслоненными и, несмотря на напряжение, эта система настолько жесткая, что существование конформационных изомеров за счет поворота метиленовых групп невозможно. В замещенных циклопропанах может проявляться как энантиомерия (например, *транс*-1,2-диметилциклопропан), так и диастереомерия (например, *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропаны).

Четырехчленный карбоцикл — циклобутан — имеет меньшее «байеровское напряжение» между соседними атомами углерода, поскольку они образуют между собой углы 90°. Все вицинальные атомы водорода в плоском циклобутане являются заслоненными, однако дополнительное напряжение за счет этих взаимодействий может быть несколько снижено путем деформации кольца. В действительности, как показано методом электронной дифракции, циклобутан имеет слегка вспученную форму; в наиболее устойчивом положении пара углеродных атомов располагается выше или ниже плоскости, в которой находится вторая пара. Между этими устойчивыми положениями располагается бесконечное множество неустойчивых конформаций. Дополнительное искажение угла между связями в системе становится возможным за счет ослабления торсионного напряжения, обусловленного небольшим вспучиванием. Угол вспучивания в производных циклобутана (а также для самого циклобутана) по экспериментальным данным находится в пределах 20—35°. Разница в энергиях между вспученной и плоской конформациями в циклобутанах, по-видимому, невелика. Для многих замещенных циклобутанов имеет место энантиомерия и диастереомерия. На моделях видно, что в то время как в плоском циклобутане имеются водородные атомы только одного типа, в вспученной конформации существуют два типа водородных атомов, соответствующих примерно аксиальному и экваториальному ато-

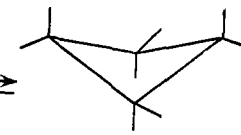
мам водорода в циклогексане (см. ниже). Например, замещение водородного атома у С-1 и С-3 в кольце циклобутана на метильную группу приводит к *транс*-изомеру аксиально-экваториального типа или к *цис*-изомеру, который может находится в диаксиальной или диэкваториальной форме. *цис-транс*-Взаимоотношения атомов в циклобутане представлены ниже. Эти соотношения не зависят от вида кольца (плоское или вспученное) [21].



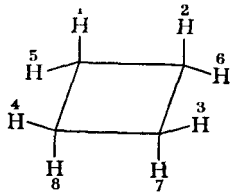
вспученный



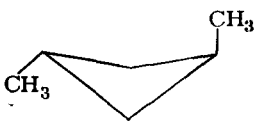
плоский



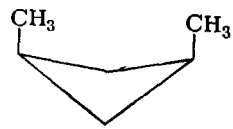
вспученный



цис-	*транс-*
H_1, H_2,	H_1, H_6
H_2, H_3	H_1, H_7
H_3, H_4	H_1, H_8
H_1, H_4	H_2, H_8
H_1, H_3	



транс-изомер

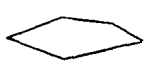


цис-изомер



цис-изомер

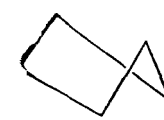
В отличие от циклопропана и циклобутана в циклопентане почти нет угловых искажений [21]. В плоском циклопентане все углы должны быть равны 108°, что очень близко к нормальному, характерному для тетраэдрического строения значению. Таким образом, в плоской форме не должно быть байеровского напряжения. Однако в плоском циклопентане должно быть не менее пяти взаимодействий за счет этановых фрагментов, находящихся в положении заслонения. В действительности молекула циклопентана определенно не является плоской, увеличение углового напряжения в неплоской форме полностью компенсируется и перекрывается за счет снижения напряжения, связанного с меньшим числом заслоненных взаимодействий. Двумя наиболее просто описываемыми конформациями циклопентана являются конверт (C_s-симметрия) и полукресло (C_2-симметрия):



плоский

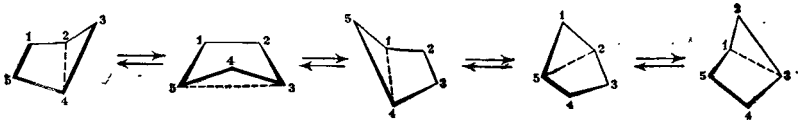


конверт (C_S)

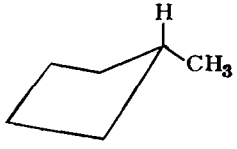


полукресло (C_2)

В конформации конверта один из углеродных атомов выходит из плоскости, в которой расположены четыре остальных углеродных атома, а в конформации полукресла два соседних атома углерода располагаются на равных расстояниях выше и ниже плоскости, в которой лежат три других углеродных атома. Разница в энергиях между конформациями невелика и наблюдаются быстрые взаимные переходы конформаций (конформационная конверсия). В сущности, все углеродные атомы в циклопентане поочередно выходят из плоскости как в конформации конверта (по одному атому), так и в конформации полукресла (по два атома), и это движение с низкими энергетическими затратами, за счет которого вспучивание распространяется по кольцу путем ряда вращений (эквивалентных переходу одного из атомов «наверх»», а другого «вниз», называется «псевдовращением» [26]. Псевдовращение в пятичленном цикле (в конформации конверта) показано ниже (пунктирной линией обозначен «сгиб» — пересечение двух плоскостей):



Псевдовращение пробегает по кольцу как волна, при этом внутренняя энергия молекулы изменяется мало и не наблюдаются четко выраженных энергетических минимумов или максимумов. Аналогичного типа движения происходят при конверсии различных конформаций полукресла. Замещенные циклопентаны также могут принимать неплоские конформации — конверт или полукресло — в зависимости от природы и степени замещения. Так, например, наиболее устойчивой конформацией метилциклопентана является, по-видимому, та, при которой кольцо принимает форму конверта, а метильная группа занимает экваториальное положение на клапане конверта:

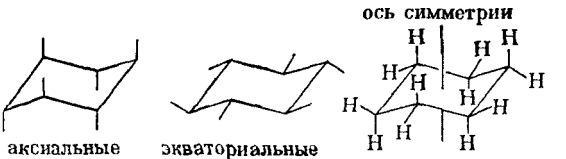


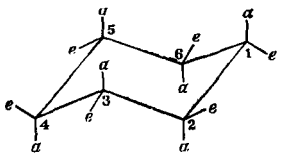
Полагают, что форма конверта играет важную роль в случае *цис*- и *транс*-1,3-диметилциклопентанов; *цис*-изомер более устойчив термохимически: в *цис*-изомере в конформации конверта метильные группы могут находиться в экваториальных положениях, в то время как в *транс*-форме расположение метильных групп больше соответствует экваториально-аксиальному. Разница в устойчивости *цис*- и *транс*-1,3-диметилциклопентанов не согласуется с представлением о плоском кольце.

Обратимся теперь к важной шестичленной циклической системе — циклогексану и его производным. Конформационное поведение и стереохимия таких соединений были изучены очень подробно, значительно лучше, чем для любой другой циклической системы [21]. Циклогексановые структуры найдены во многих классах природных соединений; анализ циклогексановой системы привел к развитию и установлению важных зависимостей между структурой и энергией в органической химии. Циклогексан и его производные являются особенно подходящими объектами для детального конформационного анализа. Они характеризуются обычно небольшим числом энергетических минимумов, и наиболее устойчивые конформации разделяются более высокими и более легко измеряемыми энергетическими барьерами, чем энергетические барьеры в других циклических системах.

Вскоре после того, как Байер опубликовал свою теорию напряжения, Закс установил, что можно построить неплоские модели циклогексанового кольца, в которых все валентные углы будут тетраэдрическими [27] или близкими к ним. Если углеродные атомы циклогексана расположить в одной плоскости, то они образовали бы лишь один шестиугольник с углами между связями в 120°, что привело бы к значительному байеровскому напряжению. Более того, в плоской форме должны были бы проявиться сильные взаимодействия за счет заслонения, возникающего между вицинальными водородными атомами. Закс показал, что ненапряженные углы между связями, равные 109,5°, могли бы существовать, если бы атомы углерода находились в альтернирующих положениях выше и ниже общей плоскости кольца. При таком расположении атомов углерода вицинальные водородные атомы становятся заторможенными и, таким образом, устраняются неблагоприятные взаимодействия, связанные с заслонением. Неплоская высокосимметричная форма циклогексана, предложенная впервые Заксом, в настоящее время повсеместно рассматривается как конформация кресла (см. ниже). Закс рассмотрел также другую, менее жесткую модель неплоского циклогексана, которую он называл гибкой формой. Хотя некоторые дополнительные соображения, на которых был основан анализ Закса, были отброшены Мором [28], все же этот анализ явился первым проникновением в конформационные свойства циклических молекул. В настоящее время имеется много доказательств того, что наиболее устойчивой конформацией циклогексана и многих его производных является конформация кресла. На приведенных выше проекциях Ньюмена подчеркнуто заторможенное положение атомов водорода в кольце. Из этой конформации вытекает существование двух типов связей углерод — водород. Конформация кресла имеет простую ось симметрии третьего порядка. Шесть связей С—Н примерно параллельны этой оси: три направлены вверх, а три — вниз. Эти связи называют аксиальными. Остальные шесть С—Н-связей почти перпендикулярны оси симметрии, их называют экваториальными

связями. Таким образом, каждый атом углерода несет один аксиальный и один экваториальный атомы водорода:





цис к H_1^a: H_2^e, H_3^a, H_4^e, H_5^a, H_6^e
транс к H_1^a: H_2^a, H_3^e, H_4^a, H_5^e, H_6^a
цис к H_1^e: H_2^a, H_3^e, H_4^a, H_5^e, H_6^a
транс к H_1^e: H_2^e, H_3^a, H_4^e, H_5^a, H_6^e

Наличие в циклогексане аксиальных и экваториальных С—Н-связей было доказано Кольраушем с сотр. и позднее подтверждено Хасселем и Питцером [29]. На истинное значение этого открытия зависимости между структурой и реакционной способностью для органической химии было указано Бартоном в важнейшей статье, опубликованной в 1950 г. [30]. На самом деле циклогексановое кольцо не существует в такой совершенной конформации кресла. Исследованиями дифракции электронов циклогексана в газовой фазе обнаружено слабое уплощение циклогексанового кольца в сравнении с конформацией, ожидаемой на основании молекулярной модели с совершенной тетраэдрической геометрией. Наблюдаемые торсионные углы равны 55,9° вместо 60° для совершенной конформации кресла, а аксиальные связи С—Н не строго параллельны, а отклонены наружу примерно на 7°. Длины С—С- и С—Н-связей составляют соответственно 152,8 и 111,9 пм, а углы ССС равны 111,08° [31].

Рассмотрим теперь конформационные изменения формы кресла циклогексана с сохранением нормальных углов между связями и

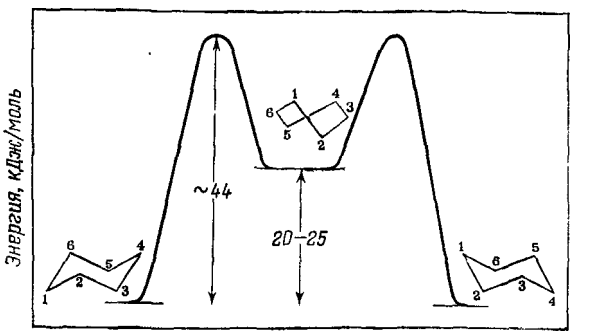
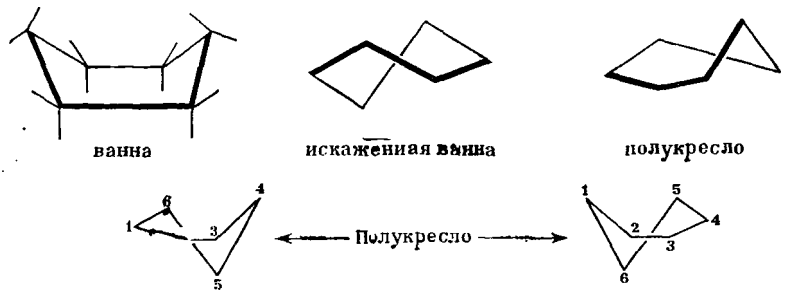


Рис. 2.1.4. Энергии конформаций циклогексана.

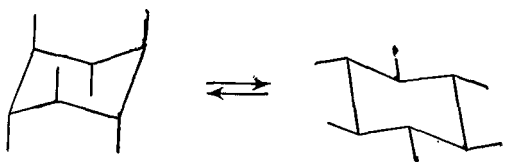
длин связей. Эти изменения легко проследить на молекулярной модели, где возможно вращение вокруг С—С-связей; одновременные изменения потенциальной энергии удобно представить в форме графика энергии как функции торсионного угла (рис. 2.1.4.), подобно тому, как это сделано ранее для этана и *н*-бутана. Из рис. 2.1.4. видно, что форма кресла без углового напряжения и с минимальным напряжением заслонения действительно обладает минимальной энергией. На модели видно, что хотя форма кресла является довольно жесткой, изменяя торсионные углы, ее можно легко превратить в другие конформации, которые обладают большей гибкостью. Одной из них является так называемая конформация ванны (или лодки) [32]. На модели видно, что, хотя форма



ванны свободна от углового напряжения, атомы водорода на каждой из ее сторон значительно заслонены. Кроме того, в форме ванны возникает ван-дер-ваальсово отталкивание между «бушпритными» водородными атомами, расположенными на противоположных концах кольца. Расстояние между этими водородными атомами составляет 183 пм, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Вследствие всех этих суммарных неблагоприятных взаимодействий форма ванны на 24—28 кДж/моль менее устойчива, чем форма кресла. При переходе в форму ванны нижняя часть кресла поднимается вверх или спинка кресла опускается вниз. В любом случае необходимо искажение углов, и потенциальная энергия соответственно проходит через максимум. Форму, соответствующую такому переходному состоянию, часто называют полукреслом (или полускошенной формой); высота барьера, определенная методами ЯМР-спектроскопии и расчетами, оказалась равной 40—44 кДж/моль. Дальнейшее изучение модели обнаружило, однако, что форма ванны не является конформацией с минимальной потенциальной энергией. При переходе на модели от одной формы ванны к другой наблюдается вторая гибкая форма, в которой заслонение вицинальных водородных атомов несколько уменьшено и бушпритные взаимодействия менее сильны. Эта форма, которой соответствует подлинный минимум энергии относительно формы ванны, называется формой «искаженной» ванны (*твист*-форма). Таким образом, форма ванны представляет собой

переходную форму между различными *твист*-формами ванны, а форма полукресла — переходную форму между формами кресла и *твист*-формами ванны. Было много попыток количественно определить разницу в энергиях этих форм [21]. Из расчетов энергии напряжения следует, что энергия конформации искаженной ванны на 20—25 кДж/моль, а энергия конформации ванны на 28 кДж/моль превышают энергию конформации кресла [33, 34]. Недавно с помощью высоковакуумной техники в сочетании с низкотемпературной ИК-спектроскопией [35] удалось непосредственно определить разницу в энергиях между формой кресла и *твист*-формой ванны. Об определениях теплот сгорания и констант равновесия форм, отличающихся от конформации кресла, см. работы [21а] и [21в].

Подобно этану, который может существовать в трех вырожденных заторможенных конформациях, которые взаимно превращаются друг в друга путем вращения вокруг С—С-связи, циклогексан может существовать в двух конформациях кресла:



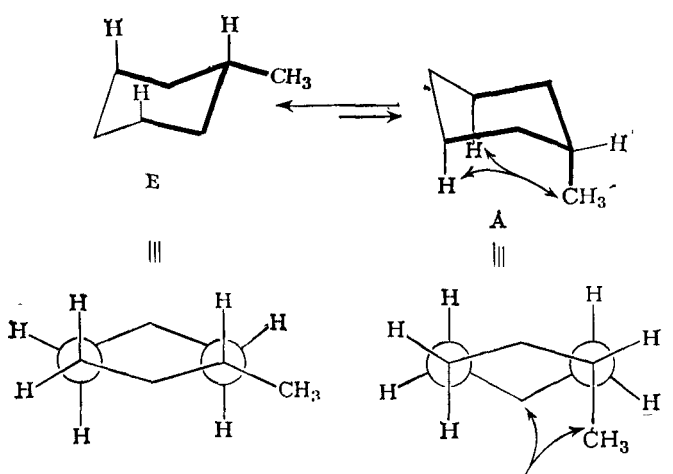
Взаимное превращение двух форм кресла известно как инверсия конформации: при переходе от одной формы к другой кресло превращается сначала в гибкую форму, которая в свою очередь переходит в другое кресло. Инверсия конформации циклогексана осуществляется быстро, константа скорости первого порядка равна 10^4—10^5 $с^{-1}$ при 300 К [36]. При охлаждении циклогексана скорость конверсии кресло — кресло замедляется и при низких температурах (<-100 °С) становится возможным идентифицировать в ^{1}Н-ЯМР-спектре два набора сигналов, отвечающих аксиальным и экваториальным атомам водорода. По мере повышения температуры оба набора сигналов сливаются, превращаясь при комнатной температуре в один четкий сигнал. Это свидетельствует о том, что между обоими формами кресла быстро устанавливается равновесие.

2.1.5.2. Алкил- и полиалкилциклогексаны

В процессе инверсии кольца циклогексана все экваториальные С—Н-связи становятся аксиальными, а все аксиальные С—Н-связи становятся экваториальными. В исходной системе это изменение вырождено, однако в замещенных циклогексанах оно имеет важные конформационные последствия. Замещение в циклогексановом кольце не влияет существенно на скорость инверсии конформации,

однако оно влияет на распределение в равновесии альтернативных форм кресла, которые не являются больше идентичными. Разницу в энергиях конформаций замещенных циклогексанов, как и кинетику инверсии кольца, можно определить различными физическими методами [21 *в*]. Как для термодинамических, так и для кинетических исследований особую ценность представляет ЯМР-спектроскопия [36].

Метилциклогексан может существовать либо в конформации с экваториальным заместителем, либо в конформации с аксиальным заместителем, обе конформации находятся в быстро устанавливающемся равновесии между собой. Константа равновесия соответствует содержанию в смеси ~95% экваториального и ~5% аксиального метилциклогексанов; свободная энергия перехода (аксиальный → экваториальный), $\Delta G°$, равна —7,5 кДж/моль. Предпочтительность экваториальной ориентации для метильного заместителя является общей чертой для монозамещенных циклогексанов. Причиной этого, исходя из общих представлений, можно считать бóльшую устойчивость *транс*(*анти*)-конформации *н*-бутана по сравнению со скошенной конформацией [21]. Важное конформационное различие между экваториальным и аксиальным циклогексаном показано ниже:

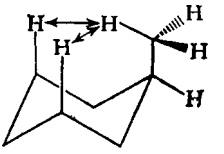


гош-бутановое взаимодействие

В аксиальном изомере А имеются два *гош*-бутановых взаимодействия, одно из которых видно на ньюменовской проекции; оба взаимодействия обозначены жирными линиями. Экваториальный изомер Е конформационно подобен *транс*(*анти*)-конформации бутана.

Дестабилизующие взаимодействия за счет присутствия скошенных конформаций в аксиальном метилциклогексане часто называют

1,3-диаксиальными взаимодействиями или взаимодействиями через кольцо. Более четко эти взаимодействия представлены ниже:



Когда атомы водорода метильной группы находятся в заторможенном положении по отношению к группам у атома углерода, к которому присоединена метильная группа, то один из водородов должен обязательно располагаться над кольцом, сближаясь с *син*-аксиальными атомами водорода в положениях 3 и 5 на расстояние ~ 180 пм. Такие взаимодействия не возникают в экваториальном изомере. Поскольку в аксиальном метилциклогексане имеются два *гош*-бутановых взаимодействия, разница в энергии аксиального и экваториального изомеров должна быть равна удвоенному значению разницы энергии для *гош*- и *анти*-бутанов, т. е. около 7,0 кДж/моль. Это хорошо согласуется с большинством экспериментальных данных [21 *в*]; так, например, эта величина, определенная в работе [37], составляет 7,5 кДж/моль. Расчеты, основанные на молекулярной механике и теории молекулярных орбиталей, также приводят примерно к этим значениям [33, 34, 38].

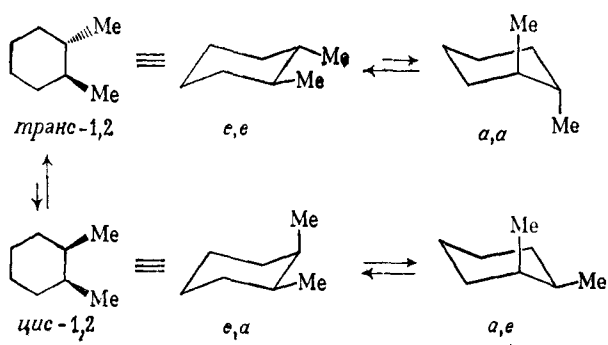
При анализе дестабилизующих взаимодействий в алкилциклогексанах обычно значительно проще учитывать 1,3-диаксиальные взаимодействия, чем *гош*-бутановые взаимодействия; преимущество такого подхода и в том, что при рассмотрении заместителей, иных, чем метил, он позволяет принимать во внимание размеры заместителя, участвующего во взаимодействии. Разница в свободной энергии аксиальной и экваториальной форм ряда алкилциклогексанов указывает на то, что размеры и природа замещающей группы играют важную роль: для этилциклогексана эта разница почти не отличается от разницы для метилциклогексана; в случае изопропилциклогексана она несколько выше (около 9 кДж/моль), а для *трет*-бутилциклогексана — не менее 20 кДж/моль. Сходство между метильной, этильной и изопропильными группами отражает то обстоятельство, что вращение вокруг связи между заместителем и кольцом позволяет придать молекуле ту конформацию, при которой влияние дополнительных метильных заместителей в этильной и изопропильной группах сводится к минимальному [21 *в*]. Однако аксиальная *трет*-бутильная группа вступает в сильное отталкивающее ван-дер-ваальсово взаимодействие с *син*-аксиальными водородными атомами, которое не может быть уменьшено за счет вращения вокруг связи, соединяющей кольцо с заместителем. Разница в энергиях аксиального и экваториального *трет*-бутилциклогексана близка к разнице энергий между конформациями кресла

и искаженной ванны (*твист*-конформация) циклогексана, поэтому любые определения равновесия могут осложняться присутствием конформаций, отличных от кресла [39].

Аллинджер [40] выразил сомнение в том, что 1,3-аксиальные взаимодействия являются главной причиной относительной неустойчивости аксиальных конформаций, и выдвинул другое возможное объяснение, в котором сделан упор на пространственное окружение не аксиальных заместителей, а экваториального атома водорода, связанного с углеродным атомом, несущим заместитель. В сущности это объяснение сводится к тому, что неустойчивость аксиальной конформации обусловлена пространственными затруднениями между экваториальным третичным атомом водорода и ближайшими заместителями. Шлейер с сотр. [31] рассмотрели эту возможность с учетом структурных данных и молекулярно-механических расчетов и пришли к выводу, что такое объяснение неверно.

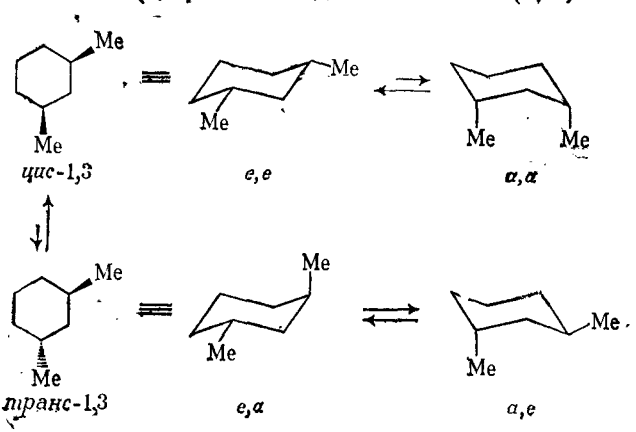
Конформационный анализ циклогексановых колец, несущих два и более алкильных заместителей, аналогичен описанному выше, за исключением того, что, когда заместители присоединены к различным углеродным атомам в кольце, следует рассматривать и конфигурационные взаимоотношения [21]. Если два неодинаковых заместителя связаны с одним и тем же атомом углерода, то при инверсии кольца аксиальные и экваториальные заместители меняются местами, и молекула стремится принять конформацию, в которой более крупный заместитель занимает экваториальное положение.

В системах, в которых заместители связаны с различными углеродными атомами, можно установить ряд стереохимических зависимостей, которые рассмотрены в настоящем разделе только на примере диметилциклогексанов в конформациях кресла; 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилциклогексаны могут существовать в *цис*- и *транс*-формах (т. е. как диастереомеры). Каждый из диастереомеров может существовать в двух конформациях кресла и соотношение между этими конформациями определяется расположением заместителей. *транс*-1,2-Диметилциклогексан может быть либо диэкваториальным (*e, e*), либо диаксиальным (*a, a*). В *a, a*-форме возможны четыре



гош-бутановых взаимодействия, в то время как в *е, е*-форме — только одно. В соответствии с этим разница в свободной энергии между *а, а*- и *е, е*-формами составляет 3,5·3 кДж/моль, т. е. 10,5 кДж/моль, и в равновесии *е, е*-форма будет преобладать над *а, а*-формой. Обе конформации *транс*-1,2-диметилциклогексана хиральны, и для каждой из них существует несовмещающее зеркальное изображение. Поэтому молекула существует в виде (±)-пары, т. е. в рацемической модификации. В *цис*-1,2-диметилциклогексане в конформации кресла имеются один аксиальный и один экваториальный заместители (*а, е*). Инверсия кольца приводит к энергетически эквивалентному конформеру (*е, а*). Молекула не обладает элементами симметрии. Хотя обе конформации кресла являются несовмещающимися зеркальными изображениями, молекула не проявляет оптической активности; дело в том, что потенциальный барьер конверсии кресло — кресло настолько низок, что в этом случае мы имеем дело с быстро инвертирующейся неразделимой (±)-парой. В *цис*-1,2-диметилциклогексане имеются три *гош*-бутановых взаимодействия. В соответствии с этим разница в энергиях *цис*- и *транс*-форм, равная энергии двух *гош*-бутановых взаимодействий, должна быть в пользу *транс*-формы. Экспериментально определенное изменение свободной энергии перехода *цис→транс* оказалось равным 7,9 кДж/моль.

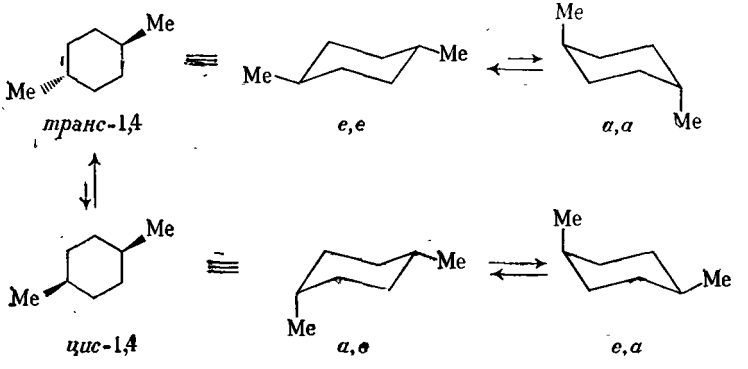
В *цис*-1,3-диметилциклогексане заместители могут находиться в диэкваториальном (*е, е*) или в диаксиальном (*а, а*) положениях.



Форма *а, а* должна быть значительно менее устойчива, поскольку в этой конформации существуют сильные 1,3-диаксиальные взаимодействия между заместителями. Обе формы имеют плоскости симметрии, проходящие через углеродные атомы 2 и 5. В *транс*-1,3-диметилциклогексане один заместитель является аксиальным, а другой экваториальным (*а, е*). Инверсия кольца превращает *а, е*-конформер в энергетически эквивалентный *е, а*-конформер. Эти формы (*а, е* и *е, а*) не являются энантиомерами и совмещаются.

Молекула не имеет плоскости симметрии, и (+)- и (—)-формы способны к существованию. Поскольку в *транс*-1,3-диметилциклогексане имеются два *гош*-бутановых взаимодействия, а в *цис*-изомере в *е, е*-конформации такие взаимодействия отсутствуют, энергетическая разница должна составлять 7,5 кДж/моль; экспериментально найденное значение ΔG° для перехода *цис* → *транс* равно 8 кДж/моль.

Как в *цис*-, так и в *транс*-1,4-диметилциклогексанах существует плоскость симметрии, проходящая через углеродные атомы 1 и 4,



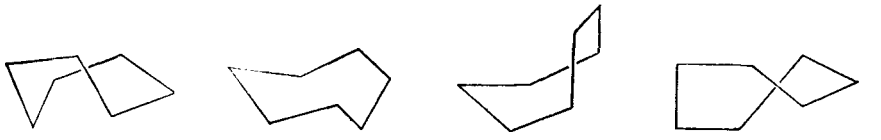
поэтому оба изомера не способны проявлять оптическую активность. *транс*-Изомер может находиться в *е, е*- и *а, а*-конформациях; вследствие *гош*-бутановых взаимодействий вклад *а, а*-формы в конформационное равновесие очень невелик. *цис*-Изомер имеет *а, е*- и *е, а*-формы, которые взаимно совмещаются. *транс*-Изомер более устойчив чем *цис*-изомер (на 8 кДж/моль).

Конформационные принципы, описанные выше, можно использовать для любого полиалкилциклогексана при условии, что он будет находиться в конформации кресла. В общем случае, конформации, в которых имеются 1,3-диаксиальные взаимодействия между заместителями, оказывающими большее пространственное влияние, чем водородные атомы, сильно дестабилизованы. Например, изучение состояния равновесия в смеси *цис- и транс*-1,1,3,5-тетраметилциклогексанов [41] в присутствии палладиевого катализатора позволяет непосредственно измерить 1,3-диаксиальное метил — метильное взаимодействие, которое оказалось равным 15,5 кДж/моль.

2.1.5.3. Конформация карбоциклических колец, бóльших, чем циклогексан

Конформационные свойства карбоциклических колец — от циклобутана до циклогексана — в настоящее время хорошо изучены и понятны, однако изучение конформационных свойств циклов, бóльших, чем циклогексан сталкивается с трудностями. Это обусловлено тем, что по мере увеличения размеров кольца неуклонно

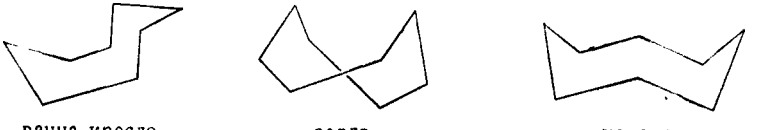
возрастает число конформаций, которое необходимо рассматривать. Во многих случаях энергии различных конформаций могут различаться очень незначительно, и в состоянии равновесия такая молекула находится в нескольких взаимопревращающихся отдельных конформациях. Таким образом, возможно псевдовращение того типа, которое существует в циклопентане. Хендриксон исследовал конформации циклогептана, используя молекулярно-механические расчеты [42] для установления связи между структурой (т. е. конформацией) и энергией. Эти расчеты, основа которых рассмотрена в следующем разделе, предполагают существование четырех особо устойчивых конформаций циклогептана: искаженное кресло (*твист*-кресло), кресло, ванна и искаженная ванна (*твист*-ванна):



твист-кресло кресло ванна *твист*-ванна

Данные ЯМР-спектроскопии для диметильных производных указывают на то, что наиболее устойчивым является искаженное кресло, а наименее устойчивой — форма ванны, хотя общий разброс энергии невелик ($\approx$11 кДж/моль) [43]. Существующие факты приводят к мысли, что переходы между разнообразными конформациями искаженного кресла осуществляются путем быстрого псевдовращения.

Молекулярно-механические расчеты были проведены также для циклооктана. Хендриксон считает, что в этом случае следует рассматривать все 11 конформаций [42]. Из его расчетов вытекает, что наиболее устойчивой является конформация ванна-кресло.

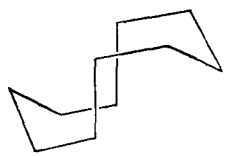


ванна-кресло седло корона

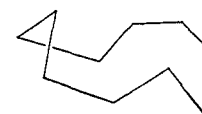
Более поздние расчеты расходятся по вопросу, какая из конформаций циклооктана обладает наиболее низкой энергией. Так по расчетам Аллинджера (ММ1) [34] конформация ванна-кресло более устойчива, тем конформации искаженное кресло-кресло и короны, в то время как из расчетов Шлейера (EAS) [33] вытекает, что энергии этих трех конформаций почти одинаковы. Экспериментально при рентгеноструктурных исследованиях кристаллических производных циклооктана было найдено, что в твердом состоянии существуют как конформация ванна-кресло, так и корона [44], причем большинство изученных структур имеют конформацию

ванна-кресло. Изучение ^{19}F-ЯМР-спектров фторированных производных также свидетельствует в пользу конформации ванна-кресло в растворе [45, 46]. Однако данные, полученные при изучении дифракции электронов в газовой фазе для самого циклооктана, не совместимы с предположением о единственной форме циклооктана, а указывают на присутствие смеси конформаций [47].

Конформационные свойства циклоалканов с девятью и более углеродными атомами исключительно сложны. Несколько конформаций циклононана были изучены расчетным путем [33, 48]. В этом случае также было найдено, что некоторые из них весьма близки по энергии. Для кристаллического гидробромида циклонониламина была установлена экспериментально конформация искаженное кресло-ванна [44]. Рентгеноструктурные исследования показали, что производные циклодекана в твердом состоянии принимают конформацию ванна-кресло-ванна. Согласно данным дифракции электронов, эта конформация является основной и для самого циклодекана [49]. При 130 °С в газовой фазе $49 \pm 3\%$ молекул принимают конформацию ванна-кресло-ванна и $35 \pm 3\%$ — конформацию искаженная ванна-кресло:



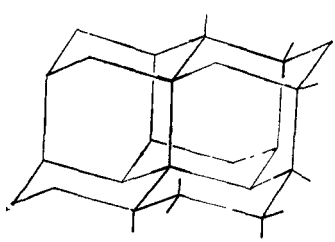
ванна-кресло-ванна

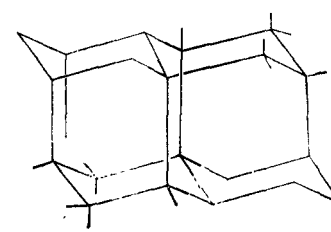


твист-ванна-кресло

Остальные молекулы распределены поровну между конформациями ванна-кресло-кресло н *твист*-ванна-кресло-кресло.

В случае колец с четным числом углеродных атомов, начиная от десяти и выше, была выяснена нитересная особенность, которая позволила упростить задачу определения единственной наиболее устойчивой конформации. Дело в том, что высокая устойчивость структур, обладающих решеткой алмаза, хорошо известна, и можно было предполагать, что для достаточно гибких циклических систем наименьшую энергию будет иметь та конформация, которая примет форму решетки алмаза. Ниже показано очевидное сходство конформаций ванна-кресло-ванна для циклодекана с решеткой алмаза:

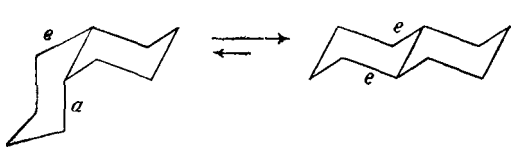




Компьютерный анализ участков, построенных по типу решетки алмаза, представляет собой очень удобный путь для изучения устойчивых конформаций карбоциклов, содержащих до 24 углеродных атомов [50]. Опубликован исчерпывающий обзор по конформационному анализу средних и больших циклов в кристаллическом состоянии [44].

Термодинамические исследования и молекулярно-механические расчеты показывают, что средние циклы имеют более высокие энергии напряжения, чем циклогексан и кольца, бо́льшие, чем циклододекан [21 *в*, 33, 48]. Ранее мы видели, что главным источником напряжения в малых кольцах является искажение углов связей; в пяти- и шестичленных кольцах, где углы почти нормальны, главные источники напряжения — взаимное положение связей, т. е. эффект заслонения. В средних кольцах увеличение напряжения связано с сочетанием обоих этих эффектов, а также с дополнительным фактором, обусловленным трансаннулярным взаимодействием метиленовых групп, находящихся на противоположных сторонах кольца в непосредственной близости друг к другу. Рентгеноструктурные исследования показали, что валентные углы в восьми-, девяти- и десятичленных циклических соединениях больше тетраэдрических, и группы в 1,2-вицинальных положениях частично находятся в заслоненном положении [44]. Эти составляющие напряжения цикла зависят друг от друга, и молекула принимает ту равновесную конформацию, в которой суммарные дестабилизующие взаимодействия минимальны [51].

Конформацию систем, содержащих сочлененные циклогексановые кольца, можно изучать в значительной мере тем же путем, как и сам циклогексан [21]. Одним из наиболее важных примеров молекулы с двумя сочлененными циклогексановыми кольцами является декалин (бицикло[4.4.0]декан). Каждое из колец является по отношению к другому 1,2-дизамещенным. Если кольца сочленены в *цис*-положении, то одна из связей каждого кольца является аксиальной, а одна экваториальной. Из двух мыслимых *транс*-форм (*а, а* и *е, е*) структурно возможна только *е, е*-форма.



цис-декалин *транс*-декалин

Поскольку аксиальные связи расположены друг к другу под углом 180°, между ними невозможно образовать связь, используя только четыре углеродных атома (четыре атома, которые необходимы для достройки второго кольца). *транс*-Декалин обладает центром симметрии (посредине расстояния между атомами С-9 и С-10) и поэтому оптически неактивен. Для *цис*-декалина, который является

асимметричным (хиральным), возможны две взаимно превращающиеся конформации кресла, подобные конформациям *цис*-1,2-диметилциклогексана. Инверсия кольца в *цис*-декалине превращает молекулу в ее зеркальное изображение; *цис*-декалин является поэтому неразделяемой (±)-парой. При изучении *гош*-бутановых взаимодействий в *цис*- и *транс*-декалине показано, что в *цис*-декалине имеются три таких взаимодействия, а в *транс*-изомере они отсутствуют. По этой причине энтальпия *транс*-изомера должна быть ниже энтальпии *цис*-изомера примерно на 11 кДж/моль. Экспериментальные значения получения при изучении равновесных смесей и по разнице в теплотах образования (см. табл. 2.11) равны 11—12 кДж/моль.

Подробный обзор стереохимии сочлененных циклоалканов, содержащих более двух циклогексановых колец, дан Илиелом [[21 а].

2.1.6. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1.6.1. Горение. Алканы и циклоалканы как топливо

Реакции сгорания ископаемых топлив образуют основу производства тепловой энергии, а следовательно, большей части движущей и электрической энергии, используемой в настоящее время. В принципе возможно *a priori* точно рассчитать максимальное количество энергии, которое можно генерировать при сгорании единицы массы топлива, если известны состав топлива и состав и средняя температура продуктов сгорания.

Полное сгорание насыщенных углеводородов в атмосфере кислорода приводит к образованию диоксида углерода и воды в качестве единственных продуктов реакции:

$$C_aH_b + (a + b/2)\,O_2 \longrightarrow aCO_2 + bH_2O \qquad (1)$$

Теплота этой реакции сгорания может быть найдена из следующего ряда стандартных реакций:

$$C\ (\text{графит}) + O_2\ (\text{газ}) \longrightarrow CO_2\ (\text{газ}) \qquad (2)$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ\,(CO_2)$$

$$H_2\ (\text{газ}) + {}^1/_2O_2\ (\text{газ}) \longrightarrow H_2O\ (\text{жидкость}) \qquad (3)$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ\,(H_2O)$$

$$aC\ (\text{графит}) + b/2H_2\ (\text{газ}) \longrightarrow C_aH_b \qquad (4)$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ\,(C_aH_b)$$

Поэтому

$$C_aH_b \longrightarrow aC + b/2H_2 \xrightarrow{(a+b/2)\,O_2} aCO_2 + b/2H_2O$$

что эквивалентно уравнению (1).

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(C_aH_b) = -\Delta H_f^\circ\,(C_aH_b) + a\,\Delta H_f^\circ\,(CO_2) + b/2\,\Delta H_f^\circ\,(H_2O) \qquad (5)$$

Поскольку в сравнении с другими членами уравнения (5) ΔH_f° алкана мала, то теплота сгорания ΔH_c° может быть определена с хорошим приближением следующим образом:

$$\Delta H_c^\circ(C_aH_b) \approx a\,\Delta H_f^\circ(CO_2) + b/2\,\Delta H_f^\circ(H_2O) = -393{,}5a - 142{,}9b \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

Ниже приведены теплоты сгорания некоторых топлив, используемых в настоящее время, а также потенциально возможных топлив:

Топливо	Теплота сгорания *		Топливо	Теплота сгорания *	
	кДж/г	кДж/моль		кДж/г	кДж/моль
Водород (газ)	143	286	Нитробензол (жидк.)	36	3298
Метан (газ)	56	890	Древесный уголь (тв.)	~ 33	—
Этилен (газ)	50	1411	Каменный уголь (тв.)	~ 32	—
н-Бутан (газ)	50	2876	Этанол (жидк.)	30	1368
Ацетилен (газ)	48	1247	Метанол (жидк.)	23	725
н-Октан (жидк.)	48	5472	Торф (тв.)	17—23	—
Циклогексан (жидк.)	47	3920	Древесина (тв.)	~ 19	—
Бензол (жидк.)	42	3268	Сахароза (тв.)	17	5641
			Глюкоза (тв.)	16	2803

* Для реакций с выделением жидкой воды; в действительности при сгорании вода, как правило, образуется в парообразном состоянии.

По теплотворной способности алканы и циклоалканы превосходят кислород- и азотсодержащие топлива и несколько превосходят ненасыщенные углеводороды. Совершенно очевидно, что водород является лучшим топливом, чем алканы, однако он взрывоопасен, что затрудняет его перевозку и хранение. Водород легко доступен, поскольку образуется при электролизе воды, и не является источником загрязнения окружающей среды при сгорании. Использование водорода как дополнительного топлива имеет значительное преимущество перед атомными силовыми станциями [52]. Спирты, такие как метанол и этанол, более пригодны для использования в двигателях внутреннего сгорания, чем алканы.

Главной проблемой при использовании алканов как топлив является загрязнение окружающей среды за счет сгорания примесей, имеющихся в алканах, неполного сгорания самих алканов и окисления атмосферного азота в процессе сгорания. Эти проблемы являются наиболее острыми при использовании алканов как топлива в двигателях внутреннего сгорания. Технологические аспекты использования топлив и меры, принимаемые для уменьшения выделения несгоревших алканов, оксида углерода и оксидов азота автомашинами и реактивными двигателями выходят за рамки этой главы. В настоящее время алканы легко доступны и могут быть получены из природного газа, нефти и путем каталитического крекинга высококипящих сырых нефтяных фракций [6].

2.1.6.2. Определение теплот сгорания и термохимические свойства

До сих пор большинство теплот образования алканов и циклоалканов были определены из соответствующих теплот сгорания в кислороде. Преобразование уравнения (5) позволяет найти теплоту образования $\Delta H_f^\circ(C_aH_b)$ по теплоте сгорания $\Delta H_c^\circ(C_aH_b)$:

$$\Delta H_f^\circ(C_aH_b) = a\,\Delta H_f^\circ(CO_2) + b/2\,\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_c^\circ(C_aH_b) \qquad (7)$$

В принципе, таким путем можно легко определить теплоту образования любого алкана. В действительности могут возникать значительные трудности. Для определения теплот образования тяжелых алканов обычно используют калориметрию в бомбах, в то время как для летучих алканов более применима пламенная калориметрия. Полное описание экспериментальных подробностей для большинства калориметрических измерений различного типа можно найти в работах [53—55].

Например, для определения теплоты образования циклогексана с помощью сжигания в калориметре необходимо определить разность между теплотой сгорания циклогексана и теплотой сгорания шести атомов углерода и шести молекул водорода. Это значит, что для определения теплоты образования (—123 кДж/моль) необходимо определить теплоту реакции (—3920 кДж/моль). Для того чтобы ошибка определения теплоты образования составила ±1 кДж/моль или около ±1%, теплота сгорания должна быть определена с точностью ±1 кДж/моль или около 0,026%. Проблема становится все более острой по мере возрастания молекулярной массы углеводорода: для определения ΔH_f° с точностью ±1% для алкана $C_{20}H_{42}$ необходимо определить теплоту сгорания с точностью до ±0,007%. Особую важность приобретают такие факторы, как чистота образца. Так, при сжигании алкана с примесью 0,01% воды точность определения теплоты сгорания составляет 1,5 кДж/моль. Для получения надежных результатов важно правильно установить тип реакции сгорания путем тщательного анализа исходных состояний и продуктов. Еще одна проблема возникает в связи с жидким или твердым состоянием углеводородов. Если соединение является жидким или твердым при 25 °С, стандартная теплота образования ΔH_f° (которую относят к 298,15 К) включает энергию межмолекулярного взаимодействия конденсированного состояния (которая не имеет отношения к обсуждению энергии связи) или соотношения структура — энергия. Для такого обсуждения необходимо знать теплоту образования соединения в гипотетическом состоянии идеального газа. Эту величину можно получить из экспериментального значения ΔH_f°, введя поправку на теплоту испарения (сублимации) до состояния идеального газа при 25 °С. Энергия межмолекулярного взаимодействия может значительно изменяться даже в ряду близко родственных соединений, что маскирует истинную величину термохимической устойчивости.

Таблица 2.5. Теплоты образования некоторых ациклических алканов в газовой фазе [54]

Соединение	ΔH_f°, кДж/моль	Соединение	ΔH_f°, кДж/моль
Метан [а]	—74,45	2,2,3,4-Тетраметилпентан	—236,9
Этан [а]	—83,45	2,2,3,3,-Тетраметилпентан	—237,1
Пропан [а]	—104,67	2,2,4,4-Тетраметилпентан	—241,8
н-Бутан [а]	—125,66	2,2,5-Триметилгексан [г]	—254,0
2-Метилпропан [а]	—134,19	2,2,3,4,4-Пентаметилпентан [г]	—247,0
н-Пентан [б]	—146,77	2,2,3,3,4-Пентаметилпентан [г]	—247,2
2-Метилбутан [б]	—153,68	3,4-Диэтилгексан [г]	—247,6
2,2-Диметилпропан [б]	—167,9 5	2-Метил-3,3-диэтилпентан [г]	—248,2
н-Гексан	—167,03	*н*-Декан	—249,66
3-Метилпентан	—172,1	4-Метил-3-этилгептан [г]	—250,5
2-Метилпентан	—174,8	4-Этилоктан [г]	—251,1
2,3-Диметилбутан	—178,3	2,3,4-Триметил-2-этилпентан [г]	—251,4
2,2-Диметилбутан	—186,1	2,4,4-Триметил-2-этилпентан [г]	—253,3
н-Гептан	—187,7	2,2,3,3-Тетраметнлгексан [г]	—257,9
3-Этилпентаи	—189,3	5-Метилнонан	—258,6
3-Метилгексан	—191,3	2-Метилноиан	—259,9
2-Метилгексан	—194,6	2,5-Диметилоктаи [г]	—261,1
2,3-Диметилпентан	—198,0	2,4-Диметилоктан [г]	—261,1
3,3-Диметилпентан	—201,2	4,4-Диметилоктаи [г]	—262,2
2,4-Диметилпентан	—201,7	2,7-Диметилоктан [г]	—264,0
2,2,3-Триметилбутан	—204,5	2,2-Диметилоктан [г]	—267,5
2,2-Диметилпентан	—205,9	2,2,3,5-Тетраметилгексан [г]	—269,0
н-Октан [в]	—208,7	2,2,5-Триметилгептан [г]	—271,8
3-Этилгексан	—210,7	2,2,6-Триметнлгептан [г]	—274,6
2-Метил-3-этнлпентаи	—211,0	2,2,5,5-Тетраметилгексан [г]	—285,3
4-Метилгептан	—212,0	*н*-Ундекан	—270,9
3-Метилгептан	—212,5	3,3,5,5-Тетраметилгептан	—276,6
3,4-Диметилгексан	—212,8	2,2,4,4,5-Пентаметилгексан	—280,8
2,3-Диметилгексан	—213,8	2,2,5,5-Тетраметилгептан	—302,1
3-Метил-3-этилпентан	—214,9	*н*-Додекан	—289,7
2-Метилгептан	—215,4	3,5-Диметил-3,5-диэтилгексан	—301,3
2,3,3-Триметилпентан	—216,3	3,3,6,6-Тетраметилоктан	—318,0
2,3,4-Триметилпентан	—217,3	*н*-Тридекаи [г]	—311,5
2,4-Диметилгексан	—219,2	4,4,6,6-Тетраметилнонан	—313,4
3,3-Диметилгексан	—220,0	*н*-Тетрадекан [г]	—332,1
2,2,3-Триметилпентан	—220,0	4,6-Диметил-4,6-диэтилнонан	—346,9
2,5-Диметилгексан	—222,5	*н*-Пентадекан [г]	—352,8
2,2,4-Триметилпентаи	—224,0	5,5,7,7-Тетраметилуидекан	—366,5
2,2-Диметилгексан	—224,6	*н*-Гексадекан	—374,8
2,2,3,3-Тетраметилбутан [в]	—225,5	*н*-Гептадекан [г]	—393,9
н-Нонан	—228,7	*н*-Октадекан [г]	—414,7
4-Этилгептан [г]	—230,5	*н*-Ноиадекан [г]	—435,1
3,3-Диэтилпентан	—231,8	Эйкозан [г]	—455,8
2,3,3,4-Тетраметилпентан	—236,1		

[а] См [55*а*]

[б] Рекомендованные значения из [55*б*].

[в] Рекомендованные значения из [55*в*].

[г] Рассчитанные значения [55.]

[д] Теплота образования твердой фазы из работы [54] в сочетании с теплотой возгонки, приведенной в работе [55*г*].

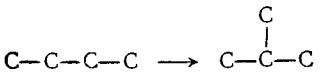
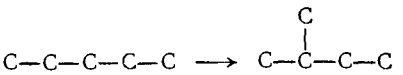
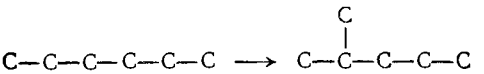
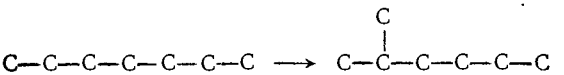
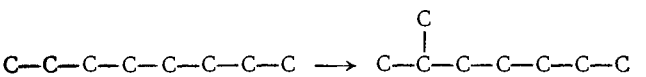
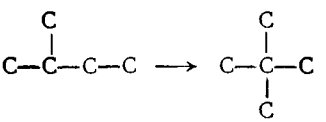
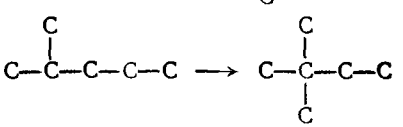
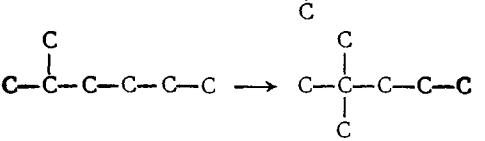
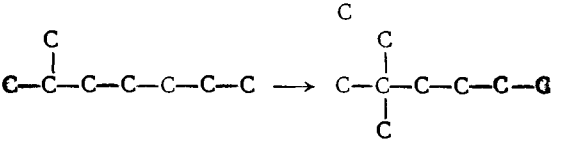
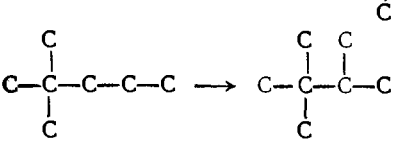
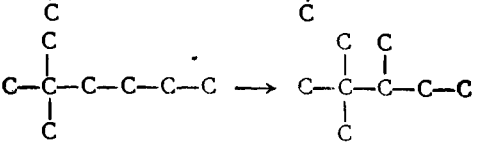
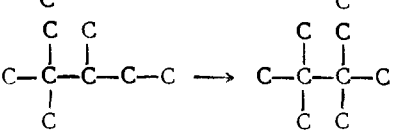
Экспериментально определены теплоты образования в газовой фазе для всех нормальных и разветвленных изомеров от C_1 до C_8; для более высоких членов ряда имеются только скудные данные и число их возрастает медленно (см. табл. 2.5).

Данные, приведенные в табл. 2.5, раскрывают два важных момента в соотношении структура — энергия. Во-первых, ясно видно, что изомерные структуры не являются энергетически эквивалентными, т. е. вклады связей углерод — углерод и углерод — водород в ΔH_f°, изменяются при переходе от одного типа углеродного атома к другому. Так, например, теплоты образования изомерных бутанов, каждый из которых содержит три С — С- и десять С — Н-связей, различаются на 8,53 кДж/моль, причем наиболее термохимически устойчивым является разветвленный изомер. Аналогично, по устойчивости пентаны располагаются в порядке: *н*-пентан < 2-метилбутан < 2,2-диметилпропан. Некоторые более важные следствия разветвления в алканах состава C_4—C_9 для соотношения энергии и структуры отражены в табл. 2.6.

Очевидно, что энергия С—С-связи увеличивается в структурах, в которых все четыре связи, образованные атомом углерода, соединяют этот атом с другими углеродными атомами, по-видимому, прочность связей тем выше, чем больше эта структура напоминает структуру алмаза. Как видно из данных табл. 2.6, разветвленные изомеры более устойчивы (7—12 кДж/моль на каждую метильную группу).

Второй момент связан, по-видимому, с пространственными факторами. Эффективный объем разветвленного алкана меньше, чем у неразветвленного изомера; поэтому несвязанные атомы в разветвленном алкане более плотно упакованы и отталкиваются друг от друга, если расстояние между ними становится меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов. Такой тип стерических затруднений ведет к дестабилизации и можно ожидать, что в какой-то момент пространственные затруднения настолько возрастут, что сильно разветвленный алкан станет менее устойчив, чем изомер с меньшей степенью разветвленности. Это действительно имеет место: два примера, включающие изомеры углеводородов C_7 и C_8, приведены в табл. 2.6. Менее разветвленный изомер устойчив только в том случае, когда в более разветвленном изомере третичный атом углерода связан с четвертичным углеродным атомом. Однако совершенно ясно также, что разница между теплотами образования 2,2,3-триметилпентана и 2,2,3,3-тетраметилбутана значительно меньше, чем можно было бы ожидать, учитывая дополнительное разветвление. Еще одним примером, когда оба описанных фактора действуют иногда в противоположном направлении, являются нонаны и деканы. Из 75 деканов наиболее устойчив 2,2,5,5-тетраметилгексан, а наименее устойчив не *н*-декан, а 2,2,3,4,4-пентаметилпентан. В первом изомере две группы $(CH_3)_3C$ разделены двумя углеродными атомами и поэтому не мешают друг другу. В менее устойчивом изомере два четвертичных углеродных атома расположены по соседству друг с другом. Именно в этом изомере снижение

Таблица 2.6. Теплоты разветвления цепи в некоторых простых алканах (по теплотам образования в газовой фазе) [54]

	Изомеризация	$\Delta\Delta H_f^\circ$, кДж/моль
C_4		−8,53
C_5		−6,91
C_6		−7,77
C_7		−6,9
C_8		−6,67
C_5		−14,27
C_6		−14,0
C_7		−11,3
C_8		−9,2
C_7		+1,4
C_8		+4,6
		−5,5

устойчивости, связанное с пространственными эффектами, по-видимому, достаточно велико, чтобы превысить повышение устойчивости за счет присутствия четвертичных углеродных атомов. Рассмотрение пространственных молекулярных моделей со всей очевидностью раскрывает пространственные различия между этими структурами. В нонанах наиболее устойчивым изомером должен был бы быть изомер, в котором две группы $(CH_3)_3C$ разделялись бы двумя углеродными атомами как в декане, однако это невозможно, а одного углеродного атома недостаточно. Рассмотрение данных табл. 2.6 обнаруживает многие другие близкие эффекты. В целом, можно ожидать, что разветвление углерод-углеродной цепи повышает общую энергию связей, если только оно не приводит к значительным пространственным затруднениям.

2.1.6.3. Эмпирические методы оценки теплот образования алканов

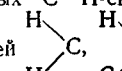
Как видно из предыдущего раздела, теплота образования любого алкана зависит не только от числа присутствующих атомов углерода и водорода, но и от особенностей структуры молекулы. Было предпринято много попыток разработать эмпирические методы определения теплот образования путем экстраполирования и интерполирования существующих данных. Совершенно очевидно, что если такая, и надежная, зависимость между теплотами образования и молекулярной структурой может быть установлена, то вряд ли понадобятся дальнейшие термохимические исследования, поскольку теплоты образования не изученных экспериментально соединений можно будет определять, исходя из их структуры. Алканы представляют хорошую возможность для проверки такой зависимости; они образуют структурный скелет многих органических молекул, и возможность надежного предсказания для этих соединений становится, таким образом, предпосылкой для использования этих данных в случае молекул, содержащих функциональные группы. Далее обсуждены принципиальные пути подхода к решению этой проблемы.

Химики в течение многих лет используют таблицы энергий связи, которые позволяют рассчитать теплоты образования, учитывая число и типы связей в молекулах. Энергии связей, введенные Фаянсом [56] и широко использованные Сиджвиком [57] и Полингом [58], были определены простым путем из термохимических данных. Было предположено, что каждая связь данного типа имеет постоянную характеристическую энергию, которая не изменяется при переходе от одной молекулы к другой, и что величины энергии связей являются аддитивными. Другой подход основан на понятии инкрементов групп; молекулу рассматривают как сочетание групп атомов, каждой из которых приписывают инкремент энергии; сумма этих инкрементов равна теплоте образования молекулы. Очевидно, что эти две концепции близко связаны между собой.

2.1.6.4. Оценка теплот образования алканов на основе энергии связей

Из данных, приведенных в табл. 2.5 и 2.6, совершенно ясно, что подход, основанный на энергиях связей, совершенно не объясняет различие в энергии между неразветвленными алканами и их разветвленными изомерами, которая достигает иногда значительной величины. Предположение о постоянстве энергии связи при переходе от одной молекулы к другой требует, чтобы все реакции изомеризации алканов в газовой фазе были термохимически неразличимыми. Сомнение в аддитивности энергии связей было высказано впервые Цаном [59] в 1934 г.; он предложил «более общий тип энергетической модели», в которой полная энергия образования алкана записывалась как сумма энергий связей и дополнительного члена, определяемого парами связей, находящимися у одного и того же атома. По Цану, в общем случае для алканов C_nH_{2n+2} теплота атомизации выражается уравнением:

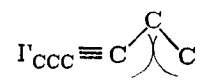
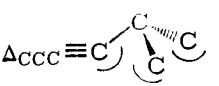
$$H^\circ_a(C_nH_{2n+2}) = (n-1)\,B(\text{C—C}) + (2n+2)\,B(\text{C—H}) + [N_p - 6 + {}^1/_2 N_s]\,T$$

где N_p — число первичных С—Н-связей; N_s — число вторичных С—Н-связей; T — общий параметр взаимодействия, относящийся к парам связей  и 

Эта зависимость представляет собой значительный шаг вперед по сравнению с соотношением Фаянса, потому что с ее помощью можно объяснить разницу в теплоте образования структурных изомеров при условии, что $T \neq 0$. Хотя схема Цана не нашла широкого применения (она была предложена в то время, когда имелось еще мало точных термохимических данных), она важна в историческом отношении, поскольку показала, как можно очень просто расширить первоначальную схему Фаянса, и, таким образом, была толчком к дальнейшему усовершенствованию.

Начиная с 1940 г., было развито несколько схем, основанных на рассмотрении энергии связей и групп, которые представляют собой заметное усовершенствование схемы Цана. Лайдлер [60] предположил, что энергетический член для первичной, вторичной и третичной С—Н-связей не должен быть одинаковым, поскольку такие связи в зависимости от своей природы несколько различаются по длине. В схеме Лайдлера пространственные затруднения в алканах не принимаются во внимание. В схеме Аллена [61] проблема пространственных факторов решается путем введения в уравнения Цана добавочных членов, в одном из которых учтены все пары *гош*-1,4-С—Н-связей. Аллен принимал, что во всех случаях 1,4-*гош*-взаимодействия постоянны. Позднее Скиннер [62] высказал предположение, что поправки Аллена на пространственные

факторы неадекватны, так как истинные значения их могут изменяться в зависимости от жесткости скелета алкана; в благоприятных случаях отталкивание H···H в данной структуре может уменьшаться за счет внутреннего вращения или раскрытия углов. Рекомендуемые Коксом и Пилчером [54] параметры для определения теплот образования алициклических алканов по схеме Аллена приведены ниже (в кДж/моль):

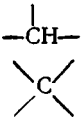
Параметр	Инкремент
Энергия связей (B)	
B(C—H)	−18,70
B(C—C)	+27,66
1,3-Взаимодействие (Г)	
	−10,79
Поправка на несвязанное взаимодействие тремя атомами (Δ)	
	+2,30

Наиболее сложной является схема Сомаяджулу и Зволинского [63], в которой рассмотрено в определенных пределах, по крайней мере формально, каждое отдельное межатомное взаимодействие между несвязанными атомами. Схема содержит суммы всех энергий связей и взаимодействий между геминальными и вицинальными парами атомов плюс добавочные поправочные члены. Схема применима к таким конформациям молекул, которые невозможно обсуждать на основе схем, включающих инкременты групп. Следует однако, подчеркнуть, что энергии, приписываемые взаимодействию данной пары атомов, не обязательно представляют собой физическую реальность, а являются лишь удобным способом разделения полной энергии молекул.

2.1.6.5. Оценка теплот образования алканов на основе инкрементов групп

Этот подход к установлению связи между структурой и энергией основан на индивидуальных вкладах групп атомов, а не групп связей. Разница в теплотах образования между структурно изомерными алканами обусловлена присутствием в каждом из них определенных групп атомов и их взаимного расположения. Идея о том, что отдельные группы, такие как —CH_2— или $(CH_3)_3C$— вносят вполне определенный вклад в теплоту образования молекулы, была высказана впервые Парксом и Хуфманом [64]. Общая энергия

молекулы в состоянии идеального газа включает: 1) внутримолекулярную энергию, обусловленную связыванием атомов, на которую могут влиять пространственные затруднения, сверхсопряжение и другие эффекты, и 2) поступательную, вращательную и колебательную энергию. Для того чтобы групповой инкремент отражал действительность, вклад каждой группы в каждый из видов энергии должен быть практически постоянным от молекулы к молекуле. На самом деле, в большинстве схем содержатся поправочные члены на пространственные факторы; для алканов можно построить простую схему, которая отвечает экспериментальным данным в надежных пределах. Такая схема, содержащая параметры для CH_3, CH_2, CH и C, была предложена Бенсоном и Бассом [65], и при ее использовании было получено хорошее согласие с экспериментом для многих алканов, в которых не было больших пространственных затруднений. Только в случае очень сильно разветвленных алканов этот метод дал плохие результаты, и для них Бенсон и Басс ввели специальные поправки, учитывающие пространственные напряжения. Схемы такого типа были использованы также для оценки теплот образования воображаемых молекул, свободных от напряжения, что позволило оценивать энергию напряжения. Инкременты Бенсона и Басса составляют (в кДж/моль):

$-CH_3$	−42,34		−7,32
$-CH_2-$	−20,59		−0,25

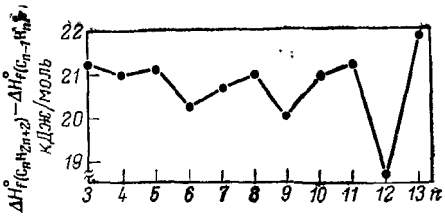
При их использовании ΔH_f° (г) (кДж/моль) для ациклического алкана дается выражением:

$$\Delta H_f^\circ(\text{г}) = -(N_{CH_3} \cdot 42{,}34 + N_{CH_2} \cdot 20{,}59 + N_{CH} \cdot 7{,}32 + N_C \cdot 0{,}25)$$

где N — число различных входящих в молекулу групп.

Обзор других схем этого типа дан Коксом и Пилчером [54]. Существует много поправок, которые обычно вводят при наличии в молекуле структурных особенностей, связанных с увеличением пространственного напряжения, что требует введения в схему расчета теплот образования добавочных параметров. Введение таких поправок соблазнительно, однако к ним следует относиться с большой осторожностью. Даже в случае более обоснованного метода расчета молекулярных структур и энергий, основанного на молекулярной механике, чрезвычайно трудно отнести дестабилизацию к наличию в молекуле определенного типа напряжения; эти трудности возрастают при использовании для расчетов подхода на основе инкрементов простых групп. Тем не менее, можно построить схему, основанную на инкрементах простых групп, которая способ-

Рис. 2.1.5. Зависимость $\Delta H_f^\circ(C_nH_{2n+2} - \Delta H_f^\circ(C_{n-1}H_n)$ от n.



на обеспечить точный расчет теплот образования ациклических алканов. Эта схема может быть ограничена той областью, в пределах которой можно использовать простое представление об аддитивности групп. Нашей целью в данном случае является предложение приемлемой схемы для всех ациклических алканов по возможности без введения поправок на пространственные факторы в значения энергии для отдельных взаимодействий. Вывод такой схемы полезен для понимания природы факторов, влияющих на устойчивость алканов.

Первым шагом в разработке такой схемы является определение вклада группы $—CH_2—$. Это лучше всего достигается, если учесть, что неразветвленные алканы отличаются от соседних членов в гомологическом ряду на группу CH_2, и вклад CH_2-группы может быть найден на основе разницы в теплотах образования соседних членов гомологического ряда. Эти значения $\Delta\Delta H_f^\circ$ из табл. 2.5 относят к числу атомов углерода и из графика на рис. 2.1.5 находят вклад теплоты образования метиленовой группы, равный —20,62 кДж/моль. Следующим инкрементом, который необходимо определить, является инкремент метильной группы. Это можно осуществить, вычитая вклад метиленовой группы из теплоты образования неразветвленного алкана и деля остаток пополам (каждый неразветвленный алкан содержит две метильные группы). Найденное таким путем значение инкремента для метильной группы равно —42,26 кДж/моль. При использовании этой схемы для определения разницы в теплотах образования между структурными изомерами нельзя применять единый инкремент группы $—\overset{|}{C}H—$. Эту задачу можно разрешить просто, если избрать инкременты групп $—\overset{|}{C}H—$ и $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—$ для пространственно незатрудненных алканов, которые зависят только от числа метильных групп, связанных с рассматриваемой группой. По методике, аналогичной определению инкремента CH_3-группы, получают соответственно для групп $—\overset{|}{C}H—$ и $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—$ значения $-1{,}06 - (2{,}12 \cdot N_{CH_3})$ и $+19{,}70 - (5{,}00 \cdot N_{CH_3})$ кДж/моль. Несомненно, что лучшего согласия с экспериментальными данными можно достичь, если использовать раздельные инкременты для каждого типа групп

Таблица 2.7. Сравнение экспериментальных теплот образования в газовой фазе и теплот образования, рассчитанных с использованием параметров, приведенных в табл. 2.6

Алкан	ΔH_f° (газ), кДж/моль рассчит.	Эксп.
Этан	—84,5	—83,5
Пропан	—105,1	—104,7
Бутан	—125,8	—125,7
2-Метилпропан	—134,2	—134,2
Пентан	—146,4	—146,8
2-Метилбутан	—152,7	—153,7
2,2-Диметилпропан	—169,3	—168,0
Гексан	—167,0	—167,0
2-Метилпентан	—173,3	—174,8
3-Метилпентан	—171,2	—172,1
2,2-Диметилбутан	—185,0	—186,1
2,3-Диметилбутан	—176,6	—178,3
Гептан	—187,6	—187,7
2-Метилгексан	—193,9	—194,6
3-Метилгексан	—191,8	—191,3
3-Этилпентан	—189,7	—189,3
2,2-Диметилпентан	—205,6	—205,9
2,3-Диметилпентан	—195,1	—198,0
2,4-Диметилпентан	—200,3	—201,7
3,3-Диметилпентан	—200,6	—201,2
2,2,3-Триметилбутан	—202,4	—204,5
Октан	—208,2	—208,7
2-Метилгептан	—214,6	—215,4
3-Метилгептан	—212,4	—212,5
4-Метилгептан	—212,4	—212,0
3-Этилгексан	—21[illegible]3	—210,7
2,2-Диметилгексан	—226,2	—224,6
2,3-Диметилгексан	—215,8	—213,8
2,4-Диметилгексан	—218,8	—219,2
2,5-Диметилгексан	—220,9	—222,5
3,3-Диметилгексан	—221,2	—220,0
2-Метил-3-этилпентан	—213,6	—211,0
3-Метил-3-этилпентан	—216,2	—214,9
2,2,3-Триметилпентан	—220,9	—220,0
2,2,4-Триметилпентан	—223,0	—224,0
2,3,3-Триметилпентан	—218,0	—216,0
2,3,4-Триметилпентан	—219,1	—217,3
2,2,3,3-Тетраметилбутан	—223,4	—225,5
Нонан	—228,9	—228,7
2,2-Диметилгептан	—246,8	—246,1
2,2,3-Триметилгексан	—241,5	—241,4
2,2,4-Триметилгексан	—241,5	—243,2
2,2,5-Триметилгексан	—253,1	—253,3
2,3,3-Триметилгексан	—238,6	—239,8
2,3,5-Триметилгексан	—242,7	—242,5
2,4,4-Триметилгексан	—238,6	—240,5
3,3,4-Триметилгексан	—236,5	—236,1
3,3-Диэтилпентан	—231,8	—231,8

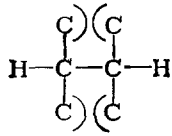
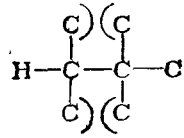
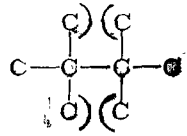
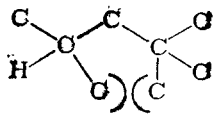
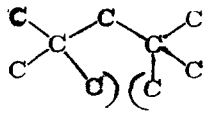
Продолжение табл. 2.7

Алкан	ΔH_f° (газ), кДж/моль рассчит.	Эксп.
2,2,3,3-Тетраметилпентан	−239,0	−237,1
2,2,3,4-Тетраметилпентан	−235,3	−236,9
2,2,4,4-Тетраметилпентан	−242,3	−241,8
Декан	−249,5	−249,7
2-Метилнонан	−255,8	−259,9
5-Метилнонан	−253,7	−258,6
Ундекан	−270,1	−270,9
2,2,5,5-Тетраметилгептан	−301,0	−302,1
3,3,5,5-Тетраметилгептан	−273,5	−276,6
2,2,4,4,5-Пентаметилгексан	−275,3	−280,8
Додекан	−290,7	−289,7
3,3,6,6-Тетраметилоктан	−316,6	−318,0
4,4,6,6-Тетраметилнонан	−314,8	−313,4
3,5-Диметил-3,5-диэтиленгептан	−304,8	−301,5
4,6-Диметил-4,6-диэтилнонан	−346,0	−346,9
5,5,7,7-Тетраметилундекан	−356,0	−366,5
Гексадекан	−373,2	−374,8
Октадекан	−414,4	−414,7
5-Бутилдокозан	−581,5	−587,4
11-Бутилдокозан	−581,5	−593,3
11-Децилгенэйкозан	−684,6	−705,8
Дотрикозан	−703,1	−697,5

—CH и —C—. Тем не менее, для многих ациклических алканов применение упомянутых выше четырех инкрементов приводит к великолепному согласию с экспериментальными данными. В случае сильно разветвленных алканов, в которых пространственные затруднения играют важную роль, величины термохимической устойчивости получаются завышенными. Однако в случае пространственных затруднений возможно использовать пять различных поправок двух типов.

Первый тип пространственных затруднений встречается в том случае, когда сильно замещенные углеродные атомы связаны друг с другом. Хотя 1,4-взаимодействия имеют место вокруг каждой C—C-связи, они обычно отражены в основной системе инкрементов и их следует учитывать отдельно только для сильно пространственно затрудненных систем. Используют следующие поправки (в кДж/моль): +3,00 для $R_2CH—CHR_2$, +9,55 для $R_3C—CHR_2$ и +20,80 для $R_3C—CR_3$. Эти поправки просто добавляют к инкрементам групп, когда в алкане встречается соответствующая структурная единица. Второй тип пространственных затруднений встречается, когда две сильно пространственно затрудненные группы связаны с одним и тем же углеродным атомом. Для таких случаев

рекомендуются поправки: +9,5 кДж/моль для $R_2CH—C—CR_3$ и +22,5 кДж/моль для $R_3C—C—CR_3$. Ниже приведен весь набор девяти инкрементов, необходимых при применении приведенной выше схемы для определения теплоты образования любого ациклического алкана в газовой фазе (в кДж/моль):

Группа	Инкремент или поправка
$-CH_3$	−42,46
$-CH_2-$	−20,62
$-\overset{|}{C}H-$	$-1{,}06 - (2{,}12 \cdot N^*_{CH_3})$
$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	$19{,}70 - (5{,}00 \cdot N^*_{CH_3})$
	+3,00
	+9,55
	+20,80
	+9,50
	+22,50

* N_{CH_3} — число метильных групп, связанных с рассматриваемой группой.

Таблица 2.8. Экспериментальные и рассчитанные теплоты образования изомерных гептанов в газовой фазе (в кДж/моль)

Соединение	Экспериментальное значение	По Аллену [а]	По Аллену и Скинеру	По Бенсону и Бассу [б]	По Сомаяджуле и Зволинскому [63]	Расчет авторов [в]
н-Гептан	—187,7	—187,2	—187,8	—187,9	—187,9	—187,6
2-Метилгексан	—194,6	—195,7	—194,9	—193,7	—196,2	—193,9
3-Метилгексан	—191,3	—195,7	—192,3	—190,7	—192,5	—191,8
3-Этилгексан	—189,3	—195,7	—190,3	—187,8	—190,7	—189,7
2,2-Диметилпентан	—205,9	—201,4	—206,2	—202,2	—204,6	—205,6
2,3-Диметилпентан	—198,0	—204,2	—196,1	—196,5	—195,6	—195,1
2,4-Диметилпентан	—201,7	—204,2	—202,0	—199,4	—199,7	—200,3
3,3-Диметилпентан	—201,2	—210,4	—201,5	—196,3	—200,5	—200,6
2,2,3-Триметилбутан	—204,5	—218.9	—203,2	—205,0	—203,7	—202,4

[а] Рассчитано с использованием инкрементов, даиных Коксом и Пилчером [54] (см. с. 103.) [б] Рассчитано с использованием инкрементов, приведенных в ссылке [65], включая *гош*-поправку. [в] Рассчитано с использованием инкрементов, приведениых на с. 108

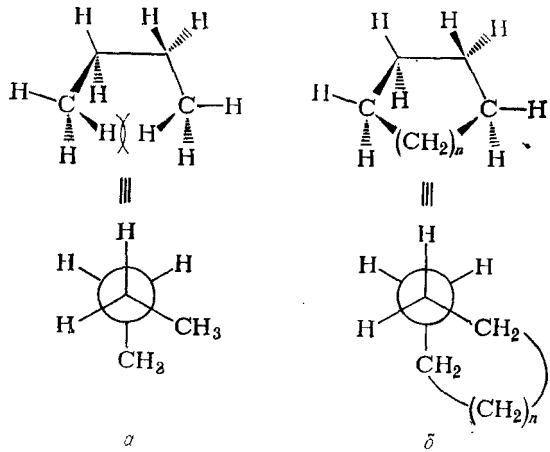
В табл. 2.7 показаны результаты, полученные таким образом для 70 алканов, для которых известны экспериментальные данные. Коэффициент корреляции между рассчитанными и экспериментальными значениями составляет 0,9996, а наклон, найденный по линейной регрессии равен 1,01. Средняя квадратичная ошибка для всей области рассмотренных структур, составляет $2[\Sigma\Delta^2/N(N-1)]^{1/2} = \pm 1{,}05$ кДж/моль. Если опустить «выпадающие» точки, характерные для очень больших алканов, для которых следует ожидать экспериментальных трудностей при определении теплот образования, то приведенные выше величины станут значительно более точными.

Хотя оба подхода, как основанный на энергии связей, так и основанный на групповых инкрементах, могут быть усовершенствованы до такой степени, что может быть достигнуто отличное согласие с экспериментальными данными, последний метод проще, менее искусственен в своем окончательном варианте и может быть использован в рамках конформационного анализа. Теплоты образования алканов, определенные экспериментально и рассчитанные с помощью пяти схем, приведены в табл. 2.8.

2.1.6.6. Оценка теплот образования циклических, полициклических и мостиковых алканов на основе инкрементов «скошенных разобщенных» групп и «единственных» наиболее устойчивых конформаций

Ряд проблем возникает при использовании схем, основанных на инкрементах, для циклических алканов. Шлейер с сотр. [66] отметил, что схемы, разработанные только для ациклических алканов,

нельзя непосредственно применять для циклических систем, поскольку в них отсутствуют скошенные взаимодействия, характерные для ациклических систем. Рассмотрим два фрагмента C_4:



а *б*

Ациклический фрагмент (а) в представленной конформации со сближенными метильными группами дестабилизован, прежде всего, за счет водород-водородных взаимодействий. В циклическом фрагменте (б) такие взаимодействия отсутствуют. Соответственно, любая схема, основанная на инкрементах и включающая эти ациклические скошенные взаимодействия, не может быть прямо использована для циклических алканов. Скошенные взаимодействия входят обычно в инкременты для групп R_3C—, поскольку их невозможно избежать, когда эта группа связана с любой другой группой, кроме метильной. В нашей схеме, основанной на инкрементах групп и описанной выше, неизбежные скошенные взаимодействия включены в инкременты групп, а более существенные скошенные взаимодействия учитывают, вводя поправки на пространственные затруднения. Шлейер и сотр. [66], следуя методике Бенсона и Басса [65], разработали схему, в которой каждое скошенное взаимодействие учитывают отдельно, что позволяет включить в рассмотрение циклические алканы.

Имеется еще одно различие между ациклическими и циклическими алканами. Большинство молекул в газовой фазе при 25 °С конформационно подвижны и, хотя может существовать единственная конформация с наиболее низкой энергией, все же и другие конформационные изомеры с близкой энергией могут вносить свой вклад. Используя значение энергии скошенного взаимодействия, равное 2,93 кДж/моль, Манн рассчитал содержание конформаций с более высокой энергией для ряда алканов [67]. Эти данные можно использовать для корректирования экспериментальной теплоты образования в газовой фазе и сведения ее к теплоте образования единственного конформационного изомера с наиболее низкой

энергией. Однако циклические алканы (например, циклогексан) при 25 °С в общем значительно менее конформационно подвижны, чем ациклические алканы (например, *н*-гексан), и во многих случаях следует рассматривать в основном состоянии только единственный конформационный изомер. По этой причине Шлейер и сотр. [66] считают, что для циклических и полициклических систем следует использовать только инкременты, основанные на теплотах образования «единственной конформации». Эти инкременты приведены ниже (в кДж/моль):

Группа	Инкремент
$-CH_3$	−42,05
$-CH_2-$	−21,46
	−9,04
	−1,26
Поправка на ациклическое скошенное взаимодействие	+2,93

2.1.6.7. Молекулярно-механические расчеты теплот образования и энергии напряжения

Рассмотренные выше схемы, основанные на энергиях связей и инкрементах групп, хотя и могут быть доведены до высокой степени точности, не обладают гибкостью и широтой. Эти качества присущи схемам, включающим молекулярно-механические расчеты (иначе, расчеты, основанные на эмпирических силовых полях), которые в настоящее время широко используют в органической химии. В данном разделе обсуждение этих схем ограничено применением их для определения теплот образования, разницы энергий, энергий напряжения и молекулярной структуры насыщенных углеводородов. Однако достоинством подхода, основанного на молекулярной механике, является возможность его применения для функциональных групп, алкенов, ароматических и металлорганических соединений, конформаций полимеров и пептидов и для реакционноспособных интермедиатов. Подход на основе молекулярной механики был впервые развит Вестхаймером [68] и позднее расширен Хендриксоном [69] и Вайбергом [70]. В этом случае молекулу рассматривают как комбинацию частиц (атомов), удерживаемых вместе пружинками (связями), и проводят расчеты, применяя соответствующие типы молекулярных моделей. В этом случае электронную систему отдельно не рассматривают. Деформация модели растягиванием или сгибанием пружинок или смещением частиц друг относительно друга приводит к изменениям энергии, которые можно рассчитать, если известны необходимые силовые

законы и константы. Для определения потенциальных функций растяжения, сгибания, несвязанных взаимодействий и одновременного растягивания и сгибания (кручения) используют классические уравнения механики. Комбинирование этих функций приводит к установлению геометрии единственной конформации с минимальной энергией и полной пространственной энергии молекулы. Варьированием молекулярных параметров можно свести геометрию молекулярной модели к конформации с минимальной энергией. Технические детали минимизации энергии, которая проводится на быстродействующих вычислительных машинах, приведены в обзорах [71, 72]. Тщательный подбор потенциальных функций для каждого типа взаимодействия внутри молекулы позволяет получить силовое поле, отвечающее экспериментальным данным.

Пространственную энергию можно использовать непосредственно для определения разницы в энергиях между стереоизомерными и изологичными молекулами (т. е. молекулами, различающимися последовательностью связей, но содержащими одинаковое число групп CH_3, CH_2, CH и C). Примерами непосредственного применения энергий напряжения являются определение разницы в энергиях между формами ванны и кресла циклогексана, диастереомерами 1,4-диметилциклогексана или этилциклопентаном и метилциклогексаном. Теплоты образования, необходимые для сравнения других типов энергии, рассчитывают, используя пространственные энергии с учетом инкремеитов групп или инкрементов энергии связи, полученных при оптимизации пространственных энергий соотнесением с набором экспериментально известных теплот образования. Методом проб и ошибок можно успешно модифицировать параметры таким образом, чтобы достигнуть приемлемого соответствия для сопоставляемого ряда углеводородов различного структурного типа.

Одной из наиболее трудных задач при определении силового поля является выбор потенциальной функции для несвязанных атомов. Тар и Тенпас [73] отметили, что расчеты теплот образования не позволяют учесть с необходимой точностью ван-дер-ваальсовы взаимодействия в алканах. Это подтверждается обычно хорошим совпадением силовых полей при использовании сильно различающихся потенциальных функций для несвязанных взаимодействий. Параметризация силовых полей проводится обычно до согласования с энергетическими и структурными данными, однако имеются доказательства того, что по мере усовершенствования методов различные потенциалы несвязанных взаимодействий сводятся к единственному набору величин. Аллинджер [72] подчеркивал, что нельзя смешивать молекулярную модель с физической реальностью; если силовые поля не накладываются одно на другое, то это означает просто, что мы не можем получить информацию о физическом смысле того или иного явления, используя данную модель. Интерпретация явлений, которые резко изменяются от одного силового поля к другому, имеет сомнительный физический смысл.

В настоящее время, в рутинной работе используют несколько силовых полей. Наиболее широко используемыми моделями для углеводородов являются модели Бартелла [74], Бойда [75], Аллинджера (силовые поля ММ1 [34] и ММ2 [76]) и Шлейера (силовое поле EAS) [33]. Силовое поле ММ2 Аллинджера было введено для сведения к минимуму некоторых недостатков более раннего варианта ММ1. Ниже сравнение экспериментальных и рассчитанных по методам молекулярной механики данных для циклоалканов и полициклоалканов проведено на основе результатов, полученных на моделях ММ1, ММ2 и EAS, поскольку именно на этих моделях было получено наибольшее количество данных. Преимущество подхода, основанного на молекулярной механике, заключается в том, что его можно применять для систем, расчет которых невозможен обычными методами с использованием инкрементов. Метод, основанный на молекулярной механике, также представляет собой, конечно, метод интерполяции и экстраполяции существующих экспериментальных данных, и здесь отсутствие достаточного количества надежных экспериментальных данных затрудняет точную параметризацию. Вследствие этого сохраняется проблема распространения молекулярно-механических расчетов на структурные типы углеводородов, для которых в наборе, используемом для параметризации, не имеется данных. Проведение расчетов до некоторой степени ускоряет их усовершенствование, стимулируя новые экспериментальные исследования, на которых будет основано создание новых силовых полей.

2.1.6.8. Моно- и полициклоалканы

Большая часть известных для газовой фазы теплот образования моноциклоалканов приведена в табл. 2.9. Если учесть огромное число синтезированных циклоалканов и замещенных циклоалканов, то станет очевидным, что только незначительная часть из них была изучена термохимически. Фактически дело обстоит не совсем так; для ряда соединений определены теплоты образования в жидкой или твердой фазе, однако определение теплот испарения или сублимации является узким местом. Среди данных, приведенных в табл. 2.9, данные для циклононана, циклодекана, циклоундекана, циклододекана и циклотридекана получены с использованием теплот испарения и сублимации.

Важным моментом при обсуждении связи между структурой и энергией циклических систем является вопрос об энергии напряжения. Энергия напряжения молекулы (не путать с пространственной энергией) может быть определена различными путями [77]. Качественно признают наличие напряжения в молекуле или ее части, если форма молекулы не отвечает нормальным параметрам структурной теории. Циклопропан, например, очевидно более напряжен, чем пропан или циклогексан. Ниже обсуждена энергия напряжения с точки зрения двух стандартных моделей: энергии

Таблица 2.9. Теплоты образования некоторых моноциклоалканов (в кДж/моль) в газовой фазе [54]

Соединение	ΔH_f° (газ.)	Соединение	ΔH_f° (газ.)
Циклопропан	+53,26	*цис*-1,4-Диметилциклогексан	−176,6
1,1-Диметилциклопропан *	−8,2	*транс*-1,4-Диметилциклогексан	−184,5
Циклобутан	+28,37	Этилциклогексан	−171,7
Этилциклобутан *	−26,3	*н*-Пропилциклогексан	−193,2
Циклопентан	−77,2	1-Изопропил-4-метилциклогексан	−230,6
Метилциклопентан	−105,73	*н*-Бутилциклогексан	−213,0
1,1-Диметилциклопентан	−138,2	*н*-Гептилциклогексан	−288,1
цис-1,2-Диметилциклопентан	−129,5	*н*-Децилциклогексан	−339,5
транс-1,2-Диметилциклопентан	−136,6	*н*-Додецилциклогексан	−374,1
цис-1,3-Диметилциклопентан	−135,9	Циклогептан	−118,03
транс-1,3-Диметилциклопентан	−133,6	Циклооктан	−124,4
Этилциклопентан	−126,99	Циклононан	−132,8
н-Пропилциклопентан	−147,9	Циклодекан	−154,3
Циклогексан	−123,4	Циклоундекан	−179,4
Метилциклогексан	−154,7	Циклододекан	−230,2
1,2-Диметилциклогексан	−180,9	Циклотридекан	−246,4
цис-1,2-Диметилциклогексан	−172,1	Циклотетрадекан	−239,0
транс-1,2-Диметилциклогексан	−179,9	Циклопентадекан	−301,4
цис-1,3-Диметилциклогексан	−184,6	Циклогексадекан	−321,7
транс-1,3-Диметилциклогексан	−176,5	Циклогептадекан	−364,3

* По данным работы [76*а*].

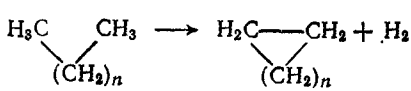
напряжения обычных циклов (ЭНОЦ), использованной Коксом и Пилчером [54], и энергии напряжения единственной (наиболее устойчивой) конформации (ЭНЕК), описанной Шлейером и сотр. [66].

В методе, основанном на модели ЭНОЦ, энергия напряжения цикла определяется по соотношению:

$$\text{Энергия напряжения цикла} = \left[\Delta H_f^\circ (\text{расч.}) - \Delta H_f^\circ (\text{наблюд.})\right] \quad (\text{при } 298{,}15 \text{ K})$$

где ΔH_f° (расч.) — теплота образования, рассчитанная по схеме, основанной на энергии связей или инкрементов групп.

Рассмотрим теперь другой подход на примере следующей циклизации:



Вполне обоснованно можно ожидать, что изменение энтальпии при такой циклизации, $\Delta H_{\text{цикл}}^\circ$, отражает напряжение в циклоалкане. То, что дело в общем обстоит именно так, вытекает из значений $\Delta H_{\text{цикл}}^\circ$, приведенных в табл. 2.10. Циклизация пропана в циклопропан является значительно более эндотермической реакцией, чем циклизация гексана в циклогексан. Энтальпию циклизации можно

Таблица 2.10. Экспериментальные и рассчитанные теплоты образования в газовой фазе. Энергии циклизации и энергии напряжения для незамещенных алканов

n	ΔH_f° (газ.)				$\Delta H^\circ_{\text{цикл.}}$ [а]	ЭНОЦ [а]	ЭНЕК [а]
	эксп. [а]	EAS	ММ1 [б]	ММ2 [в]			
3	+53,26	—	—	—	+157,2	115,0	117,6
4	+28,37	+24,2	+23,1	+26,4	+155,4	110,7	114,2
5	−77,2	−76,9	−75,7	−76,4	+69,7	25,8	30,1
6	−123,4	−122,8	−125,2	−123,6	+43,6	0,1	5,3
7	−118,03	−118,2	−119,2	−116,6	+69,6	26,1	32,2
8	−124,4	−122,0	−122,4	−123,5	+84,2	40,3	47,3
9	−132,8	−128,4	−130,8	—	+95,9	52,5	60,3
10	−154,3	−146,1	−156,5	−154,8	+95,2	51,6	60,3
11	−179,4	−172,0	−181,1	—	+91,5	47,1	59,7
12	−230,2	−208,2	−219,5	—	+59,5	16,9	27,3
13	−246,4	—	—	—	+65,0	21,3	32,6
14	−239,0	—	—	—	+92,9	49,3	61,4
15	−301,4	—	—	—	+51,2	7,4	20,5
16	−321,7	—	—	—	+54,1	7,7	21,7
17	−364,3	—	—	—	+29,5	−14,3	0,5

[а] Данные из работы [54]; [б] см. сс. [33]; [в] см. сс. [76].

преобразовать в инкременты групп. Так, для цикла C_{n+2}, свободного от напряжения

$$\Delta H^\circ_{\text{цикл}} = -[n(CH_2) + 2(CH_3)] + (n+2)(CH_2) = 2[(CH_2)-(CH_3)]$$

где (CH_2) и (CH_3) — соответствующие инкременты групп.

Для цикла с энергией напряжения S

$$\Delta H^\circ_{\text{цикл}} = 2[(CH_2)-(CH_3)] + S$$

и теплота образования циклоалкана дается выражениями

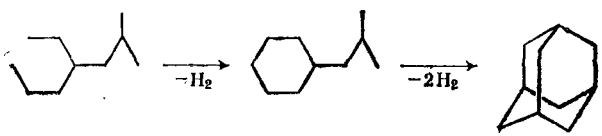
$$\Delta H_f^\circ(C_nH_{2n}) = \Delta H_f^\circ(C_nH_{2n+2}) + 2(CH_2) - 2(CH_3) + S =$$
$$= (n-2)(CH_2) + 2(CH_3) + 2(CH_2) - 2(CH_3) + S =$$
$$= (n-2)(CH_2) + 2(CH_3) + S = n(CH_2) + S$$

Отсюда энергию напряжения можно определить как

$$\Delta H_f^\circ(C_nH_{2n}) - n(CH_2) + S$$

Этот вывод можно использовать в любом методе с групповыми инкрементами, а также в обоих подходах, основанных на моделях ЭНОЦ и ЭНЕК, кроме того, он устраняет необходимость введения так называемого «изомера, свободного от напряжения» как точки отсчета [78]. Используя последнее понятие, энергию напряжения определяют как рассчитанную или экспериментальную теплоту образования (с поправкой на повышение энергии за счет присутствия в смеси с наиболее устойчивой конформацией конформаций с

более высокой энергией) минус теплоту образования изомера, свободного от напряжения. За свободный от напряжения изомер принимают *н*-алкан с той же самой молекулярной формулой, вводя поправки на разветвление путем прибавления соответствующих инкрементов. Использование понятия «свободный от напряжения изомер» всегда представляло собой камень преткновения в определениях энергии напряжения [78]. Например, свободный от напряжения изомер адамантана ($C_{10}H_{16}$) с шестью CH_2- и четырьмя CH-группами представляет собой чисто абстрактное понятие, в то время как процесс циклизации нециклического предшественника в



адамантан легко себе представить и конечный результат циклизации тот же самый, что и в случае подхода с использованием свободного от напряжения изомера, т. е. энергия напряжения определяется как разность между теплотой образования и суммой инкрементов групп, составляющих молекулу. Выбор групповых инкрементов, однако, очерчен значительно менее четко. В случае простого подхода на основе модели ЭНОЦ используют обычные групповые инкременты неразветвленных ациклических алканов, $(CH_3) = -42{,}34$; $(CH_2) = -20{,}59$; $(CH) = -7{,}32$; $(C) = -0{,}25$. Однако, как мы подчеркивали при обсуждении групповых инкрементов отдельных скошенных взаимодействий и единственных (наиболее устойчивых) конформаций, имеются ограничения к применению для циклических молекул таких поликонформационных инкрементов, включающих поправки на скошенные взаимодействия ациклического типа. Инкременты Шлейера и сотр. [66] для единственной (наиболее устойчивой) конформации, $(CH_3) = -42{,}05$; $(CH_2) = -21{,}46$; $(CH) = -9{,}04$; $(C) = -1{,}26$ создают значительно более правильную картину энергий напряжения и обеспечивают гораздо более строгий подход к решению задачи использования ациклических моделей для оценки энергий напряжения моноциклических и полициклических алканов. Значения ЭНЕК для циклоалканов (от циклопропана до циклогептадекана) приведены в табл. 2.10; включены также экспериментальные и рассчитанные теплоты образования, значения ЭНОЦ и экспериментальные энтальпии циклизации. Ниже рассмотрена природа напряжения в некоторых отдельных членах этого ряда.

Циклопропан. Причина напряжения в циклопропане (ЭНЕК=117,6 кДж/моль) совершенно очевидна: в этой плоской молекуле с углами между связями, равными 60°, проявляется сильное отклонение углов от нормального тетраэдрического значения, а водородные атомы полностью заслонены. С позиции пред-

ставления о молекулярных орбиталях угловое напряжение возникает при смешении атомных орбиталей углерода, направленных не вдоль вектора С—С, а несколько вне его. Этот тип связи (его иногда относят к изогнутой связи) менее эффективен, чем связь, включающая должным образом направленные sp^3—sp^3-орбитали. Подробное описание физических проявлений напряжения в циклопропане дано Фергюсоном [79] и Либманом и Гринбергом [77].

Циклобутан. Энергия напряжения циклобутана сравнима с энергией напряжения циклопропана; причиной напряжения также является сильное искажение углов. Теплота образования циклобутана, предсказанная с использованием силового поля ММ2, очень близка к экспериментальному значению. Циклобутан принимает неплоскую структуру, в которой 1,2- и 1,3-несвязанные взаимодействия (отталкивание) сведены к минимуму, барьер перехода в плоскую структуру составляет ~6 кДж/моль. Дополнительным источником напряжения в циклобутане является присутствие только двух углерод-углеродных 1,3-взаимодействий на четыре CH_2-группы. В циклах большего размера имеется по одному такому взаимодействую на каждую CH_2-группу [80].

Циклопентан. В *плоском* регулярно *построенном* циклопентане угол ССС составляет 108°, отклоняясь от нормального тетраэдрического угла всего на 1,5°. Однако для циклопентана, экспериментальная теплота образования которого достаточно хорошо согласуется со значениями, рассчитанными по схемам EAS 33 ММ1 [34] и ММ2 [76], значение ЭНЕК равно 30,1 кДж/моль. Такая энергия напряжения, очевидно, не может быть обусловлена угловым напряжением. Однако в циклопентане, как и в циклобутане, имеются отталкивания между несвязанными С—С- и С—Н-фрагментами и, хотя разницу в энергии заторможенной и заслоненной форм для включения в цикл CH_2—CH_2 группы определить невозможно, все же можно оценить ее в 10—11 кДж/моль, исходя из энергии напряжения плоского циклопентана, если принять, что единственным источником напряжения является торсионное напряжение. Соответствующий барьер в этане равен 12 кДж/моль, а в пропане 14 кДж/моль; отметим, что значения барьера для бутана (20 кДж/моль) нельзя использовать для расчета циклической молекулы, так как в бутане присутствуют скошенные взаимодействия. При переходе от плоской к неплоской конформации напряжение в циклопентане не устраняется, а только ослабевает.

Циклогексан. Является ли циклогексан напряженной или свободной от напряжения системой? При использовании подхода на основе ЭНОЦ циклогексан рассматривают как систему, свободную от напряжения, а при использовании подхода на основе ЭНЕК получают значение энергии напряжения, равное 5,3 кДж/моль. Проблема установления элементов напряжения в циклогексане в конформации кресла становится важной при обсуждении энергии напряжения в мостиковых циклических молекулах с углами ССС-связей, близкими к тетраэдрическому углу, и связями в заслоненном

положении, например, в адамантане. В настоящее время кажется очевидным, что вопрос о напряжении в таких молекулах может решаться только с использованием инкрементов единственной (наиболее устойчивой) конформации, не включающих скошенных взаимодействий (т. е. инкрементов, которые применяются по схеме, основанной на ЭНЕК). Совпадение рассчитанной с использованием обычного поликонформационного инкремента для CH_2 теплоты образования циклогексана с экспериментальной затрудняет понимание природы энергии напряжения в циклогексане. Небольшое напряжение в циклогексане возникает частично за счет водород-водородного взаимодействия через кольцо. Вследствие этого молекула переходит из конформации совершенного кресла к конформации уплощенного кресла. Структура с минимальной энергией является, таким образом, результатом одновременного уменьшения напряжения, несвязанного взаимодействия за счет уплощения кольца и увеличения торсионного искажения за счет отклонения от идеальной тетраэдрической геометрии. Невозможность уменьшения подобным путем напряжения в циклогексановых кольцах, входящих в каркасные структуры, такие как адамантан, является важным фактором возникновения энергии напряжения в таких системах.

«Горб» напряжения в средних циклах. Из табл. 2.10 видно, что значения ЭНЕК быстро уменьшаются от циклопропана к циклогексану, затем опять возрастают, достигая максимума для циклононана и циклодекана, после чего снижаются почти до постоянного значения. Энергии напряжения и энтальпии циклизации для циклоалканов C_9—C_{13} фактически являются приближенными, поскольку величины ΔH_f° (газ.) рассчитаны, исходя из теплот испарения или сублимации, ошибка в определении которых может достигать 10 кДж/моль и более. Тем не менее, нет никаких сомнений, что средние циклоалканы являются более напряженными, чем циклогексан и циклодекан. Причины этого были обсуждены выше.

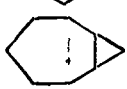
Молекулярно-механические расчеты циклоалканов. Наиболее простые методы расчета на основе молекулярной механики могут быть применены к циклобутанам и более крупным кольцам. Большие отклонения углов от тетраэдрического значения в циклопропане лежат вне предела функций изгиба, используемых для бо́льших колец. Бойд [75] и Аллинджер [76] использовали для четырехчленных циклов отдельный набор параметров, чтобы достигнуть удовлетворительных результатов, а Шлейер [33] применил модифицированную функцию изгиба в случае больших деформаций тетраэдрических углов. Предсказанные теплоты образования циклоалканов C_5—C_8 обычно хорошо совпадают с экспериментальными значениями (см. табл. 2.10). В случае бо́льших колец возникают две проблемы. Первой является недостаток надежных экспериментальных данных, а второй — нахождение правильной конформации молекулы с минимальной энергией. В таких случаях экспериментальное значение ΔH_f° (газ.) относится

к равновесной смеси конформеров, а значение, рассчитанное по схемам молекулярной механики, включает вклады энергетически допустимых конформаций.

Энергии напряжения полициклоалканов. Σ ЭНЦ-подход. Большая часть имеющихся термохимических данных для полициклоалканов приведена в табл. 2.11. Энергии напряжения и теплоты образования, рассчитанные на основе молекулярной механики, даны в табл. 2.12. Качественно можно видеть, что полициклические системы, включающие малые циклы, имеют высокие энергии напряжения. Наиболее простым путем оценки энергий напряжения полициклических систем является суммирование энергий напряжения составляющих систему колец (схема Σ ЭНЦ). Подход на основе схемы ЭНЦ представляет собой первое приближение к полной энергии напряжения, которое может быть достаточно точным в случае простых бициклических систем, таких как циклопропилциклопропан. Однако в процессе использования схемы Σ ЭНЦ обнаруживаются несообразности. Рассмотрим, например, бицикло[4.1.0]гептан и бицикло[2.2.1]гептан. Первый состоит из одного шестичленного и одного трехчленного циклов, в то время как второй имеет два пятичленных цикла и шестичленное кольцо в конформации ванны. Таким образом, хотя оба соединения представляют собой бициклогептаны, для первого из них суммируется энергия напряжения двух колец, а для второго — энергия напряжения трех колец. Этот подход был использован Коксом и Пилчером для кубана и Шлейером для адамантана. Схема Σ ЭНЦ обеспечивает полезную первичную оценку энергии напряжения полициклов, однако, как показывают эти данные, эта оценка приблизительна. Мало что дает выбор между схемами Σ ЭНЦ и Σ ЭНЕК [энергии напряжения единственной (наиболее устойчивой) конформации], поскольку разности между наблюдаемыми энергиями напряжения и рассчитанными по схеме Σ ЭНЦ значениями примерно равны для обеих систем.

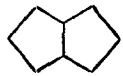
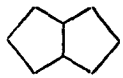
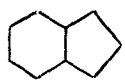
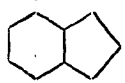
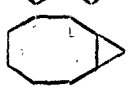
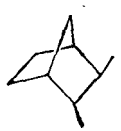
Обычное напряжение цикла в циклогексане почти отсутствует. Распространение подхода по схеме ЭНОЦ на *транс*-декалин и *транс,цис,транс*-пергидроантрацен приводит к отрицательным энергиям напряжения: —2,7 и —8,0 кДж/моль, соответственно. На примере этих молекул были получены, таким образом, первые указания на то, что подход ЭНОЦ недостаточен для конденсированных и мостиковых циклогексановых систем. В случае адамантана Шлейер объяснил напряжение в молекуле стерическими затруднениями и напряжением углов, хотя углы ССС близки к «идеальному» значению, которое не встречается в ненапряженных алканах. Подход на основе рассмотрения единственной конформации не приводит к отрицательным напряжениям в *транс*-декалине и *транс,цис,транс*-пергидроантрацене, однако с его помощью нельзя объяснить значения энергии напряжения в адамантане и его производных. Чтобы полностью понять происхождение напряжения в

Таблица 2.11. Теплоты образования некоторых полициклических и мостиковых алканов в газовой фазе (в кДж/моль)

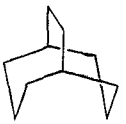
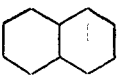
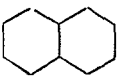
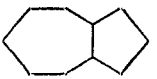
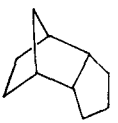
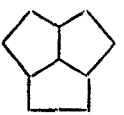
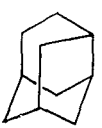
Соединение	Структура	ΔH_f° (газ.)	Литература
Бицикло[1.1.0]бутан		+217,2	[54]
Спиро[2.2]пентан		+185,14	[54]
Бицикло[2.1.0]пентан		+158,2	[80*а*]
Циклопропилциклопропан		+129,3	[54]
Бицикло[3.1.0]гексан		+38,9	[80*б*]
Бицикло[4.1.0]гептан		+1,7	[80*б*]
Норборнан [a]		−52,7	[54, 80*в*]
1-Метилбицикло[3.1.0]гексан		+1,5	[80*г*]
Нортрициклан [a]		+69,1	[54, 80*в*]
Квадрициклан [a]		+253,3	[54, 80*в*]
Трицикло[3.1.1.0^{3,4}]гептан		+149,2	[80*а*]
Бицикло[5.1.0]октан		−16,1	[80*б*]
цис-Бицикло[4.2.0]октан		−26,8	[80*б*]

[a] Теплота образования (твердого состояния) из работы [54], теплота сублимации по данным работы [80*в*].

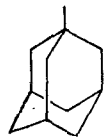
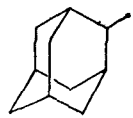
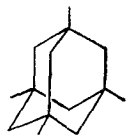
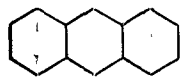
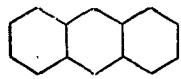
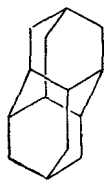
Продолжение табл. 2.11

Соединение	Структура	ΔH_f° (газ.	Литература
цис-Бицикло[3.3.0]октан		—92,2	[80*б*]
транс-Бицикло[3.3.0]октан		—66,0	[80*б*]
Бицикло[2.2.2]октан		—99,1	[80*д*]
1-Метилбицикло[4.1.0]гептан		—20,8	[80*г*]
Кубан		+622,2	[54]
цис-Бицикло[4.3.0]нонан		—127,1	[54]
транс-Бицикло[4.3.0]нонан		—131,5	[54]
цис-Бицикло[6.1.0]нонан		—31,8	[80*б*]
1,4-Диметилнорборнан		—128,2	[80*г*]
транс-2,3-Диметилнорборнан		—107,6	[80*г*]
Бицикло[3.3.1]нонан		—127,6	[80*е*]

Продолжение табл. 2.11

Соединение	Структура	ΔH_f° (газ.)	Литература
Бицикло[3.3.2]декан		—105,9	[80*е*]
цис-Бицикло[4.4.0]декан		—169,2	[54]
транс-Бицикло[4.4.0]декан		—182,1	[54]
цис-Бицикло[5.3.0]декан		—130,1	[54]
Спиро[4.5]декан		—145,4	[80*а*, 80*ж*]
эндо-Тетрагидродициклопентадиен		—60,2	[54]
Пергидроквиницен		—102,4	[80*з*]
Адамантан		—137,9 —128,2 —132,9 —133,5	[80*и*, 80*м*]
Протоадамантан		—85,9	[80*м*]
Спиро[5.5]ундекан		—190,5	[80*а*, 80*ж*]

Продолжение табл. 2.11

Соединение	Структура	ΔH_f° (газ.)	Литература
Бицикло[3.3.3]ундекан (манксан)		—89,0	[80*к*]
1-Метиладамантан		—169,7	[80*м*]
2-Метиладамантан		—149,2	[80*м*]
1,3,5,7-Тетраметиладамантан		—281,0	[80*м*]
транс,цис,транс-Пергидроантрацен		—243,2	[54]
транс,транс,транс-Пергидроантрацен		—220,6	[54]
Диамантан [6]		—144,5	

[6] После появления данных, приведенных в работе [80*м*], это значение было определено заново теми же авторами.

Продолжение табл. 2.11

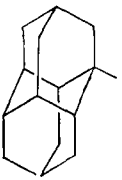
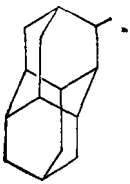
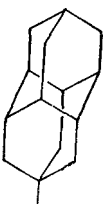
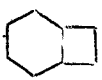
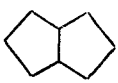
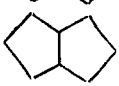
Соединение	Структура	ΔH_f° (газ.)	Литература
1-Метилдиамантан		—166,7	[80м]
3-Метилдиамантан		—157,3	[80м]
4-Метилдиамантан		—182,1	[80м]

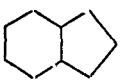
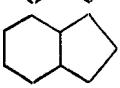
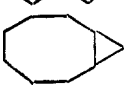
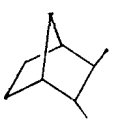
Таблица 2.12. Экспериментальные энергии напряжения и рассчитанные методами молекулярной механики теплоты образования (в кДж/моль)

Соединение	ЭНОЦ	ΣЭНОЦ	ЭНЕК	ΣЭНЕК	ΔH_f° (газ.)		
					EAS [33]	MM1 [33]	MM2 [76]
	273,0	230,0	278,2	235,2	—	—	—
	267,7	230,0	272,2	235,2	—	—	—
	234,6	225,7	240,7	231,8	—	—	—
	226,3	230,0	233,2	235,2	—	—	—

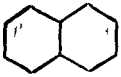
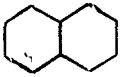
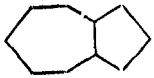
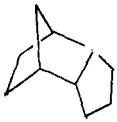
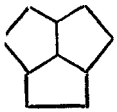
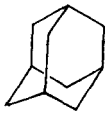
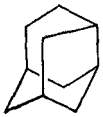
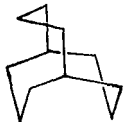
Продолжение табл. 2.12

Соединение	ЭНОЦ	ΣЭНОЦ	ЭНЕК	ΣЭНЕК	ΔH_f° (газ.)		
					EAS [33]	MM1 [33]	MM2 [76]
	135,9	140,8	142,8	147,7	—	—	—
	119,3	115,1	127,1	122,9	—	—	—
	64,9	75,5	72,7	89,3	—54,4	—56,4	—53,8
	133,8	140,8	139,7	147,7	—	—	—
	160,3	192,4	169,6	207,9	—	—	—
	317,8	392,3	329,0	409,6	—	—	—
	240,3	255,8	249,7	265,3	—	—	—
	121,1	141,1	130,7	149,8	—	—	—
 (*цис*)	111,4	110,8	120,0	119,5	—18,4	—14,5	—24,0
 (*цис*)	46,0	51,6	54,6	60,2	—94,6	—86,5	—95,3
 (*транс*)	72,2	51,6	80,8	60,2	—66,4	—64,8	—65,8

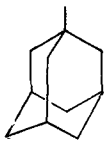
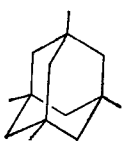
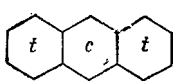
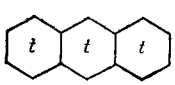
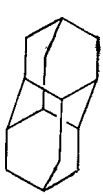
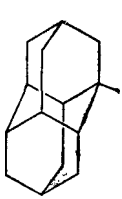
Продолжение табл. 2.12

Соединение	ЭНОЦ	ΣЭНОЦ	ЭНЕК	ΣЭНЕК	ΔH_f° (газ.)		
					EAS [33]	MM1 [33]	MM2 [76]
	39,1	71,7	47,7	87,3	−92,7	−101,3	−95,3
	132,1	115,1	138,9	122,9	—	—	—
	680,8	664,2	694,5	685,2	+621,3	+326,2	+622,7
 (*цис*)	31,7	25,9	41,2	35,4	−127,1	−125,3	−127,4
 (*транс*)	27,3	25,9	36,8	35,4	−131,7	−130,2	−132,3
	127,0	155,3	136,5	164,9	—	—	—
	59,9	75,5	65,7	89,3	−134,4	−134,3	—
	54,0	75,5	61,5	89,3	−110,2	−107,6	—
	31,2	40,5	40,7	57,9	−128,2	−127,1	—
	73,5	92,5	83,9	111,7	−109,5	−105,4	—

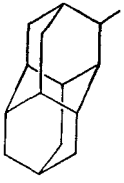
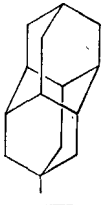
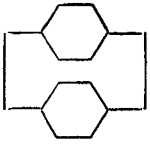
Продолжение табл. 2.12

Соединение	ЭНОЦ	ΣЭНОЦ	ЭНЕК	ΣЭНЕК	ΔH_f° (газ.)		
					EAS [33]	MM1 [33]	MM2 [76]
 (*цис*)	10,2	0,2	20,6	10,6	—170,3	—172,4	—171,7
 (*транс*)	—2,7	0,2	7,7	10,6	—181,7	—183,5	—183,1
 (*цис*)	49,3	51,9	59,7	62,3	—	—	—
	40,2	25,9	49,0	35,4	—155,6	—155,1	—
	92,6	101,3	104,7	119,4	—51,5	—46,4	—
	50,4	77,4	62,5	90,3	—99,3	—82,6	—92,7
	19,3	0,4	31,4	21,2	—136,0	—141,5	—132,0
	66,9	52,1	79,0	72,9	—88,4	—94,7	—86,7
	15,7	0,2	25,4	10,6	—195,8	—190,9	—
	111,1	120,9	122,2	141,9	—95,4	—105,5	—

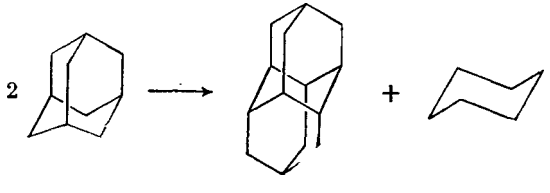
Продолжение табл. 2.12

Соединение	ЭНОЦ	ΣЭНОЦ	ЭНЕК	ΣЭНЕК	ΔH_f° (газ.)		
					EAS [33]	MM1 [33]	MM2 [76]
	18,4	0,4	29,5	21,2	—175,0	—179,5	—168,4
	32,7	9,2	45,4	29,4	—158,7	—163,3	—
	12,9	0,4	21,0	21,2	—294,0	—293,8	—278,1
	—8,0	0,3	7,6	15,9	—	—	—243,1
	14,6	24,0	30,2	39,7	—	—	—217,7
	37,6	0,7	56,6	37,1	—156,4	—159,5	—143,5
	50,7	9,1	68,7	45,8	—185,9	—182,3	—

Продолжение табл. 2.12

Соединение	ЭНОЦ	ΣЭНОЦ	ЭНЕК	ΣЭНЕК	ΔH_f° (газ.)		
					EAS [33]	MM1 [33]	MM2 [76]
	53,9	9,1	73,4	45,3	—182,1	—179,5	—
	35,3	0,7	53,3	37,1	—197,5	—195,9	—
	120,3	81,6	137,6	112,8	—	—	—

адамантане, необходимо рассмотреть процесс, за счет которого устраняется напряжение в циклогексане. В циклогексане 1,3-диаксиальные H - - - H-взаимодействия через кольцо устраняются при уплощении кольца, и конечная равновесная структура является, таким образом, компромиссом, при котором устранение 1,3-диаксиальных взаимодействий уравновешивается дополнительным торсионным напряжением, связанным с уплощением кольца. Попл и сотр. [38] рассчитали энергию релаксации циклогексана при переходе от идеальной геометрии к указанной равновесной геометрии, используя метод *ab initio* молекулярной орбитальной теории при минимальном уровне базисного набора и получили 2,9 кДж/моль. Энергию релаксации можно оценить по термохимии гипотетической газофазной реакции превращения адамантана в диамантан и циклогексан:



При этой реакции 2 моль адамантана превращаются в 1 моль диамантана и 1 моль циклогексана. Единственной разницей между реагентами и продуктами реакции является то, что для циклогексана путем релаксации могут устанавливаться равновесные энергия и геометрия. Экспериментально полученная энтальпия этой реакции составляет —1,6 кДж/моль; расчеты на основе молекулярной механики дают значения: —7,2 (EAS) [33], —1,7 (ММ1) [34] и —3,1 (ММ2) [76] кДж/моль. Используя подход на основе Σ ЭНЕК, получают энергию напряжения любого циклогексанового кольца в адамантане или диамантане, равную 7,9 кДж/моль, для самого циклогексана она составляет 5,3 кДж/моль. Энергию напряжения алмазоподобных молекул можно отнести поэтому всецело за счет сведения составляющих такие молекулы циклогексановых колец к неравновесным конформациям. Происхождение напряжения связано с пространственными затруднениями, однако в адамантане и циклогексане оно проявляется различием углов между связями.

Молекулярно-механические расчеты широко применяются к полициклоалканам; действительно, в настоящее время они являются единственным надежным методом для предсказания структур и энергий. Силовые поля схем EAS и ММ1 надежны в пределах 10—15 кДж/моль, но, к сожалению, ограничены тем, что они параметризованы по экспериментальным данным для моноциклических и ациклических молекул. В настоящее время имеется много экспериментальных данных ΔH_f° (газ.) для полициклических систем, и наиболее современное силовое поле ММ2 дает отличное совпадение для ряда таких систем.

2.1.7. ПОЛУЧЕНИЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКАНОВ

Вследствие относительно большой разницы в температурах кипения низших членов гомологического ряда (см. табл. 2.3) метан, этан, пропан, *н*-бутан, изобутан и изомерные пентаны можно получить тщательной фракционной перегонкой природного газа или нефти. Хотя комбинированием физических методов можно получить из нефти и некоторые другие чистые алканы, все же, если требуется чистый алкан, он должен быть синтезирован из функционального производного. В настоящем разделе рассмотрены синтетические методы, которые широко применяются в лабораторной практике. Реакции изомеризации и алкилирования, которые могут быть использованы для получения некоторых алканов, рассмотрены в разд. 2.1.9.4.

2.1.7.1. Получение алканов восстановлением олефинов

Алканы легко получаются восстановлением олефинов [81], которые могут быть получены разнообразнейшими способами (см. разд. 2.2.2). Гидрирование олефинов часто представляет собой важную последнюю стадию в синтезе алканов. Наиболее популяр-

ным методом является как гомогенное, так и гетерогенное каталитическое гидрирование. Многие олефины присоединяют водород в присутствии катализатора гидрирования при температурах от 0 до 300°С. Типичными катализаторами, используемыми в гетерогенных условиях, являются платина, палладий, никель, родий и хромит меди [81]. Платину и палладий применяют в виде тонко диспергированных металлов, в виде оксидов (которые восстанавливаются до металлов в условиях гидрирования) и в тонко диспергированной форме на носителях, таких как уголь, карбонат кальция, кизельгур, сульфат бария и силикагель. Наиболее часто используемыми катализаторами являются оксид платины (катализатор Адамса) и скелетный никель (никель Ренея). Высоко активные катализаторы можно получить восстановлением солей металлов борогидридом натрия [82]. Таким путем можно получить тонко диспергированные металлические родий, платину и палладий и использовать их как катализаторы непосредственно или после адсорбции на угле.

Одним из последних достижений является применение катализаторов гомогенного гидрирования, прототипом которых был хлоротрис(трифенилфосфин)родий(I), открытый Уилкинсоном [83]. В присутствии этого растворимого катализатора присоединение водорода идет при комнатной температуре в различных растворителях; олефины с концевой двойной связью гидрируются быстрее, чем олефины с внутренней двойной связью. Гомогенные катализаторы этого типа особенно пригодны для синтеза меченых алканов. Так, можно ввести в положения 1,2 два атома дейтерия. В случае же гетерогенных катализаторов обычно наблюдается интенсивный дейтерообмен. Используя гомогенные катализаторы, можно получить, например, 1,2-дидейтеродекан из децена-1 [84]:

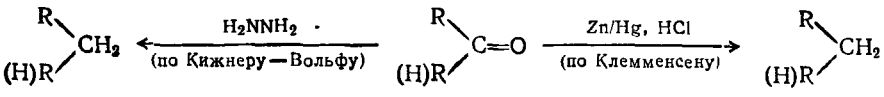
$$н\text{-}C_8H_{17}CH{=}CH_2 \xrightarrow[D_2]{(Ph_3P)_3RhCl} н\text{-}C_8H_{17}CHDCH_2D$$

К реагентам, которые обычно используют для некаталитического восстановления алканов, относятся диимид ($HN=NH$) [85] и натрий, растворенный в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) [86]. Диимид, генерированный *in situ* окислением гидразина каким-либо окислителем, элиминированием из ацил- или сульфонилгидразида или разложением азодикарбоновой кислоты, переносит два водородных атома на алкен по *цис*-схеме через неполярное переходное состояние с одновременной потерей азота и образованием алкана. Поэтому диимид пригоден для введения атомов дейтерия в положения 1,2. Раствор натрия в ГМФТА, содержащий донор протонов, восстанавливает гексен-1 в *н*-гексан с выходом 98% [86, 87].

2.1.7.2. Получение алканов из альдегидов и кетонов

Карбонильную группу альдегидов и кетонов можно легко превратить в метиленовую группу различными путями, которые можно

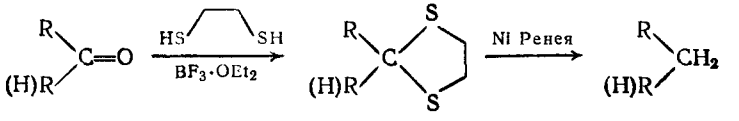
использовать для синтеза. Наиболее обычными методами являются восстановление по Клемменсену [88] и Кижнеру — Вольфу [89], (уравнения 8):



(8)

Восстановление по Клемменсену проводят в сильно кислой среде, а восстановление по Кижнеру — Вольфу — в сильно щелочной среде. Оба метода дополняют друг друга; альдегиды и кетоны, чувствительные к кислотам, но не чувствительные к основаниям, восстанавливают по методу Кижнера — Вольфа, при противоположной ситуации используют метод Клемменсена. По методу Клемменсена альдегид или кетон нагревают с избытком амальгамированного цинка и концентрированной соляной кислотой, получая алкан, содержащий то же число углеродных атомов; в качестве сорастворителей часто используют уксусную кислоту или толуол. Атом кислорода отщепляется в виде воды из частично восстановленного интермедиата, связанного с цинком. Соответствующие спирты не являются интермедиатами в этой реакции, поскольку они не восстанавливаются до алканов в условиях реакции Клемменсена. В своей первоначальной форме метод Кижнера — Вольфа включал превращение карбонильного соединения в его гидразон или семикарбазон, который затем обрабатывали гидроксидом калия при 180—200°С в запаянной трубке или автоклаве. В настоящее время эта методика обычно заменяется модифицированной методикой Хуан-Минлона, при использовании которой кипятят смесь карбонильного соединения, избытка гидразингидрата, гидроксида натрия или калия и диэтиленгликоля. Затем воду и избыток гидразина отгоняют из смеси, температуру повышают примерно до 200°С и нагревают до окончания выделения азота. Полагают, что механизм этой реакции включает образование алкилдиимида, отщепление от него азота с образованием карбаниона и протонирование карбаниона растворителем. Использование в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) позволяет провести восстановление при комнатной температуре [90]. Реакция облегчается также при использовании *трет*-бутилата калия в безводных условиях в кипящем толуоле [91]. Метод Кижнера — Вольфа пригоден для всех альдегидов и кетонов, кроме сильно пространственно затрудненных. Метод Клемменсена значительно более чувствителен к пространственным затруднениям. Восстановление тозилгидразонов алюмогидридом лития или борогидридом натрия также превращает карбонильные группы в метиленовые [92]. Этот метод родственен методу Кижнера — Вольфа в том отношении, что и здесь предполагается образование в

качестве интермедиата алкилдиимида. Тиоацетали, полученные взаимодействием альдегидов и кетонов с тиолом в условиях кислотного катализа, гладко превращаются в соответствующие метиленовые соединения в присутствии никеля Ренея [93]. В этой реакции часто используют этилендитиопроизводные (уравнение 9):



(9)

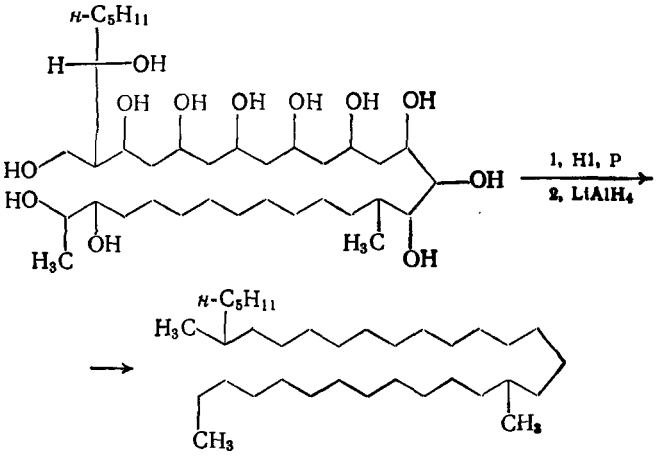
Способность хлоротрис(трифенилфосфин)родия(I) элиминировать оксид углерода от альдегидов успешно используют для синтеза алканов, содержащих на один атом углерода меньше, чем альдегид [94]. Однако алкан может быть загрязнен примесями олефинов (уравнение 10):

$$CH_3(CH_2)_5CHO \xrightarrow{(Ph_3P)_3RhCl} \longrightarrow \underset{(80\%)}{CH_3(CH_2)_4CH_3} + \underset{(10\%)}{CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2} + \underset{(10\%)}{CH_3(CH_2)_2CH{=}CHCH_3} \quad (10)$$

2.1.7.3. Получение алканов из спиртов и алкилгалогенидов

Получить непосредственно из спиртов алканы трудно, и восстановление спиртов осуществляют обычно непрямым путем. Так, спирт может быть превращен в алкен дегидратацией, а затем, используя один из методов гидрирования, описанных выше, можно получить алкан. Если позволяет структура соединения, то особенно удобна дегидратация третичных и вторичных спиртов, и этот путь широко используется. Кроме того, спирт можно превратить в производное, в котором связь углерод — кислород более лабильна, а затем восстановить это производное. В качестве таких производных широко используют галогениды, метансульфонаты и *п*-толуолсульфонаты; хлоридам обычно предпочитают бромиды и иодиды. В качестве восстанавливающих агентов применяют алюмогидрид лития [95], триэтилборогидрид лития [96], борогидрид натрия [97] и цианоборогидрид натрия [98]. При использовании борогидрида натрия и цианоборогидрида натрия восстановление лучше всего проводить соответственно в ДМСО и ГМФТА. Этот подход может быть использован и для полигидроксисоединений. В процессе изучения структуры противогрибкового макролидного антибиотика фунгихромина Коуп с сотр. превратили полиольный фрагмент в полииодпроизводное действием красного фосфора и горячей иодистоводородной кислоты (уравнение 11). Восстановление

полиодсоединения алюмогидридом лития дало гомогенный алкан C_{34} с выходом 13% [99]:



(11)

Такое восстановление было также успешно осуществлено в случае соответствующего поли-*п*-толуолсульфоната.

Три-*н*-бутил- и трифенилгидриды олова являются специфическими реагентами для восстановления алкилгалогенидов, реакционная способность которых изменяется в ряду: RI > RBr > RCl > > RF [100]. Восстановление можно проводить в углеводородных растворителях. Полагают, что реакция проходит по радикальному цепному механизму. В более старых методах использовались такие восстанавливающие агенты, как натрий, амальгама алюминия, цинковая пыль, цинк-медная пара и магний. Применение магния включает образования реагента Гринъяра с последующей реакцией металлорганического соединения с водой или разбавленной кислотой. Таким путем был получен *н*-пентан; в качестве растворителя вместо диэтилового эфира был использован ди-*н*-бутиловый эфир, чтобы обеспечить отделение продукта (т. кип. 36 °С) от растворителя (т. кип. 141 °С) перегонкой [101]. *н*-Гексадекан был синтезирован из 1-иодпроизводного с выходом 85% действием цинка в ледяной уксусной кислоте, содержащей сухой хлористый водород [102]. Для восстановления алкилгалогенидов используют также каталитическое гидрирование, в качестве типичного катализатора при этом применяют палладий на карбонате кальция в присутствии гидроксида калия [81 *а*].

Все рассмотренные выше методы восстановления, за исключением декарбонилирования альдегидов с использованием растворимого родиевого комплекса, приводят к образованию углеводородов, содержащих то же число углеродных атомов, что и исходное соединение. Существует ряд методов, при использовании которых можно получить алканы, содержащие больше углеродных атомов,

чем исходное соединение. Обычно при этом происходит образование ординарных углерод-углеродных связей, чаще всего непосредственной конденсацией двух алкильных групп. Имеется значительное число вариантов такого метода; часть из них включает образование металлорганических интермедиатов. Некоторые из реакций получения алканов конденсацией алкилгалогенидов, олефинов и карбоновых кислот путем реакций сочетания приведены ниже (уравнения 12—20).

1. Реакция Вюрца:

$$C_{50}H_{101}I \xrightarrow{Na} C_{100}H_{202} \qquad (12)$$

2. Конденсация реактивов Гриньяра:

$$Me(CH_2)_3MgCl \xrightarrow{\text{соль } Ag^I} Me(CH_2)_6Me \qquad (13)$$

$$Me(CH_2)_2\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}HMgBr \xrightarrow{\text{соль } Tl^I} Me(CH_2)_2\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}H—\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}H(CH_2)_2Me \qquad (14)$$

3. Алкилирование реактивов Гриньяра:

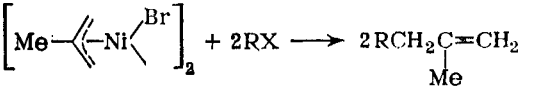
$$MeMgCl + Me_3CCl \longrightarrow Me_4C \qquad (15)$$

4. Алкилирование литийдиалкилмедных реагентов, R_2CuLi:

$$MeLi + CuI \longrightarrow Me_2CuLi \xrightarrow{\textit{н-октилиодид}} Me(CH_2)_7Me \qquad (16)$$

$$MeCH_2\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}HLi + CuI \longrightarrow (MeCH_2\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}H)_2CuLi \xrightarrow{MeBr} MeCH_2\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}HMe \qquad (17)$$

5. Алкилирование π-аллилникелевыми комплексами:



(18)

6. Превращение триалкилборанов под действием $AgNO_3$:

$$Me(CH_2)_3CH=CH_2 \longrightarrow [Me(CH_2)_5CH_2]_3B \xrightarrow{AgNO_3} Me(CH_2)_{10}Me \qquad (19)$$

7. Электрохимическая конденсация Кольбе:

$$2R—CO_2^- \xrightarrow{\text{анод}} R—R + 2CO_2 \qquad (20)$$

Одним из наиболее ранних вариантов является реакция Вюрца, в которой алкильные группы соединяются при обработке

алкилгалогенида металлическим натрием. Наиболее успешно реакция проходит с первичными алкилодидами; она была использована для получения гектана ($C_{100}H_{202}$) из 1-иодпентаконтана [103] (уравнение 12). Однако выходы обычно невелики, и желаемый продукт может быть загрязнен алкеном и алканом, соответствующим исходному алкилгалогениду (прямое восстановление). Очень плохие выходы целевого продукта получают при использовании метода Вюрца для вторичных галогенидов. Конденсация двух различных алкилгалогенидов по методу Вюрца не имеет препаративного значения: промежуточные натрийорганические соединения настолько реакционноспособны, что реагируют по мере их образования, и в результате кроме обычных побочных продуктов образуются все три возможных продукта конденсации алкилов. Реакция, таким образом, ограничена синтезом только симметричных алканов R—R. Симметричные алканы могут быть получены из алкилгалогенидов и с помощью реагентов Гриньяра. С этой целью получают гриньяров реагент и обрабатывают его солью металла (уравнения 13, 14). Используют соли кобальта [104], серебра [105] и таллия [106] (см. выше). Реакция типа реакции Вюрца с алкилбромидами проходит в присутствии пирофорного свинца, при этом образуются симметричные продукты с хорошим выходом [107]. Синтезы разнообразных несимметричных и симметричных алканов осуществляли алкилированием металлорганических реагентов алкилгалогенидами. Эта реакция формально аналогична реакции Вюрца. Так, например, алкилирование метилмагнийхлорида *трет*-бутилхлоридом дает неопентан с выходом 50% [108] (уравнение 15). При реакции с алкиллитием кроме простых продуктов алкилирования обычно образуются продукты диспропорционирования и симметричные продукты.

Очень гибкий метод несимметричного сочетания двух алкильных групп включает использование медьорганических реагентов [109, 110]. Конденсация идет при реакции литийдиалкилмеди R_2CuLi с алкилгалогенидом R′X. Литийдиалкилмедный реагент получают из соответствующего алкиллития и галогенида меди(I), а затем вводят в реакцию другой алкилгалогенид. Для достижения хороших выходов R′ должен быть первичным галогенидом; алкильная группа в металлорганическом интермедиате может быть первичной, вторичной или третичной; примеры использования этого метода даны выше (уравнения 16, 17). Определение относительных скоростей реакции литийди-*н*-бутилмеди с рядом органических галогенидов показало, что относительная реакционная способность галогенидов очень близка к таковой в S_N2-реакциях [111].

Аллилгалогениды реагируют с карбонилом никеля, давая π-аллильные комплексы никеля. Важной характерной чертой этих соединений в синтетическом отношении является их способность реагировать с различными алкилгалогенидами, образуя продукты конденсации (уравнение 18) [112]. Реакция триалкилборанов с щелочным нитратом серебра протекает через конденсацию алкиль-

ных групп [113, 114]. Выделение борана не обязательно, и эта последовательность реакций представляет собой синтетический путь от олефина к насыщенному димеру. Гексен-1 дает додекан (уравнение 19) с выходом 79% с примесью 6% 5-метилундекана, а 2-метилпентен-1 образует исключительно 4,7-диметилдекан.

2.1.7.4. Получение алканов из карбоновых кислот

Алканы можно получать из карбоновых кислот прямыми и непрямыми методами. В зависимости от использованного метода образующийся алкан может содержать то же число углеродных атомов, что и карбоновая кислота, а также меньшее или большее число атомов углерода, чем в исходной кислоте. Методы, при которых число углеродных атомов остается неизменным, включают восстановление кислоты в спирт, который затем превращают в алкаи методами, описанными выше.

Окислительным декарбоксилированием кислот получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная кнслота. С хорошими выходами (70—80%, считая на карбоновую кислоту) алканы образуются при фотохимическом декарбоксилировании первичных карбоновых кислот тетраацетатом свинца в хлороформе. Декарбоксилирование вторичных кислот в тех же условиях приводит к алканам с умеренными выходами, а в случае третичных кислот образуются олефины и сложные эфиры [115]. Прочие реакции декарбоксилирования, приводящие к сложным эфирам, олефинам и алкилгалогенидам, которые могут быть промежуточными веществами в синтезе алканов, включены в обзор Шелдона и Кочи [115]. Одной из таких реакций является реакция Хунсдиккера [81 *в*], в которой карбоновую кислоту превращают сначала в ацилгипогалогенид, а последний затем декарбоксилируют с образованием алкилгалогенида. В нескольких случаях для прямого получения алканов было использовано гомолитическое декарбоксилирование эфиров надкарбоновых кислот [116].

Карбоновые кислоты можно использовать также для непосредственного получения алканов, содержащих более длинную цепь углеродных атомов, чем исходная кислота. Для этой цели наиболее широко используется электрохимический синтез Кольбе (уравнение 20) [117]. Электролиз соли щелочного металла и карбоновой кислоты дает диоксид углерода и алкан, который содержит удвоенное число углеродных атомов по сравнению с числом атомов углерода в алкильном радикале кислоты. Реакция проходит через образование карбоксилатного радикала. Декарбоксилирование этого радикала приводит к алкильным радикалам, которые образуют алкан путем димеризации. С хорошими выходами алканы получают при электролизе жирных кислот, содержащих шесть и более атомов углерода. Низшие члены ряда, за исключением уксусной кислоты, дают алканы с довольно низкими выходами и большие

количества олефинов, сложных эфиров и других побочных продуктов. Длинноцепные диацилпероксиды в присутствии 1,2-дифенилэтана подвергаются термическому разложению, давая алканы по гомолитическому механизму декарбоксилирования.

2.1.8. СИНТЕЗ МОНО- И ПОЛИЦИКЛОАЛКАНОВ

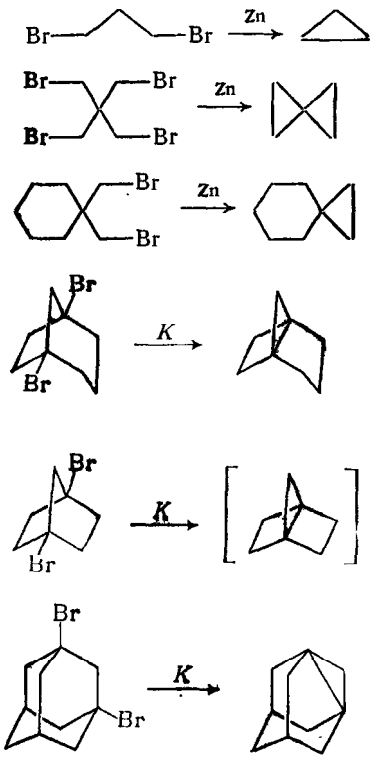
Методы синтеза циклических и полициклических алканов удобно разделить на два типа: 1) методы с использованием исходных соединений, уже включающих в модифицированной форме желаемую циклическую систему; и 2) методы, в которых ключевой стадией является создание желаемой циклической системы. Обычно после получения циклической системы методом второго типа далее используют один из методов первого типа.

В предыдущем разделе, посвященном методам синтеза ациклических алканов, были перечислены стандартные пути удаления функциональных групп в алкилгалогенидах, олефинах, карбонильных соединениях и т. п. и замена их на водород или алкильную группу. В подавляющем большинстве случаев эти методы применимы независимо от того, является ли алкильная группа циклической или ациклической. Так, восстановление по Кижнеру — Вольфу проходит обычно равно хорошо с ациклическими и циклическими кетонами, а гидрирование углерод-углеродной двойной связи протекает удовлетворительно независимо от того, является или нет двойная связь частью циклической системы. Эта реакция восстановления может быть успешно применена и для двойных связей, являющихся частью ароматической циклической системы [81]. Многие производные циклогексана были успешно получены каталитическим гидрированием соответствующих бензоидных систем в присутствии гетерогенных катализаторов (см. разд. 2.1.7.1). В общем случае, для восстановления бензольного кольца требуются более жесткие условия реакции, чем для восстановления изолированной двойной связи. Однако бензол и многие алкилбензолы гладко гидрируются над никелем Ренея под давлением при температурах 100—300 °С. Полиядерные ароматические соединения также можно прогидрировать: таким путем можно получать декалин, пергидроантрацен, пергидрофенантрен и аналогичные конденсированные полициклоалканы [81].

В этом разделе основное внимание будет сконцентрировано на методах построения карбоциклических колец, имея в виду, что коль скоро желаемая циклическая система будет получена, далее может понадобиться удалить лишнюю функциональную группу тем или иным способом, обсужденным уже для ациклических алканов.

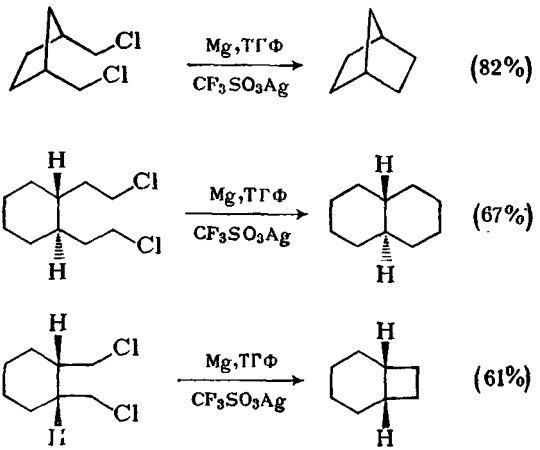
Многие циклоалканы можно получить непосредственно, используя разнообразные методы конденсации; одним из наиболее ранних методов является внутримолекулярный вариант реакции Вюрца [118]. При этой реакции α,ω-дигалогенид превращают в

металлорганическое соединение, которое циклизуется с образованием ординарной углерод-углеродной связи. Обработка 1,3-дибромпропана металлическим натрием дает циклопропан, но с низким выходом; лучшие результаты получают при использовании цинковой пыли. Этот тип 1,3-элиминирования нашел широкое применение в синтезе некоторых высоко напряженных циклопропанов:

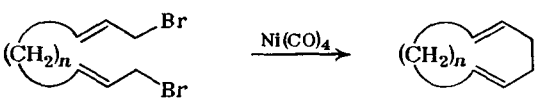


Циклобутан и некоторые его производные также были получены таким путем, однако для циклов большего размера этот метод неудобен. Уайтсайдс разработал чрезвычайно полезный вариант внутримолекулярной реакции Вюрца [119]. Он состоит в превращении α,ω-дигалогенида в димагнийорганическое соединение с последующей обработкой солью серебра(I). При этом образуется промежуточное алкилсеребряное производное, которое разлагается с разрывом связи углерод-серебро и одновременным образованием связи углерод-углерод. Реакция протекает в мягких условиях, выходы циклоалканов зависят от размеров цикла. Циклобутан и циклопентан получают с отличными выходами; для циклогексана и циклогептана выходы удовлетворительны; средние циклы не образуются совсем или образуются в следовых количествах, а

циклододекан получают с выходом 10—15%. Реакция была использована также для построения некоторых бициклических алканов:

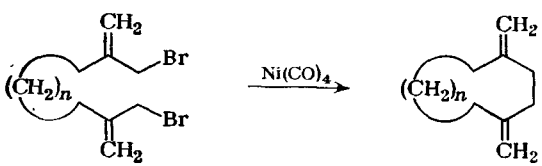


Конденсация алкилгалогенидов и π-аллилникель(I)бромидов также может быть осуществлена внутримолекулярно [120]. α,ω-Дибромиды типа, показанного ниже, циклизуются при действии карбонила никеля, образуя циклические олефины (уравнение 21), которые являются хорошими исходными соединениями для получения соответствующих циклоалканов. Этим путем были получены с великолепным выходом 12-, 14-, 16- и 18-членные циклы, однако



(21)

$n = 8, 10, 12$



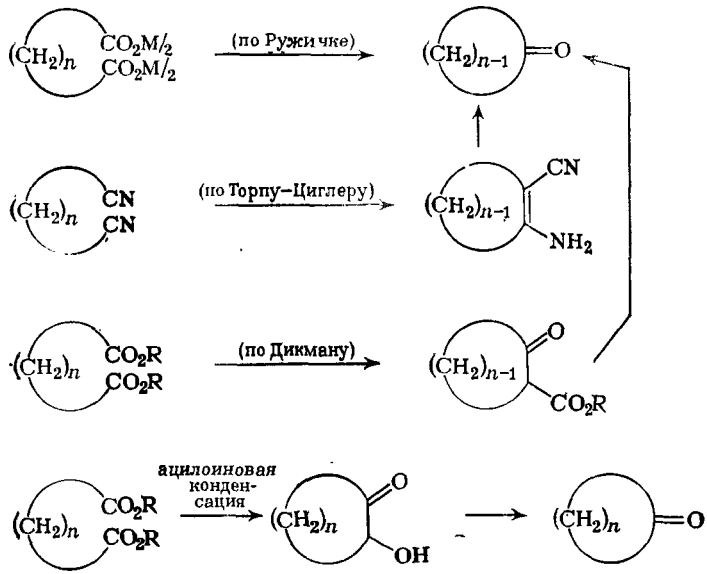
(22)

$n = 10, 12$

реакция оказалась не пригодной для синтеза 8- и 10-членных циклов. Изменяя структуру исходных α,ω-дибромидов, можно получить также некоторые экзоциклические олефины (см. уравнение

22); эти олефины представляют собой заманчивые исходные соединения для синтеза 1,4-диметилциклоалканов. Однако этот прямой метод не пригоден для построения средних циклов.

Имеется несколько методов для построения карбоциклических соединений, содержащих кислородные функции, из алифатических дикислот, диэфиров и динитрилов:



Эти методы представляют собой подходящие, хотя и более длинные, пути к циклоалканам, поскольку кислородную функцию можно обычно заменить на водород, используя рассмотренные ранее реакции. Некоторые из этих методов пригодны и для синтеза средних циклов, которые не удается получать прямыми методами конденсации. Сухая перегонка солей карбоновых кислот и щелочноземельных металлов обычно используется для получения диалкилкетонов. Внутримолекулярный вариант этой реакции можно применить для синтеза циклических кетонов из солей дикарбоновых кислот. Так, легко и с хорошими выходами образуются циклопентаноны и циклогексаноны. Циклопентанон можно получить с выходом 80% сухой перегонкой адипиновой кислоты в присутствии каталитических количеств гидроксида бария.

Циклогептанон может быть приготовлен пиролизом кальциевой соли пробковой кислоты. Ружичка с сотр. изучили получение циклических кетонов перегонкой ряда различных металлических солей дикарбоновых кислот [121, 122]. Кальциевые и бариевые соли дали хорошие результаты только для получения пяти- и шестичленных циклов. Для получения больших циклов особенно пригодны

соли тория. Выходы различных циклоалканов, полученных пиролизом кальциевых и ториевых солей дикарбоновых кислот приведены ниже:

Размер образующегося цикла	Выход, %	
	из соли Ca	из соли Th
5	45	15
6	40—50	70
7	35	50
8	5	20
9—12	—	1
15—16	—	5

В процессе пиролиза в качестве побочных продуктов образуются небольшие количества циклоалкандионов. Так, при синтезе циклогептадеканона в качестве побочного продукта был получен 34-членный циклоалкандион. Синтез Ружички по существу неблагоприятен для образования циклов, поскольку реакция проходит в конденсированной фазе, что способствует протеканию межмолекулярной, а не внутримолекулярной реакции (т. е. полимеризации, а не циклизации). Как видно из приведенных выше данных, выходы резко уменьшаются при переходе от обычных циклов к средним циклам и очень незначительно увеличиваются далее (до 5%) для 15- — 16-членных циклов.

В идеальных условиях циклизацию следует проводить при высоком разбавлении, чтобы внутримолекулярная реакция (независимая от концентрации) преобладала над межмолекулярной реакцией, т. е. реакцию следует проводить в растворе. Циглер модифицировал реакцию Торпа, применив сильное разбавление [123]. Первоначальный вариант процесса Торпа включал межмолекулярную катализуемую основаниями конденсацию нитрилов; позднее Торп разработал внутримолекулярный процесс, используя α,ω-динитрилы. Эта реакция пригодна для получения циклоалканов, поскольку первоначальный продукт — енаминонитрил — гидролизуется и декарбоксилируется в кислой среде. Циглер показал, что после модификации реакция Торпа может быть использована для синтеза циклических кетонов, содержащих от 5 до 33 атомов углерода. Модификация заключалась в использовании сильного разбавления, применении в качестве растворителя диэтилового эфира и N-метиланилина в качестве основания. Хотя реакция Торпа — Циглера хорошо проходит для обычных циклов и больших циклов, содержащих более 13 атомов углерода (циклооктадеканон, например, может быть получен с выходом 80% несмотря на сильное

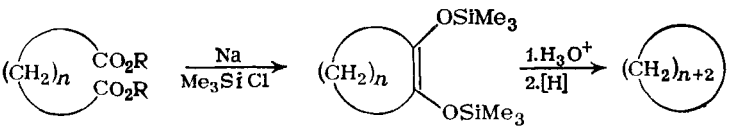
разбавление) 9-, 12-членные циклы получаются с очень низкими выходами.

Циклизация по Дикману представляет собой распространение сложноэфирной конденсации на образование циклической системы [123]. По своему характеру она очень близка к реакции Торпа — Циглера, поскольку проводится в присутствии основания и начальный продукт — кетоэфир — легко превращается в циклический кетон после гидролиза и декарбоксилирования. Однако по размеру синтезируемых циклов циклизация по Дикману более ограничена, чем циклизация по Торпу — Циглеру. Лучше всего эта реакция подходит для построения 5- —7-членных циклов. Несмотря на ограничения, присущие этим обоим методам циклизации, они имеют большое значение для синтеза полициклических систем, содержащих обычные кольца.

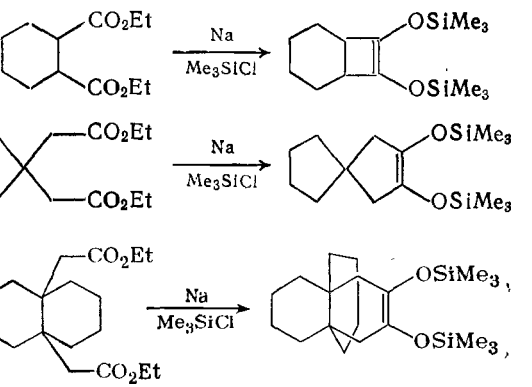
Ацилоиновая конденсация эфиров α,ω-дикарбоновых кислот является наиболее употребительным методом синтеза циклических кетонов со средними и большими кольцами [124]. В то время как реакции Дикмана и Торпа — Циглера в сущности не пригодны для синтеза циклов C_9—C_{12}, внутримолекулярная ацилоиновая конденсация с последующей стадией восстановления дает циклические кетоны со средними и большими кольцами с великолепными выходами. Конденсация включает восстановительную циклизацию эфиров α,ω-дикарбоновых кислот с использованием щелочного металла (чаще всего натрия); первоначальный продукт представляет собой ендиолат, который после подкисления превращается в α-гидроксикетон (ацилоин). Если реакцию проводят в присутствии триметилхлорсилана, то ендиолат можно выделить в виде бис(триметилсилилокси)производного. Последняя методика значительно расширила область применения и возможности ацилоиновой конденсации; использование триметилхлорсилана, как наилучшего варианта ацилоиновой конденсации, стало почти рутинным. При этом повышаются выходы продуктов, снижается количество побочных реакций, облегчается выделение образующих сопродуктов; триметилсилилоксигруппы легко удалить гидролизом. Кроме того, эта модификация позволяет получать более разнообразные по размеру циклы; в настоящее время имеется несколько примеров построения таким путем малых (трех- и четырехчленных), средних и больших (>20-членных) циклов.

Как и следовало ожидать, для образования средних и больших циклов путем ацилоиновой конденсации также желательно использовать условия сильного разбавления. Хотя детальный механизм реакции все еще не ясен, гетерогенные условия реакции, по-видимому, благоприятствуют образованию цикла. При высоком разбавлении оба электрофильных конца цепи диэфира сближаются друг с другом на поверхности металла до тех пор, пока не образуется связь. Ацилоины можно восстановить до кетонов с помощью различных модификаций метода Клемменсена. При мягких условиях реакции будет преобладать кетон, а при более жестких условиях

пройдет полное восстановление до циклоалкана. Примеры использования ацилоиновой конденсации для синтеза моно- и полициклических соединений приведены ниже:



$n = 1-27$



Другие реакции циклизации, приводящие к циклоалканонам с большими кольцами, включают метод Бломквиста с использованием димера дикетена [125] и пиролиз триперокснидов, описанный Стори [126].

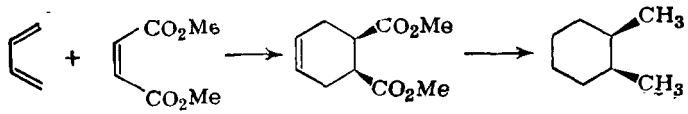
Циклоалканы можно получить гидрированием циклоалкинов. Окислительная конденсация некоторых терминальных диацетиленов в водном этаноле под действием кислорода в присутствии хлорида меди(I) и хлористого аммония (см. разд. 2.6.2.1) дает циклические димеры, тримеры, тетрамеры, пентамеры и высшие циклические полиацетилены. Полное гидрирование этих циклических полиацетиленов приводит к соответствующим насыщенным углеводородам. Используя этот метод Зондхеймер и сотр. получили циклоалканы, содержащие 16, 18, 20, 21, 24, 27, 28, 30, 32, 36, 40, 45, 54 атомов углерода; до этой работы самым большим известным циклоалканом был циклоалкан C_{34} [127].

Важные пути к моно- и полициклоалканам обеспечивают реакции фотохимического и термического циклоприсоединения и электроциклические реакции. Реакция Дильса — Альдера, которая представляет собой термическое $[_{\pi}4_s + _{\pi}2_s]$-циклоприсоединение, является очень хорошим, хотя и непрямым методом образования моно- и полициклов, содержащих шестичленные кольца (уравнения 23—28). Реакция включает 1,4-присоединение алкена (диенофила) к сопряженному диену; простейшим примером является при-

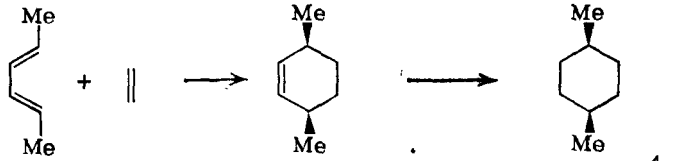
соединение этилена к бутадиену-1,3, приводящее к циклогексену (уравнение 23).



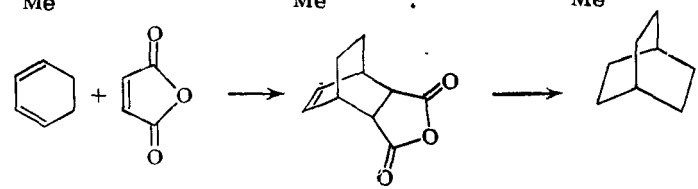
(23)



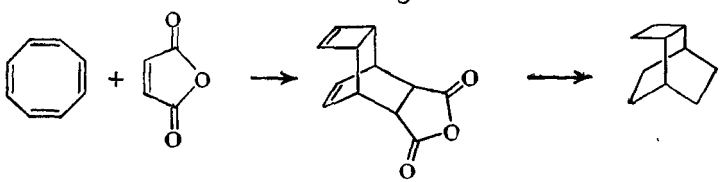
(24)



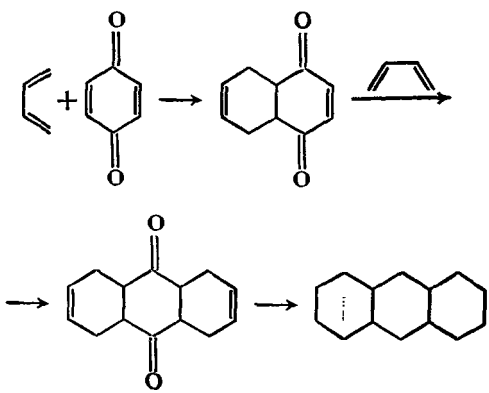
(25)



(26)



(27)

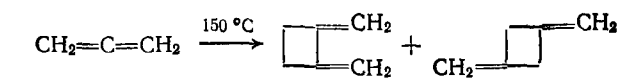


(28)

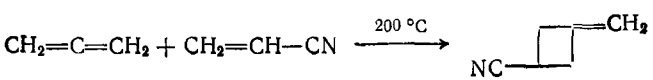
Этот частный пример не является показательным, поскольку выходы при этой реакции низки, однако он иллюстрирует общие возможности метода, заключающиеся в построении шестичленного

кольца таким путем, причем дальнейшее превращение продукта в циклоалкан можно легко осуществить гидрированием. Присоединение проходит значительно легче, если в диенофиле имеются электроноакцепторные группы, такие как карбокси-, циано-, оксо- или группировка циклического ангидрида. Эти группы можно затем удалить или восстановить до алкильных групп. Например, многие циклические дикарбоновые кислоты легко доступны путем присоединения по Дильсу — Альдеру малеинового ангидрида к ациклическим или циклическим диенам. Образующиеся дикарбоновые кислоты можно легко декарбоксилировать в алкены и последующим гидрированием получить циклические и полициклические алканы (уравнения 26, 27). Другой причиной, по которой эта реакция очень интересна в синтетическом отношении, является ее высокая стереоспецифичность. Конфигурации диена и диенофила сохраняются в аддукте. Так, присоединение диметилового эфира малеиновой кислоты к бутадиену-1,3 дает *цис*-замещенный циклогексен (уравнение 24) с сохранением конфигурации диенофила. Сохранение конфигурации в диене, когда он является замещенным, показано на примере продукта, полученного из этилена и *транс,транс*-гексадиена-2,4 (уравнение 25). Таким образом при использовании этих реакций для синтеза 1,2- и 1,4-диметилциклогексанов конфигурация продуктов определяется на стадии циклоприсоединения. Еще одной характерной особенностью реакции Дильса — Альдера, которая имеет важное значение для определения стереохимии бициклических и мостиковых карбоциклических соединений, является предпочтительность *эндо*-присоединения. Так, циклодимеризация циклопентадиена дает *эндо*-тетрагидродициклопентадиен в качестве основного продукта. Примеры реакций Дильса — Альдера, которые приводят к продуктам, пригодным для превращения в циклоалканы, приведены выше [128].

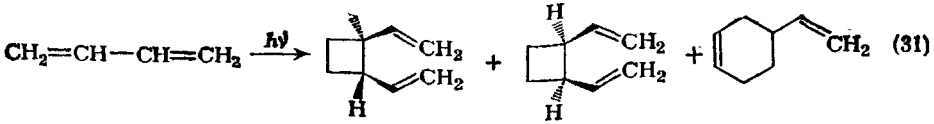
Среди других реакций циклоприсоединения, которые, как было показано, имеют общее синтетическое значение, следует отметить [2 + 2]-циклоприсоединения, которые приводят к циклобутанам. Известны как термический, так и фотохимический пути. К наиболее широко используемым фотохимическим реакциям [2 + 2]-циклоприсоединения алкенов относятся внутримолекулярные реакции, которые были использованы для синтеза полициклических углеводородов каркасного типа. Некоторые примеры меж- и внутримолекулярных циклизаций приведены ниже (уравнения 29—32) [129, 130]:



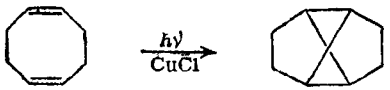
(29)



(30)



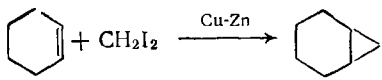
(31)



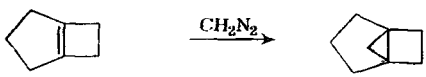
(32)

Электроциклические реакции замыкания цикла, которые можно индуцировать термически или фотохимически, обеспечивают путь к ненасыщенным карбоциклам, пригодиым для восстановления в циклоалканы и замещенные циклоалканы [131].

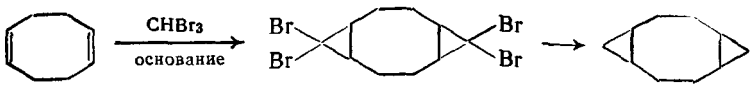
Присоединение карбенов и карбеноидов к олефинам является общим путем синтеза разнообразных замещенных циклопропанов (уравнения 33—39). Особенно выгодной комбинацией реагентов



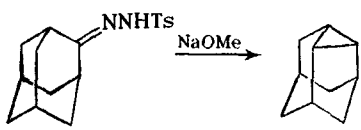
(33)



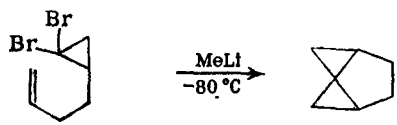
(34)



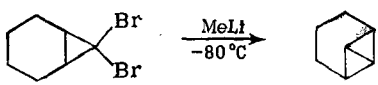
(35)



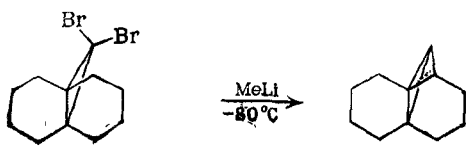
(36)



(37)



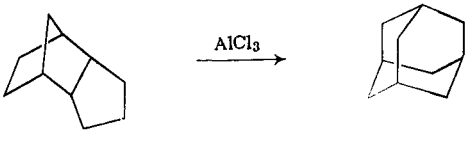
(38)



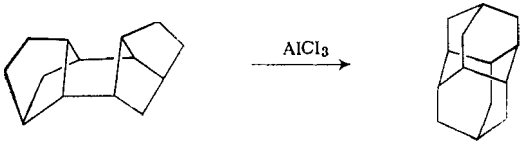
(39)

является иодистый метилен и цинк-медная пара (реагент Симмонса — Смита) [132]. Свободный метилен не является интермедиатом в этой реакции; вероятно, он переносится на C=C-связь через металлорганический интермедиат. Имеется много путей генерирования карбена и карбеноидных интермедиатов. Наиболее важными из них являются: 1) фотолиз, термолиз или катализуемое ионами металлов разложение диазоалканов; 2) фотолиз или термолиз солей сульфонилгидразонов; интермедиатами являются диазоалканы; 3) фотолиз диазиринов; 4) действие сильных оснований или металлорганических реагентов на алкилгалогениды и 5) термолиз α-галогенртутных соединений [133]. При проведении этих реакций в присутствии олефина образуются циклопропаны. Примеры межмолекулярных и внутримолекулярных реакций карбенов и карбеноидных реагентов приведены выше (уравнения 33—39). Другой характерной чертой карбенов является их способность внедряться в связи C—H. Внутримолекулярный вариант этой реакции внедрения используют для построения некоторых высоконапряженных циклопропильных систем.

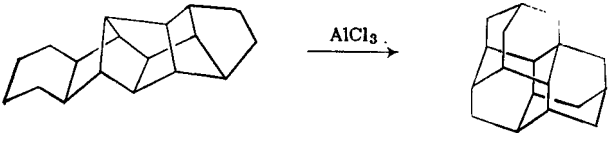
Многие другие полициклические мостиковые алканы (см. с. 67) были получены с помощью продуманных многостадийных синтезов. Для гомологического ряда алмазоподобных циклоалканов был разработан специальный, практически одностадийный метод синтеза. Шлейер установил, что адамантан можно получить перегруппировкой *эндо*-тетрагидродициклопентадиена. Позднее аналогичным путем из подходящих исходных соединений были получены диамантан и триамантан (уравнения 40—42) [134]. Успешное использо-



(40)



(41)



(42)

вание этого пути основано: 1) на высокой термодинамической устойчивости членов алмазоподобного ряда в сравнении с устойчивостью изомерных углеводородов; так, например, превращение

эндо-тетрагидродициклопентадиена в адамантан проходит экзотермически и изменение энергии составляет 65 кДж/моль; 2) на доступности напряженных исходных соединений, изомерных продуктам перегруппировки, и 3) на способности некоторых кислот Льюиса генерировать и поддерживать концентрацию катионных интермедиатов, необходимых для осуществления перегруппировки. Четвертый член ряда — *анти*-тетрамантан — был получен перегруппировкой в газовой фазе над платиной.

2.1.9. РЕАКЦИИ АЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКАНОВ

Название алканов — насыщенные углеводороды или парафины (от лат. *parum affinis* — лишенные сродства) — подчеркивает отсутствие у этого класса соединений выраженного химического сродства к большинству обычных реагентов. Алканы как класс действительно относятся к наименее реакционноспособным органическим соединениям, однако они ни в коей мере не являются химически инертными; за прошедшие 50 лет были найдены условия, при которых они вступают в разнообразные реакции. В настоящее время алканы являются крупнейшим источником сырья для химической промышленности; существуют многочисленные промышленно важные химические процессы, включающие введение функциональных групп в углеводороды природного газа или нефтяных фракций. В данном разделе рассмотрены процессы, основанные на реакциях галогенирования, окисления, нитрования, дегидрирования, ароматизации и изомеризации.

2.1.9.1. Галогенирование

Алканы являются важным исходным материалом для производства алкилгалогенидов. Фтор, хлор и бром легко реагируют с алканами, образуя моно- и полигалогенпроизводные, причем по реакционной способности галогены располагаются в ряд: фтор $>$ $>$ хлор $>$ бром. Иод, как правило, не реагирует с алканами. В темноте при обычной температуре галогенирование, за исключением фторирования, практически не идет. Однако при освещении УФ-светом или при высоких температурах реакция с хлором или бромом проходит, причем часто взрывоподобно. Этот тип галогенирования осуществляется по радикальному цепному механизму, который рассмотрен здесь на примере хлорирования метана. Важнейшими стадиями этого процесса являются: 1) инициирование, 2) рост цепи, 3) обрыв цепи.

Инициирование. Под действием света или нагревания происходит гомолитическое расщепление молекулы хлора с образованием двух атомов хлора:

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot$$

Этот процесс является эндотермическим ($\Delta H = 244$ кДж/моль).

Рост цепи. Как только образовались атомы хлора, становятся возможными две энергетическн благоприятные стадии. Во-первых, атом хлора может оторвать атом водорода от метана с образованием молекулы хлористого водорода и метильного радикала:

$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow HCl + \bullet CH_3$$

Энергии связей в CH_4 и HCl таковы, что изменение энергии, хотя оно и невелико (—5 кДж/моль), благоприятствует реакции.

Во-вторых, метильный радикал может затем отнять атом хлора от молекулы хлора с образованием метилхлорида и нового атома хлора:

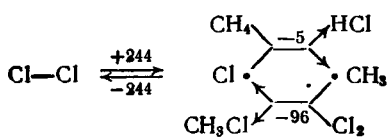
$$\bullet CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$$

Расчет показывает, что эта реакция экзотермична, $\Delta H = -96$ кДж/моль. Важная особенность механизма реакции заключается в том, что атом хлора, израсходованный на первой стадии роста цепи, заменяется на другой атом хлора на второй стадии. Это типично для цепного процесса и, в принципе, один атом хлора может вызвать хлорирование бесконечного числа молекул метана. В действительности длина цепи ограничена реакциями рекомбинации, которые заканчивают цепь.

Обрыв цепи. Обрыв цепи происходит, когда соединяются атомы хлора и метильные радикалы:

$$2Cl\bullet \longrightarrow Cl_2$$
$$2\bullet CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$
$$Cl\bullet + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3Cl$$

Механизм и энергетика хлорирования метана могут быть обобщены следующей схемой (цифры над стрелками — значения ΔH, в кДж/моль):



Хлорирование метана проводят обычно в газовой фазе при 350—750 °С. Хлорирование является классическим примером процесса, когда первоначальные продукты реакции могут претерпевать дальнейшее превращение, и распределение полученных продуктов зависит от конверсии, достигнутой в реакции.

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

Конверсию метана контролируют обычно отношением хлора к метану; хлор полностью расходуется в условиях процесса. Ведение процесса при низкой конверсии благоприятствует образованию ме-

Таблица 2.13. Энтальпия (ΔH_R) реакции галогенирования метана (в кДж/моль)

Реакция	F	Cl	Br	I
$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	+155	+244	+193	+152
$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + \cdot CH_3$	−138	−5	+63	+130
$\cdot CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	−298	−96	−88	−71
$2X\cdot \longrightarrow X_2$	+155	+244	+193	+152
$\Delta H_R =$	−436	−101	−25	+59

тилхлорида, а при высокой конверсии — образованию более высоко хлорированных продуктов.

Прямое галогенирование алканов проходит удовлетворительно только в случае хлора и брома. Для общей реакции (уравнение 43)

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + X_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + HX \qquad X = F, Cl, Br, I \qquad (43)$$

изменение энтальпии ΔH_R отвечает сильно экзотермической реакции для фтора умеренно экзотермической для хлора и брома, но эндотермической для иода. Соответствующие термохимические данные приведены в табл. 2.13

Каждая стадия фторирования после инициирования реакции является сильно экзотермической и, если только не принять каких-либо мер, чтобы реакция не развивалась слишком бурно, то фторирование в газовой фазе может привести к полному разрушению алкана, поскольку энергия, освобождающаяся при замещении водородного атома на фтор, достаточно велика для разрыва одинарных углерод-углеродных связей. Прямое фторирование метана всегда приводит к образованию некоторых количеств чистого углерода. По этой причине прямое фторирование алканов имеет очень ограниченное применение. Тем не менее, водород может быть замещен на фтор при использовании менее реакционноспособных фторирующих агентов, таких как фторид кобальта(III). Когда метан пропускают над фторидом кобальта(III) образуется метилфторид, а фторид кобальта(III) восстанавливается до фторида кобальта(II). Бромирование алканов значительно менее экзотермично, чем фторирование и хлорирование, хотя реакция, по-видимому, следует тем же самым путем как при высоких температурах, так и при активации светом. Иод не реакционноспособен.

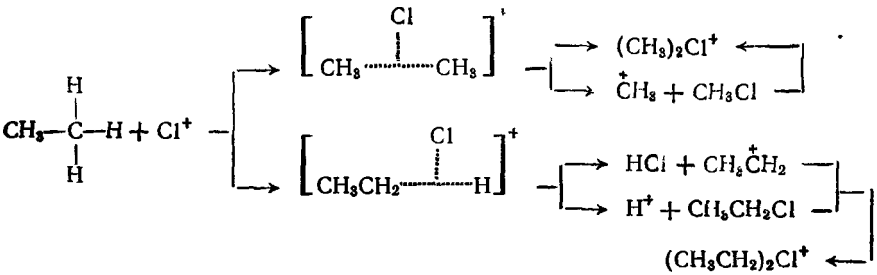
Хлорирование этана приводит к единственному монохлорированному продукту (этилхлорид), однако из пропана и высших алканов, для которых возможно образование более одного продукта

замещения, обычно получается смесь продуктов. Из чисто статистических соображений можно ожидать замещения шести первичных водородных атомов в пропане на каждые два замещения вторичных водородных атомов. При высоких температурах (>450 °С) *н*-пропилхлорид и изопропилхлорид действительно образуются в отношении 3 : 1. Однако при низких температурах процесс становится более селективным и атом хлора замещает предпочтительно вторичные водородные атомы. При комнатной температуре вторичные водородные атомы примерно в четыре раза более реакционноспособны, чем первичные водородные атомы, к реакции отрыва атомом хлора. При низких температурах наиболее реакционноспособными являются третичные водородные атомы; так, при хлорировании изобутана образуется 36% *трет*-бутилхлорида и 64% изобутилхлорида. На основании кинетических данных относительная реакционная способность третичных, вторичных и первичных водородных атомов в алканах при комнатной температуре составляет 5 : 4 : 1 (на водородный атом). Это отношение парциальных скоростей относительно независимо от строения углеводорода и может быть использовано для расчета соотношения продуктов при монохлорировании различных алканов. Необходимо подчеркнуть, что это отношение скоростей относится только к низкотемпературному хлорированию. По мере повышения температуры отношение приближается к 1 : 1 : 1. В таких условиях состав продуктов монохлорирования отвечает ожидаемому на основании статистической атаки атомом хлора.

Хлорирование алканов можно провести также такими агентами, как сульфурилхлорид, *трет*-бутилгипохлорит, хлористый иод и дихлорид иодбензола. Полагают, что хлорирование этими агентами проходит по радикальному механизму, однако в случае сульфурилхлорида был предложен также ионный механизм. В случае *н*-гексана при соотношении субстрат : сульфурилхлорид = 1 : 3 и использовании сульфолана в качестве растворителя образуются: 2-хлоргексан (56%), 3-хлоргексан (24%) и 1-хлоргексан (20%). В аналогичных условиях из изооктана получают 2,2,4-триметил-1-хлорпентан (43%), 2,2,4-триметил-3-хлорпентан (28%) и 2,2,4-триметил-4-хлорпентан (29%).

Недавно было показано, что хлорирование и бромирование алканов можно проводить в сильно кислых средах благоприятствующих образованию ионных интермедиатов. Хлорирование осуществляют непосредственно в суперкислотной системе, а бромирование — в присутствии дихлорметана в качестве растворителя. При использовании SbF_5 и Cl_2 в SO_2ClF при —78 °С проходит как заместительное хлорирование, так и хлорирование за счет разрыва связей (хлоролиз). Конечными продуктами в случае метана, этана и пропана являются соответствующие ионы диалкилхлориния. Механизм этих реакций включает, по-видимому, электрофильную атаку ионом Cl^+ С—Н-связи алкана. В случае метана образуется метилхлорид с выходом 2—5%, продукты дальнейшего хлорирова-

ния не обнаружены. Реакция с этаном привела к диметил- и диэтилхлориниевому ионам в отношении 7 : 3:



Селективность изменяется при замене катализатора Фриделя — Крафтса; так, при использовании $AlCl_3$ вместо SbF_5 наблюдается только замещение. Изобутан и изопентан бромируются Br_2 — $AgSbF_6$ в дихлорметане [135].

Шилов и сотр. нашли, что алканы хлорируются в водной H_2PtCl_6 в присутствии 5% K_2PtCl_4 при 120 °С. Хлорированные продукты образуются главным образом за счет замещения первичных углеродных атомов [136].

2.1.9.2. Нитрование

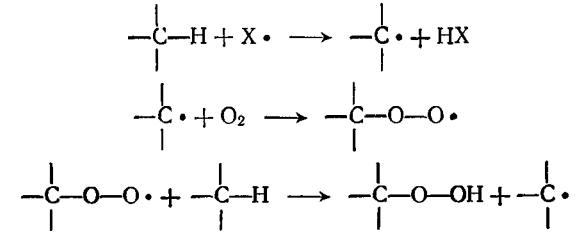
Алканы реагируют с азотной кислотой или N_2O_4 в газовой фазе с образованием нитропроизводных; обычно образуются смеси продуктов нитрования. Имеющиеся данные наводят на мысль о радикальном механизме реакции. Газофазное нитрование пропана дает 1- и 2-нитропропаны, нитроэтан и нитрометан; образование нитрометана и нитроэтана указывает на то, что при нитровании проходит также расщепление С—С-связи.

Нитрование алканов возможно также в условиях, благоприятствующих образованию ионных интермедиатов. Ола и Лин установили, что электрофильное нитрование метана и этана можно осуществить, используя устойчивые нитрониевые соли, например $NO^+PF_6^-$, в апротонных растворителях, таких как смесь метиленхлорида с сульфоланом, хотя выходы нитрометана и нитроэтана невелики. В растворах в HF или HSO_3F были получены гораздо более высокие выходы продуктов нитрования. Предложенный для нитрования механизм включает электрофильную атаку катионом NO^+ С—Н-связи в алкане [135].

2.1.9.3. Окисление

Алканы реагируют с кислородом при повышенных температурах; при избытке кислорода проходит полное сгорание с образованием диоксида углерода и воды. Процесс окисления в двигателях и топках редко проходит полностью, в особенности при недостатке

кислорода, и в результате ежедневно в больших количествах образуется вредный для здоровья оксид углерода. В лабораторном масштабе полное окисление алканов в строго определенных условиях в калориметре используют для определения теплот сгорания и образования. Количественная сторона таких термохимических процессов обсуждена в разд. 2.1.6. Хотя окисление алканов, как полное до диоксида углерода и воды, так и неполное с образованием промежуточных продуктов, представляет собой сильно экзотермическую реакцию, оно требует инициирования. Общепринято, что механизм окисления алканов включает радикальный цепной процесс, хотя детали инициирования цепи и различия в механизмах окисления в газовой и жидкой фазах все еще не ясны. Сам по себе кислород слишком малореакционноспособен, чтобы оторвать водородный атом от алкана с образованием алкильного радикала, однако, если этот процесс будет вызван какой-нибудь другой инициирующей частицей, то возникающий алкильный радикал может реагировать с кислородом, давая пероксирадикал. Затем пероксирадикал может оторвать водородный атом от другой молекулы алкана с образованием алкилгидропероксида и радикала так, что новые алкильные радикалы образуются один за другим, пока не исчерпается весь алкан:



В конечном результате взаимодействие кислорода с алканом приводит к алкилгидропероксиду. Как во всех радикальных цепных реакциях, длина цепи ограничена реакциями обрыва, при которых радикалы соединяются между собой.

Органические гидропероксиды являются обычно очень реакционноспособными соединениями; кислород-кислородная связь легко разрывается гомолитически, давая один или несколько продуктов в зависимости от условий окисления и строения алкана. Газофазное окисление вследствие значительно меньшей селективности имеет меньшее значение в химической промышленности, чем жидкофазное окисление. Важнейшим промышленным применением жидкофазного процесса является производство уксусной кислоты из бутана или низкокипящих нефтяных фракций. В ходе этого процесса образующиеся при разложении алкилгидропероксидов алкоксирадикалы диспропорционируют с разрывом С—С-связи, давая этильные радикалы и ацетальдегид, который далее окисляется в уксусную кислоту. Природа продуктов газофазного окисления зависит от температуры: при низких температурах основными продуктами

являются спирты, альдегиды и кетоны, а при высоких температурах, особенно при низких концентрациях кислорода,— продукты дегидрнрования и крекинга. Главное промышленное использование газофазное окисление нашло при производстве ацетальдегида, метанола и формальдегида из пропана и бутана [137].

Широко исследовано применение для окисления алканов окислителей на осиове переходных металлов. Обзоры по механизмам реакций с использованием в качестве окислителей марганца(VII), хрома(VI), ванадия(V), кобальта(III), марганца(III), церия(IV) и свинца(IV) опубликованы Стюартом [138] и Вибергом [139]. Окисление насыщенных углеводородов неорганическими окислителями идет в довольно жестких условиях; поскольку первоиачальные продукты реакции обычно более склонны к окислению, чем сами алканы, образуются значительные количества продуктов вторичного окисления. Трудно, например, окислить метиленовую группу во вторичную спиртовую группу без дальнейшего окисления в кетонную группировку; в некоторых случаях условия окисления настолько жесткие, что происходит расщепление С—С-связи. Обычно удается превратить С—Н-группы в третичные спиртовые группы, однако поскольку многие третичные спирты легко дегидратируются, то, их, как правило, нельзя получить с хорошим выходом. Виберг и Фостер нашли, что окисление 3-метилгептана дихромат-ионом дает 3-метилгептанол-3 с выходом 10% [140]. Низшие алканы ($C_1 - C_4$) окисляются до спиртов кислородом в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии хлорида олова(II); при этом метан значительно менее реакционноспособен, чем этан, пропан и бутан. Использование солей Co(III) для каталитического окисления бутана в уксусную кислоту представляет промышленный интерес. Окисление *н*-пентана также дает уксусную кислоту в качестве главного продукта; в состав минорных продуктов входят пропановая, бутановая и пентановая кислоты.

Некоторые реакции окисления алканов можно осуществить электрохимическим путем. Так, растворы алканов во фторсульфоновой кислоте в присутствии карбоновых кислот подвергаются анодному окислению с образованием α,β-ненасыщенных кетонов. В условиях электролиза с алканами можно провести реакцию Риттера. Так, окисление алканов в ацетонитриле приводит к N-алкилацетамидам.

Среди других окислительных превращений большое значение в нефтехимической промышленности имеет микробиологическое превращение алканов в продукты, содержащие белок, с применением бактерий или дрожжей; более легко превращаются неразветвленные алканы.

2.1.9.4. Каталитическая изомеризация алканов

В разделе 2.1.6 при рассмотрении термохимических свойств алканов был отмечен важный факт, что изомерные структуры не являются энергетически эквивалентными. Так, например, изомерные

бутаны различаются по энтальпии на 8,53 кДж/моль, причем из двух изомеров наиболее термохимически устойчивым является изомер с разветвленной цепью. Аналогично, пентаны по термохимической устойчивости располагаются в ряд: *н*-пентан < 2-метилбутан < 2,2-диметилпропан. Хотя термохимическая устойчивость не является синонимом термодинамической устойчивости, все же можно считать, что разветвление цепи в алканах благоприятно также термодинамически. *н*-Алканы можно превратить в их изомеры с разветвленной цепью в присутствии таких катализаторов, как галогениды алюминия, серная кислота, фтористый водород, некоторые оксиды, и таких катализаторов гидрирования, как платина, палладий, никель и родий без носителей или на оксидах-носителях. Каталитическая изомеризация представляет собой важный процесс при переработке нефти. Как было отмечено во введении, *н*-алканы имеют более низкие октановые числа, чем их разветвленные изомеры, и обычно непригодны в качестве моторных топлив. Каталитическая изомеризация позволяет превратить *н*-бутан в изобутан — важный реагент для реакций алкилирования, а также превратить более высокомолекулярные алканы нефти в разветвленные изомеры с более высокими октановыми числами. Процесс изомеризации обычно сопровождается другими реакциями, например крекингом и полимеризацией, что приводит к образованию продуктов с более низкой и более высокой молекулярными массами, чем исходный алкан. Побочные реакции можно свести к минимуму выбором подходящих экспериментальных условий. Изомеризацию *н*-бутана в изобутан можно вызвать при комнатной температуре, используя как катализатор бромид алюминия; в равновесии смесь содержит около 80% изобутана. Все имеющиеся данные указывают на то, что изомеризация проходит через следующие стадии: 1) образование катиона за счет межмолекулярного переноса водорода, 2) перегруппировка катиона, 3) насыщение катиона за счет гидридного переноса и 4) распределение продуктов между кислотной и углеводородной фазами (в случае гетерогенных реакций) [141]. Чистый *н*-бутан с трудом изомеризуется в присутствии галогенидов алюминия, что указывает на то, что процесс инициации не включает прямой перенос гидрид-иона от *н*-бутана к галогениду алюминия. В настоящее время общепринято, что истинным инициатором в изомеризации такого типа являются соединения типа $R^+ AlX_4^-$, образующиеся из галогенида алюминия и примесей в алкане (следы). Молекула инициатора открывает гидрид-ион от *н*-бутана, и возникающий катион перегруппировывается:

$$RCl + AlCl_3 \longrightarrow R^+ AlCl_4^-$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + R^+ \underset{-RH}{\longrightarrow} CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{1,2\text{-сдвиг } CH_3}$$

$$\longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}HCH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CH_3} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

В суперкислотной среде может проходить непосредственно протолиз С—Н-связи алкана с образованием катиона и молекулярного водорода (протолиз алкана); катион претерпевает перегруппировку типа, изображенного выше.

2.1.9.5. Каталитическое алкилирование алканов

Алканы, особенно изоалканы, взаимодействуя с алкенами в присутствии таких катализаторов, как галогениды алюминия, трехфтористый бор, фтористый водород и серная кислота, дают высшие члены ряда. Каталитическое алкилирование, таким образом, является методом получения топлив с высокими октановыми числами из некоторых газообразных низкомолекулярных алканов, образующихся в процессе переработки нефти. Как видно из предыдущего, изоалканы, необходимые для реакции алкилирования, могут быть легко получены с помощью процессов изомеризации. Так, изобутан, имеющий наибольшее промышленное значение как алкилирующий реагент, получают изомеризацией *н*-бутана. Олефины, необходимые для каталитического алкилирования, например пропен и бутен, являются побочными продуктами другого процесса переработки нефти — каталитического крекинга. Алкилирование приводит к довольно сложным смесям продуктов. Так, например, алкилирование изобутана пропеном в присутствии фтористого водорода при 40 °С дает следующие продукты: пропан, 2,3-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 2,2,4- и 2,3,4-триметилпентаны, 2,2,3- и 2,3,3-триэтилпентаны. Продукт реакции является, таким образом, смесью высокоразветвленных алканов, обладающих высокими октановыми числами. Реакция представляет собой цепной процесс, инициированный протонированием олефина фтористым водородом. Изопропил-катион отрывает гидрид-ион от изобутана, давая *трет*-бутил-катион, который присоединяется к пропену. Образующийся при этом диметилпентил-катион, может претерпевать внутримолекулярную перегруппировку, давая изомерные катионы, которые превращаются в диметилпентаны за счет отрыва гидрид-иона. Продукты состава C_8 образуются в результате взаимодействия изобутена, образующегося путем элиминирования протона из *трет*-бутил-катиона, с пропеном.

2.1.9.6. Реакции крекинга алканов

Разложение алканов с расщеплением С—С- и С—Н-связей было широко изучено, потому что большое промышленное значение приобрел крекинг нефтяных фракций для увеличения общего выхода продуктов, пригодных для использования в качестве топлив или как нефтехимическое сырье (например, алкены). Выбор процесса крекинга очень сильно зависит от типа требуемого продукта. Имеется два общих типа реакции: термический крекинг, при котором главными продуктами являются алкены, и каталитический крекинг, основной целью которого является получение алканов с высокими октановыми числами; в последнем процессе образуются лишь небольшие количества алкенов.

2.1.9.7. Термический крекинг

Метан очень устойчив к термическому разложению. При очень высоких температурах (>800 °С) и малом времени контакта метан дает этан, этилен, ацетилен, водород и некоторые ароматические углеводороды, главным образом, бензол. При температуре около 800 °С все алканы образуют одинаковые продукты разложения; наиболее важными из них являются этилен, пропен, бутены, бутадиен и водород. В промышленном процессе легкие нефтяные фракции, разбавленные паром, пропускают через пустую трубку при температуре около 800 °С; время контакта 1 с (или меньше). В случае этана основными продуктами являются этилен и водород; в настоящее время эта реакция используется наиболее широко.

Принято считать, что термический крекинг включает радикальный цепной процесс, при котором в случае, например, этана первой стадией является гомолиз С—С-связи с образованием двух метильных радикалов. Метильный радикал отщепляет затем водородный атом от молекулы этана, а этильный радикал теряет водородный атом, который может отнять другой водородный атом от молекулы этана, давая молекулярный водород и этильный радикал и, таким образом, обеспечивая рост цепи. Дальнейшие детали механизма и возникновение β-расщепления в крупных алкильных радикалах обсуждены Виземаном [7].

2.1.9.8. Каталитический крекинг

Газойль и фракции, полученные при фракционной перегонке тяжелых жидких топлив, используют в каталитическом крекинге. Процесс проводят при высоких температурах (>450 °С) на кислых катализаторах, обычно на алюмосиликатах, молекулярных ситах или цеолитах. Предполагают, что протекающие реакции включают образование карбениевых ионов, при котором проходит расщепление С—С-связей, сопровождающееся изомеризацией *н*-алканов в разветвленные алканы. Реакцию расщепления можно рассматривать как реакцию, обратную реакции алкилирования алканов, описанной ранее. Конечным результатом процесса является превращение высококипящих нефтяных фракций в высокооктановые топлива. Родственным каталитическому крекингу процессом является гидрокрекинг, при котором нефтяные фракции и водород проводят над бифункциональным катализатором, обладающим как крекирующей, так и гидрирующей активностью. Катализатором крекинга служит алюмосиликат, а катализатором гидрирования — металлы: никель, платина или палладий. Таким образом, алкены, образующиеся при крекинге, быстро гидрируются в алканы.

2.1.9.9. Каталитический риформинг и дегидроциклизация алканов

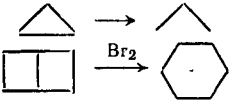
Каталитический риформинг используют для алканов и циклоалканов бензиновой фракции с целью повышения октанового числа

потенциальных топлив и промышленного получения ароматических углеводородов. Подобно гидрокрекингу каталитический риформинг проводят, используя бифункциональные катализаторы, например, платину на оксиде алюминия, в присутствии водорода. Основными реакциями, которые проходят при этом, являются: 1) дегидроциклизация алканов в ароматические углеводороды (например, превращение *н*-гептана в толуол); 2) гидрокрекинг алканов (например, *н*-гептана в пропан и бутан); 3) дегидрирование циклогексана в бензол; 4) изомеризация алкилциклопентанов в ароматические углеводороды (например, метилциклопентана в бензол) и 5) изомеризация *н*-алканов в изоалканы. Механизм этих процессов в присутствии как монофункциональных, так и бифункциональных катализаторов все еще является предметом оживленной дискуссии. Обзор реакций алканов на платине см. [143].

2.1.10. РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКАНОВ И ПОЛИЦИКЛОАЛКАНОВ

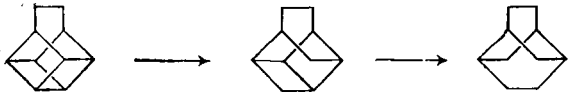
Многие из реакций ациклических насыщенных углеводородов, рассмотренных выше, применимы также для циклоалканов и полициклоалканов. Так, многие циклоалканы вступают в реакции ионного и свободнорадикального галогенирования, окисления и нитрования без изменения скелета или разрыва углерод-углеродной связи. Различия в химическом поведении часто обусловлены наличием в некоторых циклических структурах избыточного углового напряжения. Как отмечалось в разделах, посвященных стереохимии и термохимии, угловое напряжение характерно для малых циклов, что отражается на значениях их теплот сгорания и энергиях циклизации (см. табл. 2.10). Следует ожидать, что наличие сильного углового напряжения должно отразиться и на некоторых химических свойствах. Циклопропан гораздо более реакционноспособен, чем другие циклоалканы, благодаря освобождению энергии напряжения при раскрытии цикла. Так, одной из наиболее легко проходящих реакций изомеризации является превращение циклопропана в пропен. Эта реакция может быть осуществлена термически или каталитически в присутствии платины, палладия, железа, никеля, родия или оксида алюминия при значительно более низких температурах. Циклобутан менее реакционноспособен, чем циклопропан, а циклоалканы с большими циклами реагируют в большинстве случаев аналогично соответствующим ациклическим соединениям. Хорошей иллюстрацией является поведение циклоалканов при каталитическом гидрогенолизе [81]. Каталитический гидрогенолиз ординарной углерод-углеродной связи в ациклических алканах проходит только при высоких температурах ($>250\,^{\circ}C$) и в конечном итоге ведет к метану. Однако гидрогенолиз циклопропана и многих алкилциклопропанов на платине идет легко при комнатной температуре. Для гидрогенолиза циклобутана в *н*-бутан требуется более высокая температура. Очень напряженные полициклоалканы, состоящие из нескольких конденсированных циклопропановых или

циклобутановых колец, подвергаются каталитическому гидрогенолизу с большой легкостью. Процесс гидрогенолиза характеризуется, по-видимому, общей чертой: разрываются те связи, при разрыве которых освобождается наибольшее количество энергии напряжения. Это обобщение справедливо и для гидрогенолиза простых алкилциклопропанов [81]. Некоторые примеры гидрогенолиза малых циклов приведены ниже (уравнения 44—48).



(44)

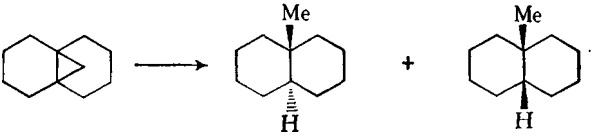
(45)



(46)

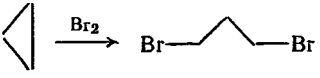


(47)



(48)

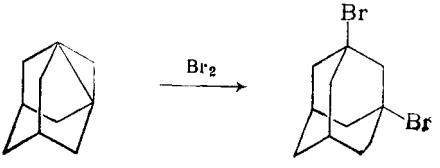
Раскрытие кольца циклопропана наблюдается также в некоторых ионных реакциях присоединения. Так, при действии брома, галогеноводородов и серной кислоты циклопропан дает соответственно 1,3-дибромциклопропан, *н*-пропилгалогенид и *н*-пропанол. Простые производные циклобутана так легко не вступают в эти реакции. Примеры электрофильного присоединения брома к циклопропанам даны ниже (уравнения 49—51).



(49)

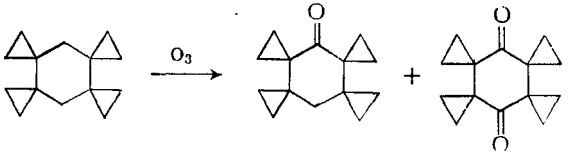


(50)



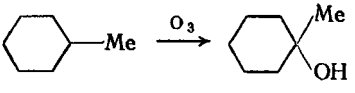
(51)

Однако не все реакции циклопропанов приводят к ациклическим продуктам. Свободнорадикальное хлорирование циклопропана в мягких условиях приводит к хлор- и 1,1-дихлорциклопропанам. Аналогично идет свободнорадикальное галогенирование высших циклоалканов. Некоторые полициклоалканы очень легко подвергаются ионному бромированию по атому углерода, находящемуся в голове мостика. Так, адамантан, диамантан, триамантан и их алкильные производные селективно реагируют с жидким бромом, давая соответствующие бромиды [134]. Однако в присутствии кислот Льюиса образуются полибромпроизводные. Циклоалканы и полициклоалканы селективно окисляются озоном, адсорбированным на силикагеле [144]. Алкилциклопропаны реагируют по α-положению без раскрытия кольца, образуя алкилциклопропилкетоны с высоким выходом. Например, тетраспироциклопропан реагирует с озоном, адсорбированным на силикагеле, давая моно- и дикетоны (уравнение 52). Другие примеры использования озона для введе-

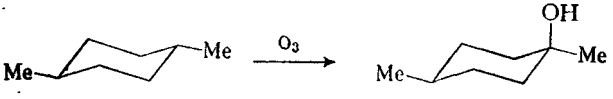


(52)

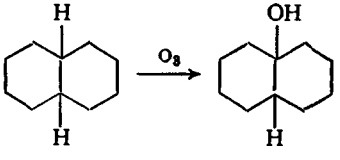
ния функциональных групп в циклоалканы показаны ниже (уравнения 53—56).



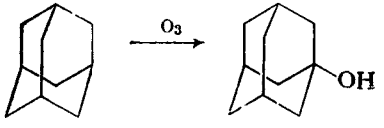
(53)



(54)



(55)

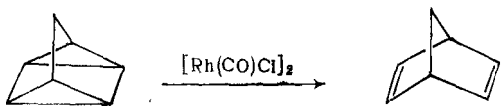


(56)

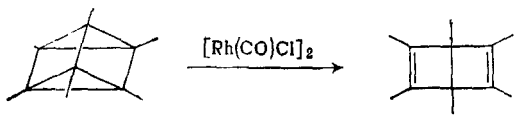
Для превращения полициклоалканов в кетоны была использована также концентрированная серная кислота; препаративное значение такой реакции ограничено, по-видимому, окислением адамантана и его производных [134].

Как и в случае ациклических алканов, имеется большое число примеров реакций изомеризации и перегруппировки моно- и полициклоалканов [141, 142]. Кислоты Льюиса как катализаторы вызывают реакции сужения и расширения циклов, проходящие через карбениевые ионы, по типу, рассмотренному для изомеризации *н*-бутана в изобутан. В равновесной смеси циклоалканов обычно преобладают пяти- и шестичленные циклы. Трех-, четырех-, семи- и более высокочленные циклы обычно отсутствуют в равновесных смесях, что находится в согласии с общими соображениями относительно энергии напряжения этих циклов. Так, циклопентан не образует циклопропанов или метилциклобутана, а циклогептан изомеризуется в метилциклогексан. При обычной температуре в равновесной смеси пяти- и шестичленных циклов преобладают изомеры с большим циклом. Так, в присутствии алюминийгалогенидов при 25 °С метилциклопентан и циклогексан образуют равновесную смесь, содержащую 88% циклогексана. Перегруппировка полициклоалканов, проходящая через карбениевые ионы, может иметь синтетическое значение; особенно большой интерес представляет синтез адамантанов из напряженных полициклов, катализуемый кислотами Льюиса (см. уравнения 40—42). Хотя такие перегруппировки проходят по сложному механизму, высокая термодинамическая устойчивость продуктов обеспечивает протекание реакции [145].

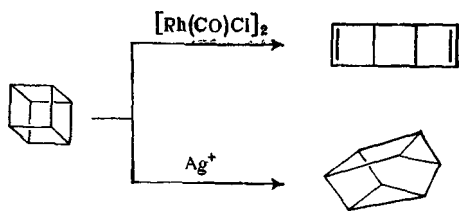
Высокое угловое напряжение в полициклах, включающих малые кольца, обеспечивает протекание недавно обнаруженных перегруппировок и реакций изомеризации под влиянием ионов металлов и комплексов металлов. Некоторые примеры таких реакций приведены ниже (уравнения 57—64).



(57)

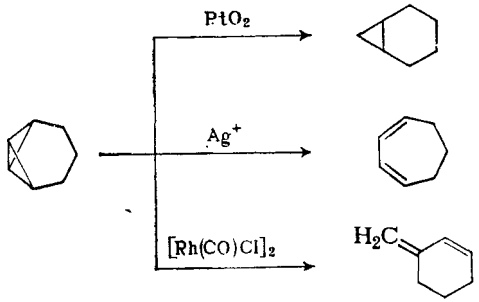


(58)



(59)

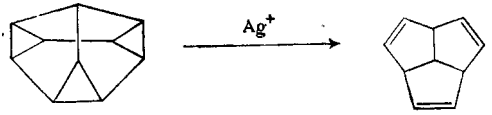
(60)



(61)

(62)

(63)



(64)

Иногда тип изомеризации или перегруппировки зависит от природы катализатора. Например, в присутствии комплексов родия (I) кубан дает кунеан, а в присутствии ионов серебра — трициклооктадиен. Предполагают, что в этих реакциях принимают участие металлорганические интермедиаты, однако истинный механизм реакций все еще недостаточно понятен. Для объяснения механизма реакции были предположены: образование металлокарбениевых ионов, комплексов металлокарбена и окислительное присоединение металла к напряженной ординарной углерод-углеродной связи [146].

ЛИТЕРАТУРА

1. Исчерпывающую сводку правил номенклатуры IUPAC см.: «Nomenclature of Organic Chemistry», 2nd edn., Butterworths, London, 1971.
2. *D. Ginsberg*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 249.
3. *U. Biethan, U. von Gizycki, and H. Musso*, Tetrahedron Letters, 1965, 1477.
4. *G. Schill*, «Catenanes, Rotoxanes, and Knots», Academic, New York, 1971. [Шилл Г. Катенаны, ротоксаны и узлы. Пер. с англ. М., Мир, 1973.]
5. Обзор по ранним этапам развития химии нефти см.: «Chambers Encyclopaedia, Dictionary of Universal Knowledge», New Edition, London, 1895, volume 8, p. 98.
6. *J. H. Gary and G. E. Handwerk*, «Petroleum Refining, Technology and Economics», Dekker, New York, 1975.
7. *P. Wiseman*, «An introduction to Industrial Organic Chemistry», Applied Science, London, 1972.
8. Более подробно об анализе компонентов нефти, в том числе о выделении 91 чистого углеводорода из североамериканской нефти см.: *F. D. Rossini, B. Mair, and G. Glasgow*, Record Chem. Prog., 1949, **10**, 121.
9. *G. Egloff*, J. Chem. Educ., 1941. **18**, 582; см. также сс. 7.
10. *H. Hendriks and T. M. Malingre*, Phytochemistry, 1977, **16**, 719 (и приведенные там ссылки).
11. *H. E. Nordby and S. Nagy*, Phytochemistry, 1977, **16**, 1393 (и приведеныые там ссылки).
12. *G. Egloff*, «Physical Constants of Hydrocarbons», Reinhold, New York, 1939, vol. 1.

13. О закономерностях изменения температур плавления малых циклоалканов см.: *L. Ruzicka, P. A. Plattner, and H. Wild*, Helv. Chim. Acta, 1937, **20**, 548.
14. О закономерностях изменения температур плавления 16-, 18-, 20-, 21-, 24-, 27-, 28-, 30-, 32-, 36-, 40-, 45-, и 54-членных циклоалканов см.: *F. Sondheimer, Y. Amiel, and R. Wolovsky*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 4600.
15. *H. van Bekkum, A. van Veen, P. E. Verkade, and B. M. Wepster*, Rec. Trav. chim., 1961, **80**, 1310.
16. О попытке интерпретации температур плавления — перехода некоторых мостиковых циклоалканов на основе влияния упорядоченности — неупорядоченности см.: *T. Clark, M. A. McKervey, H. Mackle, and J. J. Rooney*, J. C. S. Faraday I, 1974, **70**, 1279.
17. *F. Hollowood and M. A. McKervey*, неопубликованные результаты.
18. *I. Hargittai and K. Hedberg*, Chem. Comm., 1971, 1499.
19. *K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, and K. B. Wiberg*, J. Chem. Phys., 1969, **50**, 1976.
20. *C. S. Gibbons and J. Trotter*, Canad. J. Chem., 1973, **51**, 87.
21*а*. Общие ссылки: *E. L. Eliel*, «Stereochemistry of Carbon Compounds», McGraw-Hill, New York, 1962 [*Илиел Э.* Стереохимия соединений углерода. Пер. с англ. М., Мир, 1965].
21*б*. *K. Mislow*, «Introduction to Stereochemistry», Benjamin, New York, 1965.
21*в*. *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, and G. A. Morrison*, «Conformational Analysis», McGraw-Hill, New York, 1968 [*Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.* Конформационный анализ. Пер. с англ. М., Мир, 1969].
21*г*. «Steric Effects in Organic Chemistry», ed. M. S. Newman, Wiley, New York, 1956 [Пространственные эффекты в органической химии. Под ред. М. С. Ньюмена. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1960].
22. О применении понятия торсионный угол к конформационным описаниям см.: *R. Bucourt*, Topics Stereochem., 1974, 8, 159.
23. *J. M. Lehn*, in «Conformational Analysis», ed. G. Chiurdoglu, Academic, New York, 1971, p. 129; L. C. Allen, Ann. Rev. Phys. Chem., 1969, **20**, 315; L. J. Oosterhoff, Pure Appl. Chem., 1971, **25**, 563.
24. *J. P. Lowe*, Prog. Phys. Org. Chem., 1968, **6**, 1.
25. *A. von Baeyer*, Ber., 1885, **18**, 2269.
26. Об исследовании с помощью ЯМР-спектроскопии см.: *J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf, and E. S. Magyar*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 6112.
27. *H. Sasche*, Ber., 1890, **23**, 1363.
28. *E. Mohr*, J. prakt. Chem., 1918, [2] **98**, 315; Ber., 1922, **55**, 230.
29. Исторический обзор см.: *D. H. R. Barton, O. Hassel, K. S. Pitzer*, and *V. Prelog*, Science, 1954, **119**, 49; Nature, 1953, **172**, 1096.
30. *D. H. R. Barton*, Experientia, 1950, **6**, 316.
31. Обзор по строению циклогексана см.: *E. Osawa, J. B. Collins, and P. von R. Schleyer*, Tetrahedron, 1977, **33**, 2667.
32. Обзор по некресельным конформациям 6-членных циклов см.: *G. M. Kellie and F. G. Riddell*, Topics Stereochem., 1974, 8, 225.
33. *E. M. Engler, J. D. Andose, and P. von R. Schleyer*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 8005.
34. *N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, and D. H. Wertz*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1637.
35. *M. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, and F. A. L. Anet*, J. Amer. Chem. Soc, 1975, **97**, 3244.
36. *G. Binsch*, Topics Stereochem., 1968, **3**, 97.
37. *O. A. Subbotin and N. M. Sergeyev*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 141.
38. *D. Cremer, J. S. Binkley, and J. A. Pople*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 6836.
39. *N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, and F. A. Van-Catledge*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 1199.
40. *D. H. Wertz and N. L. Allinger*, Tetrahedron, 1974, **30**, 1579.
41. *N. L. Allinger and M. A. Miller*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 2145.

42. *J. B. Hendrickson*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 7036.
43. *J. B. Hendrickson, R. K. Boeckman, Jr., J. D. Glickson, and E. Grunwald*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 494.
44. Общий обзор по структурам средних циклов см.: *J. D. Dunitz*, Perspect. Struct. Chem., 1968, **2**, 1.
45. *J. E. Anderson, E. S. Glazer, D. L. Griffith, R. Knorr, and J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 1386.
46. *F. A. L. Anet and M. St. Jacques*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 2585, 2586.
47. *A. Almenningen, O. Bastiansen, and H. Jensen*, Acta Chem. Scand., 1966, **20**, 2689.
48. *J. B. Hendrickson*, J. Amer. Chem., Soc., 1967, **89**, **7043**, 7047.
49. *R. L. Hilderbrandt, J. D. Wieser, and L. K. Montgomery*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 8598.
50. *M. Saunders*, Tetrahedron, 1967, **23**, 2105.
51. Обзор по химии средних циклов см.: *J. Sicher*, Prog. Stereochem., 1962, **3**, 202; *A. C. Cope, M. M. Martin, and M. A. McKervey*, Quart. Rev., 1966, **20**, 119.
52. *C. A. McAuliffe*, «The Hydrogen Economy», Chem. Britain, 1973, **9**, 559.
53. «Experimental Thermochemistry», ed. F. D. Rossini, Interscience, New York, 1956, vol. 1; ibid., ed. H. A. Skinner, 1962, vol. 2.
54. *J. D. Cox and G. Pilcher*, «Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds», Academic, London, 1970.
55. *D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., and G. C. Sinke*, «The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds», Wiley, New York, 1969.
56. *K. Fajans*, Ber., 1920, **53**, 643.
57. *N. V. Sidgwick*, «The Covalent Link in Chemistry», Cornell University Press, 1933.
58. *L. Pauling*, «The Nature of the Chemical Bond», 3rd edn., Cornell University Press, 1960.
59. *C. T. Zahn*, J. Chem. Phys., **1934**, **2**, 671.
60. *K. J. Laidler*, Canad. J. Chem. 1956, **34**, 626.
61. *T. L. Allen*, J. Chem. Phys., 1959, **31**, 1039.
62. *H. A. Skinner*, J. Chem. Soc., 1962, 4396.
63. *G. R. Somayajulu and B. J. Zwolinski*, Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 2327; J. C. S. Faraday II, 1972, **68**, 1971; ibid., 1974, **70**, 967, 973.
64. *G. C. Parks and H. M. Hiffman*, «Free Energies of Some Organic Compounds», American Chemical Society, No. 60, The Chemical Catalogue Co., New York, 1932.
65. *S. W. Benson, and J. H. Buss*, J. Chem. Phys., 1958, **29**, 546; *S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, and R. Walsh*, Chem. Rev., 1969, **69**, 279.
66. *P. von R. Schleyer, J. E. Williams, and K. R. Blanchard*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 2377.
67. *G. Mann*, Tetrahedron, 1967, **23**, 3375; *G. Mann, M. Muhlstadt, J. Braband, and E. Doring*, ibid., 1967, **23**, 3393.
68. *F. H. Westheimer and J. E. Mayer*, J. Chem. Phys., 1946, **14**, 733; *F. H. Westheimer*, ibid., 1947, **15**, 252; см. также гл. F. H. Westheimer в сс. 21*e*.
69. *J. B. Hendrickson*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 4537; ibid., 1962, **84**, 3355; ibid., 1964, **86**, 4854; см. также сс.42.
70. *K. B. Wiberg*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 1070.
71. *J. E. Williams, P. J. Stang, and P. von R. Schleyer*, Ann. Rev. Phys. Chem., 1968, **19**, 591.
72. *N. L. Allinger*, Adv. Phys. Org. Chem., 1976, **13**, 1.
73. *D. F. DeTar and C. J. Tenpas*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2009.
74. *E. J. Jacob, H. B. Thompson, and L. S. Bartell*, J. Chem. Phys., 1967, **47**, 3736.
75. *R. H. Boyd*, J. Chem. Phys., 1968, **49**, 2574; *C. F. Shieh, D. McNally, and R. H. Boyd*, Tetrahedron, 1969, **25**, 3653; *R. H. Boyd, S. N. Sanwal, S. Shary-Tehrany, and D. McNally*, J. Phys. Chem., 1971, **75**, 1264; *S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, M. J. Hickey, and R. H. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, **3109**.

76. *N. L. Allinger*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 8127.
76а. *W. D. Good, R. T. Moore, A. G. Osborn, D. R. Douslin*, J. Chem. Thermodynamics, 1974, **6**, 303.
77. Обширный обзор по напряженным молекулам, включая насыщенные углеводороды см.: *J. F. Liebman and A. Greenberg*, Chem. Rev., 1976, **76**, 311.
78. Более подробно см.: *P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, and A. M. Brett*, Tetrahedron, 1976, **32**, 317.
79. *L. N. Ferguson*, «Highlights in Alicyclic Chemistry», Part I, Franklin, Palisades, New Jersey, 1973.
80. *N. L. Bauld and J. Cessac*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 942.
80а. *M. P. Kozima*, «Current Problems in Physical Chemistry», Moscow University Press, 1976, vol. 9, p. 198.
80б. *S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, M. J. Hickey, and R. H. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 3109.
80в. *H. K. Hall, Jr., C. D. Smith, and J. M. Baldt*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3197.
80г. *M. P. Kozina, L. P. Timofeeva, S. M. Skuratov, N. A. Belikova, E. M. Milvitskaya, and A. F. Plate*, J. Chem. Thermodynamics, 1971, **3**, 563.
80д. *S. S. Wong and E. F. Westrum, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 5317; *E. F. Westrum, Jr., W.-K. Wong, and E. Morawetz*, J. Phys. Chem., 1970, **74**, 2542.
80е. *W. Parker, W. V. Steel, and J. Watt*, J. Chem Thermodynamics, 1977, **9**, 307.
80ж. *D. J. Subach and B. J. Zwolinski*, J. Chem. Thermodynamics, 1975, **7**, 493; J. Chem. Eng. Data, 1975, **20**, 232.
80з. *T. Clark, T. McO. Knox, H. Mackle, and M. A. McKervey*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 666.
80и. *M. Mansson, N. Rapport, and E. F. Westrum, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 7296.
80к. *R. S. Butler, A. S. Carson, P. G. Laye, and W. V. Steele*, J. Chem. Thermodynamics, 1971, **3**, 277.
80л. *R. H. Boyd, S. N. Sanwal, S. Shary-Tehrany, and D. McNally*, J. Phys. Chem., 1971, **75**, 1264.
80м. *T. Clark, T. McO. Knox, H. Mackle, M. A. McKervey, and J. J. Rooney*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3835.
80н. *W. Parker, W. V. Steele, W. Stirling, and I. Watt*, J. Chem. Thermodynamics, 1975, **7**, 795.
81а. *R. L. Augustine*, «Catalytic Hydrogenation», Dekker, New York, 1965.
81б. *P. Rylander*, «Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals», Academic, New York, 1967.
81в. *H. O. House*, «Modern Synthetic Reactions», 2nd edn., Benjamin, New York, 1972.
81г. *M. Freifelder*, «Practical Catalytic Hydrogenation», Wiley-Interscience, New York, 1971.
82. *H. C. Brown and C. A. Brown*, Tetrahedron, Suppl., 1966, **8**(1), 149; *C. A. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 5901; Chem. Comm. 1970, 139.
83. *J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, and G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1711; общие обзоры по гомогенному каталитическому гидрированию см. сс.81.
84. *J. R. Morandi and H. B. Jensen*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 1889.
85. *E. E. van Tamelen, R. S. Dewey, and R. J. Timmons*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3725; *R. S. Dewey and E. E. van Tamelen*, ibid., 1961, **83**, 3729; *E. E. van Tamelen, R. S Dewey, M. F. Lease, and W. H. Pirkle*, ibid., 1961, **83**, 4302; *M. Ohno and M. Okamoto*, Org. Synth., 1969, **49**, 30; *W. Dürckheimer*, Annalen, 1969, 721, 240.
86. *G. M. Whitesides and W. J. Ehmann*, J. Org. Chem., 1970, 35, 3565.
87. Общий обзор по химическому и каталитическому восстановлению олефинов см.: *J. Zabicky*, «The Chemistry of Alkenes», ed. S. Patai, Interscience, New York, 1970, vol. 2, p. 175.
88. *E. L. Martin*, Org. Reactions, 1942, **1**, 155; *D. Staschewski*, Angew. Chem., 1959, **71**, 726.

89. *D. Todd*, Org. Reactions, 1948, **4**, 378; H. H. Szmant, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 120; «Reduction», ed. W. Reuschin and R. L. Augustine, Dekker, New York, 1968, pp. 171—185; см. также сс. 81*в*.
90. *D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, and G. R. Knox*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 1734.
91. *M. F. Grundon, H. B. Henbest, and M. D. Scott*, J. Chem. Soc., 1963, 1855.
92. *L. Caglioti and M. Magi*, Tetrahedron, 1963, **19**, 1127; *R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, and C. A. Milewski*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1793; L. Caglioti, Tetrahedron, 1966, **22**, 487.
93. *G. R. Pettit and E. E. van Tamelen*, Org. Reactions, 1962, **12**, 356; *H. Hauptmann and W. F. Walter*, Chem. Rev., 1962, **62**, 347.
94 *M. C. Baird, C. J. Nyman, and G. Wilkinson*, J. Chem. Soc.(A), 1968, 348; *C. K. Brown and G. Wilkinson*, Tetrahedron Letters, 1969, 1725; *J. Tsugi and K. Ohno*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 94, 99.
95 *J. E. Johnston, R H. Blizzard, and H. W. Carhart*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3664; *R. O. Hutchins, D. Hoke, J. Keogh, and D. Koharski*, Tetrahedron Letters, 1969, 3495.
96. *H. C. Brown and S. Krishnamurthy*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 1669; *H. C. Brown and S. Krishnamurthy*. J. Org. Chem., 1976, **41**, 3064.
97. *H. M. Bell, C. W. Vanderslice, and A. Spehar*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 3923.
98. *R. O. Hutchins, C. A. Milewski and B. E. Maryanoff*, Org. Synth., 1973, **53**, 107.
99. *A. C. Cope, R. K. Bly, E. P. Burrows, O. J. Ceder, E. Ciganek, B. T. Gillis, G. F. Porter, and N. E. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 2170.
100. *H. G. Kuivila, L W Menapace and C. R. Warner*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 3584; *L W Menapace and H. G. Kuivila*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 3047.
101. *C. R. Noller*, Org Synth. Coll. Vol. 2, 1943, 478.
102. *P. A. Levene*, Org. Synth. Coll. Vol. 2, 1943, 320.
103. *G. Stallberg, S. Stallberg-Stenhagen, and E. Stenhagen*, Acta. Chem. Scand., 1952, **6**, 313.
104. *W B Smith*, J. Org. Chem., 1961, **26**, 4206.
105. *M. Tamura and J. Kochi*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1483; *G. M. Whitesides, D. E. Bergbreiter, and P. E. Kendall*, ibid., 1974, **96**, 2806.
106. *A. McKillop, L. F. Elsom, and E. C. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2423.
107. *L. Meszaros*, Tetrahedron Letters, 1967, 4951.
108. *F. C. Whitmore and G. H. Fleming*, J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3803.
109. *E. J. Corey and G. H. Posner*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 3911; ibid., 1968, **90**, 5615.
110. *G. M. Whitesides, W. F. Fischer, Jr., J. San Filippo, Jr., R. W. Bashe, and H. O. House*, J. Amer Chem. Soc., 1969, **91**, 4871 (и приведенные там ссылки).
111. *W. H. Mandeville and G. M. Whitesides*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 400.
112. Подробный обзор по образованию C—C-связей через π-аллилникелевые соединиения см.: *M. F. Semmelhack*, Org. Reactions, 1972, **19**, 115, *and P. Heimback, P. W. Jolly, and G. Wilke*, Adv. Organometallic Chem., 1970, **8**, 29.
113. *H. C. Brown, N. C. Hébert, and C. H. Snyder*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1001.
114. *H. C. Brown*, «Hydroboration», Benjamin, New York, 1962.
115. Подробный обзор по декарбоксилированию кислот см.: *R. A. Sheldon and J. K. Kochi*, Org. Reactions, 1972, **19**, 279.
116. *K. B. Wiberg, B. R. Lowry and T. H Colby*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3998; *P E. Eaton and T. W Cole. ibid.*, 1964, **86**, 3157.
117. Данные по этой реакции см в обзоре. *L. Eberson* in «The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters», ed. S Patai Interscience. New York, 1969; применение в синтезе см.: *B. C. L. Weedon*, Quart. Rev., 1952, **6**, 380.
118 Подробный обзор ранних примеров внутримолекулярных реакций типа реакции Вюрца см.: *E. E. Royals*, «Advanced Organic Chemistry», Prentice-Hall, New Jersey, 1954.

119. *G. M. Whitesides and F. D. Gutowski*, J. Org Chem., 1976, **41**, 2882.
120. *E. J. Corey and E. K. W. Wat*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2757; *E. J. Corey and P. Helquist*, Tetrahedron Letters, 1975, 4091; подробный обзор этих реакций см. в сс. 112.
121. *L. Ruzicka, M. Stoll, and H. Schinz*, Helv. Chim. Acta, 1926, **9**, 249; *L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz, and M. Stoll*, ibid., 1926, **9**, 499.
122. См. также сс. 51.
123. Подробный обзор реакций циклизации по Торпу — Циглеру и Дикману см.: *J. P. Schaefer and J. J Bloomfield*, Org. Reactions, 1967, **15**, 1.
124. Подробный обзор по ацилоновой конденсации, включая использование триметилсилилоксипроизводных см.: *J. J. Bloomfield, D. C. Owsley and J. M. Nelke*, Org. Reactions, 1976, **23**, 259.
125. *A. T. Blomquist and R. D. Spencer*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 30, 34, 36.
126. *P. R. Story, B. Lee, C. E. Bishop, D. D. Denson, and P. Busch*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 3059; *P. Busch and P. R. Story*, Synthesis, 1970, 181.
127. *F. Sondheimer, Y. Amiel, and R. Wolovsky*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 4600.
128. Подробные сведения о синтетических аспектах реакции Дильса — Альдера см.: *M. C. Kloetzel*, Org. Reactions, 1948, **4**, 1; H. L. Holmes, ibid., 1948, **4**, 60; A. S. Onishchenko, «Diene Synthesis», Daniel Davey, New York, 1964 [*Онищенко А. С.* Диеновый синтез. М., Изд. АН СССР, 1963]; *J. Sauer*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 211.
129. Синтез циклобутанов по реакции термического циклоприсоединения см.: *J. D. Roberts and C. M. Sharts*, Org. Reactions, 1962, **12**, 1.
130. *P. de Mayo*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 41.
131. *R. B. Woodward and R. Hoffmann*, «The Conservation of Orbital Symmetry», Academic, New York, 1970 [*Вудворд Р. Б., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. М., Мир, 1971]; *G. B. Gill*, Quart. Rev., 1968, **22**, 338.
132. *H. E. Simmons and R. D. Smith*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 5323; ibid., 1959, **81**, 4256; *H E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, and C. M. Hoiness*, Org. Reactions, 1973, **20**, 1.
133. Подробно об общих методах генерирования карбенов см.: «Carbenes», ed. M. Jones, Jr., and R. A. Moss, Wiley, New York, 1973; *W. Kirmse*, «Carbene Chemistry», Academic, New York, 1971; об использовании ртутьсодержащих исходных соединений см.: *D. Seyferth*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 65.
134. Подробный обзор по химии адамантана и родственных соединений см.: *R. C. Fort*, Jr., «Adamantane and the chemistry of Diamondoid Molecules», Dekker, New York, 1976.
135. Обзор реакций алканов в сверхкислых средах см.: *G. A. Olah*, «Carbocations and Electrophilic Reactions», Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
136. *N. F. Gol'dshleger, V. V. Es'kova, A. E. Shilov, and A. A. Shteinman*, Zhur. fiz. Khim., 1972, **46**, 1353 [*Гольдшлеегер Н. Ф., Еськова В. В., Шилов А. Е., Штейнман А. А.* — ЖФХ, 1972, **76**, 1353].
137. Об окислении алканов см.: *L. Reich and S. S. Stivala*, «Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins», Dekker, New York, 1969; «The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase», ed. N. M. Emanuel, Pergamon, Oxford, 1965; «Oxidation and Combustion Reviews», ed. S. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1965.
138. *R. Stewart*, «Oxidation Mechanisms», Benjamin, New York, 1964.
139. «Oxidation in Organic Chemistry», ed. K. B. Wiberg, Part A, Academic, New York, 1965.
140. *K. B. Wiberg and G. Foster*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 423.
141. О механизме изомеризации алканов см.: C. D. Nenitzescu, in «Carbonium Ions», ed. G. A. Olah and P. von R. Schleyer, Wiley-Interscience, New York, 1970, vol. 2, chapter 13.
142. *L. Schmerling*, in «Friedel Crafts and Related Reactions», ed. G. A. Olah, Wiley-Interscience, New York, 1964, vol. 2, chapter 25.
143. *J. K. A. Clarke and J. J. Rooney*, Adv. Catalysis, 1976, **25**, 125.

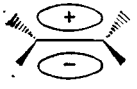
144. Подробно об окислении алициклических углеводородов озоном на силикагеле (со ссылками на ранние работы) см.: *Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, and T. H. Varkony*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2141.
145. Синтетические, механические и термодинамические аспекты перегруппировок, приводящих к алмазоподобным углеводородам см.: *E. M. Engler and P. von R. Schleyer*, in «MTP International Review of Science, Organic Chemistry, Series One», Butterworths, 1973, vol. 5, p. 239, and *M. A. McKervey*, Chem. Soc. Rev., 1974, 3, 479; см. также сс. 134.
146. Подробный обзор по катализуемым кислотам, перегруппировкам полициклов, включающих малые циклы см.: *K. C. Bishop* III, Chem. Rev., 1976, **76**, 461.

2.2. ОЛЕФИНОВЫЕ И АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

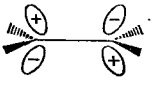
Г. Х. УИТХЕМ (*University of Oxford*)

2.2.1. ВВЕДЕНИЕ

Основной структурной особенностью олефиновых углеводородов является присутствие в молекуле двойной углерод-углеродной связи. Простейшим олефином является этилен (этен) C_2H_4. Для описания молекулы этилена обычно используют σ-связь между двумя sp^2-гибридизованными атомами углерода и π-связь, включающую набор из двух базисных орбиталей — связывающей (занятой) (**1**) и разрыхляющей (антисвязывающей, свободной) (**2**), образующихся за счет двух оставшихся неиспользованными *p*-орбиталей.



(1)



(2)

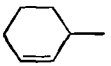
Энергия π-связи в простых олефинах составляет ~270 кДж/моль, что равно барьеру вращения вокруг двойной связи в 1,2-дидейтероэтилене. Простая модель двойной связи согласуется с плоской структурой этилена; валентные углы незначительно отличаются от идеальных значений, равных 120°. В замещенных этиленах валентные углы CCC выше из-за взаимного отталкивания углеродных атомов. Так, валентный угол CCC в *транс*-бутене-2 равен 124°.

Название олефина образуют добавлением суффикса «ен» к корню названия соответствующего насыщенного углеводорода; цифры указывают на положение двойной связи, например пентен-1 (**3**), 3-метилциклогексен-1 (**4**) и т. д. В случае ациклических олефинов, а также циклоолефинов со средними и большими циклами возможны конфигурационные изомеры (диастереомеры), что обусловлено большим барьером вращения вокруг двойной связи, например *цис* (или *Z*)- (**5**) и *транс* (или *E*)- (**6**) бутены-2, *цис* (или

Z)- (7) и *транс* (или *E*)- (8) циклооктены, *E*-3-метилпентен-2 (9) и т. д.



(3)



(4)



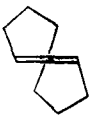
(5)



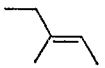
(6)



(7)



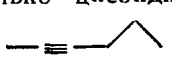
(8)



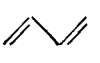
(9)

Для ацетиленовых углеводородов характерно наличие в молекуле тройной связи; родоначальником ряда является ацетилен (этин) C_2H_2. Для описания линейной молекулы ацетилена используют σ-связь, образованную двумя *sp*-гибридизованными атомами углерода, и набор двух взаимно ортогональных связывающих π-орбиталей, на которых размещаются четыре оставшихся электрона. Суммарная энергия π-связей ацетилена равна ~185 кДж/моль, т. е. меньше, чем удвоенное значение этой величины для этилена. Конфигурационные изомеры отсутствуют вследствие линейности системы. Названия ацетиленовых углеводородов образуют добавлением суффикса «ин» к корню названия алкана, например гексин-2 (10).

Углеводородный скелет может содержать не только одну, но и несколько двойных или тройных связей, причем такие соединения могут быть либо сопряженными (чередующиеся ординарные и кратные связи), как, например, в бутадиене-1,3 (11), циклогексадиене-1,3 (12), бутен-1-ине-3 (винилацетилен) (13) и т. д., либо несопряженными, например в пентадиене-1,4 (14). Сопряженные диены, например бутадиен-1,3, существуют преимущественно в развернутой плоской конформации (11), обычно называемой трансоидной (*s-транс*). При комнатной температуре в бутадиене имеется небольшая примесь (~0,5%) второго конформера (15) — цисоидного (*s-цис*). Этот конформер обычно считают плоским, однако возможно небольшое скручивание вокруг связи С-2—С-3, обеспечивающее уменьшение взаимодействия между атомами водорода. Очевидно, что циклические диены, например (12), могут быть только цисоидными.



(10)



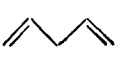
(11)



(12)



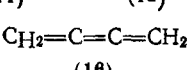
(13)



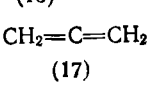
(14)



(15)



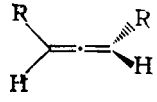
(16)



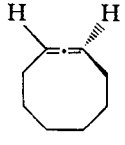
(17)

Соединения со смежными двойными связями известны под названием кумуленов; примером может служить бутатриен-1,2,3 (16). Родоначальник кумуленов пропадиен-1,2 (17), который обычно на-

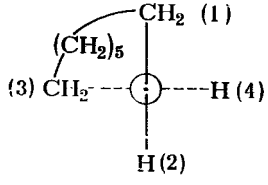
зывают алленом, обладает двумя смежными двойными связями. Аллен можно изобразить с помощью двух sp^2-гибридизованных атомов углерода, связанных между собой через центральный sp-гибридизованный атом углерода с двумя взаимно ортогональными π-орбиталями между С-1 и С-2, и С-2 и С-3, соответственно. Это согласуется с геометрией молекулы, в которой плоскость Н—С-1—Н перпендикулярна плоскости Н—С-3—Н. Стереохимическим следствием такой геометрии является то, что замещенные аллены, у которых по крайней мере один из атомов водорода у С-1 и один из атомов водорода у С-3 замещены другими атомами или группами (заместители могут быть одинаковыми), не обладают зеркальной плоскостью симметрии и, следовательно, являются хиральными, ср. (18). Известно множество оптически активных алленов [1]. Примером циклического аллена является циклононадиен-1,2 (19). Стереохимическая номенклатура оптически активных алленов основана на правиле старшинства заместителей (см. разд. 1.4.3.1) и правиле последовательности, гласящем, что сближенные группы предшествуют в названии более удаленным. Так, проекционная формула (20) изображает $R = (+)$-циклононадиен-1,2, поскольку группы 1, 2 и 3 ориентированы по часовой стрелке (ср. разд. 1.4.3.1).



(18)



(19)

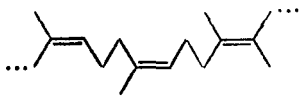


(20)

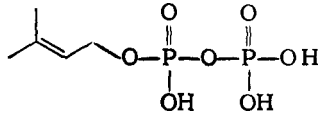
Наиболее важными с промышленной точки зрения простейшими олефинами являются этилен, пропилен (пропен) и бутены. Их получают парофазным крекингом нефти (фракция, кипящая при 50—200 °С). Этилен используют в производстве полиэтилена, дигалогенэтиленов, этиленоксида, этанола, этилбензола, ацетальдегида и т. д. Пропилен является важным сырьем в производстве полипропилена, изопропилового спирта, фенола и ацетона (через изопропилбензол), пропиленоксида, аллилхлорида, акриловой кислоты и т. д. *н*-Бутены используют в производстве бутадиена, а изобутен является важным исходным соединением в производстве бутилкаучука (сополимер с небольшим количеством изопрена). Наиболее важным ароматическим олефиновым углеводородом является стирол (1-фенилэтилен), получаемый высокотемпературным дегидрированием этилбензола. Его используют главным образом для приготовления полистирола и родственных сополимеров.

Наиболее промышленно важным сопряженным диеном является бутадиен-1,3. Благодаря подбору оптимальных условий выход бутадиена при парофазном крекинге нефти составляет ~5%. Другим путем синтеза бутадиена-1,3 является дегидрирование бутенов.

Бутадиен используют главным образом для получения различных синтетических каучуков путем прямой полимеризации, например с использованием катализаторов Циглера, или сополимеризацией со стиролом с образованием бутадиен-стирольного каучука или с акрилонитрилом с образованием бутадиен-нитрильного каучука. Другим важным сопряженным диеном является изопрен (2-метилбутадиен-1,3), производство которого, однако, относительно дорого. Натуральный каучук (**21**) представляет собой полимер изопрена. Некоторые синтетические каучуки получают полимеризацией изопрена с использованием катализаторов Циглера.

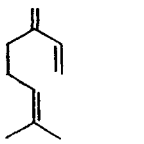


(**21**)

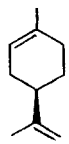


(**22**)

Многие олефины встречаются в природе. Большинство из них являются терпенами, входящими в состав эфирных масел высших растений; терпены как и природный каучук состоит из «изопреновых звеньев» (C_5), связанных между собой более или менее сложным образом. Это отражает их общее биогенетическое происхождение. Они образуются из общего природного предшественника — изопентенилпирофосфата (**22**) — встречающегося в природе изопренового звена. Детали биосинтеза изопреноидов изложены в гл. 29.2. Здесь следует отметить только, что терпены подразделяются на монотерпены, состоящие из двух звеньев C_5, например мирцен (**23**), (+)-лимонен (**24**), (+)-α-пинен (**25**), (—)-камфен (**26**); сесквитерпены, содержащие три звена C_5, например β-фарнезен (**27**), бисаболен (**28**), (—)-кариофиллен (**29**); дитерпены, включающие четыре звена C_5, например (+)-филлокладен (**30**), и, наконец, тритерпены, содержащие шесть звеньев C_5.



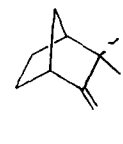
(**23**)



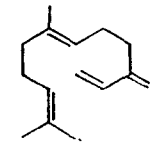
(**24**)



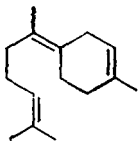
(**25**)



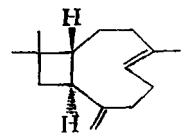
(**26**)



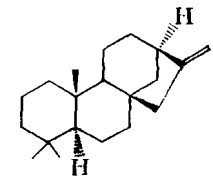
(**27**)



(**28**)



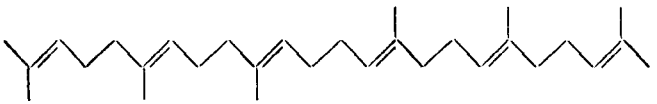
(**29**)



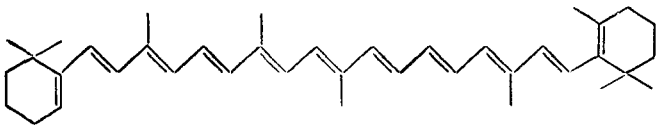
(**30**)

Многие тритерпены, за исключением, например, сквалена (**31**), не являются углеводородами. Сквален играет ключевую роль в био-

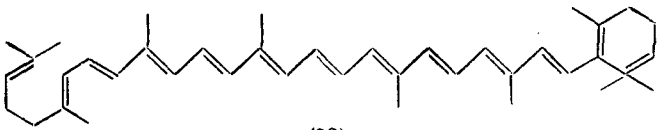
генезе других тритерпенов и стероидов. Существует также группа соединений, называемых каротиноидами, которые содержат по два набора из четырех звеньев C_5, связанных «голова к голове». Эти соединения, содержащие 40 углеродных атомов, широко распространены в природе как красящие вещества растений и животных. Важными примерами таких углеводородов являются β-каротин (32), находящийся в моркови, и ликопин (33), ответственный за красный цвет помидоров.



(31)



(32)



(33)

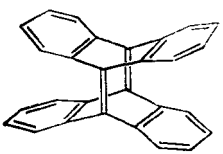
Особого внимания заслуживает ряд углеводородов необычной структуры, например весьма интересная группа напряженных олефинов [2]. В данном случае следует различать два типа напряжения: 1) плоскостную деформацию, вызывающую уменьшение угла C—C=C, или «σ-напряжение», и 2) неплоскостную деформацию, или «π-напряжение». Примерами σ-напряженных олефинов являются циклопропен (34) и норборнен (35); энергии напряжения составляют 227 и 108 кДж/моль, соответственно. Оба обнаруживают высокую реакционную способность в реакциях присоединения, в случае которых напряжение в переходном состоянии уменьшается.



(34)



(35)



(36)



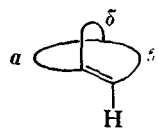
(37)



(38)

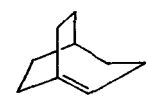
Существует несколько типов π-напряженных олефинов, в которых энергия π-связей понижена за счет искажения этих связей. Замечательным соединением является (36), в котором все четыре заместителя у двойной связи связаны между собой вне плоскости олефина (отклонение 19,7°). Более распространена деформация за счет торсионных искажений, обусловленных взаимодействиями между заместителями, как, например, в *цис*-ди-*трет*-бутилэтилене (энергия напряжения 45 кДж/моль), или включением *транс*-двойной связи в цикл средних размеров, как, например, в *транс*-циклооктене (37) (энергия напряжения 70 кДж/моль), который удается выделить и разделить на изомеры, или в *транс*-циклогептене (38) (энергия напряжения 112 кДж/моль), который был получен и уловлен только в виде неустойчивого интермедиата.

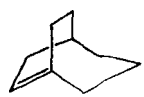
транс-Циклоалкенам родственны бициклические олефины (например, 39), содержащие двойную связь в голове моста, что формально запрещено правилом Бредта [3]. В настоящее время очевидно, что это правило не является столь строгим, как это предполагалось вначале, и соединения типа (39) были выделены даже в случае относительно небольших по длине цепей а, б и в. Так, можно получить и легко выделить бицикло[3.3.1]нонен-1 (40), родственный циклооктену (37). Мостиковые олефины (41) и (42), представляющие собой в сущности *транс*-циклогептены, были получены как интермедиаты и превращены в устойчивые производные. Имеются даже доказательства в пользу существования в виде неустойчивых интермедиатов формальных *транс*-циклогексенов — норборнена-1 (43) и адамантена (44).



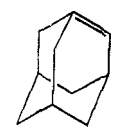
(39)


(40)


(41)


(42)


(43)


(44)


(45)


(46)

Известно много примеров других необычных напряженных олефинов, существование которых развивало воображение и подвер-

гало испытанию синтетическую доблесть химиков. Следует отметить еще два интересных примера — валентные изомеры бензола: бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5 («дьюаровский бензол») (**45**) и «бензвален» (**46**) с энергиями напряжения 117 и 143 кДж/моль, соответственно.

Циклические аллены и алкины также интересны как циклические системы со структурными элементами, налагающими определенные геометрические ограничения. Следует ожидать, что идеальные значения валентного угла C=C=C 180° и «торсионного угла» 90° могут быть достигнуты лишь в сравнительно больших циклах. Циклононадиен-1,2 (**19**) может быть легко выделен, циклооктадиен-1,2 был обнаружен спектроскопически при низких температурах; существуют экспериментальные данные даже в пользу существования соответствующих семи- и шестичленных циклов. Алленовые группы этих соединений, по-видимому, несколько искажены за счет изгибания фрагмента C=C=C и скручивания связи C-1—C-2. Циклоалкины [4] также оказались более доступными, чем это казалось возможным для соединений, содержащих идеально линейный фрагмент C_4. Циклооктин (энергия напряжения 42 кДж/моль) вполне устойчив; циклогептин был обнаружен лишь в качестве промежуточного соединения, однако его 3,3,7,7-тетраметилпроизводное удалось выделить. Применение меченых соединений и использование ловушек позволило доказать существование циклогексина, циклопентина и даже норборнина-2. Очевидно, что изгибание формально линейной ацетиленовой системы не запрещено с энергетической точки зрения; так, с помощью рентгенографии было установлено, что угол C—C≡C в необычном соединении — циклооктадиене-1,5 равен 159,3°.

2.2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ

Разработано большое число методов синтеза соединений, содержащих двойную связь [5]. Здесь мы рассмотрим лишь реакции, используемые для синтеза олефинов. Особое внимание уделено методам, которые позволяют контролировать положение и (или) стереохимию двойной связи. Различают два основных типа реакций: 1) реакции, приводящие к введению двойной связи в существующий углеродный скелет; и 2) реакции, приводящие к созданию углеродного скелета с одновременным введением двойной связи.

Первый тип включает главным образом различные реакции 1,2-элиминирования и его удобно разделить на несколько подгрупп.

2.2.2.1. Элиминирование в системах H—C_β — C_α—X [6]

В этот раздел включены многие из давно известных способов получения олефинов. К сожалению, их общим недостатком является ограниченная возможность контроля положения вновь образующейся двойной связи, поскольку в молекуле обычно имеется

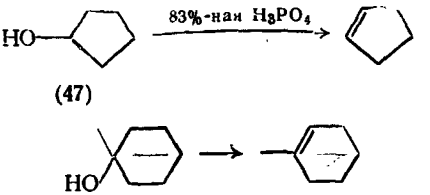
более одной связи C_β—H, водород которой может отщепляться вместе с уходящей группой (X). Такие способы могут иметь препаративную ценность в следующих случаях: 1) если исходное вещество содержит лишь один атом C_β, связанный с H, 2) если два или три атома C_β равноценны по симметрии, 3) если один из олефинов, который может образоваться, термодинамически значительно более устойчив, чем остальные, и реакция может контролироваться равновесием, или же строение переходного состояния близко к строению продуктов реакции (ориентация по Зайцеву). Иногда стереохимический контроль может быть до известной степени обеспечен, если реакция является или чисто *анти-* (H и X уходят с разных сторон вновь образующейся связи), или чисто *син*-элиминированием (H и X уходят с одной и той же стороны).

Типичным примером такой реакции является элиминирование из алкилгалогенидов и тозилатов. Решающую роль играет выбор основания. В общем случае, стерически затрудненные основания благоприятствуют отщеплению, а не возможной конкурирующей реакции замещения [7]. Так, в случае третичных алкилгалогенидов элиминирование происходит под действием самых различных оснований, для вторичных алкилгалогенидов необходимы более специфичные основания, а первичные алкилгалогениды образуют олефины с хорошим выходом лишь при использовании сравнительно небольшого числа систем основание — растворитель, например *трет*-бутилат калия в ДМСО или этилдиизопропиламин (основание Хунига). Так, *н*-октилбромид дает при обработке основанием Хунига при 180 °C октен-1 с выходом 99%. Использование оснований с объемистыми заместителями приводит к образованию менее устойчивого олефина (ориентация по Гофману) за счет менее пространственно затрудненного переходного состояния.

Еще одно осложнение связано с тем, что в случае систем, склонных к перегруппировкам, например для борнилтозилата, в качестве продуктов реакции часто образуются перегруппированные олефины, если только сольволиз не сведен к минимуму за счет использования апротонных сред, например комплекса *трет*-бутилата калия с 18-крауном-6 в бензоле. Другими особенно эффективными основаниями, благоприятствующими элиминированию, а не замещению, являются бициклические амидины — 1,5-диазабицикло[4.3.0]-нонен-5 и 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундецен-5 [8].

Другим хорошо известным путем синтеза олефинов является дегидратация спиртов. Он обладает тем же недостатком, что и описанный выше, а именно отсутствием структурного контроля. Дегидратацию часто катализуют кислотами, а это приводит, в случае подходящих систем, к перегруппировкам карбениевых ионов. Однако в благоприятных случаях, например (47) и (48), могут быть достигнуты хорошие выходы. Как и следовало ожидать для реакций с участием карбениевых ионов, третичные спирты дегидратируются легче, чем вторичные. Так, дегидратация (48) может быть осуществлена под действием бисульфата калия, хлороксида фос-

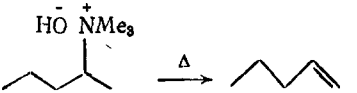
фора в пиридине или просто нагреванием в присутствии следов иода.



(47)

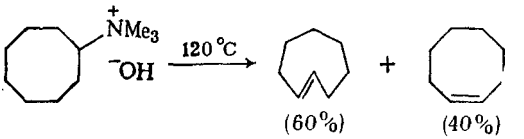
(48)

Пиролитическое элиминирование третичных аминов из четвертичных гидроксидов аммония, например (49) → (50), проходит предпочтительно с образованием менее замещенного олефина [9]



(49) (50)

и является примером ориентации по Гофману, если только отсутствует активация более замещенной группы C_β—H, например ароматическим кольцом. В общем случае, гофмановское отщепление идет как *анти*-процесс, хотя в средних циклах *транс*-олефин получается в ходе *син*-элиминирования [10] (ср. уравнение 1). Этот

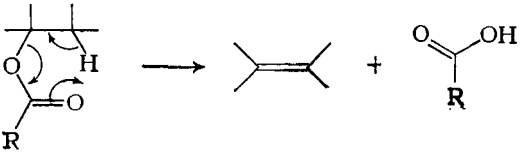


(1)

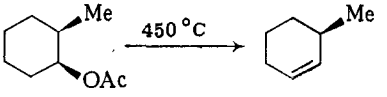
замечательный пример преимущественного образования более пространственно-затрудненного олефина является яркой иллюстрацией того, что строение переходного состояния при отщеплении по Гофману имеет мало общего с продуктами реакции.

К другому типу элиминирования относится пиролиз эфиров карбоновых кислот и родственных производных спиртов [11]. Эти реакции представляют собой *син*-элиминирование (см., например, уравнение 2) благодаря чему в некоторых случаях может быть достигнута определенная степень структурного контроля за счет выбора подходящей стереохимии исходного вещества (см., например, уравнение 3). В более сложных случаях наблюдаются перегруппировки, которые могут быть сведены к минимуму при использовании ксантогенатов (дитиокарбонатов), элиминирование из

которых требует к тому же более низких температур, чем при реакции эфиров карбоновых кислот [12]. Для препаративных целей используют также пиролиз фенилуретанов вторичных и третичных спиртов.

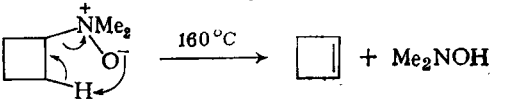


(2)

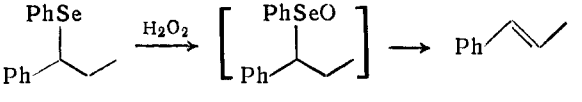


(3)

Широкий диапазон родственных реакций *син*-элиминирования, идущих через пятичленное циклическое переходное состояние, можно проиллюстрировать на примере пиролиза аминоксидов (элиминирование по Коупу) [9] (уравнение 4). Аналогичное элиминирование из сульфоксидов и селеноксидов стало в последнее время популярным способом получения олефинов. Элиминирование из селеноксидов идет в очень мягких условиях при комнатной или немного более высокой температуре, а окисление селенида обычно приводит непосредственно к продуктам элиминирования [13] (см., например, уравнение 5).



(4)

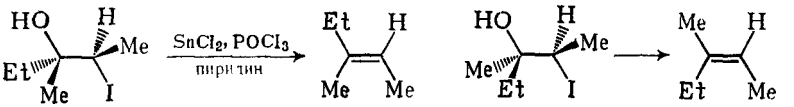


(5)

2.2.2.2. Элиминирование из систем $Y—C_\beta—C_\alpha—X$

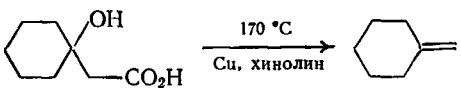
В последние годы интенсивно изучается элиминирование групп XY из систем $Y—C_\beta—C_\alpha—X$, где Y — электроположительная, отличающаяся от атома водорода, подвижная группа, формально способная к отщеплению в виде положительного иона. Это связано с тем, что такое элиминирование позволяет контролировать положение образующейся двойной связи. Кроме того, в тех случаях, когда исходное соединение может быть получено в виде чистого диастереомера, элиминирование может оказаться стереоспецифичным.

Одним из наиболее давно известных примеров является восстановительное элиминирование из 1,2-дигалогенидов, галогенгидринов, галогенэфиров и т. д. В качестве восстанавливающего агента обычно используют цинк, применяют также алюмогидрид лития и иодистый калий. Иногда наблюдается довольно высокая стереоспецифичность; так, например, (±)-2,3-дибромбутан под действием цинка превращается более, чем на 96% в *цис*-бутен-2, что свидетельствует об *анти*-элиминировании. Однако из (±)-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана под действием цинка в этаноле образуется смесь *цис*- и *транс*-стильбенов в отношении, равном 0,12. Известно также много других примеров нестереоспецифичного восстановления. Тщательный подбор условий проведения реакции часто может повысить степень стереохимического контроля, как это видно на примере последней стадии синтеза олефинов по Корнфорсу [14] (см. уравнение 6). Иодгидрин в этом случае образуется путем раскрытия эпоксидного цикла.



(6)

Реакции одновременного декарбоксилирования и дегидратации β-гидроксикарбоновых кислот очень часто используют как региоселективный способ синтеза олефинов, особенно алкенов с концевой двойной связью, так как исходные соединения достаточно доступны по реакции Реформатского и аналогичным реакциям. В типичных условиях пиролиз проводят в присутствии меди и хинолина (см., например, уравнение 7):



(7)

Более мягкие условия используются в предложенной недавно модификации, заключающейся в нагревании гидроксикислоты с диметилацеталем N,N-диметилформамида в хлороформе [15].

Родственной реакцией является декарбоксилирование — элиминирование из производных β-галогенкарбоновых кислот. В некоторых случаях известно, что интермедиатами являются β-лактоны (см. ниже), однако в других случаях предполагается, что происходит непосредственное *анти*-элиминирование CO_2 и Br^- (см., например, уравнения 8 и 9). В растворителях с более высокой ионизующей способностью наблюдается низкая стереоспецифичность, что

обычно связывается с **сольволитическим механизмом, идущим** через β-карбениевый ион.

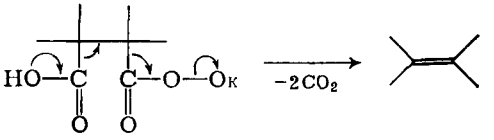


(8)



(9)

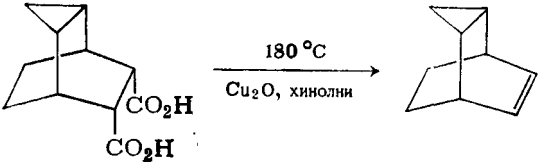
Полезный региоселективный путь синтеза олефинов, относящийся к реакциям этого типа, заключается в окислительном декарбоксилировании 1,2-дикарбоновых кислот, в общем случае схематически представленный уравнением (10):



(10)

(Ок= окисляющий агент)

Такое декарбоксилирование осуществляется с помощью тетраацетата свинца (Гроб), электролитически или, в последнее время, действием оксида меди(I) в хинолине [16]. Реакция не стереоспецифична, однако представляет собой удобный способ получения циклических олефинов, поскольку в случае циклов средних размеров стереохимическое течение реакции не является проблемой (возможны лишь *цис*-двойные связи). Соответствующие исходные соединения часто доступны в результате диенового синтеза (например, уравнение 11).

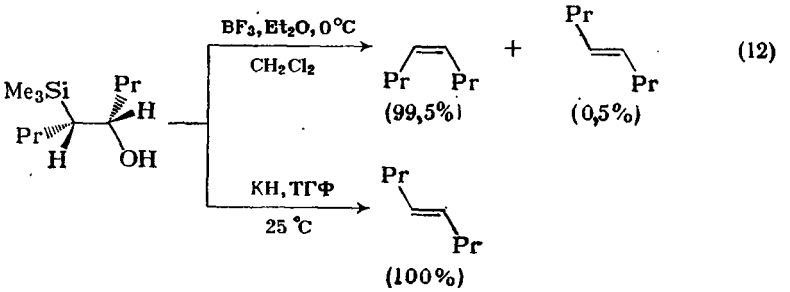


(11)

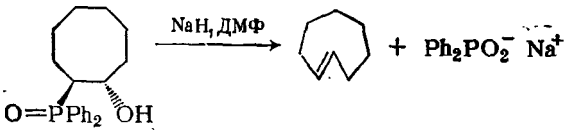
Одним из наиболее общих методов синтеза олефинов, основанных на реакциях β-элиминирования, является метод, использующий

β-гидроксисиланы [17]. Подбирая подходящие условия, можно реализовать или *анти*-элиминирование с отщеплением Me_3SiOH (происходит под действием кислотного катализа или при замене гидроксила на более подходящую уходящую группу, например взаимодействием с $MeSO_2Cl$), или *син*-элиминирование (катализуемое основаниями «элиминирование по Петерсону»). Таким образом, в благоприятных случаях из данного исходного соединения можно получить любой из двух диастереомерных олефинов (уравнение 12). Для синтеза β-гидроксисиланов существует ряд способов [18].

Другим примером стереоспецифичного *син*-элиминирования под действием оснований является отщепление фосфината от аниона β-гидроксифосфиноксида (см., например, уравнение 13) [19].

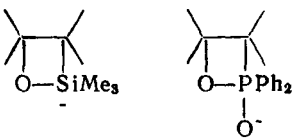


(12)



(13)

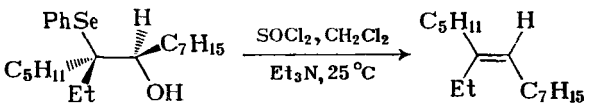
син-Элиминирование этого типа протекает, вероятно, через четырехчленные циклические интермедиаты, например (51) в случае реакции Петерсона и (52) в случае β-гидроксифосфиноксидов. Эти интермедиаты аналогичны интермедиатам, постулируемым в реакции Виттига (см. разд. 2.2.2.6).



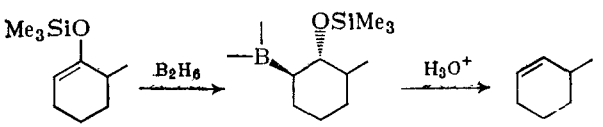
(51) (52)

В данной книге невозможно рассмотреть все исходные системы X—C—C—Y, которые были использованы в последнее время для

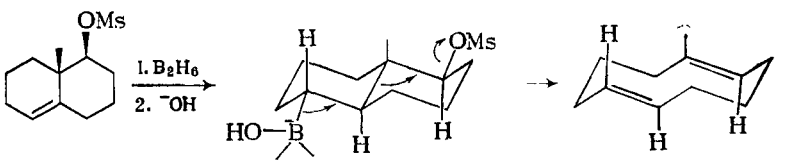
синтеза олефинов. Среди других субстратов, способных к *анти*-элиминированию, следует отметить β-гидроксиселениды, которые можно получать стереоспецифическим раскрытием эпоксидного цикла (см., например, уравнение 14) [20], и β-алкоксибораны, образующиеся при гидроборировании (см., например, уравнение 15) [21]. Элиминирование из боранов было распространено на более сложные реакции фрагментации, приводящие, например, к циклическим олефинам со средним циклом (уравнение 16) [22].



(14)



(15)



(16)

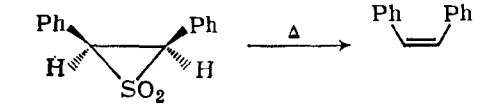
Ряд реакций β-элиминирования, относящихся к общему типу, рассмотренному в данном разделе, представляет собой вторые стадии некоторых суммарных реакций карбонилолефинирования. Некоторые из них будут рассмотрены ниже.

2.2.2.3. Циклоэлиминирование

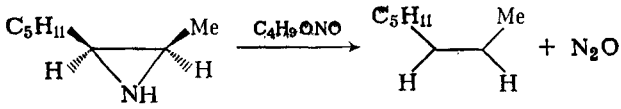
Из ряда циклических систем (главным образом гетероциклических) при подходящих условиях олефины образуются путем циклоэлиминирования. Эти реакции нашли применение в синтезе. Одним из преимуществ таких реакций является то обстоятельство, что уходящий фрагмент отщепляется обычно с одной стороны молекулы (*син*-элиминирование), что позволяет осуществить регио- и стереохимический контроль образования двойной связи.

Хелетропный выброс диоксида серы из эписульфонов, представляющий собой основную стадию реакции Рамберга — Беклунда (уравнение 17) и дезаминирование азиридинов при нитрозировании

(уравнение 18) [23] являются примерами реакций с участием трехчленных циклов.



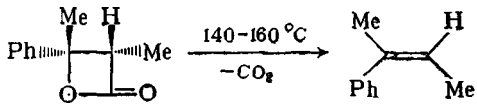
(17)



(18)

К родственным реакциям относятся: 1) десульфирование эписульфидов, происходящее в некоторых случаях спонтанно, если продуктом реакции является сопряженный олефин, или под действием тиофилов (соединений, легко связывающих серу), например трифенилфосфина; 2) деселенирование эписеленидов, полученных, например, *in situ* обработкой эпоксидов триалкилфосфинселенидами.

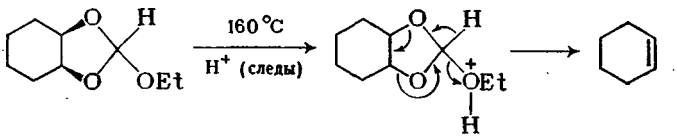
Стадия образования олефинов в ходе реакций Виттига, Петерсона и родственных им реакций, включает, по-видимому, фрагментацию гетероциклических четырехчленных циклов, однако, поскольку в общем случае интермедиаты не удается выделить или даже зафиксировать прямыми методами, то в данном разделе это рассматриваться не будет. Более ярким примером является термический распад β-лактонов, полученных, например, из β-галогенкарбоновых кислот (уравнение 19) [24].



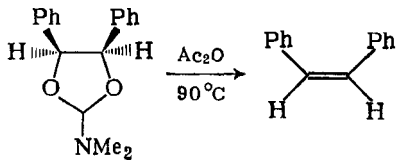
(19)

Циклоэлиминирование осуществляется чаще всего из пятичленных гетероциклических систем. Примером является фрагментация циклических ортоэфиров (уравнение 20) и соответствующих 2-диметиламинопроизводных (уравнение 21) [25], проходящая под влиянием катионов и представляющая собой стереоспецифический путь получения олефинов из 1,2-диолов. Циклоэлиминирование с отрывом серы из циклических тиокарбонатов (также образующихся из 1,2-диолов), которое происходит при обработке триалкилфосфитами, позволяет стереоспецифически получать олефины (см., например, уравнение 22). Аналогичный процесс идет и в случае циклических тритиокарбонатов [26]. Родственные анионные реакции обнаружены для 2-фенил-1,3-диоксоланов в присутствии алкиллитиевых реагентов (уравнение 22) и при металлировании — фрагментации 2-фенил-1,3-оксатиоланов (уравнение 23). Две последние реакции [27] включают шестиэлектронное циклоэлиминирование — эффективный процесс, обратный 1,3-диполярному циклоприсоединению. Вариантом этого типа циклоэлиминирования явля-

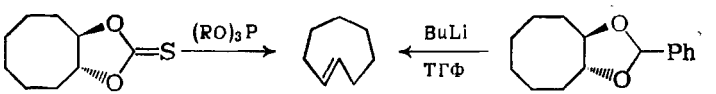
ется пиролиз сульфоксиминов (уравнение 24) [28]. В этом случае исходным соединением, которое получается в конечном счете из эпоксида, является приведенный на схеме циклический N-аминоуретан.



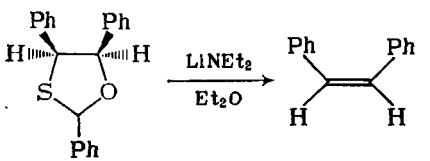
(20)



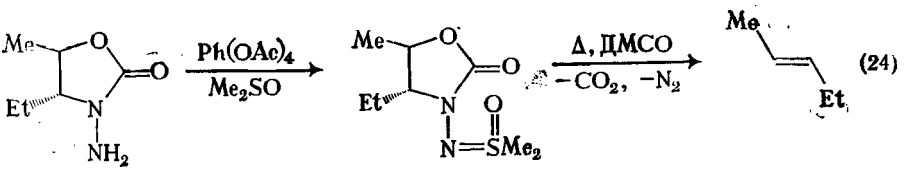
(21)



(22)

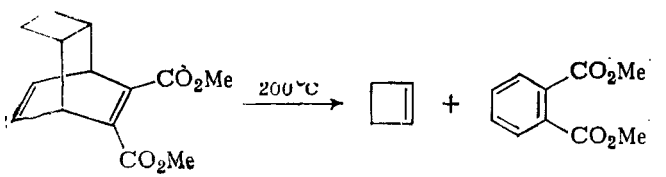


(23)



(24)

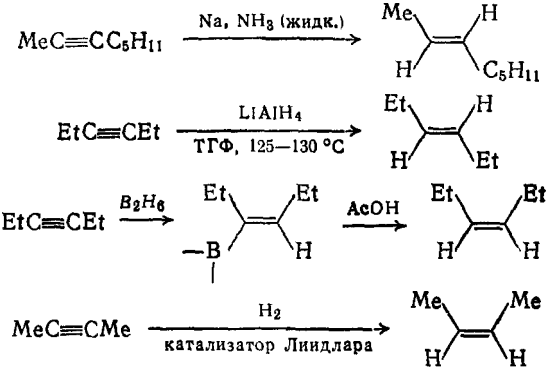
Циклоэлиминирование из шестичленных колец типа ретрореакции Дильса — Альдера, хотя и возможно в принципе, не получило широкого распространения в синтезе олефинов. Для карбоциклических колец ретропроцесс возможен лишь при условии, что один из продуктов является особенно устойчивым, например ароматическим соединением, как, например, в приведенном ниже синтезе циклобутена (уравнение 25).



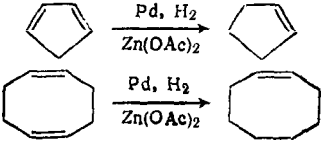
(25)

2.2.2.4. Частичное восстановление

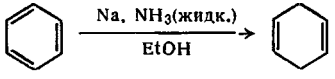
Частичное восстановление более ненасыщенных исходных соединений относится к давно известной группе методов синтеза олефинов. Наиболее важным примером является восстановление ацетиленов (уравнения 26—29), при котором обычно возможен одновременный контроль положения и стереохимии двойной связи. Особенности этих реакций хорошо известны, и мы не будем углубляться в детали. Дизамещенные ацетилены можно восстановить до *транс*-олефинов с довольно высокой стереоселективностью действием натрия в жидком аммиаке (уравнение 26), либо, что менее известно, нагреванием с алюмогидридом лития в эфирном растворе при 125—130 °С (уравнение 27) [29]. Превращение дизамещенных ацетиленов в *цис*-олефины можно осуществить гидроборированием с последующим протолизом (уравнение 28) (те же результаты можно получить, используя гидроалюминирование) или селективным каталитическим гидрированием [30] (см., например, уравнение 29). В качестве превосходного катализатора используют катализатор Линдлара (палладий на карбонате кальция, модифицированный тетраацетатом свинца), хорошо работающий даже в случае сложных соединений, содержащих другие ненасыщенные группы; применяют также гомогенный катализатор $(Ph_3P)_3RuCl_2$ [31].



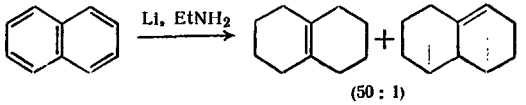
Частичное восстановление сопряженных диенов или высших полиенов осложняется необходимостью структурного контроля, особенно в случае восстановления растворами металлов, что связано с возможностью присоединения в 1,2- или в 1,4-положения. Однако иногда возможно препаративное использование реакции (уравнение 30). Частичное восстановление несопряженных диенов может также оказаться иногда полезным (уравнение 31).



Восстановление ароматических углеводородов с помощью щелочных металлов в жидком аммиаке (восстановление по Бёрчу) [32] или литием в этиламине (восстановление по Бенкезеру) [33] позволяет получать шестичленные моно- и полициклические углеводороды. Восстановление по Бёрчу делает, в частности, легко доступным циклогексадиен-1,4 и его производные (уравнение 32). Восстановление литием в этиламине приводит обычно к монооле-финам, что, по-видимому, связано с первоначальным образованием дигидроароматических соединений, изомеризующихся в присутствии оснований до сопряженных диенов, которые затем восстанавливаются (уравнение 33).

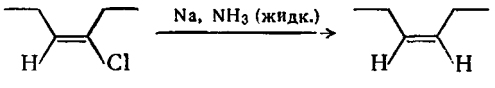


(32)

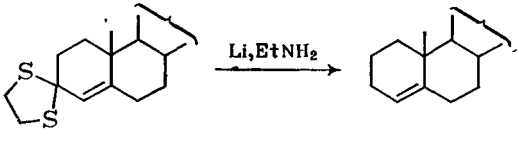


(33)

Иногда в препаративных целях используют восстановление других производных олефинов. Таким способом, например, осуществляют стереоспецифическое восстановление винилгалогенидов натрием в жидком аммиаке (уравнение 34). Некоторые производные аллильного типа могут расщепляться в ходе восстановления растворами металлов, примером чего является реакция, приведенная в уравнении (35), представляющем собой региоселективный способ получения олефинов из α,β-ненасыщенных кетонов через дитиоацетали.



(34)

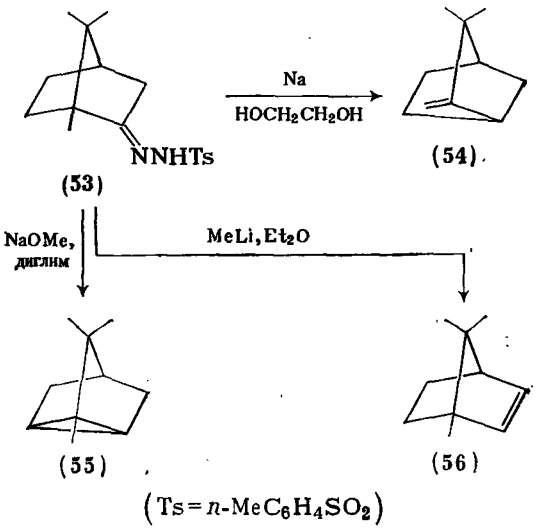


(35)

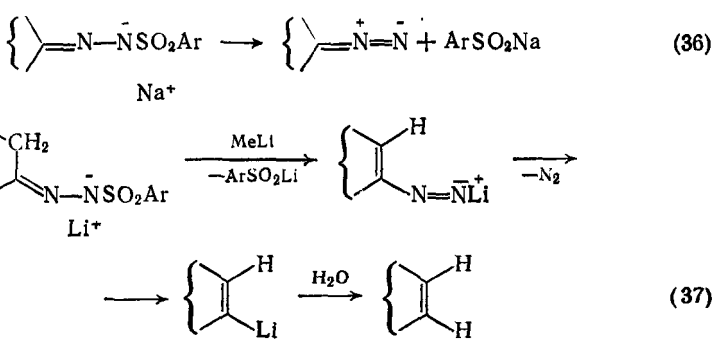
2.2.2.5. Элиминирование сульфонилгидразонов

Относительно недавно разработаны методы синтеза олефинов, основанные на разложении сульфонилгидразонов кетонов или альдегидов. Существуют три основных способа элиминирования сульфинат-иона из солей щелочных металлов сульфонилгидразонов, которые могут быть проиллюстрированы на примере *п*-толуолсульфонилгидразона камфоры (**53**). Предполагают, что при образовании камфена (**54**) и трициклена (**55**) первоначально получаются соответствующие диазоалканы (уравнение 36). В протонных раствори-

телях типа этиленгликоля протонирование приводит к диазониевому иону, после чего происходит потеря азота с одновременной перегруппировкой в камфен (54). Термический распад диазоалкана в апротонном растворителе диглиме приводит к карбену, который немедленно внедряется по связи C—H, давая трициклен (55). При значительно более низких температурах идет реакция, приводящая к борнилену (56), которая, как полагают, включает отрыв енольного протона с последующим отщеплением азота, как показано, например, в уравнении (37). Последующие стадии этой схемы сходны с механизмом восстановления кетонов по Вольфу — Кижнеру.

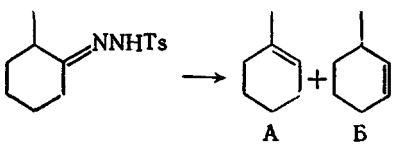


(Ts = *n*-$MeC_6H_4SO_2$)



Реакция арилсульфонилгидразонов с двумя эквивалентами алкиллитиевого реагента представляет собой удобный метод синтеза олефинов из кетонов [34]. В случае симметричных кетонов не возникает особых проблем, а в случае ациклических соединений имеется дополнительное преимущество перед остальными методами,

заключающееся в стереоселективном образовании *цис*-олефинов. В системах, подобных камфоре, где имеется лишь одно положение, в котором возможна енолизация, не возникает сомнений в положении образующейся двойной связи; то же справедливо и для несимметричных кетонов, когда можно добиться значительной селективности, если за счет кинетического контроля происходит более быстрое отщепление протона от одной из двух возможных позиций. Подобный пример, иллюстрирующий также преимущества восстановления алкиллитием, по сравнению с разложением карбеноидного типа, приведен в уравнении (38):



(38)

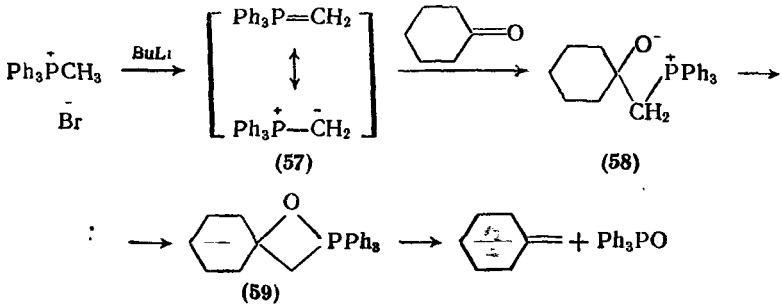
Условия реакции	Выход, %	
	А	Б
NaOMe, N-метилпирролидон, Δ	63	27
MeLi, Et_2O, 20 °C	< 2	> 98

После того как были рассмотрены различные методы введения двойной связи в существующий углеродный скелет, следует перейти к обсуждению второго типа реакций образования олефинов, когда постройка углеродного скелета сопровождается одновременным введением двойной связи. Иногда такие реакции осуществляются в две отдельные стадии — присоединение с последующим элиминированием. Если вторая стадия может быть проведена независимо от первой, такие реакции можно очевидно отнести к рассмотренным выше реакциям элиминирования первого типа. Хотя процессы присоединения — элиминирования уже давно использовали для синтеза некоторых производных олефинов, например для получения α,β-ненасыщенных карбонильных соединений конденсацией альдегидов и кетонов, только открытие реакции Виттига в середине 50-х годов вызвало интерес к реакциям этого типа как к общему методу синтеза олефинов.

2.2.2.6. Реакция Виттига и родственные ей реакции

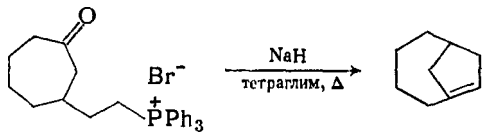
По классической реакции Виттига алкилиденфосфоран (илид) (например, 57), генерируемый *in situ* действием на фосфониевую соль сильного основания (обычно алкиллития), реагирует с карбонильным соединением, давая олефин. Типичный пример приведен в уравнении (39), там же дан вероятный механизм реакции,

включающий образование бетаина, например (58), и промежуточного оксафосфетана, например (59), из которого путем элиминирования фосфиноксида образуется олефин:



(39)

Более сложный пример, в котором имеет место внутримолекулярная реакция, приведен в уравнении (40); этот пример дает некоторое представление о потенциальных возможностях реакции для

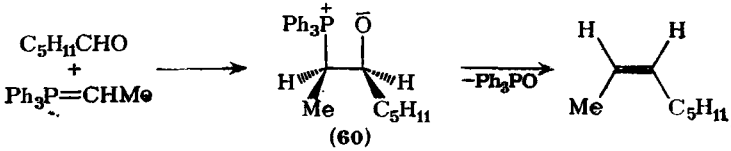


(40)

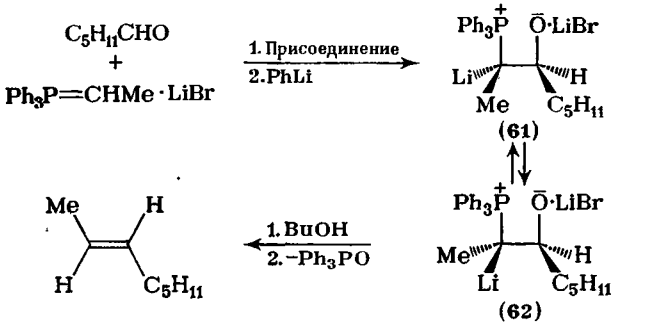
синтеза напряженных олефинов. Высокая степень контроля положения двойной связи очевидна, и это несомненно является причиной популярности этой интенсивно исследуемой реакции [35]. (Другие примеры ее использования для синтеза природных соединений см. в гл. 10.6.)

Стереохимические проблемы возникают, например, при реакции альдегидов (RCHO) с замещенными илидами ($R'CH{=}PPh_3$); была проведена большая работа по выяснению механизма и возможности стереохимического контроля реакции. Ниже дается довольно упрощенная схема механизма; более подробно он описан в обзоре Шлоссера [36]. Во-первых, если фосфоран образуется в отсутствие солей, например солей лития, то реакция с альдегидом приводит преимущественно к *эритро*-бетаину, например (60), который затем подвергается элиминированию и дает *цис*-алкен (уравнение 41). Высокая стереоселективность имеет, однако, место лишь в случае относительно небольших алкильных групп R и R′. Если R и R′ являются арилами или другими группами, способными стабилизовать двойную связь за счет сопряжения, или, если они являются вторичными или третичными алкильными группами, то количество *транс*-олефина увеличивается. Во-вторых, в присутствии солей лития устанавливается равновесие между диастереоизомерными бетаинами. Установление равновесия ускоряется при добавлении алкиллитиевых реагентов за счет образования α-металлированных бетаинов, например (61) и (62), причем доминирует более

выгодный пространственно *трео*-изомер (62). Протонирование с последующим элиминированием приводит затем к образованию *транс*-олефина (уравнение 42).

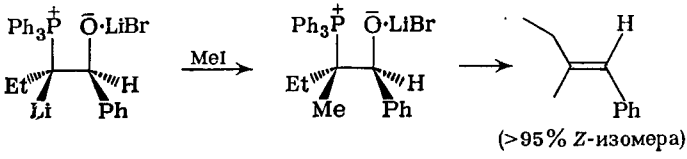


(41)



(42)

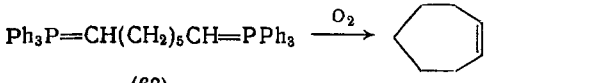
α-Металлированные бетаиновые интермедиаты вышеупомянутого типа находят и иное применение. Их можно алкилировать или использовать в реакциях с другими электрофилами [37]. Эти превращения идут стереоселективно и приводят к трехзамещенным олефинам, например, по уравнению (43):



(43)

(>95% *Z*-изомера)

Еще одним примером внутримолекулярной реакции Виттига является самоокисление бисфосфорана (63). В данном случае реакция одной из илидных групп с кислородом дает карбонильное соединение и фосфиноксид, после чего происходит циклизация (уравнение 44):

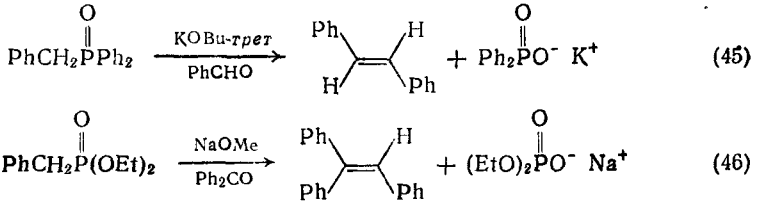


(44)

(63)

Существует ряд реакций, приводящих к образованию олефинов и более или менее родственных реакции Виттига, в которых карбанион, имеющий в α-положении атом фосфора или серы, присоединяется по карбонильной группе с последующим элиминированием, приводящим к олефину. Примером является «PO-активированное

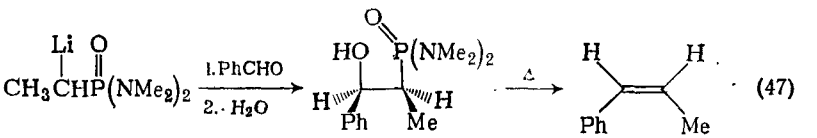
олефинирование», обнаруженное Хорнером для фосфиноксидов [38] (уравнение 45) и фосфонатов [39] (уравнение 46):



(45)

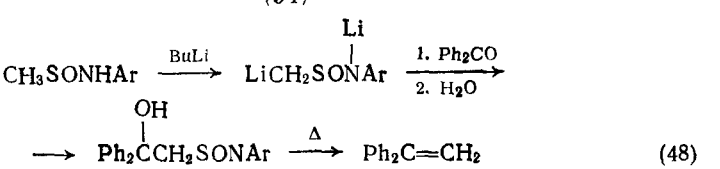
(46)

Как было первоначально установлено и проиллюстрировано примерами, приведенными в данном разделе, синтез, основанный на фосфиноксидах и фосфонатах, проходит наиболее эффективно в присутствии заместителей, стабилизующих образующиеся олефины за счет сопряжения: причем в случаях, когда возможны *цис-* и *транс*-изомеры, образуется преимущественно более устойчивый олефин, вероятно, в результате установления равновесия между диастереомерными аддуктами. Недавно при изучении возможностей синтеза с участием фосфиноксида было показано, что использование α-литиированных фосфиноксидов позволяет остановить реакцию и выделить промежуточный аддукт — β-гидроксифосфиноксид, причем последний может быть затем стереоспецифически расщеплен до олефина [40] (ср. приведенное выше уравнение 13). Аналогичные реакции фосфонамидов [41] [основной интермедиат (64) в реакции (47) был выделен кристаллизацией] и сульфинамидов [42] (уравнение 48) были разработаны Кори, однако они не получили широкого распространения. В случае фосфонамидов это, вероятно, объясняется относительно высокой температурой, требуемой на стадии элиминирования, а для сульфинамидов — низкими выходами на стадии металлирования алкилзамещенных сульфинамидов.



(47)

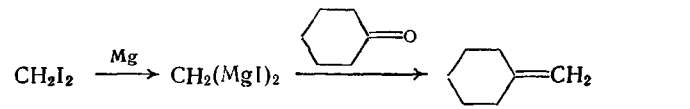
(64)



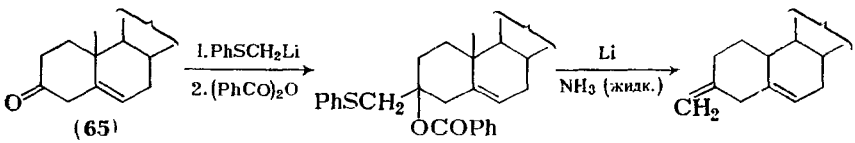
(48)

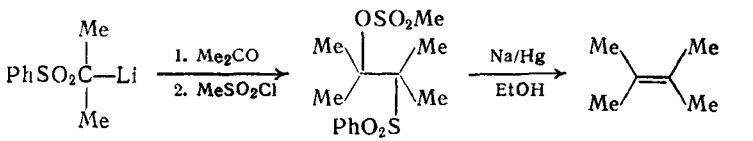
Вариантами принципа, основанного на присоединении — элиминировании, которые оказались полезными для синтеза олефинов, являются следующие реакции: 1) метиленирование кетонов действием промежуточных *гем*-диметаллированных соединений, полученных из иодистого метилена и магния [43] (уравнение 49);

2) реакция α-металлированных силанов с карбонильными соединениями с последующим элиминированием (реакция Петерсона [17], ср. уравнение 12), например уравнение (50); 3) последовательность реакций, использованная Котсом [44] для превращения кетонов, склонных к изомеризации, например (65), в их метиленовые аналоги (уравнение 51). Последнее превращение не может быть проведено с помощью реакции Виттига, поскольку метиленфосфоран достаточно основен и может вызвать прототропную изомеризацию (65) в α,β-ненасыщенный кетон. Можно также упомянуть синтез тетразамещенных олефинов из α-металлированных сульфонов [45], например по уравнению (52).



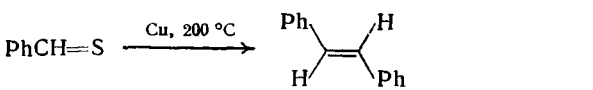


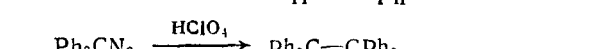


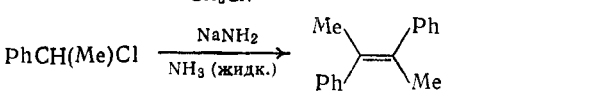


2.2.2.7. Различные реакции конденсации

В этом разделе рассмотрен ряд реакций, в которых двойная связь образуется при конденсации двух фрагментов, однако в отличие от реакций типа реакции Виттига они протекают не путем взаимодействия карбанионного и карбонильного компонентов. Некоторые из этих реакций известны довольно давно и имеют ограниченное применение (уравнения 53—55):

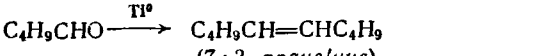




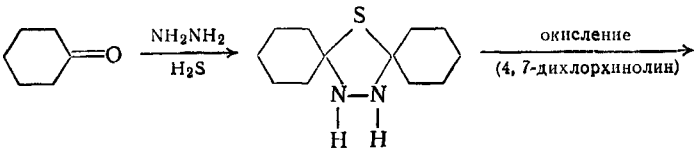


Позднее была разработана реакция [46], включающая восстановительную коидеисацию альдегидов или кетоиов в присутствии

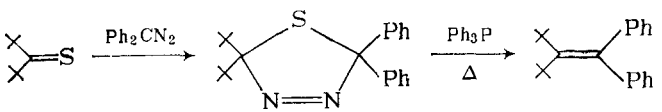
Ti^0 (уравнение 56), и так называемые реакции двойной экструзии Бартона [47]. Два примера последней реакции (уравнения 57 и 58) иллюстрируют возможность использования различных типов ис-



(56)



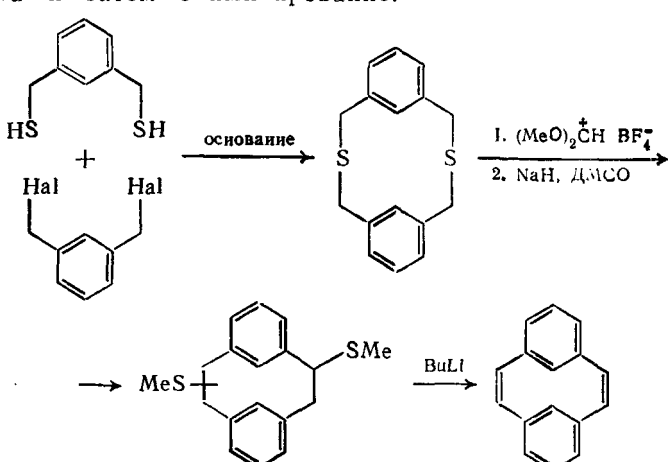
(57)



(58)

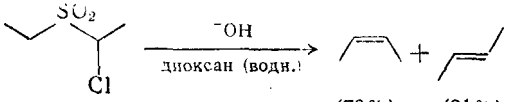
ходных соединений. В некоторых случаях в качестве интермедиатов образуются тиираны, которые выделяли в чистом виде в отсутствие трифенилфосфина и далее действием трифенилфосфинов превращали в олефины. Эти методы представляют интерес для синтеза пространственно-затрудненных олефинов. Однако ни один из них не пригоден для синтеза тетра-*трет*-бутилэтилена.

К этой же категории синтезов олефинов следует отнести реакции, в которых два «компонента» олефина связываются вместе через гетероатом с последующим его элиминированием. Хорошим примером является синтез метациклофана (уравнение 59), в котором после связывания через атом серы следует перегруппировка Стивенса и затем элиминирование:



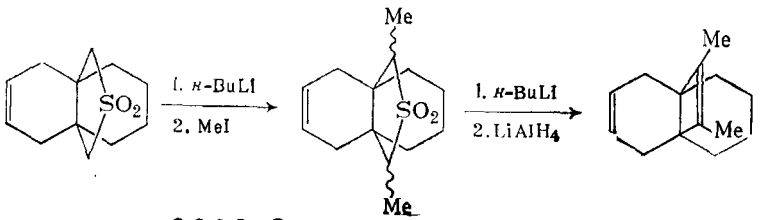
(59)

Тот же подход может быть использован в случае реакции Рамберга — Беклунда [48] (ср. уравнение 17); для получения исходного сульфона тиол алкилируют вторым компонентом и полученный тиоэфир окисляют до сульфона. Реакция Рамберга — Беклунда в своей классической форме включает первоначальное образование α-галогенсульфона с последующим элиминированием, катализуемым основанием, причем олефин образуется в ходе распада эписульфониевого интермедиата, например, по уравнению (60):



(60)

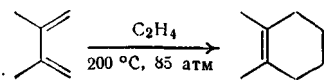
Более новый вариант метода, не требующий предварительного образования галогенсульфона, можно проиллюстрировать на примере уравнения (61) [49], включающего дополнительное алкилирование сульфона.



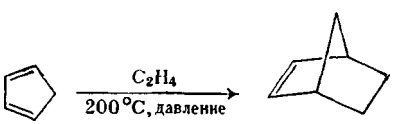
(61)

2.2.2.8. Электроциклические реакции

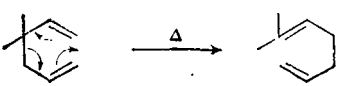
Построение углеродного скелета путем электроциклических реакций (ср. разд. 2.2.3.4) часто сопровождается региоселективным образованием двойной связи. В большинстве случаев такие реакции, особенно реакция Дильса — Альдера и перегруппировка Кляйзена, используются для получения не столько самих олефинов, сколько их функциональных производных. Тем не менее, известен ряд примеров синтеза углеводородов по реакции Дильса — Альдера (уравнения 62 и 63), перегруппировкой Коупа (уравнение 64) и 1,5-сигматропными сдвигами (уравнения 65 и 66).



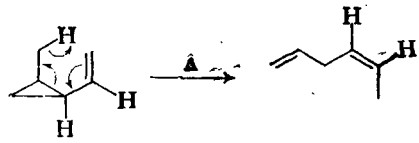
(62)



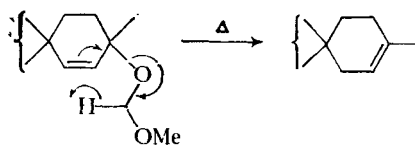
(63)



(64)



(65)

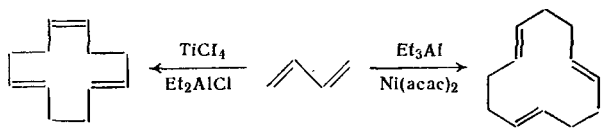


(66)

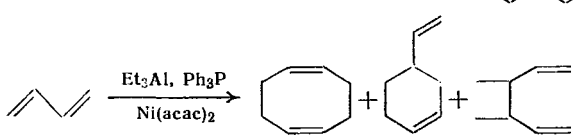
Родственными процессами являются реакции метатезиса олефинов (см. разд. 2.2.3.4).

2.2.2.9. Циклоолигомеризация

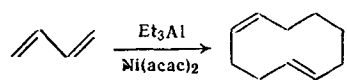
Важной группой реакций, разработанных Вилке с сотр. [50], являются реакции, в которых бутадиен-1,3 и аналогичные диены превращаются в циклополиолефины. Поскольку циклизация сопровождается перемещением двойных связей, в синтетическом плане эти реакции похожи на электроциклические процессы, хотя они идут через металлорганические интермедиаты и аналогия между механизмами отсутствует. Типичные примеры даются уравнениями (67)—(69); тип образующегося продукта зависит от природы катализатора. Выходы продуктов обычно очень высоки.



(67)



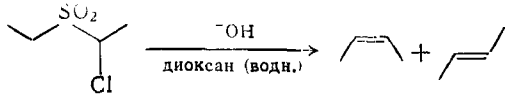
(68)



(69)

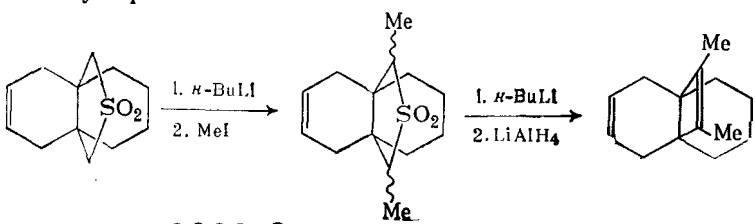
Кроме описанных выше двух больших групп методов синтеза олефинов, в которых образование двойной связи является неотъемлемой частью процесса, существует другой класс реакций, при которых соединения, уже содержащие двойные связи, превращаются в более сложные продукты. Реакции, при которых удаленная функциональная группа в ненасыщенном соединении преобразуется с образованием нужного олефина, не рассматриваются в

Тот же подход может быть использован в случае реакции Рамберга — Беклунда [48] (ср. уравнение 17); для получения исходного сульфона тиол алкилируют вторым компонентом и полученный тиоэфир окисляют до сульфона. Реакция Рамберга — Беклунда в своей классической форме включает первоначальное образование α-галогенсульфона с последующим элиминированием, катализуемым основанием, причем олефин образуется в ходе распада эписульфониевого интермедиата, например, по уравнению (60):



(60)

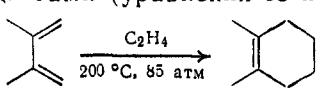
Более новый вариант метода, не требующий предварительного образования галогенсульфона, можно проиллюстрировать на примере уравнения (61) [49], включающего дополнительное алкилирование сульфона.



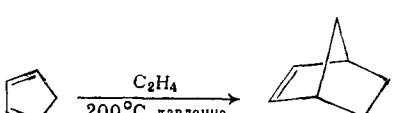
(61)

2.2.2.8. Электроциклические реакции

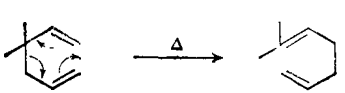
Построение углеродного скелета путем электроциклических реакций (ср. разд. 2.2.3.4) часто сопровождается региоселективным образованием двойной связи. В большинстве случаев такие реакции, особенно реакция Дильса — Альдера и перегруппировка Кляйзена, используются для получения не столько самих олефинов, сколько их функциональных производных. Тем не менее, известен ряд примеров синтеза углеводородов по реакции Дильса — Альдера (уравнения 62 и 63), перегруппировкой Коупа (уравнение 64) и 1,5-сигматропными сдвигами (уравнения 65 и 66).



(62)



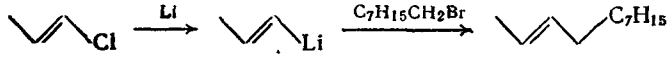
(63)



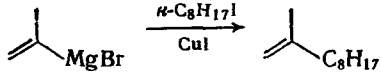
(64)

2.2.2.11. Реакции винильных производных

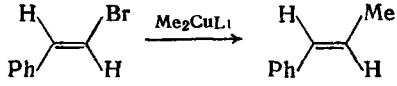
Выше уже упоминались реакции восстановления винилгалогенидов до олефинов (см., например, уравнение 34). Более важное значение имеют реакции конденсации «типа Вюрца», приводящие к построению нового углеродного скелета (уравнения 76 и 77). За последние годы особенно полезными и популярными реагентами для проведения реакций этого типа стали медьорганические соединения [53] (уравнения 78 и 79).



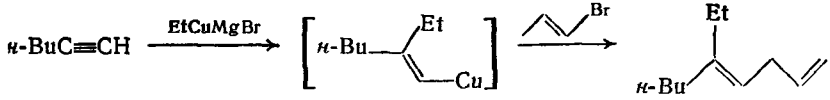
(76)



(77)

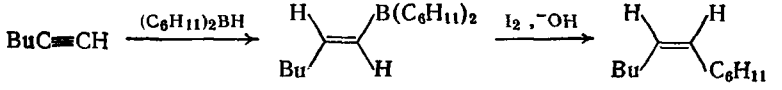


(78)

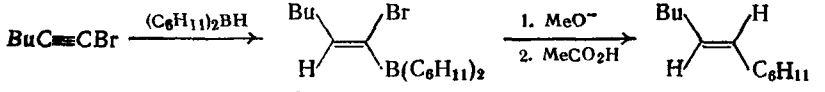


(79)

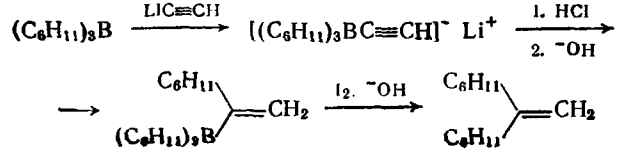
В последнее время в синтезе олефинов нашли применение винилбораны и комплексы винилборонатов [54]. Такие реакции обладают большими потенциальными возможностями, поскольку исходные соединения легко получают гидроборированием соответствующих ацетиленов. Приведенные ниже примеры дают некоторое представление об области их применения: 1) синтез *цис*-1,2-дизамещенных алкенов из алкинов-1 (уравнение 80); 2) получение *транс*-алкенов из 1-бромалкинов (уравнение 81); 3) приготовление и протонирование алкенилбораноов из алкенилборонатов (уравнения 82 и 83). Каждый из рассмотренных примеров включает миграцию алкильной группы от бора к соседнему электронодефицитному атому углерода. Так, полагают, что на последней стадии в уравнении (80) происходит образование соединений (66) и (67). Известны также родственные реакции винилаланов и -аланатов (основные ссылки см. в [55]).



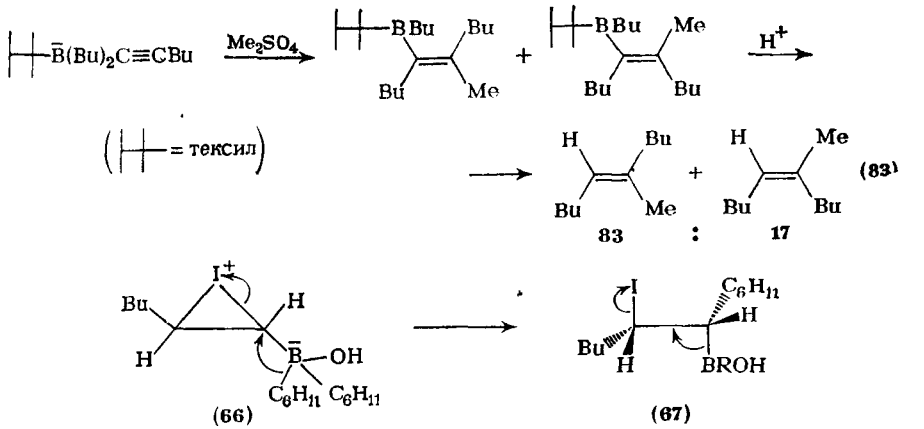
(80)



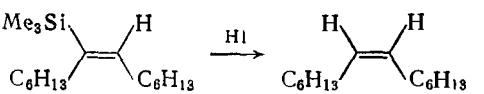
(81)



(82)



Можно провести стереоспецифический протолиз винилсиланов с десилилированием с сохранением конфигурации (уравнение 84), и поскольку синтез винилсиланов часто можно осуществить стереоспецифично, эта реакция может представить интерес с синтетической точки зрения.



(84)

Заканчивая раздел, посвященный синтезу олефинов, следует отметить, что изомеризация может оказаться полезной для препаративных целей, если один из изомеров существенно более устойчив, чем остальные. Изомеризация олефинов рассматривается в разделе 2.2.3.7.

2.2.3. РЕАКЦИИ ОЛЕФИНОВ

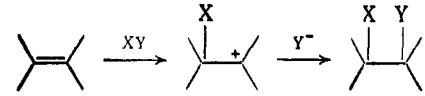
Важное значение олефинов и большое разнообразие их реакций способствовали широкому изучению химии олефинов. Для того чтобы иметь возможность наряду с хорошо известными реакциями включить последние достижения в этой области, пришлось ограничить материал и в значительной степени изложить его схематично. Получение и свойства комплексов переходных металлов с олефинами не освещены, поскольку они рассматриваются в гл. 15.6.

2.2.3.1. Электрофильное присоединение

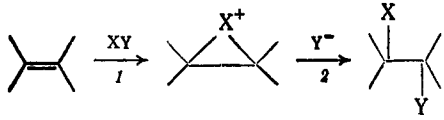
Большинство реакций присоединения реагентов типа XY к простым олефинам по своей природе являются электрофильными [типичный реагент X—Y поляризован ($X^{\delta+}$—$Y^{\delta-}$, где Y более электроотрицателен, чем X)] [57]. Так, влияние замены заместителей указывает на появление в переходном состоянии лимитирующей (ско-

ростьопределяющей) стадии частичного положительного заряда на олефиновом углероде (углеродах).

Большая часть реакций электрофильного присоединения идет по так называемому механизму Ad_E2 (механизм, названный по начальным буквам английских слов: *addition electrophilic bimolecular* — присоединение электрофильное бимолекулярное), т. е. фактически образуется катионный интермедиат. Наиболее часто возникает вопрос, существует ли интермедиат в виде карбениевого иона (ср. уравнение 85), или в виде мостикового иона (уравнение 86). Как часто случается, поведение системы, по-видимому, зависит от природы реагента и субстрата.

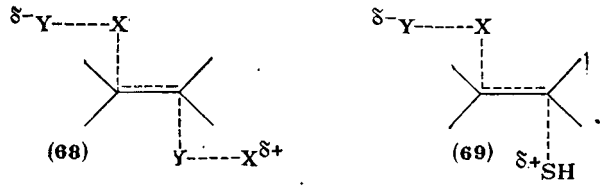


(85)



(86)

Иногда постулируют другой возможный механизм — Ad_E3, в котором переходное состояние на лимитирующей стадии включает третью частицу — вторую молекулу реагента [(68)] или молекулу растворителя SH [(69)]:



Это переходное состояние устанавливается непосредственно или через образование мостикового иона (ср. уравнение 86), причем стадия *1* является быстрой и обратимой, а стадия *2* — медленной.

В свете этого поучительно рассмотреть два типа реакций электрофильного присоединения к олефинам, представляющие собой два крайних случая реализации механизма Ad_E2: 1) катализуемую кислотами гидратацию и 2) присоединение сульфенилгалогенидов.

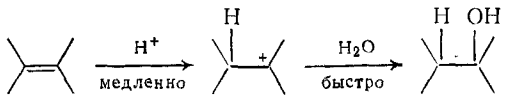
Гидратация олефинов [58] является реакцией, катализуемой кислотами, равновесие в которой обычно сильно сдвинуто в сторону спирта, см., например, уравнение (87):

(87)

Наблюдается ориентация по Марковникову (т. е. протон в общем случае присоединяется к менее замещенному атому углерода, что приводит к образованию более устойчивого карбениевого иона); $\lg k$ реакции гидратации замещенных стиролов прекрасно коррелирует со значениями σ^+, при этом ρ имеет большое отрицательное значение (k — наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка, а σ^+ и ρ — соответствующие постоянные в уравнении Гаммета), а в подходящих системах наблюдаются перегруппировки, характерные для карбениевых ионов. Скорость гидратации увеличивается в последовательности:

$$CH_2{=}CH_2 \ll MeCH{=}CH_2 \approx MeCH{=}CHMe \ll Me_2C{=}CH_2 \approx Me_2C{=}CMe_2$$

Все это, очевидно, свидетельствует в пользу карбкатионного механизма, причем близкие скорости присоединения к $MeCH{=}CH_2$ и $MeCH{=}CHMe$ лучше всего согласуются с промежуточным образованием карбениевого иона, а не мостикового иона. Более того, было показано, что в реакции гидратации напряженных олефинов имеет место общий кислотный катализ. Для всех олефинов, кроме сильно дезактивированных, эти данные согласуются с простым механизмом, представленным уравнением (88):



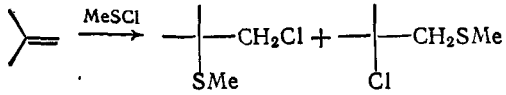
(88)

Картина, наблюдаемая при присоединении сульфенилгалогенидов к олефинам [59], резко отличается от таковой для гидратации. В условиях кинетического контроля присоединение часто идет «против правила Марковникова»: преобладает продукт присоединения галогена (более электроотрицательного фрагмента) к менее замещенному атому углерода (уравнение 89). Последовательное введение в олефин алкильных заместителей влияет слабо. Так, например, относительные скорости присоединения метансульфенилхлорида к приведенным ниже олефинам изменяются следующим образом:

$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	1,0	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	0,75
цис-$CH_3CH{=}CHCH_3$	13,0	$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	8,26
транс-$CH_3CH{=}CHCH_3$	0,72	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	12,9

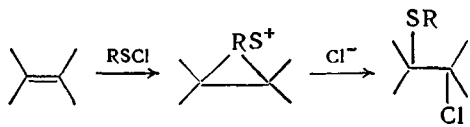
Даже для арилзамещенных олефинов наблюдается четкое *анти*-присоединение. Все имеющиеся данные говорят в пользу механизма Ad_E2, идущего через образование мостикового интермедиата (эписульфониевого иона), олефиновые атомы углерода которого обладают в переходном состоянии слабо выраженным катионным характером (уравнение 90). На стадию, определяющую характер продукта,— раскрытие эписульфониевого иона — влияют простран-

ственные эффекты, ответственные, по-видимому, *за анти-марковниковскую* ориентацию.



(89)

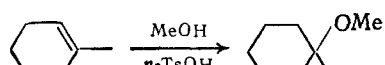
80 : 20 (кинетический контроль)
17 : 83 (термодинамический контроль)



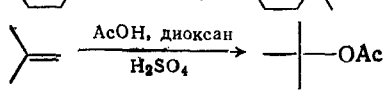
(90)

Два типа реакций, рассмотренных выше, с точки зрения механизма представляют собой крайние случаи, относительно которых существует установившаяся точка зрения. В большом числе других примеров электрофильного присоединения вопрос об участии мостиковых интермедиатов в реакции зачастую является спорным. Рассмотрим примеры некоторых наиболее важных реакций этого типа.

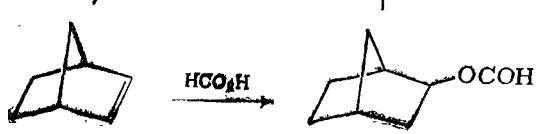
Присоединение к олефинам реагентов, содержащих О—Н-связь, происходит по правилу Марковникова (атом О оказывается у более замещенного углеродного атома), что по-видимому объясняется участием карбениевого иона. Если гидроксилсодержащее соединение является слабой кислотой, например вода или спирт, необходим катализ протонной кислотой или кислотой Льюиса (ср. с реакцией гидратации), однако более сильные кислоты сами выступают в качестве источника протона. Далее, наличие в олефине алкильных заместителей (стабилизующих появляющийся карбениевый ион) и напряжение в молекуле увеличивают его реакционную способность. Классическим способом гидратации простых олефинов, первоначально осуществлявшимся в промышленном масштабе, является присоединение серной кислоты, приводящее к кислому алкилсульфату, с последующим его гидролизом. Другие реакции присоединения гидроксилсодержащих соединений к олефиновым углеводородам не нашли широкого применения в синтезе, по-видимому, вследствие склонности более сложных карбениевых ионов к перегруппировкам. Некоторые примеры этих реакций даны уравнениями (91)—(93):



(91)



(92)

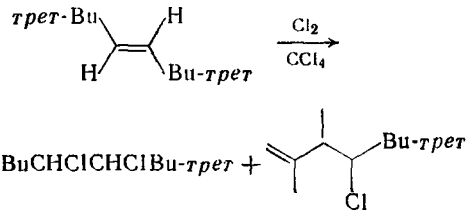


(93)

Присоединение галогеноводородов к олефинам [60] представляет собой другую давно известную электрофильную реакцию, которая в полярных средах проходит в соответствии с правилом Марковникова (галоген присоединяется к более замещенному углеродному атому). Эта реакция применяется в случае простых олефинов, но менее распространена для сложных систем из-за возможности перегруппировок. Механизм и стереохимия реакции широко исследованы. Для несопряженных олефинов, например при присоединении хлористого или бромистого водорода в уксусной кислоте к циклогексену, полученные данные говорят в пользу Ad_E3-механизма, который объясняет наблюдаемое *анти*-присоединение. В случае сопряженных олефинов таких, как аценафтилен, инден и другие, происходит предпочтительно *син*-присоединение (которое можне наблюдать, используя бромистый дейтерий), что объясняют образованием промежуточной ионной пары — ион карбения — галогенид-ион, которому благоприятствует сопряжение с заместителем (заместителями), приводящее к стабилизации карбениевого иона.

Присоединение галогенов является, вероятно, наиболее характерной реакцией олефинов, механизм и препаративные возможности которой были подробно исследованы [61]. Имеются данные, что при —78 °С происходит электрофильное присоединение молекулярного фтора к простым олефинам. Преобладает *син*-присоединение, однако в этом случае участие мостиковых ионов в реакции не постулируется, и экспериментальные данные в пользу их образования в процессе реакции также отсутствуют.

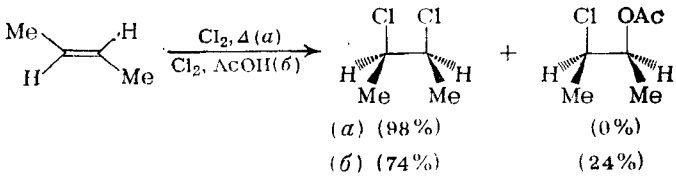
Если устранить возможность радикального цепного присоединения (проведение реакции в темноте, в присутствии ингибиторов радикалов), то возможно гетеролитическое присоединение молекулярного хлора к олефинам. Данные кинетических исследований, в особенности влияния заместителей, согласуются с предположением о бимолекулярном электрофильном механизме. Свидетельством образования промежуточного карбениевого иона является появление продуктов перегруппировок при реакциях с достаточно чувствительными системами (уравнение 94):



(94)

Стереохимия реакции наводит на мысль, что в случае простых олефинов происходит *анти*-присоединение хлора по механизму Ad_E2 с образованием промежуточного мостикового иона, в то время как для арилзамещенных олефинов, в которых возможна бензильная

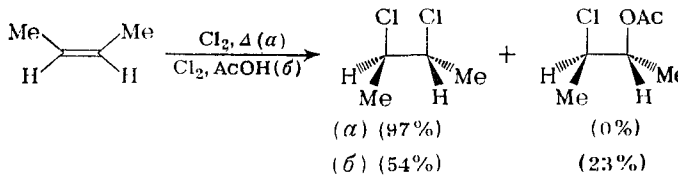
стабилизация карбениевого иона, предполагается образование открытого иона. В любом случае хлорирование в нуклеофильном растворителе приводит к появлению продуктов присоединения растворителя. Изложенные выше положения иллюстрируются уравнениями (95)—(98). Реакции 1-фенилпропена-1 идут с образованием некоторых побочных продуктов замещения. Образование избытка *син*-присоединения объяснено участием ионной пары: карбениевый ион — хлорид-ион.



(95)

(*а*) (98%) (0%)

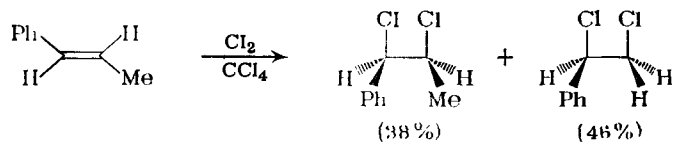
(*б*) (74%) (24%)



(96)

(*а*) (97%) (0%)

(*б*) (54%) (23%)



(97)

(38%) (46%)



(62%) (29%) (98)

Показано, что бромирование олефинов подчиняется довольно сложному кинетическому уравнению (99):

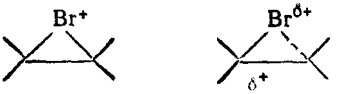
$$-d[Br_2]/dt = k_2[Br_2][E] + k_3[Br_2]^2[E] + k_3'[Br_2][Br^-][E] \qquad (99)$$

где [E] — концентрация олефина, k_2, k_3 и k_3' — экспериментально определяемые константы скорости реакций второго и третьего порядка, соответственно.

Для реакций бромирования в малополярных растворителях, в которых ионы Br^- обычно отсутствуют, наиболее важными членами кинетического уравнения являются первый и второй. В гидроксилсодержащих растворителях доминируют первый и третий члены.

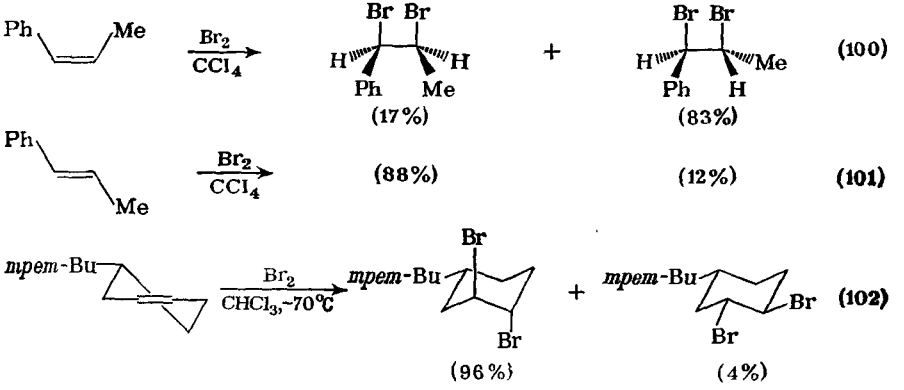
Создается впечатление, что тенденция к образованию мостиковых ионов более ярко выражена в случае бромирования, чем для хлорирования. По-видимому, можно считать установленным, что

анти-присоединение идет через бромониевый ион (70); в особо благоприятных случаях эти ионы «наблюдались» спектроскопически.



(70) (71)

Для некоторых арилзамещенных алкенов постулировались слабо связанные мостиковые бромониевые ионы (71). Так, присоединение брома к *цис*- и *транс*-1-фенилпропенам-1 в четыреххлористом углероде не является полностью *анти*-стереоспецифичным (уравнения 100 и 101) (ср. с приведенными выше результатами хлорирования). Бромирование *п*-метокси-*транс*-1-фенилпропена-1, для которого возможно образование более устойчивого катиона, не стереоспецифично.

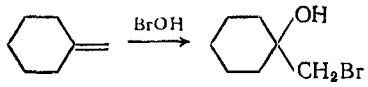


Важным следствием механизма Ad_E2 в случае бромирования несопряженных конформационно подвижных олефинов является образование диаксиального аддукта, по-видимому, вследствие стереоэлектронного контроля раскрытия бромониевого иона (уравнение 102). Имеется ряд указаний на то, что образование бромониевого иона в присутствии пиридина и других третичных оснований является, по крайней мере отчасти, обратимым процессом.

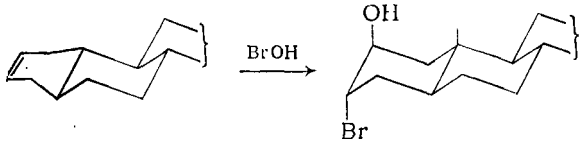
Иодирование простых олефинов в общем случае оказалось малоэффективным, поскольку константа равновесия реакции невелика. Однако электрофильная атака иода важна в случае интергалогенов и псевдогалогенов, причем во многих случаях стереохимические данные говорят в пользу участия мостиковых иодониевых ионных интермедиатов. Это подтверждает ожидаемый порядок усиления тенденции к образованию мостиковых структур в ряду: $F < Cl < Br < I$.

Присоединению «смешанных» реагентов, таких как интергалогены и псевдогалогены, к олефинам посвящено большое количество

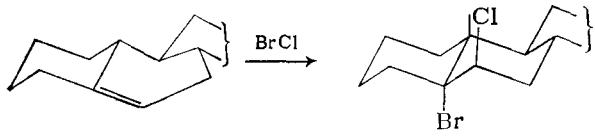
исследований [62]; разработан ряд полезных с препаративной точки зрения реакций. Механизм реакции иллюстрируют уравнения (103)—(111). Несимметричные реагенты данного типа в реакциях с простыми олефинами дают аддукты, в которых более электроотрицательный атом связан с атомом углерода, несущим положительный заряд (обобщенное правило Марковникова).



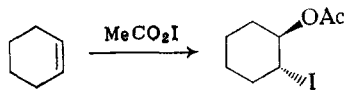
(103)



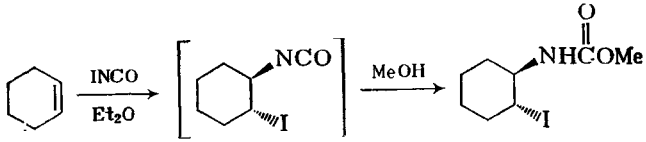
(104)



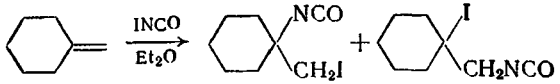
(105)



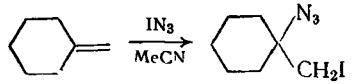
(106)



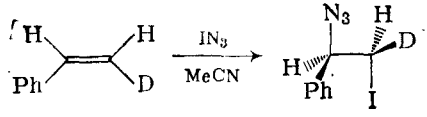
(107)



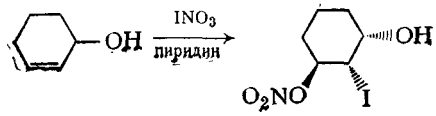
(53%) (45%)
(108)



(109)



(110)

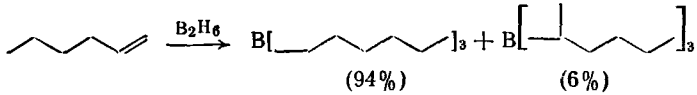


(111)

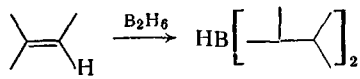
Для более сложных циклических систем (уравнение 105) наблюдаемую ориентацию вероятнее всего можно объяснить диаксиальным раскрытием первоначально образующегося α-бромониевого иона. Некоторые из реагентов с «положительным иодом», обычно генерируемые действием иода на серебряные соли, приведены в уравнениях (106)—(111). В этом случае ориентация зависит от природы реагента (уравнения 108 и 109). Азид иода обнаруживает выраженную тенденцию к *анти*-присоединению даже в случае арилзамещенных олефинов (уравнение 110), что указывает, по-видимому, на промежуточное образование иодониевого иона. Аналогично, обратимое образование иона иодония объясняет стереоселективность протекания реакции, представленной уравнением (111); имеются доказательства, что такое равновесие с ионом иодония наблюдается и в других случаях.

Присоединение сульфенилгалогенидов как прототип электрофильного присоединения к олефинам, включающего образование мостиковых ионов, уже рассмотрено ранее.

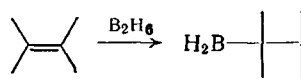
Гидроборирование олефинов дибораном и моно- или диалкилборанами [63] представляет собой электрофильное присоединение, которое, однако, во многом отличается от реакций, рассмотренных выше. Во всех случаях происходит *син*-присоединение, причем атом бора связывается с менее замещенным атомом углерода (уравнение 112). В эту реакцию вступают все олефины, даже сильно пространственно-затрудненные, однако три- и тетраметилэтилены, быстро присоединяя диборан, дают соответственно только диалкил- или моноалкилбораны (уравнения 113 и 114)



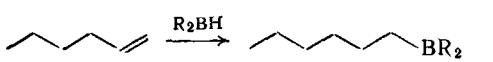
(112)



(113)



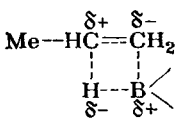
(114)



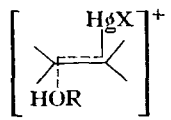
(115)

Большое значение реакции гидроборирования заключается в возможности дальнейшего широкого использования образующихся алкилборанов [64]; так, окисление их щелочным раствором пероксида водорода дает спирты. Относительные скорости гидроборирования не отвечают известной зависимости скорости электрофильного присоединения от степени замещения; так, относительные ско-

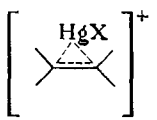
рости для гексена-1, 2-метилбутена-2, циклогексена и 2,3-диметилбутена-2 составляют соответственно 1,00, 0,5, 0,30 и 0,07. Можно думать, что этот результат отражает существенные черты первоначального переходного состояния, в котором небольшие пространственные и электронные эффекты достаточно хорошо сбалансированы. Пространственные эффекты начинают доминировать при гидроборировании с использованием замещенных боранов (уравнение 115); эта реакция может иметь полезные синтетические применения. Хотя до сих пор еще нет четких представлений о переходном состоянии при гидроборировании, однако наиболее подходящей гипотезой, объясняющей как ориентацию, так и стереохимию, может служить четырехцентровая модель (72).



(72)

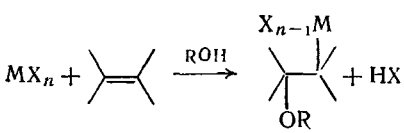


(73)



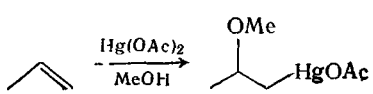
(74)

Иной тип электрофильного присоединения с образованием продуктов оксиметаллирования (уравнение 116) наблюдался при присоединении солей типа MX_n к олефинам (обычно в присутствии гидроксилсодержащих растворителей). Аддукты могут быть выделены, как, например, в случае Hg^{II}, а иногда они претерпевают дальнейшие превращения, образуя продукты полного окисления олефинов, например при применении Tl^{III} или Pb^{IV}.

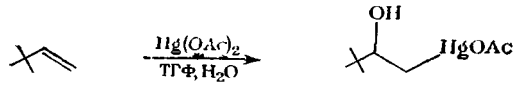


(116)

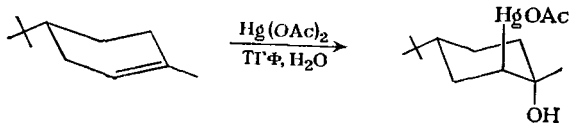
Характерными чертами реакции оксимеркурирования (уравнения 117—120) являются: строгая ориентация по правилу Марковникова; отсутствие заметной тенденции к перегруппировкам в подходящих для этого системах (уравнение 118); *анти*-стереоспецифичность для нормальных олефинов, что ведет к диаксиальному присоединению в случае конформационно подвижных олефинов (уравнение 119), но к *син*-присоединению для норборнена, поскольку здесь *анти*-копланарное присоединение затруднено (уравнение 120).



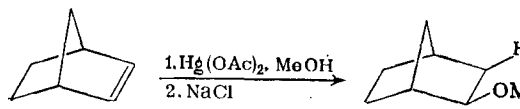
(117)



(118)



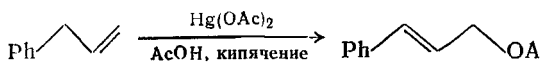
(119)



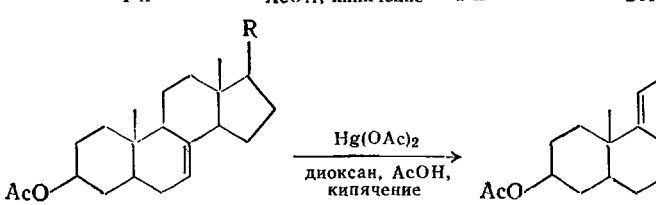
(120)

Для простых олефинов, по-видимому, вероятен механизм Ad_E3, а продукт реакции и переходное состояние на стадии, определяющей скорость подобны (73). Нельзя сказать определенно возникает ли на предшествующей предравновесной стадии мостиковый «меркуриниевый ион» (74) [65], хотя имеются спектроскопические доказательства, что подобные частицы образуются в суперкислотных средах в отсутствие нуклеофилов.

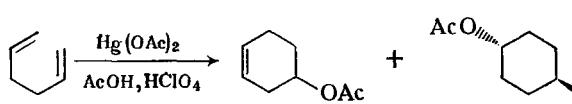
В более жестких условиях первичные продукты оксимеркурирования не выделяются, а сразу образуются продукты полного окисления (уравнения 121—123). Получение этих продуктов можно представить себе как следствие дальнейшего превращения первичных продуктов оксимеркурирования (см. уравнение 124).



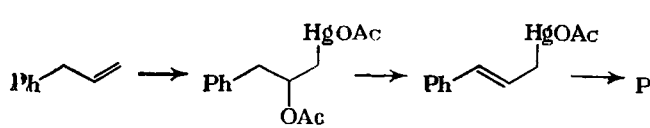
(121)



(122)



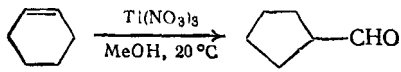
(123)



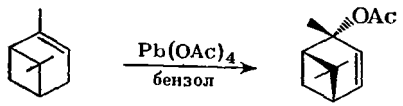
(124)

Подобным же образом можно объяснить образование разнообразных продуктов окисления при действии на олефины солей Tl^{III},

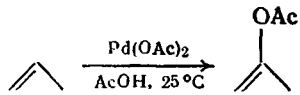
Pb^{IV}, Pb^{II} и т. д. [67] (см. уравнения 125—127). Точное предсказание структуры продуктов, образующихся при реакции олефинов с солями металлов, затруднительно, так как направление реакции очень сильно зависит от условий ее проведения и природы субстрата.



(125)

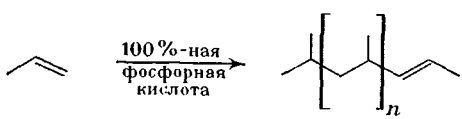


(126)

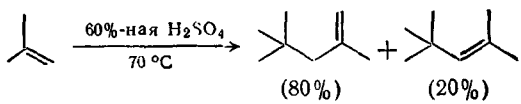


(127)

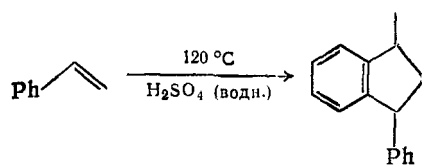
Учитывая большую склонность олефинов к электрофильному присоединению, можно было ожидать существования обширной группы синтетически важных реакций, инициируемых атакой карбениевого иона. Однако в действительности круг этих реакций ограничен полимеризацией простых олефинов под влиянием протонных кислот, катализаторов Фриделя — Крафтса (кислот Льюиса) и т. п. (см. уравнение 128). Особенно легко полимеризуются сильно замещенные олефины (прежде всего арилзамещенные) вследствие устойчивости промежуточного карбениевого иона. Так, стирол легко полимеризуется под влиянием катионных катализаторов. Однако в некоторых особых случаях при тщательном подборе условий удается провести более простые реакции (см., например, уравнения 129—131). Все эти реакции легко объясняются присоединением карбениевого иона к олефину с последующим выбросом протона, захватом нуклеофила и т. п.



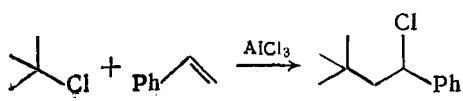
(128)



(129)

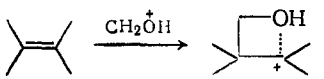


(130)

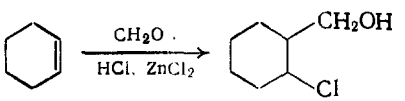


(131)

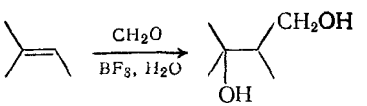
Более общим и широко применяемым процессом такого типа является реакция Принса [68], в которой атакующей частицей является гидроксикарбениевый ион (протонированный альдегид или кетон). Возможно, что одной из причин легкого протекания этой реакции является стабилизация соседней гидроксильной группой промежуточного карбениевого иона, который вследствие этого не инициирует полимеризацию (ср. уравнение 132). Несколько примеров реакции Принса приведены ниже (уравнения 133—135). Во всех случаях реакция завершается атакой нуклеофила, хлорид-иона, воды или уксусной кислоты, соответственно.



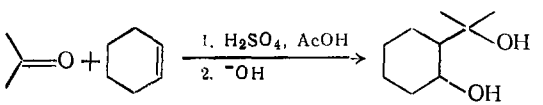
(132)



(133)

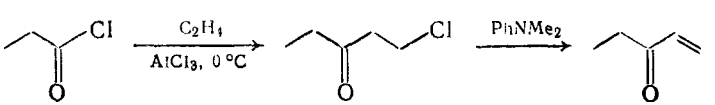


(134)

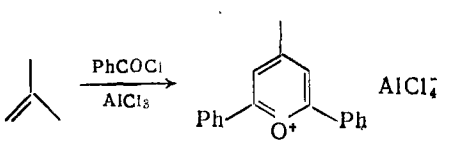


(135)

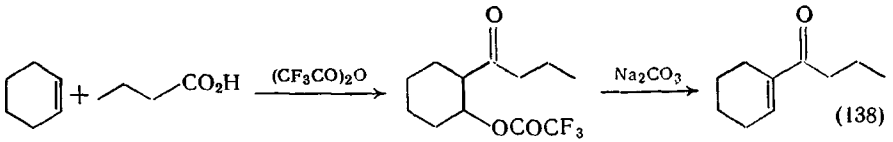
По тем же соображениям, которые были приведены при обсуждении алкилирования, катионное ацилирование олефинов [69] не находит широкого применения. Однако более низкая реакционная способность этилена позволяет выделить продукт простого присоединения, который является важным предшественником винилкетона (см. уравнение 136). При реакции разветвленных олефинов с избытком ацилгалогенида в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса вследствие превращений первичных аддуктов образуются пирилиевые соли (уравнение 137). Используя смешанные ангидриды, можно, по-видимому, добиться избирательного образования простых ацилированных аддуктов. Дальнейшие превращения ацилированных аддуктов могут привести к ненасыщенным кетонам (уравнение 138).



(136)

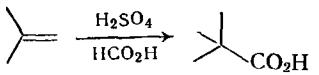


(137)

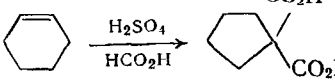


(138)

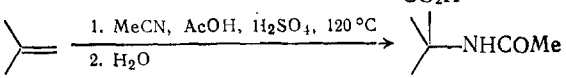
Заканчивая обзор реакций электрофильного присоединения к олефинам следует выделить группу реакций, в которых первой стадией является протонирование олефина с образованием карбениевого иона с последующей атакой нуклеофилом. Эти реакции типичны не только для олефинов, поскольку промежуточные карбениевые ионы могут быть получены и из других предшественников, поэтому в этом разделе такие реакции будут рассмотрены очень кратко. Приведенные ниже примеры включают: 1) алкилирование оксида углерода (генерированного из муравьиной кислоты) — карбоксилирование по Коху — Хаафу [70] (уравнения 139, 140); 2) алкилирование нитрилов с образованием амидов — реакция Риттера [71] (уравнение 141); 3) алкилирование тиолов (уравнение 142); 4) гидридный перенос от силилгидридов, ведущий к полному восстановлению [72] (уравнение 143). Однако такие карбениевые ионы склонны к перегруппировкам (см. уравнение 140).



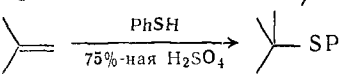
(139)



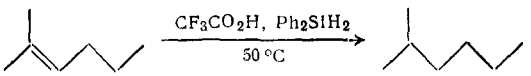
(140)



(141)

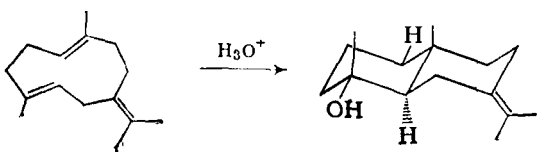


(142)



(143)

В полиенах образование карбениевого иона при протонировании одной двойной связи приводит иногда к внутримолекулярному присоединению по другой двойной связи. Такие реакции являются прототипом биогенетических циклизаций, приводящих к терпенам и т. п. (см. гл. 29.2). Хорошим примером, иллюстрирующим преимущественное образование шестичленных циклов с экваториальным вхождением протона и нуклеофила (*анти*-присоединение), является катализуемая кислотами циклизация сесквитерпенового углеводорода гермакрена (уравнение 144):

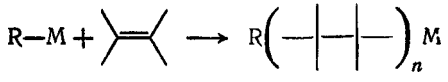


(144)

2.2.3.2. Нуклеофильное присоединение

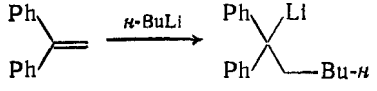
Олефиновые углеводороды склонны к присоединению электрофилов, в то же время присоединение простых нуклеофилов не является общим процессом. Оно наблюдается только в тех случаях, когда при двойной связи находится электроноакцепторная группа, что придает двойной связи электронодефицитный характер и делает возможным нуклеофильное присоединение (например, присоединение по Михаэлю к ненасыщенным кетонам). Однако такие реакции не будут рассматриваться в этом разделе.

Реакционноспособные металлорганические соединения (алкилметаллы и т. п.) способны, однако, к легкому нуклеофильному присоединению к олефиновым углеводородам. Присоединение может быть одностадийным, в этом случае образуются аддукты 1 : 1 (уравнение 145, $n = 1$), или многостадийным, приводящим к продуктам полимеризации. Примером является присоединение к олефинам ал-

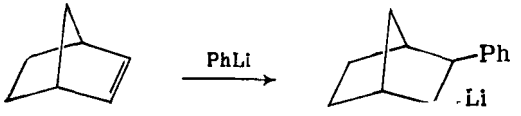


(145)

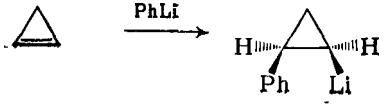
киллитиевых реагентов (RLi). Их реакционная способность возрастает в ряду R: первичный алкил < вторичный алкил < третичный алкил. *н*-Бутиллитий присоединяется к этилену только при высоком давлении, инициируя полимеризацию, поскольку первоначальный аддукт представляет собой также первичный алкиллитий, быстро реагирующий с другой молекулой этилена. Напротив, *трет*-бутиллитий дает с этиленом аддукт 1 : 1, поскольку образовавшийся продукт менее реакционноспособен, чем исходный реагент. Присоединение алкиллития к сопряженным арилолефинам протекает легко, так как образующийся карбанион имеет бензильный характер и поэтому устойчив (уравнение 146). Напряжение в олефинах также повышает реакционную способность, что позволяет получать простые аддукты, например, из норборнена (уравнение 147) и циклопропена (уравнение 148).



(146)

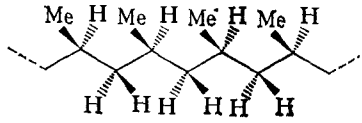


(147)



(148)

Анионная полимеризация представляет собой слишком сложный и специальный процесс для того, чтобы рассматривать ее детально. **Наиболее важным является процесс Циглера — Натта. В этом случае активные** катализаторы получают из триалкилалюминия и соединений переходных металлов IV — VI групп, таких, как тетрахлорид титана или пентахлорид молибдена. Полученный этим методом полипропилен (**75**) представляет собой стереорегулярный *изотактический* полимер, который обладает высокой крис-

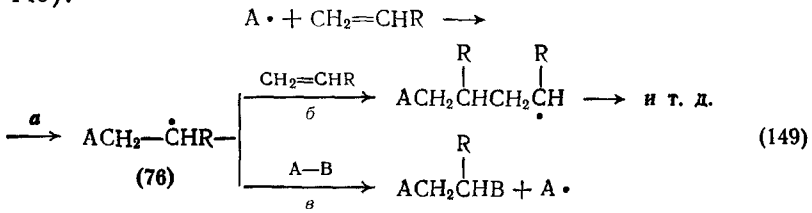


(**75**)

талличностью и является одним из полимеров, обладающих наивысшей прочностью иа разрыв и наиболее низкой плотностью.

2.2.3.3. Радикальное присоединение

Присоединение свободного радикала A• к олефину приводит к появлению нового радикала (**76**), который может присоединиться ко второй молекуле олефина (стадия *б*), затем к следующей и т. д., что ведет к теломеризации или к полимеризации. Однако радикал (**76**) может взаимодействовать также и с субстратом A—B (стадия *в*, стадия переноса). Повтореиие стадий *а* и *в* представляет собой цепной радикальный процесс присоединения A—B к олефину (уравнение 149).



(**149**)

Соотношение между полимеризацией и образованием аддукта 1 : 1 чрезвычайно сильно зависит от природы олефина и присоединяющегося веществаа. Объем этого раздела не позволяет подробно обсудить термодинамические факторы (см. разд. 2.8.1); ниже рассмотрены коротко и упрощенно только наиболее важные момеиты. Более активиые олефины, особенио те, которые образуют устойчивые радикальные аддукты (**76**), например стирол (образуется бензильный радикал) или бутадиен (образуется аллильный радикал), реагируют предпочтительно по пути *б*. Маршрут *в* благоприятен в тех случаях, когда энергия разрыва связи A—B мала, а энергия вновь образовавшейся связи с B относительно аелика, в результате чего эта стадия становится экзотермичной.

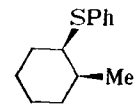
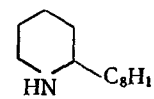
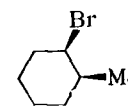
Радикальная полимеризация не будет рассматриваться подробно, поскольку имеются обширные обзоры по этому вопросу [74], и, кроме того, этот вид полимеризации не типичен для олефиновых углеводородов. Следует, однако, отметить, что этим путем получают огромные количества полистирола и сополимера стирола и бутадиена. В этих случаях радикалы, необходимые на стадии инициирования *а* (см. уравнение 149), генерируют или разложением ацилпероксидов, например дибензоилпероксида, или же нагреванием персульфата (при эмульсионной полимеризации). Очевидно, что эти условия благоприятны для полимеризации, так как активные переносчики цепи А—В отсутствуют.

Для получения продуктов 1 : 1-присоединения в условиях радикального цепного процесса были успешно использованы разнообразные соединения типа А—В [75]. Протеканию таких реакций присоединения благоприятствует проведение их в неполярных растворителях или в газовой фазе. Присоединение ускоряется светом, добавками радикальных инициаторов и нагреванием. Большинство присоединяющихся молекул относятся к типу А—Н или А—галоген, где А• — относительно устойчивый свободный радикал. Для успешного завершения стадии переноса цепи *в*, которая представляет собой замещение В в А—В радикалом (76), необходимо, чтобы В было простой частицей, такой, как водород или галоген. Другим фактором, увеличивающим соотношение между 1 : 1-присоединением и полимеризацией, является, естественно, наличие избытка А—В. В табл. 2.2.1 приведены некоторые примеры образования аддуктов 1 : 1, включающие наиболее характерные типы присоединяющихся молекул.

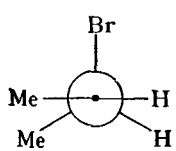
Ориентация присоединяющейся группы в случае несимметричных олефинов определяется тем, что радикал А• на стадии *а* присоединяется обычно к менее замещенному атому углерода. Классическим примером этого, так называемого антимарковниковского, присоединения является присоединение бромистого водорода к олефинам в присутствии пероксидов, которое было открыто Карашом и Майо в 1933 г. (см. табл. 2.2.1, пример 8). Такую ориентацию объясняют обычно тем, что главную роль играет устойчивость образующегося радикала; поскольку из двух возможных радикалов более замещенный является более устойчивым, то присоединение на стадии *а* происходит против правила Марковникова; отметим, однако, что эта точка зрения не является общепринятой [76]. Другая особенность проявляется при радикальном присоединении к олефинам спиртов и аминов, которое приводит к образованию α-С—С-связи (табл. 2.2.1, примеры 4 и 7). Этот результат противоположен ионному присоединению, которое приводит к образованию связей С—О и С—N, и является следствием высокой энергии разрыва связей О—Н и N—Н, а также относительной устойчивости радикалов, имеющих в α-положении атом кислорода или азота.

Стереохимия радикального присоединения также нуждается в некоторых пояснениях. В благоприятных условиях (см. табл. 2.2.1.

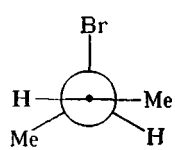
Таблица 2.2.1. Радикальное присоединение олефинов

№ п/п	Присоединяющийся реагент	Олефин	Инициатор	Аддукт
1	CCl_4	Гептен-1	Bz_2O_2	$Cl_3CCH_2CHClC_5H_{11}$
2	CBr_4	Стирол	$h\nu$	$Br_3CCH_2CHBrPh$
3	$CH_2(CO_2Et)_2$	Октен-1	(*трет*-BuO)$_2$	$(EtO_2C)_2CHC_8H_{17}$
4	MeCH(OH)Me	Додецен-1	(*трет*-BuO)$_2$	$Me_2C(OH)C_{12}H_{25}$
5	PhSH	1-Метилциклогексен	$h\nu$	
6	Cl_3SiH	Октен-1	Ac_2O_2	$Cl_3SiC_8H_{17}$
7		Октен-1	(*трет*-BuO)$_2$	
8	HBr	1-Метилциклогексен	Bz_2O_2	

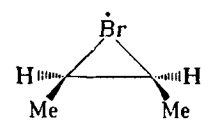
примеры 5 и 8) достаточно отчетливо проявляется тенденция к *анти*-присоединению A—B, в то же время в других случаях, например при катализуемом пероксидами присоединении DBr к *цис*- и *транс*-бутенам-2, анти-присоединение преобладает только при —70 °C, а при повышении температуры присоединение проходит нестереоспецифично. Возможно, что этот результат отражает положение конформационного равновесия между промежуточными радикалами (77) и (78), которые образуются из *цис*- и *транс*-олефинов, соответственно. Роль этого равновесия увеличивается при повышении температуры. Присоединение на стадии *в* проходит, вероятно, со стороны, противоположной уже вошедшему в молекулу объемистому атому Br. Согласно другой точке зрения, *анти*-присоединение контролируется образованием мостикового радикала типа (79), обратимое превращение которого в «открытый» радикал при повышении температуры приводит к потере стереоспецифичности.



(77)

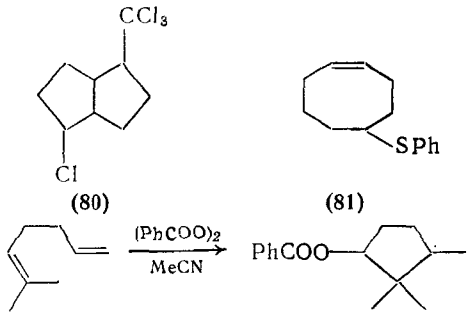


(78)



(79)

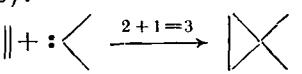
Иногда радикальное присоединение к несопряженным диенам приводит к внутримолекулярной циклизации [77]. Так, например, бензоилпероксид катализует присоединение четыреххлористого углерода к циклооктадиену-1,5 с образованием бициклического продукта (80). Однако присоединение к этому же диену тиофенола по цепному радикальному механизму приводит к моноциклическому аддукту (81). По-видимому, тиофенол является более эффективным переносчиком цепи и реагирует с моноциклическим промежуточным радикалом до того, как он успевает циклизоваться. Интересно отметить, что при радикальной циклизации ациклические диены-1,5 склонны образовывать пятичленные циклы (уравнение 150). В этом отношении радикальная реакция резко отличается от катионной циклизации аналогичных диенов, которая приводит главным образом к шестичленным циклам (см. уравнение 144).



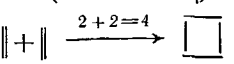
(150)

2.2.3.4. Циклоприсоединение и родственные реакции

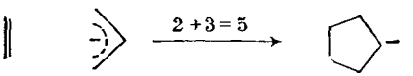
Фактически все рассмотренные выше реакции присоединения к олефинам проходят постадийно. В этом разделе рассмотрен новый класс реакций, в которых присоединение осуществляется более или менее синхронно с образованием сразу двух новых σ-связей. Основные типы такого циклоприсоединения схематически представлены уравнениями (151—155):



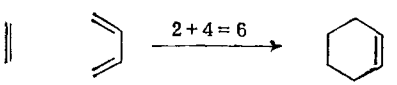
(151)



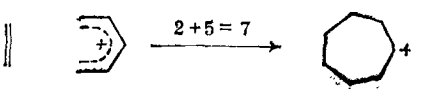
(152)



(153)



(154)



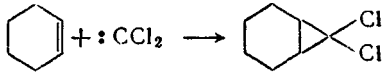
(155)

Для обозначения реакций такого типа используют уравнение, в левой части которого записывается число реагирующих атомов в каждой из молекул, а в правой — размер образовавшегося цикла. Например, $2+1=3$ означает, что к олефину присоединился карбен или эквивалентная частица с образованием трехчленного цикла. Многие реакции этого типа (см. уравнения 151—155) можно считать перициклическими, т. е. такими, «в которых все первичные изменения соотношений между связями происходят синхронно по замкнутой кривой», и рассматривать их с позиций орбитальной симметрии в соответствии с правилом Вудварда — Гофмана и другими близкими закономерностями. В данном разделе эти правила обсуждаться не будут, поскольку имеются подробные обзоры по этому вопросу [78]. Упрощенное истолкование реакций циклоприсоединения может основываться на том факте, что поскольку в реакции образуются только малые и обычные циклы, присоединение обоих компонентов должно проходить как *син*-присоединение по отношению к каждому из них (супраповерхностно по терминологии Вудварда — Гофмана). Супраповерхностное циклоприсоединение разрешено термически, если общее число участвующих в реакции электронов равно $4q+2$ (где $q=0, 1, 2 \ldots$), и запрещено в основном состоянии, но разрешено в возбужденном состоянии в случае $4q$ электронов. Эти правила, конечно, представляют собой распространение концепции ароматичности на переходные состояния (см. разд. 2.4.6).

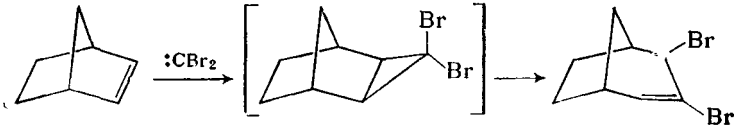
Присоединение карбенов к олефинам с образованием циклопропанов ($2+1=3$) разрешено термически, если в переходном состоянии происходит перекрывание π-орбиталей олефина и вакантной орбитали синглетного карбена, так называемый нелинейный хелетропный процесс. Термическое присоединение двух олефинов друг к другу с образованием циклобутанов с участием четырех электронов обычно не проходит (если такая реакция имеет место, то, вероятно, осуществляется постадийный процесс, к которому не применимы правила синхронного присоединения), однако хорошо известно фотохимическое присоединение этого типа. Имеется мало простых примеров присоединения аллильных анионов к олефинам (уравнение 153; $4q+2$, где $q=1$), однако, как показано ниже, этой схеме отвечает ряд реакций образования гетероциклов, разрешенных термически. Прототипом реакции сопряженных диенов с олефинами является реакция Дильса — Альдера, а для полноты картины в рассмотрение включены также редкие процессы ($2+5=7$). Обе эти реакции разрешены термически, и в них принимают участие шесть электронов. С учетом этих замечаний можно рассмотреть теперь некоторые примеры циклоприсоединения олефинов.

Опубликовано огромное число работ по синтетическому использованию и механизму реакций присоединения карбенов и аналогичных частиц к олефинам с образованием производных циклопропана [79] (см. разд. 2.8.2). Можно выделить два крайних типа

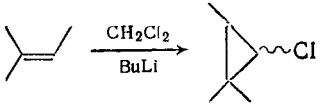
этих реакций. Первый включает присоединение свободного карбена, которое подчиняется, по-видимому, правилам сохранения орбитальной симметрии. Второй тип, так называемый карбеноидный, включает присоединение металлорганических интермедиатов. К первому типу относится присоединение дигалокарбенов (генерируются элиминированием галогеноводорода из галоформов действием оснований) к олефинам с образованием дигалогенциклопропанов (уравнение 156). Ко второму типу относится, например, присоединение к олефинам иодметилцинкиодида (реагент Симмонса — Смита [80]; образуется при реакции иодистого метилена с цинк-медной парой), приводящее к образованию циклопропанов с отщеплением иодида цинка (уравнение 163). Уравнения (156)—(164) позволяют составить представление о возможной области использования реакций карбенов и карбеноидов. В эти примеры включена также сходная реакция присоединения нитрена (уравнение 165).



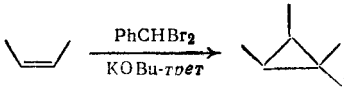
(156)



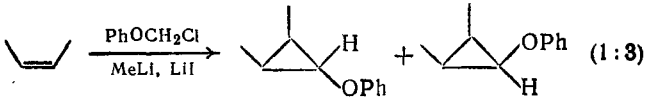
(157)



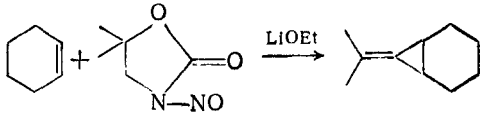
(*цис* : *транс* = 1 : 1,6) (158)



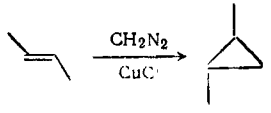
(159)



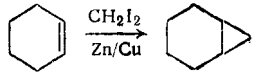
(1 : 3) (160)



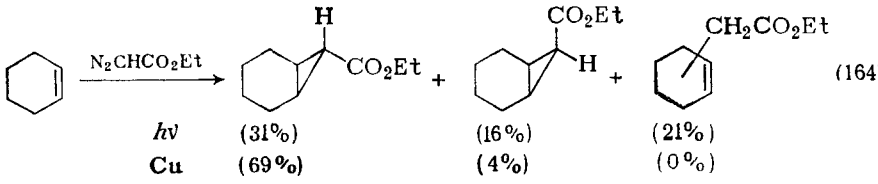
(161)



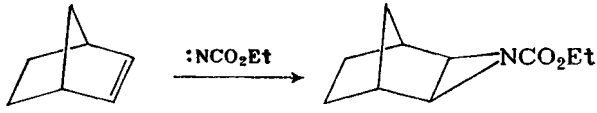
(162)



(163)



(164)



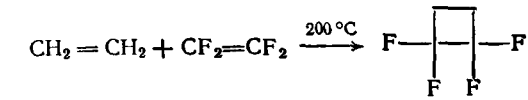
(165)

Уравнение (157) представляет собой пример реакции, в которой первоначально образующийся аддукт вследствие неустойчивости подвергается дальнейшим превращениям. В уравнениях (158)—(160) и (162) отражены некоторые моменты, связанные со стереоспецифичностью присоединения и стереохимией аддуктов, полученных при использовании несимметричных карбенов и карбеноидов. Уравнение (164) иллюстрирует различную селективность карбенов, генерированных фотохимическим способом (триплетная форма) и разложением медного комплекса. Наконец, в уравнении (165) приведен пример реакции этоксикарбонилнитрена, который можно генерировать термолизом этилазидоформиата или щелочным разложением *n*-$O_2NC_6H_4SO_2NHCO_2Et$.

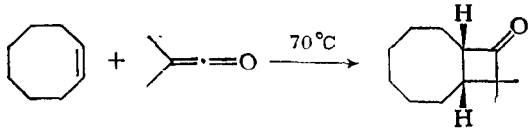
Формально к реакциям типа $2+1=3$ относят также эпоксидирование олефинов (см. разд. 2.2.3.5).

Реакция образования циклобутанов по схеме $[2+2]$ можно разделить на две группы: 1) реакции, в которых в качестве другого компонента выступают фторолефины, кетены, изоцианаты или другие соединения с активированной двойной связью и 2) реакции, в которых вторым компонентом является фотовозбужденная система π-связей, например карбонил или сопряженный олефин и т. п. [82]. В первой группе реакций барьер орбитальной симметрии преодолевается, если применять постадийный механизм. В случае же кетенов присоединение может проходить антараповерхностно (*анти*) ко второму компоненту, как разрешенный процесс $[{}_{\pi}2_s + {}_{\pi}2_a]$ [78]. Фотохимические реакции (вторая группа) могут проходить через возбужденные состояния, которые включают $4q$ электронов ($q=1$) и поэтому разрешены. Примеры реакций обеих групп даны уравнениями (166)—(174). Присоединение к простым олефинам устойчивых кетенов проходит только при повышенных температурах (уравнение 167), однако более активные молекулы, содержащие электронооттягивающие группы, реагируют в более мягких условиях (уравнения 168—170). В качестве единственного примера приведена также реакция присоединения фотовозбужденного

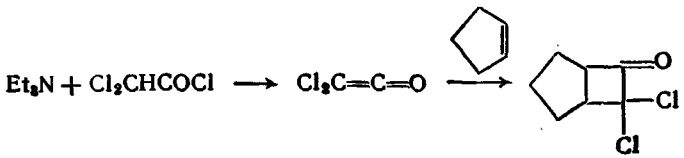
карбонила к олефину с образованием оксстана (реакция **Патерно — Бюхи**) [83] (уравнение 174).



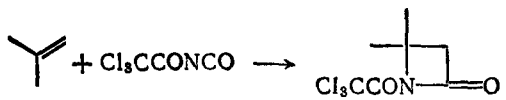
(166)



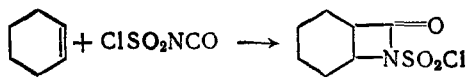
(167)



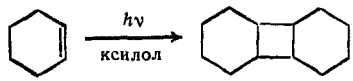
(168)



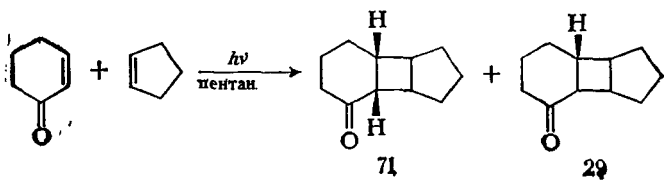
(169)



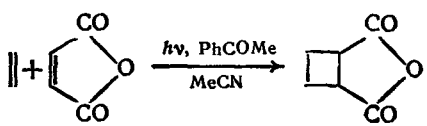
(170)



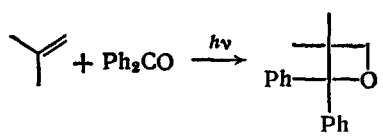
(3 стереоизомера) (171)



(172)



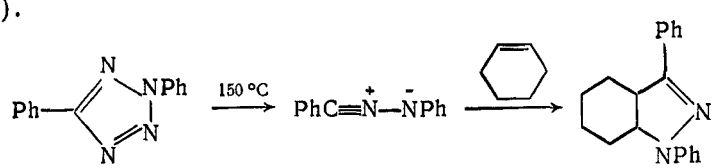
(173)

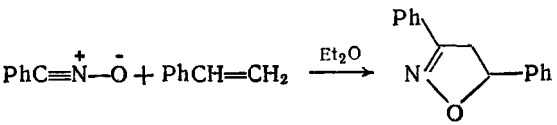


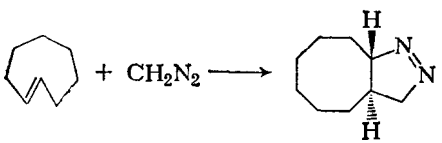
(174)

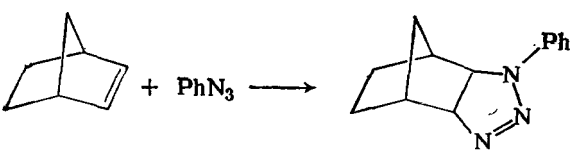
Особенно подробно было изучено циклоприсоединение $2+3=5$ [84] для трехатомных компонентов $^{+}a{=}b{-}c^{-}$ (1,3-диполь с двойной связью в секстетной форме) и $^{+}a{-}b{-}c^{-}$ (1,3-диполь без двойной связи в секстетной форме). Таким способом были синтезированы многие гетероциклические системы. Примеры реакций, в которых олефины выступают в качестве диполярофилов, приведе-

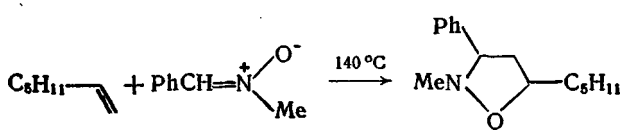
ны в уравнениях (175)—(181). С менее реакционноспособными диполями, такими, как диазометан и азиды, легко реагируют только сильно напряженные олефины (уравнения 177, 178). Для проведения реакций с простыми олефинами требуются более жесткие условия и образующиеся первоначально продукты 1 : 1-присоединения претерпевают затем дальнейшие превращения (уравнения 180 и 181).

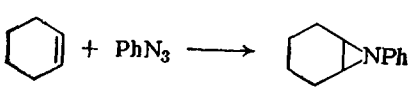

(175)

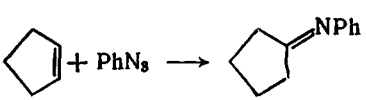

(176)


(177)


(178)

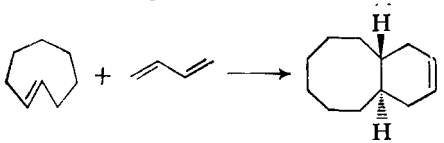

(179)


(180)

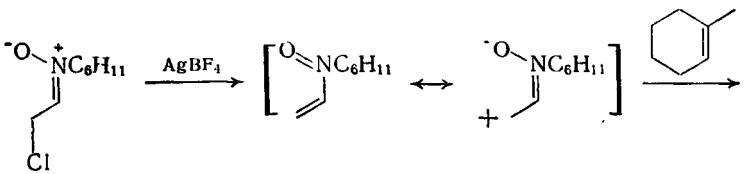

(181)

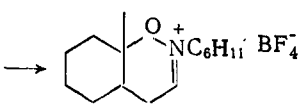
Циклоприсоединения 2 + 4 = 6 относят обычно к реакциям типа реакций Дильса — Альдера (см. разд. 2.3.2.4); они не требуют дальнейших пояснений, за исключением того, что к простым олефинам присоединяются только активные диены, например циклопентадиен. Сильно напряженные олефины, например норборнен и *транс*-циклооктен, дают аддукты с простыми диенами (см., например, уравнение 182). Последним достижением в этой области является генерирование гетеродиена типа (82) из α-хлорнитрона *in*

situ и присоединение его к олефинам (уравнение 183). Образующиеся аддукты являются полезными промежуточными соединениями в органическом синтезе [85].



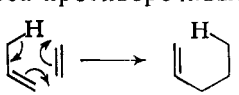
(182)



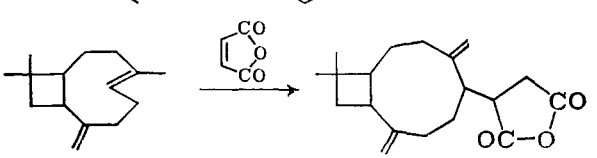


(183)

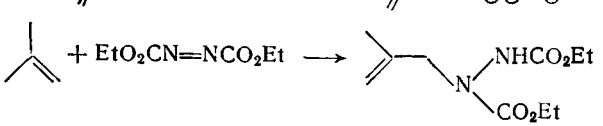
В близком родстве с реакциями циклоприсоединения находятся так называемые еновые реакции [86] (уравнение 184). В этих случаях σ-связь С—Н играет роль одной из двойных связей диена в реакции Дильса — Альдера. Примером еновой реакции является присоединение к кариофиллену (уравнение 185). Движущей силой реакции в этом случае служит миграция двойной связи из более напряженного в менее напряженное положение. Простые олефины образуют аддукты с активными енофилами, например с азосоединениями (уравнение 186); в случае, когда возможны несколько путей, реакция идет преимущественно с отрывом первичного атома водорода. Структурно родственной реакцией является превращение олефинов в аллильные гидропероксиды при действии синглетного кислорода [87] (уравнение 187), хотя сведения о детальном механизме этого процесса противоречивы.



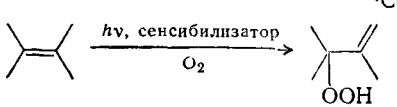
(184)



(185)

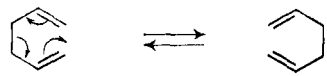


(186)

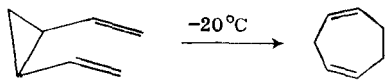


(187)

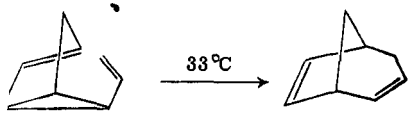
Среди других перициклических реакций наиболее важной является, вероятно, перегруппировка 1,5-диенов по Коупу [88], которую также относят к шестиэлектронным супраповерхностным процессам по типу [3,3]-сигматропного сдвига (уравнение 188). Уравнения (189)—(193) иллюстрируют влияние напряжения в исходном олефине на легкость протекания, а также стереохимию реакций.



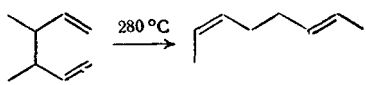
(188)



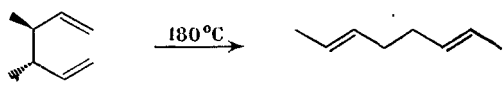
(189)



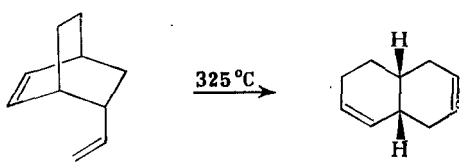
(190)



(191)

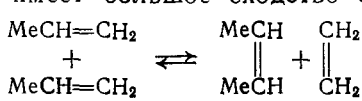


(192)



(193)

Упомянем также реакцию метатезиса олефинов [89] (уравнение 194), которая имеет большое сходство с перициклическими



(194)

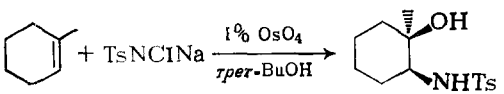
реакциями. Она проходит в присутствии гетерогенных катализаторов, например, $Mo(CO)_6/Al_2O_3$ или гомогенных катализаторов типа $WCl_6 \cdot EtAlCl_2$. Однако, поскольку в процессе реакции образуются металлорганические интермедиаты, то это сходство лишь поверхностное. Эта реакция имеет значительные потенциальные возможности и важное промышленное значение.

2.2.3.5. Окисление

Широко известные и распространенные методы окисления олефинов, такие как *син*-гидроксилирование перманганатом калия

в щелочной среде или оксидом осмия(VIII) в органических растворителях, не нуждаются в подробных комментариях [90]. К недостаткам перманганатного метода относятся умеренные выходы из-за последующего окислительного расщепления первоначально образующихся 1,2-диолов, а недостатком метода с использованием OsO_4, очень эффективного агента, является его высокая стоимость. Попытки создать каталитический процесс на основе OsO_4 оказались не очень удачными, однако недавно были разработаны по-видимому очень перспективные и воспроизводимые методики на основе: 1) *трет*-BuOOH/Et_4NOH/OsO_4 [91] и 2) N-оксид морфолина/OsO_4 [92].

Другим подходом является *син*-гидроксиаминирование олефинов хлорамином, катализуемое OsO_4. При реакции с несимметричными олефинами гидроксильная группа связывается с более замещенным атомом углерода (уравнение 195):

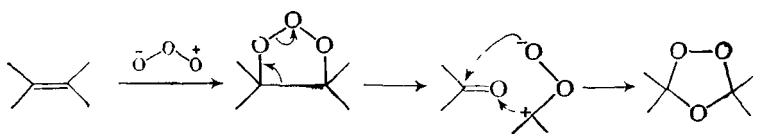


(195)

Другой способ гидроксилирования олефинов основан на первоначальном присоединении реагента иод — ацетат серебра (ср. уравнение 106) с последующим сольволизом образовавшегося иодацетата безводной уксусной кислотой, приводящим после гидролиза промежуточно образующегося диацетата к продукту *анти*-гидроксилирования олефина, или сольволизом влажной уксусной кислотой, приводящим к *цис*-гидроксилированию [90].

Гидроксилирование олефинов с последующим окислительным расщеплением часто может быть выполнено при использовании комбинации периодата с перманганатом, что приводит в случае 1,2-дизамещенных олефинов к карбоновым кислотам, или периодата с оксидом осмия(VIII), когда образуются альдегиды [90].

Традиционным методом расщепления олефинов является озонолиз [93]. Механизм этой реакции обсуждался многократно; наиболее удовлетворительным следует признать механизм Криге [94]. Согласно этому механизму, на первой стадии процесса происходит 1,3-диполярное присоединение озона к олефину с образованием первичного озонида (83) с последующей фрагментацией и рекомбинацией во вторичный озонид (85), который может быть выделен в свободном состоянии (уравнение 196):



(83) (84) (85)

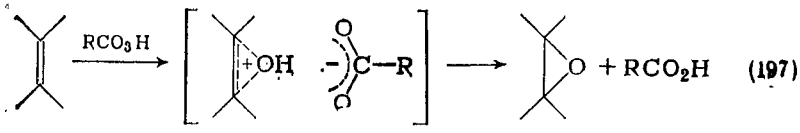
(196)

Озонолиз в метаноле приводит к α-метоксигидропероксидам, что может служить доказательством образования промежуточного

цвиттер-иона (84). Для превращения 1,2-замещенных олефинов в альдегиды озонолиз проводят в присутствии акцепторов кислорода, например диметилсульфида [95] или пиридина [96].

В разделе, посвященном электрофильному присоединению, уже упоминался способ окисления олефинов через первоначальное оксиметаллирование. К таким реакциям относится промышленно важный процесс [97], заключающийся в окислении этилена до ацетальдегида в системе $O_2/CuCl_2$ в присутствии хлорида палладия в качестве катализатора.

Другим важным окислительным процессом является эпоксидирование олефинов надкислотами (пероксикислотами) [98]. Для промышленных синтезов используют промышленно доступную надуксусную кислоту, а в лабораторных условиях — более устойчивую твердую *м*-хлорнадбензойную кислоту. Возможная структура переходного состояния реакции эпоксидирования приведена в уравнении (197).

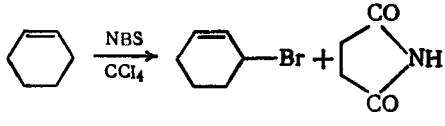


(197)

Такой механизм объясняет стереоспецифичность реакции (конфигурация олефина сохраняется в эпоксиде); закономерное возрастание скорости реакции при увеличении числа алкильных заместителей у двойной связи и причину, по которой эпоксидирование ускоряется при повышении кислотности образующейся при реакции кислоты.

Недавно было обнаружено, что ванадиевые и молибденовые комплексы могут катализовать эпоксидирование олефинов *трет*-бутилгидропероксидом [99].

Важной группой реакций окисления олефинов являются реакции, приводящие к аллильному замещению. Одной из наиболее давно известных реакций такого рода является аллильное бромирование N-бромсукцинимидом (NBS) (уравнение 198) [100]. Считают, что реакция проходит как радикальный цепной процесс, при-

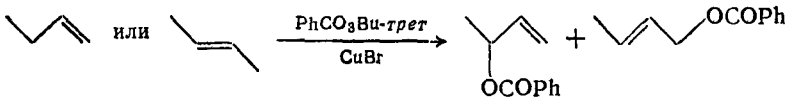


(198)

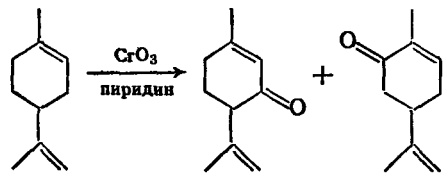
чем бромирование осуществляется молекулярным бромом, который выделяется в ходе взаимодействия N-бромсукцинимида с образующейся при реакции HBr. Этот процесс, включающий образование аллильного радикала, удобен в препаративном отношении и наиболее пригоден для симметричных олефинов, в которых присутствуют

только однотипные аллильные водороды. Аналогично можно провести аллильное хлорирование олефинов, используя *трет*-бутилгипохлорит [101].

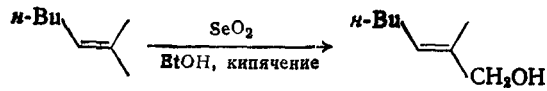
Известны и другие реакции аллильного окисления: образование аллильных эфиров при обработке олефинов надэфирами в присутствии солей меди [102] (уравнение 199); прямое окисление олефинов до α,β-непредельных кетонов [103], для которого рекомендуют применять комплекс хромового ангидрида с пиридином (уравнение 200); окисление диоксидом селена [104], в результате которого в зависимости от субстрата и условий проведения реакции образуются аллильные спирты, альдегиды или кетоны; в некоторых случаях в этой реакции идентифицированы в качестве интермедиатов аллилселеновые кислоты (уравнение 201); непрямой метод гидроксилирования, включающий на промежуточной стадии аллильное металлирование [105] (уравнение 202), и, наконец, аллильное аминирование, при котором в качестве активного реагента применяют имидоселениевые соединения [106] (уравнение 203). Следует также напомнить, что аллильные спирты можно легко получить восстановлением аллилгидропероксидов, которые образуются при самоокислении олефинов или при реакции с синглетным кислородом (см. уравнение 187).



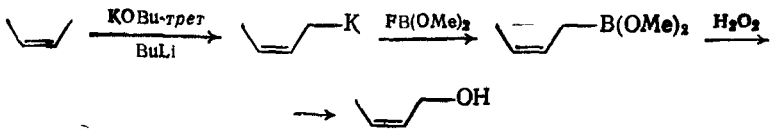
(90%) (10%) (199)



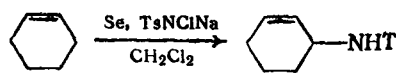
(31%) (36%) (200)



(201)



(202)



(203)

2.2.3.6. Восстановление

Каталитическое гидрирование олефинов до алканов уже было рассмотрено в разд. 2.1.7.1 (см. также подробные обзоры [107]). Однако все же следует остановиться на одном из аспектов этой проблемы, а именно на теплотах гидрирования олефинов [108], которые позволяют оценить относительные значения энергии напряжения в алкенах и алканах. Теплота гидрирования ($\Delta H_{\text{гидр}}$) циклогексена (в уксусной кислоте при 25 °С) составляет —113 кДж/моль, что соответствует обычному значению для гидрирования ненапряженных алкенов в алканы. В противоположность этому, для *цис*-циклодецена $\Delta H_{\text{гидр}} = -86$ кДж/моль. Уменьшение экзотермичности реакции указывает на меньшую напряженность в циклах средних размеров. Напротив, $\Delta H_{\text{гидр}} = -148$ кДж/моль для *цис*-ди-*трет*-бутилэтилена отражает наличие высокой энергии напряжения в этой молекуле, которое снимается при гидрировании. Разница в теплотах гидрирования пары *цис*- и *транс*-изомеров соответствует теплоте их изомеризации; например, *цис*-циклооктен имеет $\Delta H_{\text{гидр}} = -96$ кДж/моль, а *транс*-циклооктен —134 кДж/моль.

Другие способы восстановления алкенов в алканы, исключая восстановление диимидами (см. разд. 2.1.7.1) и гидроборирование с последующим протолизом, не являются общими. Сродство к электрону простых олефинов столь мало, что не позволяет проводить восстановление растворами металлов, хотя сопряжение двойной связи с ароматическим кольцом повышает это сродство настолько, что становится возможным восстановление литием в жидком аммиаке.

2.2.3.7. Перегруппировки

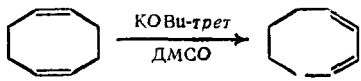
Выше уже были обсуждены некоторые перегруппировки олефинов с изменением скелета. Теперь мы рассмотрим перегруппировки с сохранением скелета.

Фотохимическая *цис-транс*-изомеризация будет обсуждена позже. Превращение одного из диастереомеров олефинов в термодинамически равновесную смесь довольно часто можно осуществить действием йода на свету. Изомеризация проходит, вероятно, через стадии присоединения и отщепления иода.

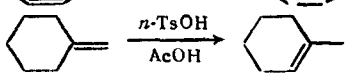
Перегруппировка со сдвигом двойной связи может быть катализована различными способами [109]. В присутствии очень сильных оснований проходит «прототропная» перегруппировка с образованием аллильного аниона, который затем репротонируется в другое положение (уравнение 204). Поскольку для аллильного аниона предпочтительна *цисоидная* геометрия, то на первых стадиях реакции осуществляется кинетический контроль, что обеспечивает преимущественное образование *цис*-изомера при изомеризации алкена-1 в алкен-2. Изомеризация, катализуемая основаниями, особенно удобна для превращения несопряженных диенов в сопряженные.

В этом случае движущей силой реакции является бóльшая термодинамическая устойчивость сопряженных диенов (уравнение 205).

$$C_5H_{11}CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[ДМСО]{KCH_2SOCH_3} C_5H_{11}CH{=}CHCH_3 \qquad (204)$$



(205)

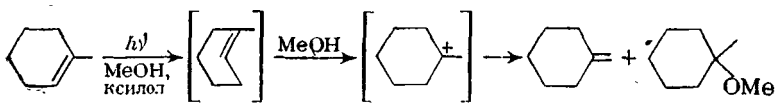


(206)

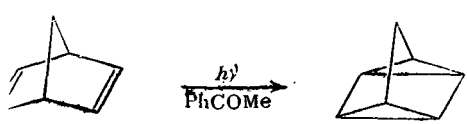
Изомеризация олефинов протекает также под влиянием протонных кислот или кислот Льюиса [109], однако, поскольку в этом случае промежуточно образуются карбениевые ионы, то вероятность скелетных перегруппировок возрастает. Иногда этот способ можно применять для превращения менее устойчивых олефинов в более устойчивые (уравнение 206). В последние годы все в бóльшем масштабе для сдвига двойной связи применяют катализ переходными металлами, в частности хлоридом родия(III) [110].

2.2.3.8. Фотохимические реакции [111]

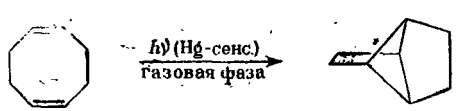
Характерной фотореакцией простых олефинов является *цис-транс*-изомеризация. При этом возникает фотостационарное состояние, положение которого зависит от абсорбционных характеристик компонентов и длины волны света, использованного для облучения; так, например, прямое облучение стильбенов светом с длиной волны 313 нм, для которого соотношение $\varepsilon_{транс} : \varepsilon_{цис} = 7{,}2$, приводит к смеси, содержащей 91,5% *цис-* и 8,5% *транс*-изомера. Некоторые циклоалкены, для которых существование устойчивого *транс*-алкена невозможно, образуют продукт реакции, соответствующий, по-видимому, присоединению протона к промежуточной частице (уравнение 207).



(207)



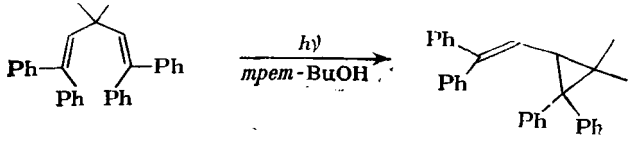
(208)



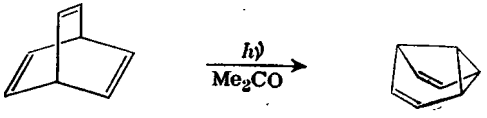
(209)



(210)



(211)



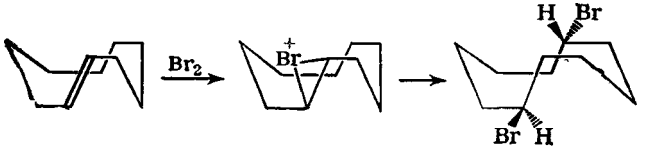
(212)

Фотоциклоприсоединение олефинов типа 2 + 2 = 4 было обсуждено выше; примеры внутримолекулярного присоединения такого типа показаны в уравнениях (208) и (209). Другим типом фотоизомеризации, характерной для 1,4-диенов, является так называемая ди-π-метановая перегруппировка (уравнение 210—212).

2.2.3.9. Прочие реакции

В заключение этого раздела необходимо отметить, что для ряда реакций олефинов характерны специфические особенности, которые не позволяют включить эти реакции в предыдущие разделы. Так, например, высокая реакционная способность напряженных олефинов, неоднократно отмеченная выше, а также особенности течения реакций активных олефинов типа норборнена, *транс*-циклооктена и т. д. часто достаточно характерны, чтобы их можно было использовать для установления механизма реакции. Этому аспекту химии олефинов посвящен обзор [112].

К особым случаям относятся также трансаннулярные реакции олефинов со средним размером циклов, о которых упоминалось при обсуждении реакции диенов с участием π-электронов, которые могут привести к образованию трансаннулярной связи (см. уравнение 144). Еще одним примером таких реакций может служить наблюдающаяся иногда трансаннулярная миграция гидрид-иона, например, при бромировании *транс*-циклодецена (уравнение 213).



(213)

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Rossi and P. Diversi*, Synthesis, 1973, 25.
2. Ср.: *J. F. Liebman and A. Greenberg*, Chem. Rev., 1976, **76**, 311.
3. *G. Köbrich*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 464; *G. L. Buchanan*, Chem. Soc. Rev., 1974, **3**, 41; *R. Keese*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 528.
4. *A. Krebs*, in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969, p. 987.
5. Ср.: «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, vol. V/1b; *J. Reucroft and P. G. Sammes*, Quart. Rev., 1971, **25**, 135; *D. J. Faulkner*, Synthesis, 1971, 175.
6. *W. H. Saunders*, in «Chemistry of Alkenes», ed. S. Patai, Interscience, 1964, p. 149.
7. *M. Schlosser* в сс. 5 (с. 134).
8. *H. Oediger, F. Moller, and K. Eiter*, Synthesis, 1972, 591.
9. *A. C. Cope and E. R. Trumbull*, Org. Reactions, 1960, **11**, 317.
10. *J. Sicher*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 200.
11. *C. H. DePuy and R. W. King*, Chem. Rev., 1960, **60**, 431.
12. *H. R. Nace*, Org. Reactions, 1962, **12**, 57.
13. Ср.: *K. B. Sharpless, R. F. Lauer, and O. Y. Teranishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6137.
14. *J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, and K. K. Mathew*, J. Chem. Soc., 1959, **112**, 2539.
15. *S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1975, 1545.
16. *R. A. Snow, C. R. Degenhardt, and L. A. Paquette*, Tetrahedron Letters, 1976, 4447.
17. *D. J. Peterson*, J. Org. Chem., 1968, **33**, 780; *P. F. Hudrlik and D. Peterson*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1464.
18. *P. F. Hudrlik, D. J. Peterson, and R. J. Rona*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2263.
19. *A. J. Bridges and G. H. Whitham*, J. C. S. Chem. Comm, 1974, **142**.
20. *J. Rémion and A. Krief*, Tetrahedron Letters, 1976, 3743.
21. *G. L. Larson, E. Hernandez, C. Alonso, and I. Nieves*, Tetrahedron Letters, 1975, 4005.
22. *J. A. Marshall*, Synthesis, 1971, 229.
23. *R. M. Carlson and S. Y. Lee*, Tetrahedron Letters, 1969, 4001.
24. *W. Adam, J. Baeza, and J. C. Liu*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 2000.
25. *G. Grank and F. W. Eastwood*, Austral. J. Chem., 1964, **17**, 1392; *F. W. Eastwood, K. J. Harrington, J. S. Josan, and J. L. Pura*, Tetrahedron Letters, 1970, 5223.
26. *E. J. Corey and R. A. E. Winter*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2677; *E. J. Corey, F. A Carey, and R. A. E. Winter*, ibid., 1965, **87**, 934.
27. *J. H. Hines, M. J. Peagram, E. J. Thomas, and G. H. Whitham*, J. C. S. Perkin I, 1973, 2332; *M. Jones, P. Temple, E. J. Thomas, and G. H. Whitman*, ibid., 1974, 433.
28. *M.-G. Kim and J. D. White*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 1172.
29. *E. F. Magoon and L. H. Slaugh*, Tetrahedron, 1967, **23**, 4509.
30. *H. Gutmann and H. Lindlar*, in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969, p. 355; *E. N. Marvell and T. Li*, Synthesis, 1973, 457.
31. *I. Jardine and F. L. McQuillin*, Tetrahedron Letters, 1966, 4871.
32. *A. J. Birch and H. Smith*, Quart. Rev., 1958, **12**, 17.
33. *R. A. Benkeser, R. K. Agnihotri, M. L. Burrous, E. M. Kaiser, J. M. Mallan, and P. W. Ryan*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 1313.
34. *R. H. Shapiro*, Org. Reactions, 1976, **23**, 405.
35. *S. Trippett*, Quart. Rev., 1963, **17**, 406; *A. Maercker*, Org. Reactions, 1965, **14**, 270.
36. *M. Schlosser*, Topics Stereochem., 1970, **5**, 1; *R. J. Anderson and C. A. Henrick*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 4327.

37. *M. Schlosser and K. F. Christmann*, Synthesis, 1969, 38.
38. *L. Horner, H. Hoffmann, and H. G. Wippel*, Chem. Ber., 1958, **91**, 61; *L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel, and V. G. Toscano*, Chem. Ber., 1962, **95**, 581.
39. *L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, and G. Klahre*, Chem. Ber., 1959, **92**, 2499; *J. Boutagy and R. Thomas*, Chem. Rev., 1974, **74**, 87.
40. Ср. *C. Earnshaw, C. J. Wallis, and S. Warren*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 314.
41. *E. J. Corey and G. T. Kwiatkowski*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 6816.
42. *E. J. Corey and T. Durst*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 5548, 5553.
43. *F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani, and G. Cainelli*, Tetrahedron, 1970, **26**, 1281.
44. *R. L. Sowerby and R. M. Coates*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 4758.
45. *M. Julia and J. M. Paris*, Tetrahedron Letters, 1973, 4833.
46. *J. E. McMurry*, Accounts Chem. Res., 1974, **7**, 281.
47. *D. H. R. Barton, F. S. Guzies, and I. Shahak*, J. C. S. Perkin I, 1974, 1794; *D. H. R. Barton and B. J. Willis*, ibid., 1972, 305.
48. *L. A. Paquette*, Accounts Chem. Res., 1968, **1**, 209.
49. *J. M. Pholis and L. A. Paquette*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4715.
50. *G. Wilke*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1963, **2**, 105; *P. Heimbach*, ibid., 1973, **12**, 975.
51. *M. F. Semmelhack*, Org. Reactions, 1972, **19**, 115.
52. *E. E. van Tamelen and M. A. Schwartz*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 3277.
53. *G. H. Posner*, Org. Reactions, 1975, **22**, 253.
54. *H. C. Brown*, «Organic Synthesis via Boranes», Wiley, New York, 1975.
55. *E. Negishi and S. Baba*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 596.
56. *K. Utimoto, M. Kitai, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1975, 2825.
57. *P. B. D. de la Mare and R. Bolton*, «Electrophilic Additions to Unsaturated Systems», Elsevier, London, 1966; *R. C. Fahey*, Topics Stereochem., 1968, **3**, 237.
58. Сс. 57 и *A. J. Kresge, Y. Chiang, P. H. Fitzgerald, R. S. McDonald, and G. H. Schmid*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 4907.
59. *W. H. Mueller*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, **8**, 482.
60. Сс. 57 и *R. C. Fahey, C. A. McPherson, and R. A. Smith*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4534 (и приведенные там ссылки).
61. *P. B. D. de la Mare*, «Electrophilic Halogenation», Cambridge University Press, 1966.
62. Сс. 61 и *C. V. Wilson*, Org. Reactions, 1957, **9**, 332; *A. Hassner*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 9.
63. *G. Zweifel and H. C. Brown*, Org. Reactions, 1963, **13**, 1.
64. См сс. 54.
65. *W. Kitching*, Organometallic Chem. Rev., 1968, **3**, 61.
66. *H. Arzoumanian and J. Metzger*, Synthesis, 1971, 527. .
67. *R. M. Moriarty*, in «Selective Organic Transformations», ed. B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 183.
68. *V. I. Isagulyants, T. G. Khaimova, V. R. Melikyan, and S. V. Pokrovskaya*, **Russ.** Chem. **Rev.**, 1968, **37**, 17 [В. И. Исагулянц, Т. Г. Хаимова, В. Р. Меликян, С. В. Покровская, Усп. хим., 1968, **37**, 61].
69. *J. K. Groves*, Chem. Soc. Rev., 1972, **1**, 73.
70. *H. Koch and W. Haaf*, Annalen, 1958, **618**, 251; 1960, **638**, 111.
71. *L. I. Krimen and D. J. Cota*, Org. Reactions, 1969, **17**, 213.
72. *D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, and N. M. Loim*, Synthesis, 1974, 633.
73. *M. Szwarc*, «Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes», Interscience, New York, 1968; *J. K. Stille*, Chem. Rev., 1958, **58**, 541.
74. *E. S. Huyser*, «Free Radical Chain Reactions», Interscience, New York, 1970.
75. *P. I. Abell*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi. Wiley-Interscience, New York, 1973, vol. II, p. 63.
76. *J. M. Tedder and J. C. Walton*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 183.
77. *M. Julia*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 386.

78. *R. B. Woodward and R. Hoffmann*, «The Conservation of Orbital Symmetry», Verlag Chemie, Weinheim, 1970 [*Р. Вудворд, Р. Хоффман.* Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. М., Мир, 1971].
79. *W. Kirmse*, «Carbene Chemistry», Academic, New York, 1964 [Кирмсе В. Химия карбенов. Пер. с англ. М., Мир, 1966]; *R. A. Moss and M. Jones*, «Carbenes», Wiley, New York, 1975.
80. *H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, and C. M. Hoiness*, Org. Reactions, 1973, **20**, 1.
81. *J. D. Roberts and C. M. Sharts*, Org. Reactions, 1962, **12**, 1; *P. D. Bartlett*, Quart. Rev., 1970, **24**, 473; *L. L. Muller and J. Hamer*, «1,2-Cycloaddition Reactions», Interscience, New York, 1967.
82. *W. L. Dilling*, Chem. Rev, 1969, **69**, 845; *P. G. Sammes*, Quart. Rev., 1970, **24**, 37.
83. *D. R. Arnold*, Adv. Photochem., 1968, **6**, 301.
84. *R. Huisgen*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1963, **2**, 565, 633; 1968, **7**, 321; *T. Kauffmann*, ibid., 1974, **13**, 627.
85. *U. M. Kempe, T. K. Dac Gupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix, and A. Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta, 1972, **55**, 2187.
86. *H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, **8**, 556.
87. *R. W. Denny and A. Nickon*, Org. Reactions, 1973, **20**, 133.
88. *S. J. Rhoads and N. R. Raulins*, Org. Reactions, 1975, **22**, 1.
89. *R. J. Haines and G. J. Leigh*, Chem. Soc. Rev., 1975, **4**, 155; *N. Calderon*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 127.
90. *F. D. Gunstone*, in «Advances in Organic Chemistry Methods and Results», ed. R. A. Raphael, E. C. Taylor and H. Wynberg, Interscience, New York, 1960, vol. 1, p. 103.
91. *K. B. Sharpless and K. Akashi*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1986.
92. *V. Van Rheenen, R. C. Kelly, and D. Y. Cha*, Tetrahedron Letters, 1976, 1973.
93. *P. S. Bailey*, Chem. Rev., 1958, 58, 925.
94. *R. Criegee*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 745.
95. *J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher, and M. Berger*, Tetrahedron Letters, 1966, 4273.
96. *J. M. Conia and P. Leriverend*, Compt. rend., 1960, **250**, 1078.
97. *J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, and H. Kojer*, Angew. Chem., 1959, **71**, 176; *R. Hüttel*, Synthesis, 1970, 225.
98. *D. Swern*, «Organic Peroxides», Wiley-Interscience, New York, 1971, vol. II, p. 335; *D. Swern*, Org. Reactions, 1953, **7**, 378.
99. *M. N. Sheng and J. G. Zajacek*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 1839; *H. Mimoun, I. S. de Roch, and L. Sajus*, Tetrahedron, 1970, **26**, 37.
100. *L. Horner and E. H. Winkelmann*, Newer Methods Prep. Org. Chem., 1964, **3**, 151.
101. *C. Walling and W. Thaler*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 3877.
102. *D. J. Rawlinson and G. Sosnovsky*, Synthesis, 1972, 1.
103. *W. G. Dauben, M. Lorber, and D. S. Fullerton*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 3587.
104. *N. Rabjohn*, Org. Reactions, 1976, **24**, 261.
105. *G. Rauchschwalbe and M. Schlosser*, Helv. Chim. Acta, 1975, **58**, 1094.
106. *K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, and C. O. Dietrich*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 269.
107. *P. N. Rylander*, «Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals», Academic, New York, 1967; *R. L. Augustine*, Reduction», Arnold, London, 1968; *A. J. Birch and D. H. Williamson*, Org. Reactions, 1976, **24**, 1.
108. *R. B. Turner and W. R. Meador*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 4133.
109. *A. J. Hubert and H. Reimlinger*, Synthesis, 1969, 97; 1970, 405.
110. *J. Andrieux, D. H. R. Barton, and H. Patin*, J. C. S. Perkin I, 1977, 359.
111. *J. D. Coyle*, Chem. Soc. Rev., 1974, 3, 329.
112. *F. Freeman*, Chem. Rev., 1975, **75**, 439.

2.3. ДИЕНЫ, ПОЛИЕНЫ И АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Г. ПАТТЕНДИН (*University of Nottingham*)

2.3.1. СОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНЫ И ПОЛИЕНЫ

2.3.1.1. Введение

Диены-1,3 являются наиболее важными в практическом отношении диеновыми мономерами и широко используются в промышленности синтетического каучука [1]. Наиболее хорошо изученные диены — бутадиен-1,3, хлоропрен [CH_2=C(Cl)CH=CH_2] и изопрен [CH_2=C(CH_3)CH=CH_2] — полимеризуются и сополимеризуются со многими другими мономерами в различных условиях, образуя ряд промышленно важных эластомеров.

Бутадиен-1,3 производится дегидрированием C_4-фракции (бутан-бутеновая), полученной при крекинге нефти, или дегидрированием бутана, выделяемого из природного газа. Полибутадиен в смесях с природным каучуком находит применение в производстве покрышек для мощных автомашин. Однако более половины вырабатываемого бутадиена расходуется на производство бутадиен-стирольного каучука, широко используемого для изготовления подошв для обуви и покрышек для автомобилей. Бутадиен-нитрильные каучуки — сополимеры акрилонитрила с бутадиеном — применяют в производстве маслобензостойких резин, а производные 1,2,5,6-тетрагидрофталевого ангидрида, получаемого при реакции Дильса — Альдера бутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом, используют как пластификаторы специального назначения.

Хлоропрен является мономером для производства неопрена — специального маслобензостойкого каучука. Хлоропрен получают присоединением хлористого водорода к винилацетилену, который в свою очередь приготовляют димеризацией ацетилена. Полимеризация изопрена, полученного аналогично бутадиену-1,3 из C_5-фракции после крекинга нефти, приводит к полиизопрену — каучуку, который соответствует природному каучуку.

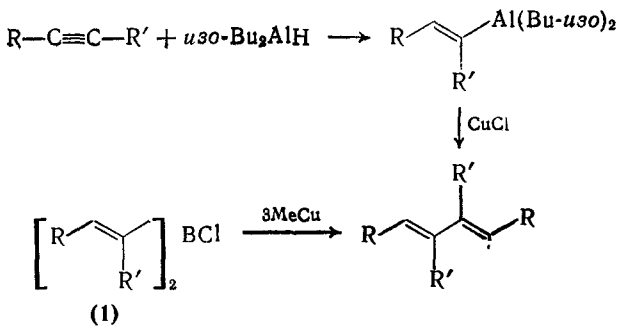
Более ранние этапы развития химии сопряженных диенов и полиенов подробно обсуждены в книге [2]. Опубликованы и более поздние обзоры [3, 4]; литература за 1971—1977 гг. подробно охвачена в специальных периодических изданиях [5, 6].

2.3.1.2. Получение сопряженных диенов

Частичное восстаиовление диинов-1,3 и сопряженных енинов. Существует ряд методов синтеза сопряженных диинов и *Z*- или Е-енинов (см. разд. 2.3.9—2.3.15). Частичное восстановление этих соединений представляет собой удобный путь синтеза сопряженных диенов с заданной геометрией. Как каталитическое гидрирование над катализатором Линдлара [7], так и дигидроборирование диинов-1,3 дициклогексилбораном с последующим протолизом [8] дает

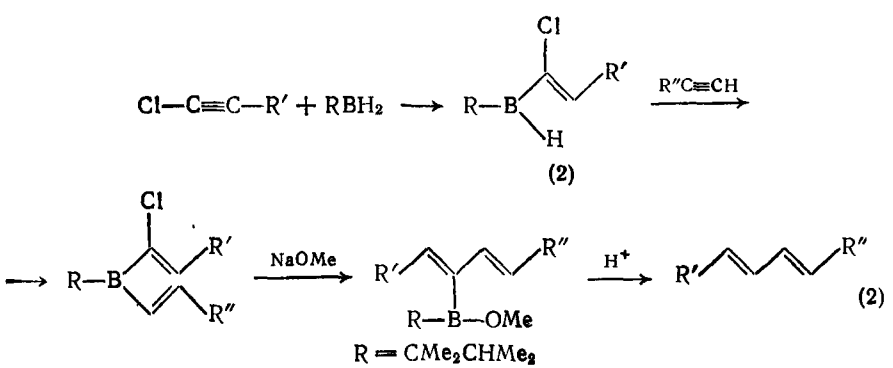
соответствующие *Z,Z*-диены. *Z,Z*-Диены-1,3 образуются также при моногидроборировании и протолизе сопряженных *Z*-енинов с использованием (3-метилбутин-2)борана (дисиамилборан) [8] или при частичном каталитическом гидрировании этих же енинов. Аналогично, каталитическое гидрирование сопряженных *E*-енинов дает *E,Z*-диены [9, 10].

Гидроалюминирование и гидроборирование алкинов. *E,E*-Диены можно получить с высоким выходом из алкинов путем взаимодействия хлорида меди(I) с винилалюминиевыми производными (винилаланами), полученными при взаимодействии алкина с диизобутилалюминийгидридом (уравнение 1) [11, 12].



(1)

К тем же диенам приводит и реакция между диалкенилхлорборанами (1) и метилмедью при 0 °С [13]. Путем гидроборирования и последующего иодирования [14] можно приготовить симметрично замещенные *Z,E*-диены, а несимметрично замещенные *E,E*-диены [15] — через новый хлорорганоборан (2) постадийным присоединением двух ацетиленовых звеньев к тексилборану (2,3-диметилбутил-2)борану (уравнение 2).

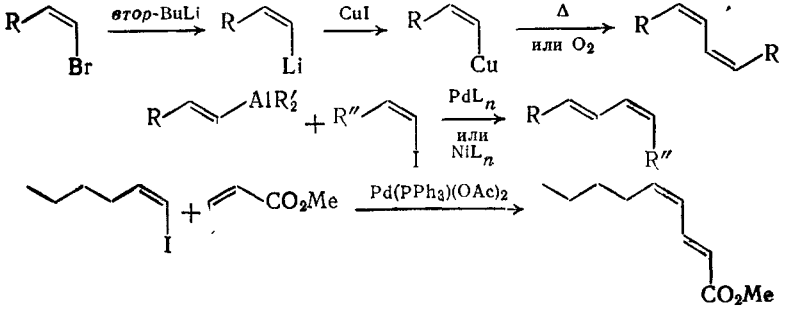


(2)

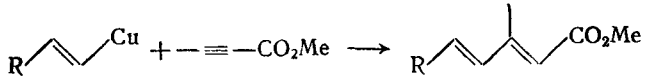
Лерок [16] показал, что винилртутные соединения, приготовленные меркурированием ацетиленов, вступают в реакцию с

$PdCl_2$ и $LiCl_2$ в ГМФТА (гексаметилфосфортриамид, гексаметапол) при 0 °С, образуя симметричные *E*, *E*-диены с почти количественными выходами. Этот метод дополняет методы с использованием винилаланов и винилборанов, а также методы с использованием реагентов на основе Co, Cu, Li, Mg, Ni и Ag (см. ниже). Однако преимуществом этого метода является возможность его использования для функционально замещенных соединений.

Синтезы на основе винилгалогенидов. В настоящее время существует ряд методов направленного синтеза *Z*- и *E*-винилгалогенидов [17]. В присутствии различных катализаторов винилгалогениды претерпевают реакцию конденсации, приводящую к диенам-1,3 с сохранением *Z*- или *E*-конфигурации исходного винилгалогенида. Реакция винилгалогенидов с бис(циклооктадиен-1,5)никелем(0) ведет непосредственно к диенам [18], в то время как конденсацию соответствующих винилмедных реагентов можно осуществить термическим [19, 20] или окислительным [21, 22] путем. Реакции конденсации винилгалогенидов с винилаланами или олефинами в присутствии палладиевых катализаторов обнаруживают заметную стереоселективность и могут быть использованы для синтеза изомерных диенов (уравнения 3—5) [23, 24].

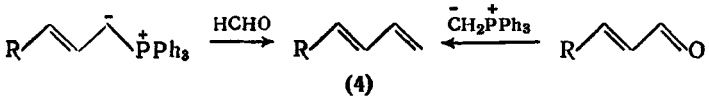


Сопряженное присоединение винилмедных реагентов к эфирам ацетиленовых кислот представляет собой [25, 26] особенно простой путь синтеза эфиров *Z*-диеновых кислот (3) (уравнение 6).

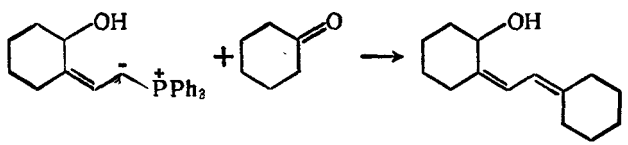


Синтез из аллилгалогенидов и α,β-ненасыщенных карбонильных соединений с использованием реакции Виттига и ее вариантов. Наиболее общим и гибким подходом к синтезу различных стереоизомеров всех типов замещенных диенов-1,3 является, несомненно, синтез олефинов по Виттигу и варианты этой реакции [27]. Так, например, илиды из аллилфосфониевых солей реагируют с формальдегидом, образуя диены типа (4), которые можно получить

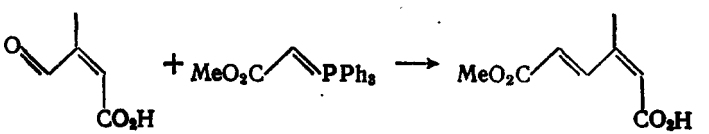
также реакцией α,β-ненасыщенных альдегидов с метиленилидом (уравнение 7). Другие альдегиды (и кетоны) также реагируют с первичными аллилилидами, однако в результате образуется обычно смесь стереоизомеров (относительно вновь возникающей двойной связи). Однако показано, что как *Z*-аллильные Р-илиды [28—30], так и *Z*-α,β-ненасыщенные альдегиды [31] могут вступать в реакцию Виттига с образованием диенов, в которых сохраняется первоначальная (*Z*) конфигурация, как, например, в реакциях (5)→(6) и (7)→(8) (уравнения 8 и 9). Аллильные дифенилфосфиноксиды с определенной конфигурацией также реагируют с карбонильными соединениями по реакции Хорнера, образуя [30, 32] диены с сохранением конфигурации в фосфиноксиде, как в реакции (9)→(10) (уравнение 10).



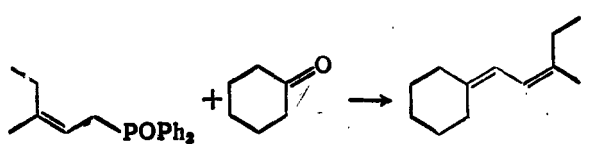
(4) (7)



(5) (6) (8)

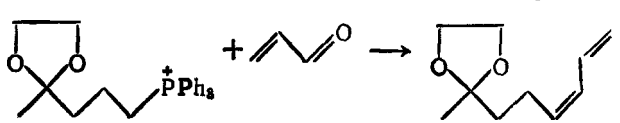


(7) (8) (9)



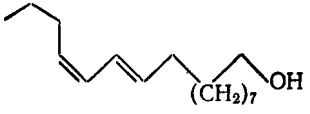
(9) (10) (10)

Хотя использование специальных условий (например, исключение солей из реакционной смеси) позволяет до известной степени осуществлять стерический контроль реакции Виттига, как при синтезе диена (12) из соли (11) и акролеина показанном в уравнении (11) [33], подход к синтезу диенов на основе реакции Хорнера



(11) (11) (12)

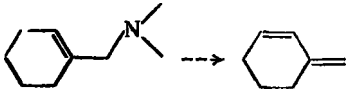
имеет то преимущество, что при реакции образуются кристаллические промежуточные продукты, которые можно выделить хроматографически или кристаллизацией; последующее элиминирование действием гидрида натрия дает стереоспецифически диены с заданной конфигурацией у вновь образующейся двойной связи. Тем не менее, реакция Виттига была, например, применена в синтезе всех четырех изомеров бомбикола (13) — полового аттрактанта шелкопряда *Bombyx mori* L. [34].



(13)

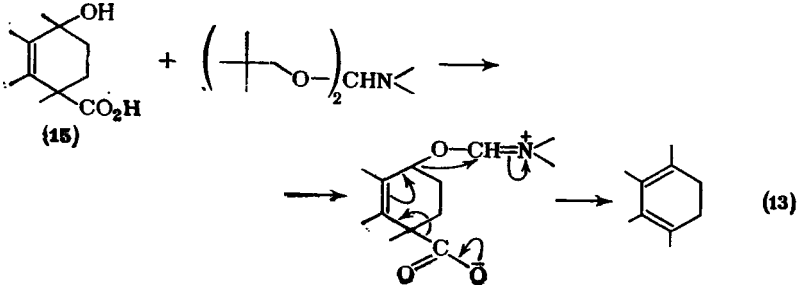
Элиминирование из насыщенных диолов и ненасыщенных спиртов и их производных. Имеется много методов получения диенов, основанных на элиминировании из насыщенных диолов-1,3 и -1,4, α,β-ненасыщенных спиртов и их производных (например, галогенидов или сложных эфиров). Обсуждение этих методов, многие из которых имеют промышленное значение, выходит за рамки этого раздела; по этому вопросу ранее были опубликованы превосходные обзоры [2, 4, 35]. Один из новых и простых путей синтеза сопряженных диенов основан на дегидратации аллиловых спиртов в мягких условиях с использованием метилтрифеноксифосфонийиодида в ГМФТА [36].

Новый способ синтеза *s-транс*-диенов (14) из аминов 1,4-элиминированием по Гофману (уравнение 12) описан Шортом [37]. β,γ-Ненасыщенные δ-гидроксициклогексенкарбоновые кислоты (15) гладко отщепляют карбоксильную группу [38] при обработке динеопентилацеталем диметилформамида (уравнение 13). Последняя реакция представляет собой быстрый метод региоспецифиче-



(12)

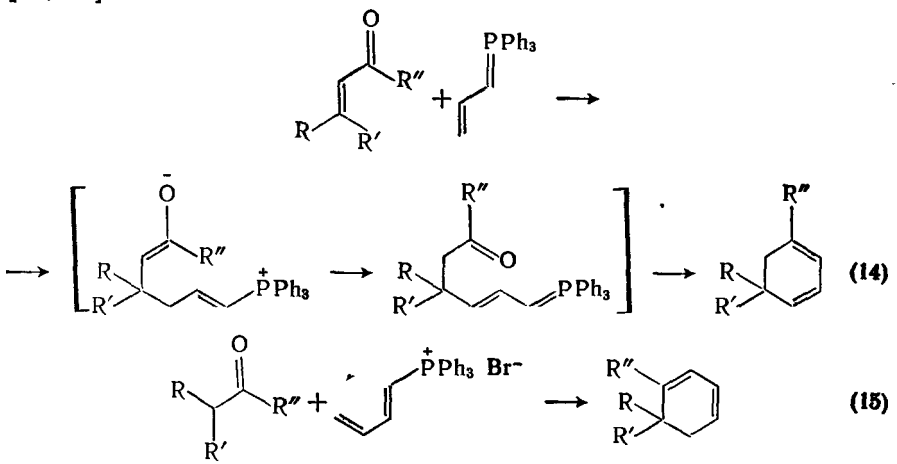
(14)



(15)

(13)

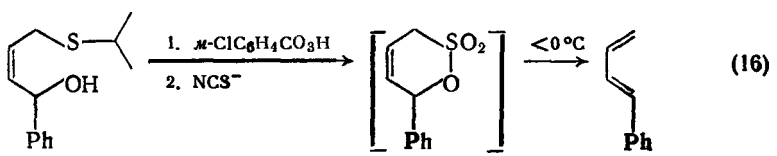
ского синтеза производных циклогексадиена-1,3 в условиях, исключающих изомеризацию двойных связей. Еще два полезных метода синтеза циклогексадиенов-1,3 основаны на реакциях между енолят-анионами и винильными фосфониевыми солями (уравнения 14, 15) [39, 40]:



(14)

(15)

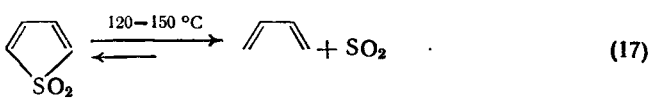
Циклоконверсия. Исключительно мягкий и стереоспецифический синтез диенов основан на легкой $_{\pi}4_s + _{\pi}2_s$ циклоконверсии дигидрооксатиинoксида-2 (**16**) (уравнение 16) [41]. Особенностью этой реакции является то, что она протекает с удивительной лег-



(16)

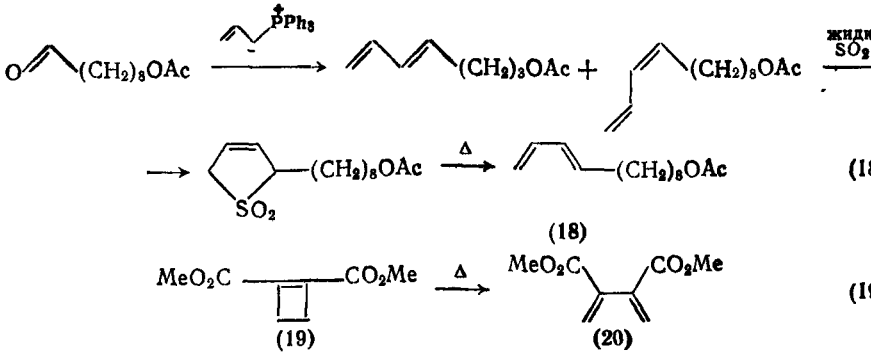
(16)

костью при температурах примерно на 120 °C ниже, чем в родственном и лучше известном методе, основанном на термическом разложении циклических сульфонов (**17**) [42] (уравнение 17). Легкое обратимое присоединение SO_2 и других диенофилов к *E*-диенам может быть использовано для выделения *Z*-диенов из синтетических смесей *Z*- и *E*-диенов. Такой подход был применен недавно для очистки соединения (**18**) — полового феромона *Diparopsis castanea* Hmps (уравнение 18) [43].



(17)

(17)



(18)

(19)

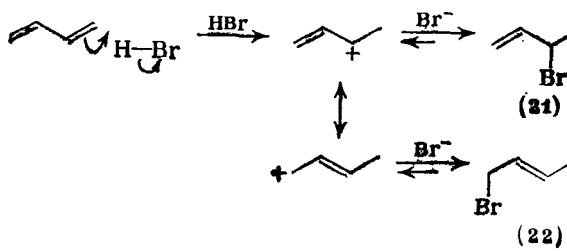
Функционально замещенные бутадиены [44, 45] получают также термическим раскрытием кольца соответствующих циклобутенов (см., например, уравнение 19).

2.3.2. РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

2.3.2.1. Химические свойства

Сопряженные диены обнаруживают значительно более высокую химическую реакционную способность, чем моноены и несопряженные диены. Это связано с определенной молекулярной структурой диенового звена, включающей взаимодействие двух двойных связей за счет перекрывания соответствующих *p*-орбиталей углеродов С-2 и С-3; именно этим перекрыванием, обсужденным подробно в монографии [46], можно объяснить, почему сопряженные диены ведут себя как единая система, а не как соединения с двумя независимыми двойными связями.

Чаще всего электрофильное присоединение к сопряженным диенам приводит к смесям продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, образование которых можно понять, если принять делокализацию заряда в промежуточном ионе карбения (карбкатионе) (уравнение 20). Так, гидробромирование бутадиена ведет [47] к смеси бромидов (21) и (22). При низких температурах бромид (21) образуется быстрее, чем бромид (22), и является кинетически контролнруемым продуктом реакции, в то время как (22) более устойчив, чем (21), и накапливается предпочтительно при 40 °С в равновесной смеси в случае термодинамического контроля.



(20)

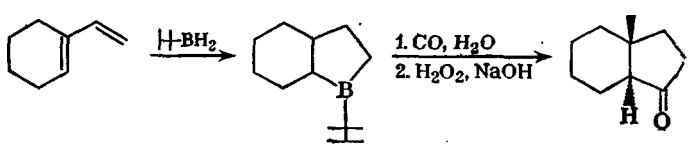
2.3.2.2. Восстановление

Каталитическое гидрирование сопряженных диенов приводит обычно к образованию олефинов — продуктов 1,2- и 1,4-присоединения водорода. Кроме того, существует тенденция к дальнейшему гидрированию образующихся олефинов до соответствующих алканов [48]. Было показано [49], что при использовании ароматических трикарбонилхромовых комплексов возможно селективное гидрирование диенов-1,3 до *Z*-енов-2; Каваками с сотр. [50] описали новую каталитическую систему $CoBr(PPh_3)—BF_3$, которая позволяет провести селективное гидрирование сопряженных диенов в моноены путем 1,2-присоединения к наиболее замещенной двойной связи; например, из изопрена получают 3-метилбутен-2. Восстановление диенов натрием в жидком аммиаке дает продукты 1,4-присоединения [51].

2.3.2.3. Гидроборирование

Моногидроборирование некоторых сопряженных диенов может быть осуществлено дисиамилбораном; окисление промежуточного аддукта приводит к ненасыщенным карбинолам [52]. Дигидроборирование с последующим окислением диенов-1,3 дает смеси диолов-1,4 и -1,3, относительные количества которых заметно зависят от гидроборирующего агента и строения диена; обычно превалирует 1,4-продукт, а в некоторых случаях он образуется исключительно [52].

Реакция между дигидроборированными диенами и оксидом углерода при атмосферном давлении с последующим окислением щелочным H_2O_2 представляет собой удобный и быстрый путь к некоторым циклопентанонам [53]:



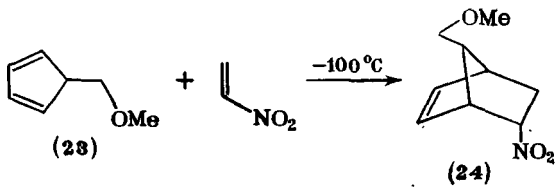
2.3.2.4. Реакция Дильса — Альдера

По знаменитой реакции Дильса — Альдера диены-1,3 реагируют с олефиновыми или ацетиленовыми «диенофилами»» с образованием аддуктов, содержащих шестичленные гидроароматические кольца (уравнения 21) [54—57].



(21)

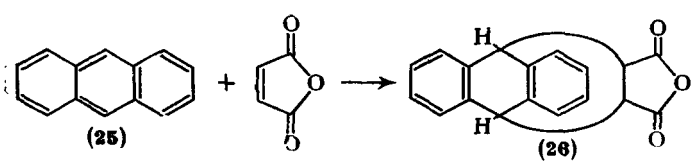
Реакция обратима и осуществляется обычно простым смешиванием компонентов при комнатной температуре или при слабом нагревании в подходящем растворителе. Нитроэтилен вступает в реакцию Дильса — Альдера с соединением (23) даже при —100 °С, образуя важный промежуточный продукт (24) в синтезе простогландина (уравнение 22):



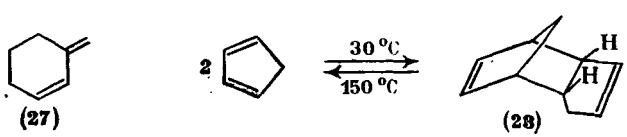
(23) (24) (22)

В случае относительно малореакционноспособных субстратов иногда приходится использовать жесткие условия. Иногда для осуществления реакции необходимо применять очень высокие давления [59, 60].

Реакция Дильса — Альдера является одной из наиболее общих реакций современного органического синтеза; она исключительно регио- и стереоселективна, что в большой степени способствовало ее использованию в синтезе природных соединений. В реакцию могут входить ациклические или циклические диены; кроме того, диен может составлять часть ароматической системы (см., например, уравнение 23). Однако в любом случае диен должен быть способен принимать цисоидную конформацию. Так, диен

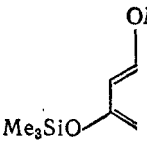
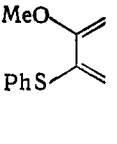
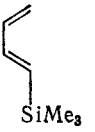
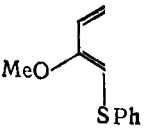
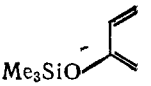


(25) (26) (23)



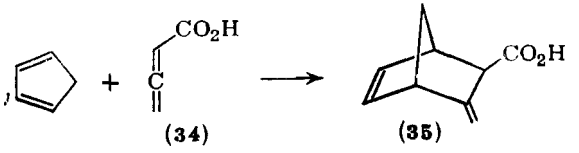
(27) (28) (24)

(27), двойные связи в котором закреплены в трансоидной конформации, не вступает в реакцию Дильса — Альдера. Ряд диенов способен к реакции самоконденсации; например, циклопентадиен превращается в (28) (уравнение 24). Область применения реакции за последние годы значительно расширилась за счет использования новых диенов, таких, например, как (29) — (33), что позволило ввести «полезные» функциональные группы в аддукты, образующиеся при реакции с диенофилами [61—64].

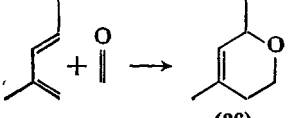
(29) (30) (31) (32) (33)

Реакция легче проходит при использовании диенофилов, активированных электроноакцепторными группами (например, CO_2R, CN, CO, NO_2) у двойной или тройной связи. Аллены вступают в реакцию Дильса — Альдера с диенами, например (34) ⟶ (35) (уравнение 25), однако кетены не реагируют таким образом, а

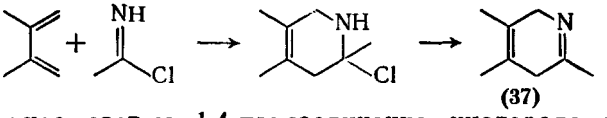


(34) (35) (25)

образуют продукты 1,2-присоединения по двойной связи. Карбонильные соединения также реагируют, давая 5,6-дигидропираны (36) (уравнение 26). Из иминохлоридов можно получить дигидропиридины (37) (уравнение 27).

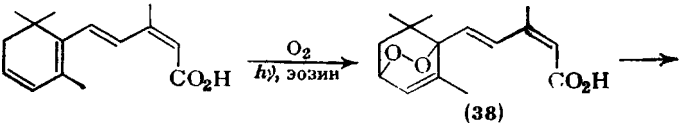


(36) (26)

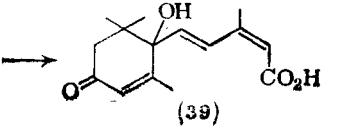


(37) (27)

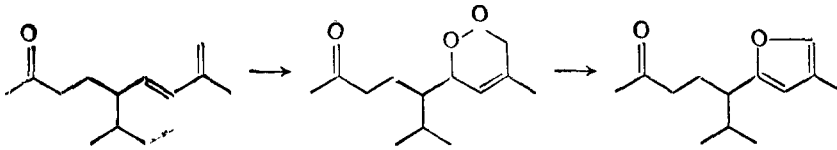
Индуцированное светом 1,4-присоединение кислорода к диенам приводит к *эндо*-пероксидам, например (38). Эта интересная реакция, которая может иметь значение в биосинтезе, была использована в полном синтезе растительного гормона — абсциссовой кислоты (39) [65] и в синтезе соланофурана (40), найденного в конденсате *Burley tobacco* (уравнения 28 и 29) [66].



(38)



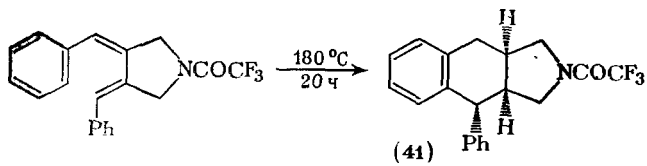
(39) (28)



(29)

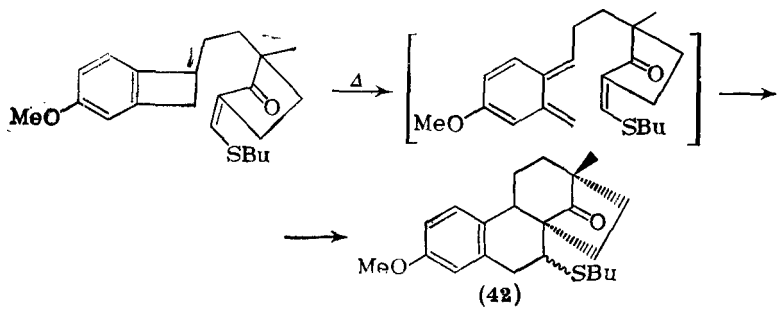
(40)

Внутримолекулярный вариант реакции Дильса — Альдера [67] сыграл видную роль в ряде изящных подходов к полному синтезу природных соединений, например трициклической системы алкалоида (**41**) [68], тетрациклического дитерпеноида (**42**) [69], скелета цедрена (**43**) [70] и дилактона (**44**) — промежуточного соединения в планируемом синтезе цитохаласана [71] (уравнения 30—33).



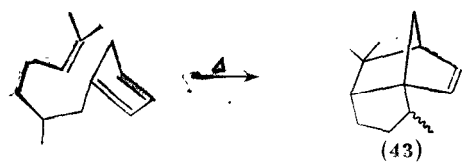
(30)

(41)



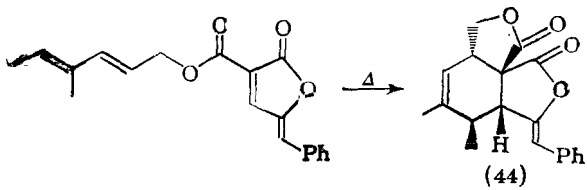
(31)

(42)



(32)

(43)

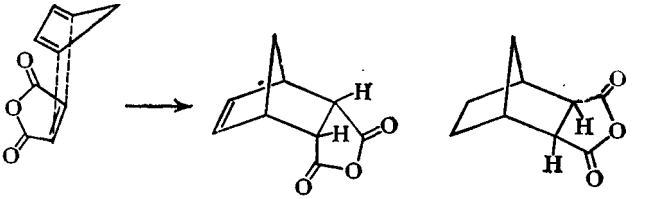


(33)

(44)

По общему эмпирическому правилу относительная стереохимия заместителей как в диене, так и в диенофиле сохраняется в аддукте

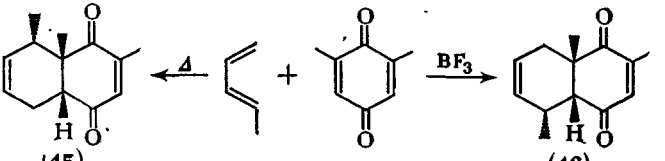
Дильса — Альдера. Эта особенность является существенным свидетельством в пользу согласованного механизма, при котором обе новые связи между диеном и диенофилом образуются одновременно [72, 73]. Второй общей особенностью реакции является то, что диен и диенофил располагаются в параллельных плоскостях таким образом, чтобы в переходном состоянии обеспечивалось максимальное накопление двойных связей (уравнение 34)



эндо-изомер (~99%) *экзо*-изомер (~1%) (34)

Это правило, известное под названием «правило *эндо*-присоединения», строго выполняется в реакциях Дильса — Альдера между циклическими диенами и циклическими диенофилами и является полезным руководящим принципом для большинства других примеров реакции.

В ряде случаев скорость реакций Дильса — Альдера существенно увеличивается в присутствии кислот Льюиса, таких как $AlCl_3$, BF_3 и $SnCl_4$; более того, во многих случаях одновременно возрастает регио- и стереоселективность. Например, кислота Льюиса катализует реакцию между 1,4-дифенилбутадиеном и β-нитростиролом и приводит к образованию исключительно *эндо*-нитроаддукта, в то время как обычный термический процесс дает смесь *эндо*-нитро- и *эндо*-фениладдуктов в отношении 1 : 1 [74]. Термическая реакция Дильса — Альдера между пентадиеном-1,3 и 1,5-диметилбензохиноном приводит к (45), однако в присутствии эфирата BF_3 при 0 °С реакция дает исключительно (46) (уравнение 35) [75]. Каталитическая активность кислот Льюиса в реак-

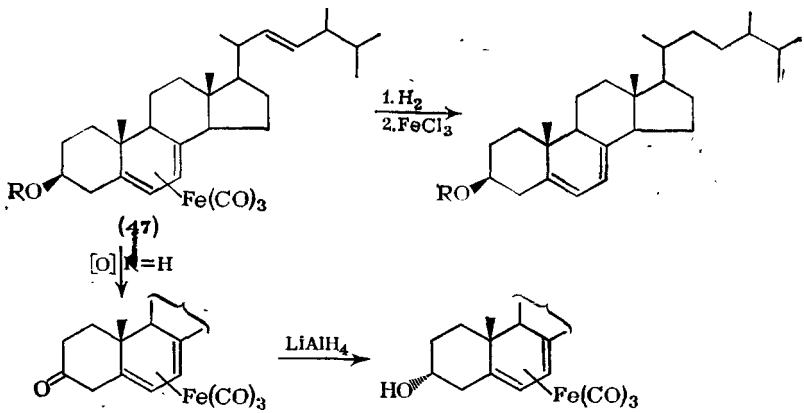


(45) (46) (35)

циях Дильса — Альдера [76] была объяснена на основе образования комплекса между кислотой Льюиса и полярной частью диенофила, приводящего к дальнейшему понижению электронной плотности на двойной связи и увеличению «диенофильности». Был сделан ряд попыток объяснить изменение стереоселективности на основе теории граничных орбиталей [76—78].

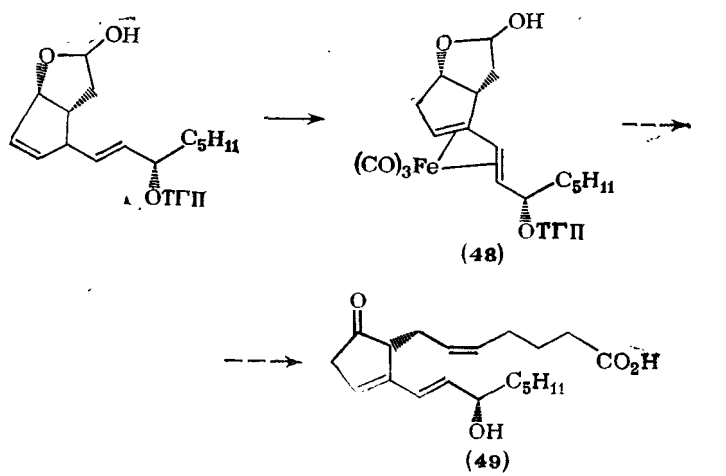
2.3.2.5. Комплексы с карбонилами железа

Сопряженные диены гладко реагируют с карбонилами железа, образуя устойчивые комплексы, которые можно использовать как защитные группы для диенов. Так, защита 1,3-диеновой группировки в кольце В эргостерина в виде комплекса (47) с карбонилом железа позволила провести селективные реакции в других частях молекулы (уравнение 36) [79], а Кори и Муане [80] описали



(36)

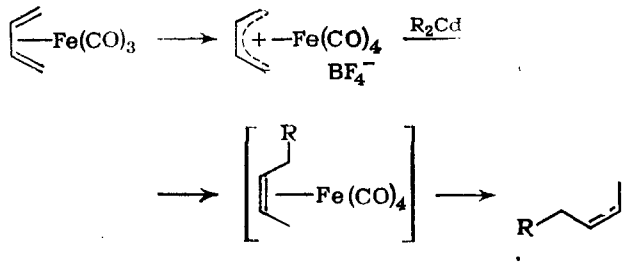
применение устойчивого комплекса диена типа (48) в полном синтезе простогландина C_2 (49) (уравнение 37):



(37)

Протонированием при действии HBF_4 комплекса диена с карбонилом железа в присутствии оксида углерода легко получить катионы тетракарбонил-π-аллилжелеза. Такие катионы могут подвергаться действию различных нуклеофилов, давая продукты

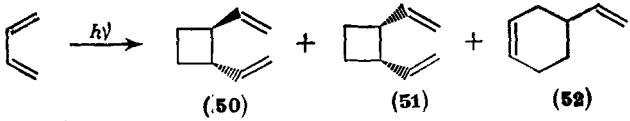
1,4-присоединения с сохранением *цис*-конфигурации в первоначальном комплексе (уравнение 38) [81, 82].



(38)

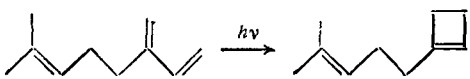
2.3.2.6. Фотохимические термические реакции

Фотолиз ряда диенов-1,3 приводит к аддуктам Дильса — Альдера, которые образуются, вероятно, через диаллильные бирадикальные интермедиаты. Эти аддукты образуются наряду с продуктами [2+2]-циклоприсоединения. Так, фотолиз бутадиена [83] дает смесь (**50**), (**51**) и (**52**) (уравнение 39). Некоторые диены-1,3 вступают в фотоиндуцированные электроциклические реакции, ведущие к циклобутенам, например переход мирцена в (**53**) (уравнение 40) [84].



(**50**) (**51**) (**52**)

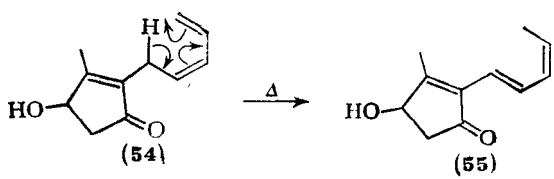
(39)



(**53**)

(40)

Термическая перегруппировка пентадиена-1,3, в котором винильная и алкильная группы находятся в *цис*-положении друг относительно друга, как в молекуле пиретролона (**54**), приводит к [1,5]-H-переносу с одновременной миграцией двойных связей и образованием диена (**55**) [85] (уравнение 41).

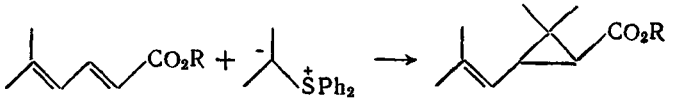


(**54**) (**55**)

(41)

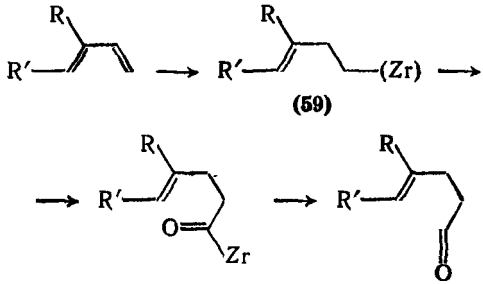
2.3.2.7. Прочие реакции

Органические пероксикислоты превращают диены путем 1,2-присоединения в ненасыщенные эпоксиды, а присоединение карбенов и карбеноидов приводит к винилциклопропанам; так, например, был осуществлен синтез эфира хризантемовой кислоты (58) из диена (56) и S-илида (57) [86] (уравнение 42):



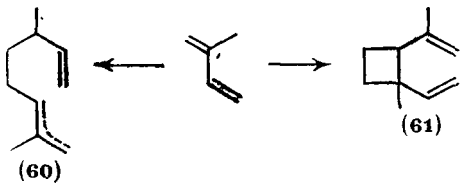
(56) (57) (58) (42)

Гидроцирконирование менее пространственно затрудненной двойной связи в диенах-1,3 можно осуществить действием $[Zr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2HCl]$; при этом получают γ,δ-ненасыщенные комплексы типа (59), которые легко можно превратить в γ,δ-ненасыщенные альдегиды (уравнение 43) [87]:



(59) (43)

η^3-Аллилпалладийацетат в присутствии трифенилфосфина катализует димеризацию изопрена типа «голова к хвосту», образуя с высоким выходом терпен (60) [88], а димеризацию изопрена в (61) можно осуществить селективно в присутствии циклоокта диенникеля (уравнение 44) [89]:

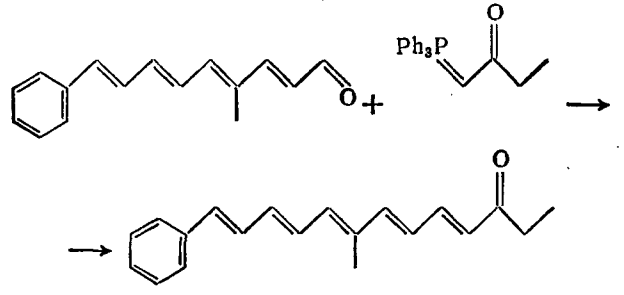


(60) (61) (44)

2.3.3. СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИЕНЫ

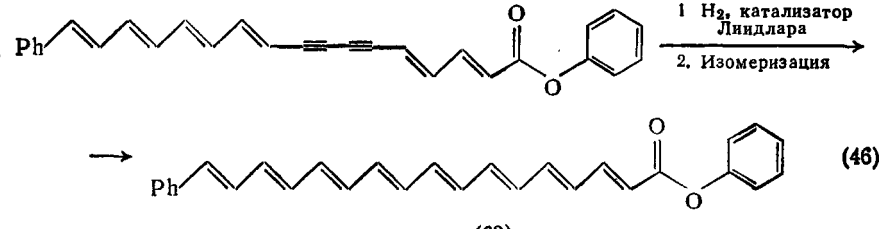
По мере увеличения числа двойных связей сопряженные полиены становятся все более неустойчивыми. Кроме группы каротиноидов были синтезированы полиены, содержащие до 12 сопряженных дизамещенных двойных связей. Наиболее подходящие

методы синтеза этих полиенов включают: 1) реакцию Виттига с участием полиненасыщенных моно- и диальдегидов или полиненасыщенных моно- и дифосфониевых солей; так, например, осуществлен синтез асперенона (62), полиенового пигмента, выделенного из грибов (уравнение 45) [90]; 2) селективное восстановление сопряженных полиениновых соединений, полученных в свою очередь реакциями конденсации ацетиленов; так, например, был синтезирован бактериальный пигмент флексирубин (63) (уравнение 46) [91]; 3) прототропную перегруппировку алкенинов, катализуемую основаниями; так, например, был получен полиен кортикроцин (64) (уравнение 47) [92].



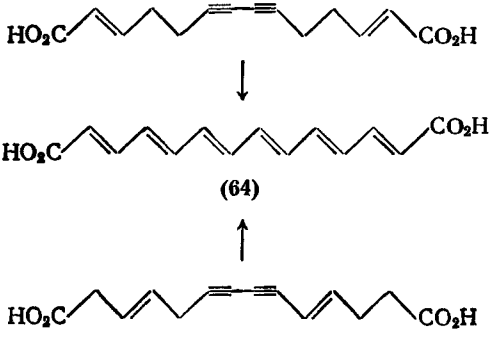
(45)

(62)



(46)

(63)

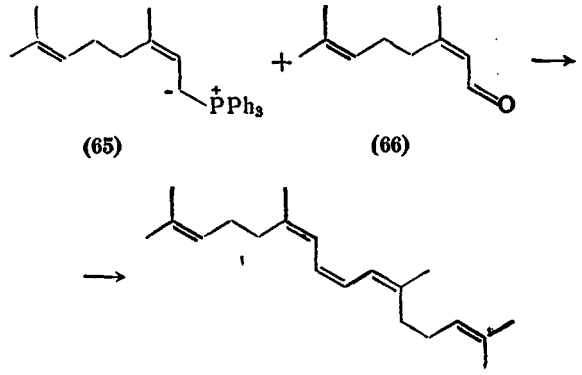


(47)

(64)

Неустойчивость и легкость изменения конфигурации высших сопряженных полиенов ограничили развитие стереоспецифических

методов синтеза этого класса соединений. Использование *Z*-α,β-ненасыщенных фосфоранилидов и *Z*-α,β-ненасыщенных альдегидов для получения полностью *Z*-сопряженных полиенов хорошо иллюстрируется синтезом триена с полностью *Z*-конфигурацией (67) из (65) и (66) (уравнение 48) [29].

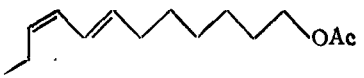


(65) (66)

(67) (48)

2.3.4. ПРИРОДНЫЕ ДИЕНЫ И ПОЛИЕНЫ

Простые алифатические сопряженные диены встречаются обычно в природе как важные компоненты половых феромонов насекомых. Например, половым феромоном европейской виноградной моли *Lobesia botrana* (*Schiff*) является (68) [93], а спирт (69) и ацетат (70) являются половыми феромонами яблочной моли [94] и красной моли хлопчатника [95], соответственно. Диен (71) представляет собой феромон жука-короеда *Ips paraconfusus Lanier* [95].



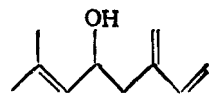
(68)



(69)



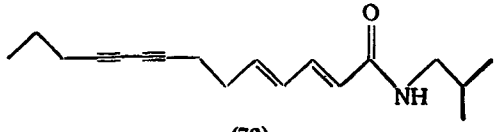
(70)



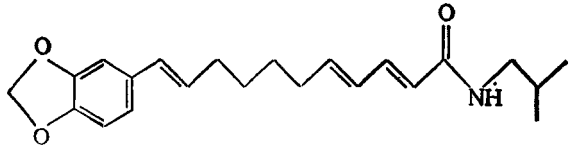
(71)

Ненасыщенные изобутиламиды, подобные анациклину (72, из *Anacylin pyrethrum*) [96], являются инсектицидами, а некоторые полиеновые амиды встречаются в растениях рода *Piper*, например

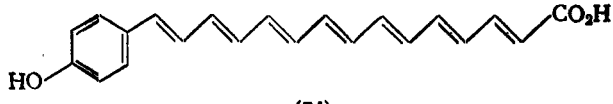
(73) из *P. guineense* [97]. Диен пиретролон (54) представляет собой важный спиртовой компонент инсектицидных пиретриновых эфиров, найденных в *Chrysanthemum cinerariaefolium* [98].



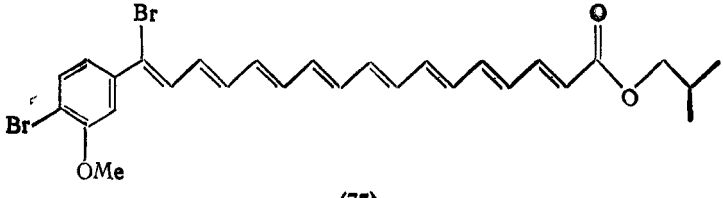
(72)



(73)



(74)



(75)

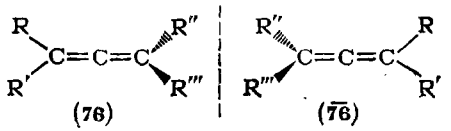
Высшие сопряженные полиены, за исключением каротиноидов, редко встречаются в природе. Можно упомянуть кортисалин (74) — красный пигмент, выделенный из *Corticium salicinum* [99], и асперенон (62), найденный в *Aspergillus niger* [90]. Флексирубин (63) является основным пигментом, выделенным из бактерий *Gleitenden bacterien* [91], а ксантомонадин (75) обнаружен в бактериях *Xathomonas juglandis* [100].

2.3.5. АЛЛЕНЫ И КУМУЛЕНЫ

2.3.5.1. Введение

Ряд алленов (диены-1,2, кумулированные диены) и кумуленов (кумулированные полиены) встречается в природе; некоторые из них обнаруживают интересные биологические свойства (см. разд. 2.3.8). Аллены и кумулены с четным числом двойных связей, содержащие заместители [(76) и ($\overline{76}$)], проявляют оптическую активность (т. е. способны к энантиомерии, см. разд. 1.4.3.1), а кумулены с нечетным числом двойных связей, например (77), обна-

руживают *цис-транс*-изомерию (например, **77а** и **77б** являются диастереомерами).



(76) (76)

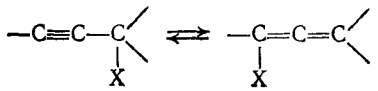


(77а) (77б)

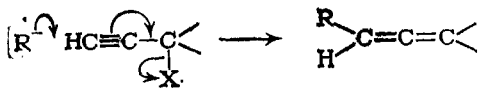
По химии алленов опубликовано несколько превосходных обзоров [101—106], а с 1971 г. публикуются ежегодные полные обзоры по химии алленов [5, 6].

2.3.5.2. Получение алленов

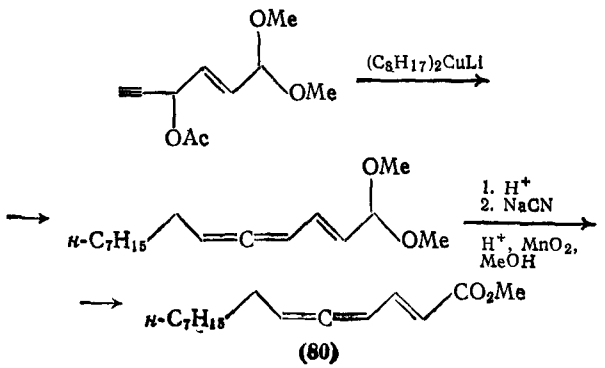
Перегруппировки пропаргильных систем. Склонность пропаргильных систем типа (78) перегруппировываться в аллены (79) (уравнение 49) была использована в нескольких полезных синтетических подходах к замещенным алленам, основанных на присоединении реагентов Гриньяра к пропаргилгалогенидам в присутствии $FeCl_3$ [107] или медных реагентов к пропаргилацетатам [108]. Последний вариант, например, был использован как ключевая стадия в синтезе природного аллена (80) — полового феромона бобового жука *Acanthoscelides obtectus* (уравнение 51) [109].



(78) (79) (49)

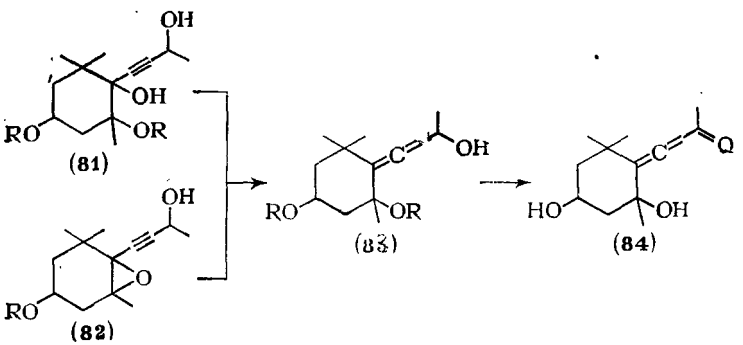


(50)



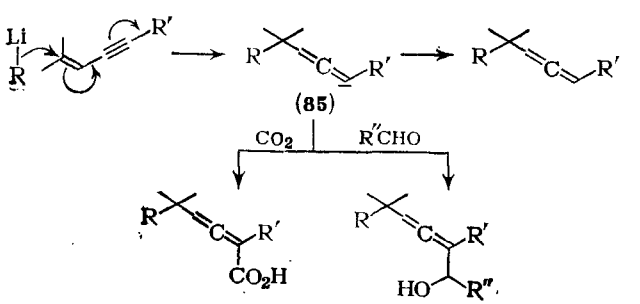
(80) (51)

Аналогичным образом можно осуществить дегалогенирование пропаргилгалогенидов действием алюмогидрида лития [110]. При энергичном восстановлении третичная гидроксильная группа в пропаргиловом спирте также становится уходящей группой, в результате чего образуются аллены. Таким образом, с помощью алюмогидрида лития можно превратить в аллен (83) как бутиндиол (81), так и эпоксид (82) (уравнение 52). Окисление (83) диоксидом марганца дает алленовый кетон (84) — секрет, выделяемый из большого кузнечика *Romalea microptera* [111].



(52)

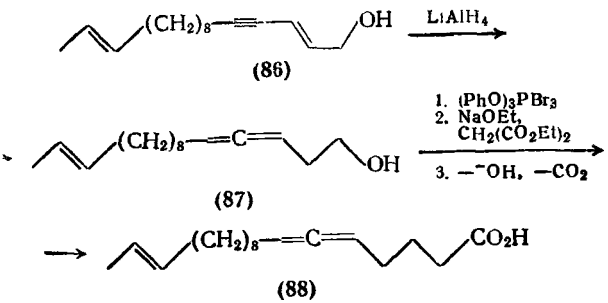
Получение алленов из сопряженных енинов. Аллены образуются при 1,4-присоединении алкиллитиевых реагентов к сопряженным енинам с последующим гидролизом (уравнение 53). Особенностью этого метода является то, что промежуточный аддукт (85) можно использовать для синтеза алленов с функциональными группами (уравнение 53) [112]:



(53)

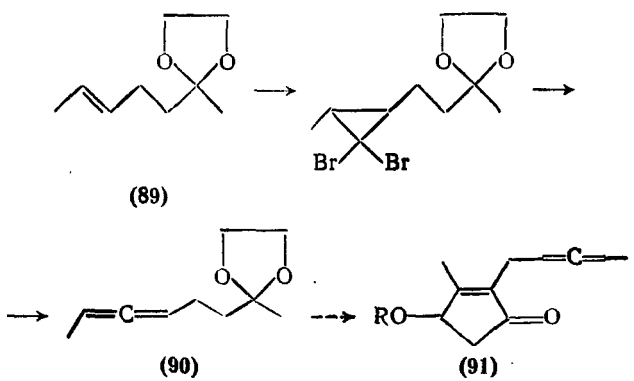
Восстановление сопряженной ениновой системы в (86) алюмогидридом лития привело к аллену (87), который затем был пре-

вращен в природный аллен (88), содержащийся в маслах семян высших растений (уравнение 54) [113]:



(54)

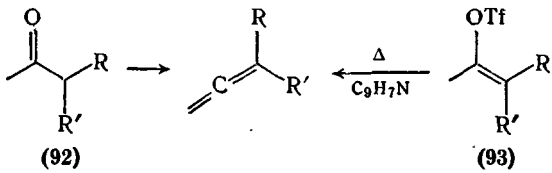
Дегалогенирование *гем*-дигалогенциклопропанов. Аллены были получены из алкенов последовательной обработкой карбеном, генерированным действием *трет*-бутилата калия на бромоформ, а затем обработкой образующегося дибромциклопропана магнием [114] или, лучше, эфирным раствором MeLi [115] или BuLi [116]. Так, обработка алкена (89) $HCBr_3$ — KOBu-*трет* и затем Mg привела к аллену (90), который был превращен в аллен (91) (уравнение 55). Структура (91) в течение многих лет считалась идентичной структуре инсектицидных пиретриновых эфиров [33].



(55)

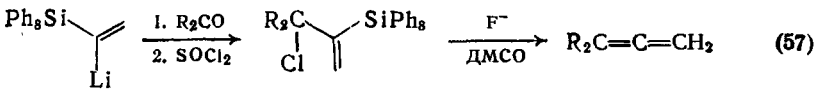
Иногда превращение алкена в аллен можно провести в одну стадию, используя бромоформ и два эквивалента основания. В случае некоторых замещенных дибромциклопропанов синтез алленов сопровождается образованием бициклобутанов [117], а чтобы избежать появления побочных ацетиленов в результате катализуемой основаниями изомеризации первоначально получающихся алленов, необходимо тщательно контролировать условия реакции [118]. Дебромирование с помощью комплексов *н*-BuLi с хиральным третичным диамином (—)-спартеином приводит к оптически активным алленам [119].

Другие реакции элиминирования. Аллены получают дегидрогалогенированием и дегалогенированием винил- или аллилгалогенидов, гомоаллилгалогенидов, а также дегидратацией спиртов и диолов [105]. Обработка енолфосфатов водным раствором гидроксида натрия при 0 °C приводит к алленам [120], а кетоны типа **(92)** можно превратить в аллены реакцией с $Br_2PPh_3 - Et_3N$ [121] или через соответствующие виниltрифлаты **(93)** (уравнение 56) [122].

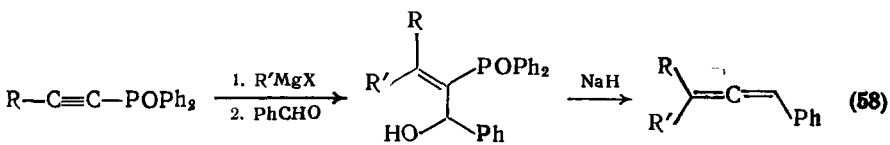


(92) **(93)** (56)

Реакция Петерсона с использованием α-литийвинилтрифенилсилана представляет собой быстрый путь к алленам из кетонов (уравнение 57) [123], а синтез Хорнера можно использовать для получения алленов из ацетиленовых фосфоноксидов (уравнение 58) [124].

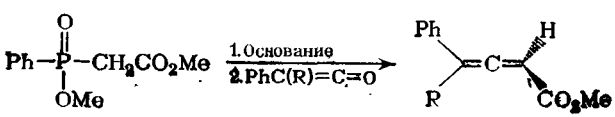


(57)



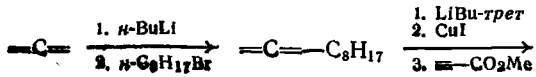
(58)

Аллены образуются при реакции Виттига между фосфоранилидами и основаниями Шиффа [125], а оптически активные аллены можно получить [126] из оптически активных фосфиноксидов **(94)**, используя в качестве субстратов кетены (уравнение 59).



(94) (59)

Прочие методы. Для приготовления алленов имеется и ряд других, но в общем менее удобных, методов синтеза [105]. Возможности использования для этой цели аллениллития и алленилкупратов отлично раскрываются в синтезе феромона (80) (уравнение 60) [127]:



(80) (60)

Как терминальные аллены, так и аллены с внутренним расположением двойных связей можно получить с помощью [2,3]-сигматропной перегруппировки ацетиленовых сульфонийилидов [128]; некоторые аллены образуются при фотолизе 1,3-диенов [129].

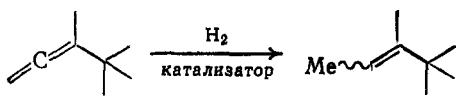
2.3.6. РЕАКЦИИ АЛЛЕНОВ

2.3.6.1. Общие реакции

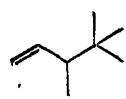
Аллены чувствительны к действию как оснований, так и кислот и, подвергаясь прототропной перегруппировке [130], превращаются соответственно в ацетилены и карбонильные соединения. Бромирование самого аллена дает сначала 2,3-дибромпропен, а затем 1,2,2,3-тетрабромпропан. Озонолиз алленов ведет в зависимости от строения аллена к карбонильным соединениям и циклопропанам или алленоксидам [131]; карбонильные соединения получаются также при фотоокислении алленов [132]. Окисление пространственно затрудненных алленов надкислотами дает ряд интересных продуктов [133]. При повышенных температурах аллены склонны к полимеризации, однако при умеренных температурах димеризуются в метиленциклобутаны [134]. Имеется обзор по реакциям циклоприсоединения аллен — аллен и аллен — алкен [135].

2.3.6.2. Гидрирование

Изучение регио- и стереоселективности гетерогенного каталитического частичного гидрирования алленов показало, что на первой стадии гидрирования образуются алкены, которые следует ожидать, учитывая относительные пространственные затруднения различных возможных ориентаций молекулы аллена на поверхности катализатора. Так, аллен (95) восстанавливается скорее до (96) (уравнение 61), чем до (97) [136]. Полученные результаты согласуются с простой картиной полного *цис*-1,2- гидрирования и могут быть использованы для определения абсолютной конфигурации алленов [137].



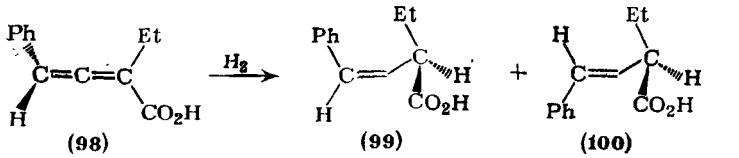
(95) (96) (61)



(97)

Гидрирование алленов в присутствии микроорганизмов *Clostridium kluyveri*, служащего как бы катализатором, проходит в высшей степени стереоспецифично. Например, рацемическая кислота

(98) дает равные количества (99) и (100) (уравнение 62) [138]:

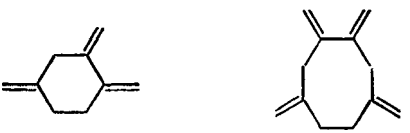


(62)

Для стереоселективного восстановления алленов был использован также катализатор Уилкинсона; при этом нонадиен-1,2 превращается в *цис*-нонен-2 (66%) [139].

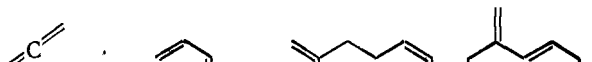
2.3.6.3. Реакции алленов в присутствии комплексов металлов

В последние годы широко изучена олигомеризация аллена в присутствии металлических катализаторов [140]. Циклоолигомеризация аллена в присутствии $Ni(PPh_3)_2$ ведет к смеси тримера (101), тетрамера (102), пентамера и гексамера, в то время как использование комплекса из $Ni(cod)_2$ (cod = циклооктадиенил) и 1—4 моль фосфина приводит главным образом к (102), а использование $P(OPh)_3$ дает в основном (101) [141].



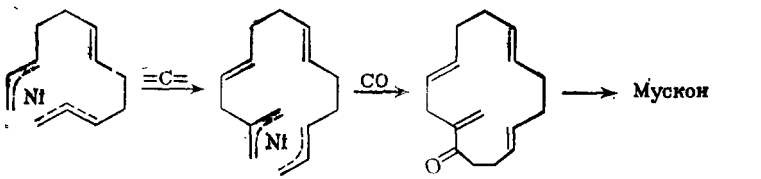
(101) (102)

Смешанная каталитическая олигомеризация бутадиена и аллена в присутствии трис(2-бифенилил)никеля(0) дает (103) и (104) [142] (уравнение 63). Додекатриенилникелевый комплекс (105) адсорбирует аллен, образуя бис-π-аллильный интермедиат (106), который затем реагирует с оксидом углерода, давая (107); гидрирование (107) приводит к мускону (уравнение 64) [143].



(63)

(103) (104)



(64)

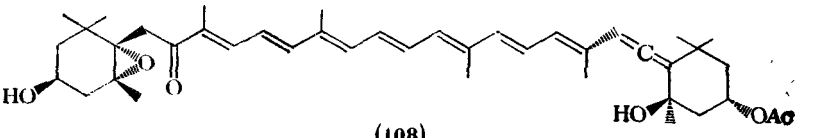
(105) (106) (107)

2.3.7. КУМУЛЕНЫ

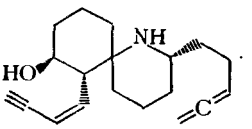
Простейший кумулен — бутатриен — описан впервые в 1921 г. Замещенные бутатриены были получены элиминированием из 1,4-дигалоген- или 1,4-дигидроксиалкинов-2 [144], дигалогенциклопропанов [145] или димеризацией винилмедных [146] или винилборных производных [147], полученных в свою очередь из соответствующих ацетиленов. Накопление более пяти двойных связей оказалось трудно разрешимой проблемой [148]. Большинство синтетических подходов к кумуленам основано на элиминировании из полиновых α,ω-диолов.

2.3.8. ПРИРОДНЫЕ АЛЛЕНЫ И КУМУЛЕНЫ

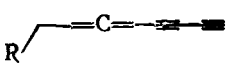
Наиболее широко распространенным в природе алленовым соединением является пигмент фукоксантин (**108**), найденный в обычных морских водорослях и диатомеях; другие алленовые каротиноидные пигменты встречаются значительно реже [149]. Аллен (**109**) был выделен из экстракта кожного покрова лягушки *Dendrobates histrionicus* [150] (используется как яд для стрел). Соединение (80) является половым феромоном бобового жука; аллены (**110***а*) и (**110***б*) вырабатываются микроорганизмами [151], а (88) выделен из масла семян высших растений. Ряд бутатриенов, например (**111**), обнаружен вместе с полиацетиленами в *Compositae* (**152**), а некоторые аллены были найдены в алкалоидах животного происхождения [153].



(**108**)

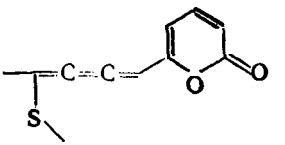


(**109**)



(**110***а*) R = OH

(**110***б*) R = $(CH_2)_8OH$



(**111**)

2.3.9. АЦЕТИЛЕНЫ И ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ

2.3.9.1. Введение

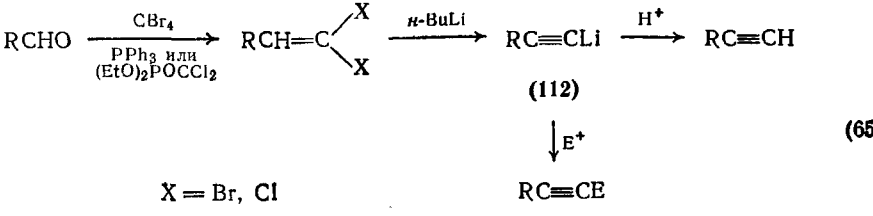
Многие годы ацетилен являлся сырьем для промышленного производства винилхлорида (для поливинилхлоридных пластиков),

винилацетата (для поливинилацетатных эмульсионных красок и связующих веществ), ацетальдегида (для получения уксусной кислоты, используемой в производстве ацетатного волокна и пластифицирующих спиртов) и акрилонитрила (для производства акриловых волокон и адиподинитрила, используемого в производстве найлона). До широкого использования нефти как дешевого сырья ацетилен получали из карбида кальция, в свою очередь вырабатываемого из угля и извести; в настоящее время ацетилен получают главным образом крекингом сырой нефти [1]. Однако производство ацетилена дорого, и в последние годы значительные усилия были направлены на развитие иных путей к получению перечисленных выше промышленно важных продуктов. В настоящее время эти продукты получают также исходя из этилена.

В ряде книг и обзоров широко рассмотрены все аспекты химии ацетиленовых соединений [2, 154—157]; литература, начиная с 1971 г., обобщена в ежегодниках „Specialist Periodical Reports" [5, 6].

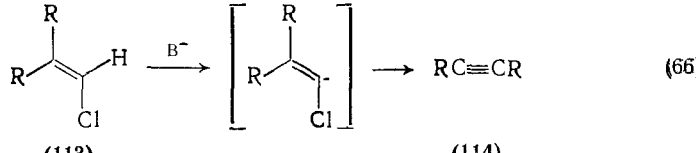
2.3.9.2. Получение ацетиленов

Дегидрогалогенирование галогеналкенов. Обработка 1,1-дигалогеналкенов *н*-BuLi с последующей нейтрализацией кислотой представляет собой быстрый путь синтеза терминальных ацетиленов (уравнение 65). Кроме того, промежуточный ацетиленид лития (**112**) можно обработать *in situ* галогенуглеродами и рядом других электрофилов, что приводит к дизамещенным ацетиленам. 1,1-Дигалогеналкены получают по реакциям типа реакции Виттига, используя низшие гомологи альдегидов (уравнение 65) [158, 159]:



(65)

Аналогично, моногалогеналкены подвергаются дегидрогалогенированию в ацетилены, а те из них, которые несут атомы водорода и галогена у одного и того же атома углерода, при этом подвергаются перегруппировке Фрича — Буттенберга — Вихелля с образованием ацетиленов, как, например, (**113**)⟶(**114**) (уравнение 66) [160, 161]:



(66)

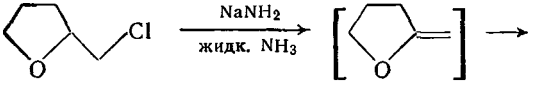
Дегидрогалогенирование галогеналканов. Вицинальные дибромиды, легко доступные бромированием дизамещенных алкенов, гладко дегидробромируются в ацетилены при использовании сильных оснований, таких как алкоголяты, амид натрия, *н*-BuLi или анион ДМСО [161, 162]. Ацетилены получают непосредственно из кетонов при нагревании кетона с PCl_5 и пиридином в безводном бензоле [163]; реакция протекает через промежуточный *гем*-дихлорид **(115)** (уравнение 67).

$$RCOCH_2R' \longrightarrow RCCl_2CH_2R' \longrightarrow RC{\equiv}CR' \qquad (67)$$
(115)

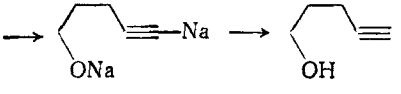
Получение ацетиленов из α-дикетонов и β-кетоэфиров. Окисление бисгидразонов α-дикетонов оксидом ртути(II) или молекулярным кислородом в присутствии хлорида меди(I) в пиридине приводит к ацетиленам [164]. Диарил- или арилалкилзамещенные α-дикетоны превращаются непосредственно в ацетилены при нагревании с триэтилфосфитом при 215 °С [165].

β-Кетоэфиры превращаются в алкин-2-овые эфиры при окислении соответствующих пиразолинов нитратом таллия(III) или при обработке соответствующих 3,4-дизамещенных 4-галоген-2-пиразолинонов-5 водным раствором гидроксида натрия и феррицианидом калия (трикалийгексацианоферрат) [166].

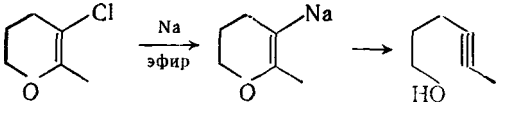
Другие реакции элиминирования. 1,2-Дигалогеналкены можно дегалогенировать в ацетилены, используя Zn или Li/Hg, а обработка основаниями циклических виниловых эфиров представляет собою гибкий путь синтеза некоторых гидроксиацетиленов, например **(117)** из **(116)** и **(119)** из **(118)** (уравнения 68 и 69):



(116)



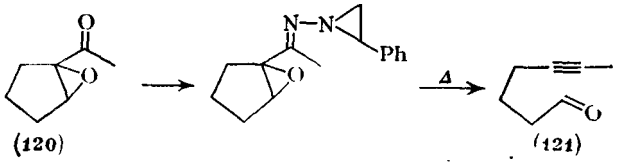
(117) (68)



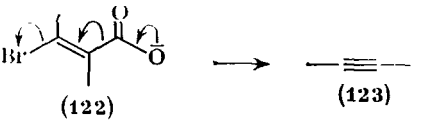
(118) **(119)** (69)

Ацетиленовые карбонильные соединения получают [168] фрагментацией гидразонов, приготовленных из α,β-эпоксикетонов и некоторых 1-аминоазиридинов, например **(121)** из **(120)** (уравнение

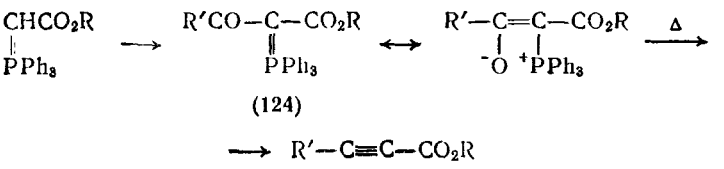
70), а соли α,β-ненасыщенных β-галогенкислот гладко превращаются [169] в ацетилены при нагревании в воде, например (122)⟶(123) (уравнение 71). Пиролиз алкоксикарбонилметиленфосфоранов типа (124) представляет собой удобный путь синтеза эфиров ацетиленкарбоновых кислот [170] (уравнение 72).



(120) (121) (70)



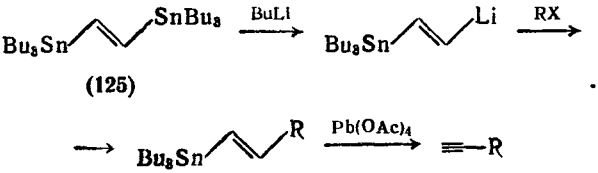
(122) (123) (71)



(124)

$$\longrightarrow R'-C\equiv C-CO_2R \qquad (72)$$

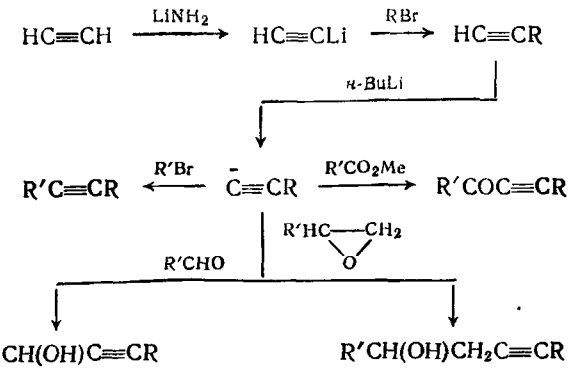
Терминальные ацетилены получают последовательным металлированием и алкилированием 1,2-бис(три-*н*-бутилстаннан)этилена (125) и обработкой образующегося продукта тетраацетатом свинца (уравнение 73) [171]:



(125) (73)

Получение ацетиленов из ацетиленидов замещением. Мононатрий- или литийацетилениды получают, пропуская газообразный ацетилен через суспензию амида соответствующего щелочного металла (приготовленную *in situ*) в жидком аммиаке [172—174]. Эти производные затем реагируют с алкилгалогенидами или сульфатами, давая монозамещенные ацетилены (уравнения 74). Монозамещенные ацетилены можно металлировать дальше и полученные ацетилениды вводить в реакции с разнообразными электрофиль-

ными реагентами, получая соответствующие функциональные производные ацетиленов (уравнения 74) [172].

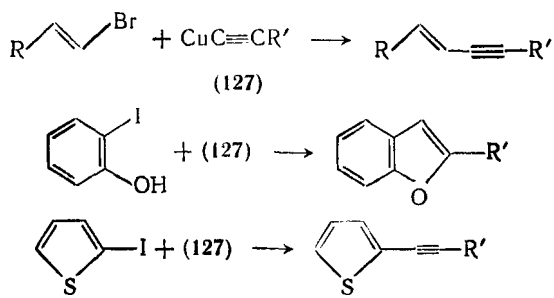


(74)

Ацетилениды лития реагируют с триалкилборанами, образуя триалкилалкинилборонатные анионы (**126**), которые в присутствии иода [175] или метансульфинилхлорида [176] дают с переносом алкильной группы от бора алкилацетилены (уравнение 75). Аналогичным образом боронат-анион, полученный из промышленно доступного ($LiC{\equiv}CH$) ($NH_2CH_2CH_2NH_2$), позволяет получать терминальные ацетилены [177].

$$RC{\equiv}CLi \longrightarrow \underset{\textbf{(126)}}{RC{\equiv}C{-}\bar{B}R'_3\ Li^+} \longrightarrow RC{\equiv}CR' \qquad (75)$$

Медные производные ацетилена конденсируются с винил- и арилгалогенидами (реакция Кастро — Стивенса) и ацетиленовыми галогенидами, приводя к ряду ацетиленов с функциональными заместителями (уравнения 76—78) [178, 179]:

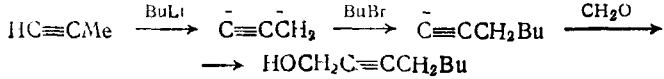


(76)

(77)

(78)

Возможно провести процесс наращивания цепи пропина по обоим концам без выделения промежуточных стадий („*one-pot process*") (уравнение 79) [180]:



(79)

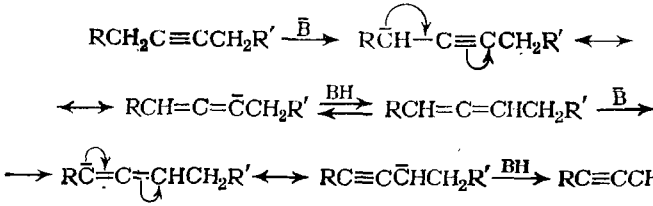
2.3.10. РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ

2.3.10.1. Химические свойства

В сравнении с алкенами и алканами ацетилен и алкины-1 проявляют относительно высокую кислотность и легко образуют соли с различными металлами. Электрофильное присоединение к ацетиленовой связи неожиданно проходит менее легко, чем к олефиновым связям, в то время как нуклеофильное присоединение идет относительно легко. Ацетиленовые соединения вступают в ряд интересных реакций циклоприсоединения, индуцируемых термическим или фотохимическим путем.

2.3.10.2. Изомеризация

Неразветвленные ацетилены гладко изомеризуются в присутствии оснований через промежуточные аллены (уравнение 80) [181]. Равновесие смещается из-за связывания алкинов-1 в виде их Na- или K-солей; использование в качестве основания $KNH(CH_2)_3NH_2$ приводит к практически мгновенной миграции тройной связи из внутреннего положения в терминальное [182].

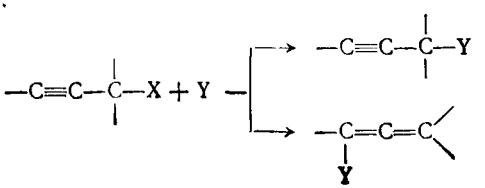


(80)

Катализуемая основаниями изомеризация — прототропная перегруппировка некоторых енинов — приводит к полиенам. Этот подход был использован в двух синтезах кортикроцина (64) [92] (полиеновой дикарбоновой кислоты, встречающейся в природе) и некоторых других полиенов [183].

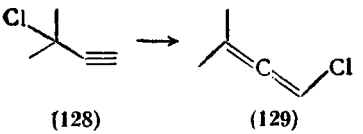
2.3.10.3. Пропаргильные перегруппировки

Катализуемая основаниями ацетилен-алленовая изомеризация, описанная выше, является одним из примеров общей перегруппировки, называемой «пропаргильной перегруппировкой» [130, 184], которая аналогична более известной «аллильной перегруппировке» (уравнения 81).

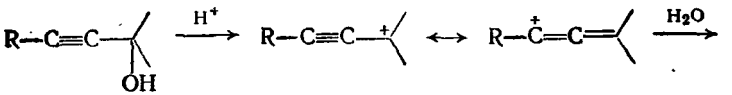


(81)

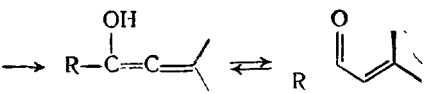
Пропаргильная «анионотропная» перегруппировка протекает в разнообразных условиях в присутствии различных катализаторов. Так, пропаргилхлорид (**128**) перегруппировывается [185] в аллен (**129**) в присутствии хлорида меди(I) и хлорида аммония (уравнение 82), а пропаргиловые спирты, например (**130**), претерпевают в присутствии сильных кислот перегруппировку типа перегруппировки Рупе, приводящую к α,β-ненасыщенным карбонильным соединениям (уравнение 83).



(128) (129) (82)



(130)



(83)

Пропаргилгалогениды и галогеналлены реагируют с металлами, образуя металлорганические соединения, которые при дальнейших реакциях обычно дают смесь ацетиленов и алленов [186*б*].

2.3.10.4. Реакции присоединения

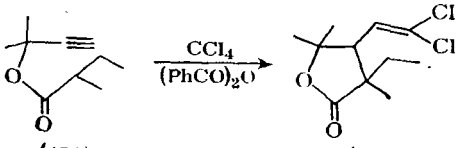
Присоединение воды к ацетилену в присутствии в качестве катализатора солей ртути приводит к ацетальдегиду — промышленно важному полупродукту; гидратация моно- и дизамещенных ацетиленов дает кетоны. Карбоновые кислоты также присоединяются к ацетиленам в условиях катализа ионами ртути, а образующиеся ацетаты енолов легко гидролизуются в соответствующие кетоны [187].

Катализуемое щелочами присоединение метанола к ацетиленам ведет к виниловым эфирам. Аналогичным образом можно присоединить к ацетиленам тиолы, в случае сопряженных диацетиленов образуются тиофены [188].

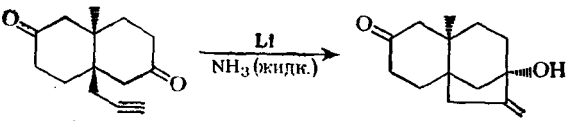
Бромирование тройной связи дает сначала ди-, а затем тетрагалогениды. Хлор, растворенный в тетрахлорэтане, реагирует в присутствии $FeCl_3$ с ацетиленом, образуя ряд хлорированных углеводородов (например, $Cl_2C{=}CCl_2$), которые используются как промышленные растворители. До недавнего времени гидрохлорирование ацетилена в присутствии хлорида ртути(II) представляло собой важный промышленный путь к винилхлориду.

Радикальное присоединение к тройной связи идет менее легко, чем к алкенам [189], однако известен ряд внутримолекулярных

радикальных реакций присоединения по тройной связи, которые приводят [190, 191] к ряду интересных циклических продуктов, например (132) из (131) и (134) из (133) (уравнения 84 и 85):



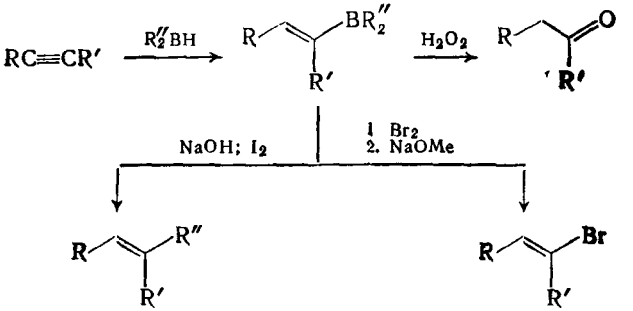
(131) (132) (84)



(133) (134) (85)

2.3.10.5. Гидроборирование и гидроалюминирование

Гидроборирование алкинов-1 с помощью $[Me_2(изо\text{-}Pr)C]_2BH$ с последующим окислением пероксидом водорода приводит к альдегидам. Аналогичным образом, гидроборирование и последующее окисление дизамещенных ацетиленов дает кетоны; направление первоначального присоединения бора и водорода зависит от размера заместителей [192]. Обработка винилборанов NaOH и I_2 приводит к алкенам [193], в то время как реакция с Br_2 и NaOMe представляет собой удобный синтетический путь к *цис*-винилгалогенидам (уравнения 86) [194].



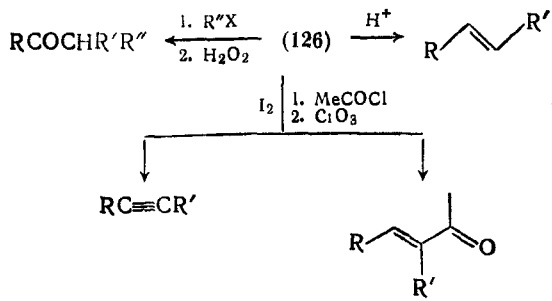
(86)

Гидроалюминирование несимметричных ацетиленов можно направить на получение *цис*- или *транс*-продуктов присоединения. *цис*-Присоединению благоприятствует присутствие эквивалентного количества третичного амина [195]. Обработка образующихся винилаланов кислотой ведет к олефинам, в то время как галогенирование дает винилгалогениды с сохранением конфигурации у двойных связей. Реакция с метиллитием с последующим карбоксилированием дает α,β-ненасыщенные карбоновые кислоты [196].

2.3.10.6. Реакции замещения

Ацетилениды щелочных металлов легко получают из алкинов-1 обработкой амидами щелочных металлов в жидком аммиаке; их также приготовляют, используя литийалкилы и, в некоторых случаях, $MeSOCH_2Na$ (натрийдимсил). Соответствующие алкинилмагнийгалогениды получают реакцией с алкильными реагентами Гриньяра. Ацетилениды металлов являются исключительно ценными реагентами и вступают в разнообразные реакции с электрофильными реагентами, приводя к функциональным производным ацетиленов (уравнение 74) [172].

Присоединение ацетиленидов лития к триалкилборанам дает алкинилтриалкилборонаты, например (126), которые являются удобными исходными соединениями для введения ряда функциональных групп (уравнение 87) [197, 198]:



(87)

2.3.10.7. Восстановление

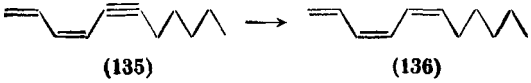
Ацетилены гидрируются в *цис*-алкены при использовании в качестве катализатора системы палладий/карбонат кальция, обработанной ацетатом свинца (катализатор Линдлара); наилучшая селективность достигается при добавке хинолина или сульфида [199, 200]. Гомогенное гидрирование в присутствии катионных комплексов родия типа $[Rh(норборнадиен)(PPhMe_2)_3]^+ ClO_4^-$ обладает некоторыми преимуществами перед гетерогенными катализаторами типа катализатора Линдлара [201]. В другой удобной методике используется специальный никелевый катализатор (P-2), приготовленный восстановлением ацетата никеля(II) действием $NaBH_4$ в этаноле в присутствии этилендиамина [202].

Тщательным подбором условий можно направить восстановление ацетиленов посредством $LiAlH_4$ в присутствии $TiCl_4$ в сторону образования главным образом *цис*-алкенов [203]. Предпочтительное восстановление внутренней тройной связи в присутствии терминальной возможно при защите последней триметилсилилированием [204].

Дизамещенные ацетилены восстанавливаются в соответствующие *транс*-алкены растворами металлов (обычно Na в жидком

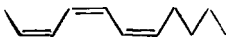
аммиаке) и реакцией производных органических дибораноп с щелочным $AgNO_3$ [205]. Восстановление алкин-1-олов-3 посредством $LiAlH_4$ проходит через специфический перенос гидрида к С-2, приводящий к *транс*-алкеновым спиртам [206].

Соединение (135) восстанавливается в (136) в *н*-пропаноле избытком порошка цинка, активированного цианистым калием (уравнение 88); при использовании всех других методик получают (137) [207]:



(88)

(135) (136)



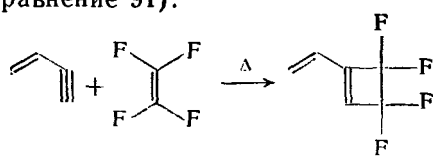
(137)

2.3.10.8. Окисление

Ацетилены окисляются менее легко, чем алкены. Дизамещенные ацетилены окисляются в соответствующие α-дикетоны с помощью RuO_4 [208], озона, перманганата и в некоторых случаях,— *N*-бромсукцинимида в ДМСО [209]. Аллильное окисление ацетиленов проходит редко, однако обработкой избытком реагента Коллинса [210] из дизамещенных ацетиленов можно получить сопряженные кетоны; терминальные ацетилены не реагируют в этих условиях. Алкины-1 вступают в реакцию окислительной конденсации с образованием диацетиленов (см. разд. 2.3.11).

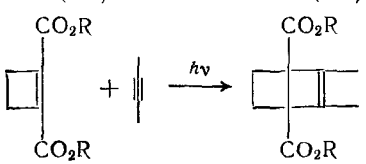
2.3.10.9. Циклоприсоединение

Ацетилены вступают во многие типы реакций циклоприсоединения; они представляют собой ценные исходные вещества для синтеза ряда карбо-и гетероциклических соединений [211]. Циклоприсоединение алкенов к ацетиленам можно осуществить термохимическим путем [212], например (138)⟶(139) (уравнение 89), фотохимическим путем [213], например (140)⟶(141) (уравнение 90) или в присутствии кислот Льюиса [214], например (142)⟶(143) (уравнение 91).



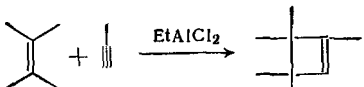
(89)

(138) (139)



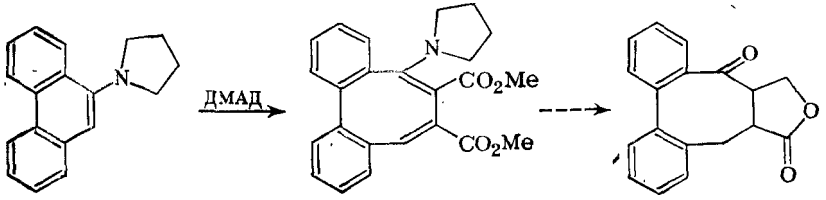
(90)

(140) (141)



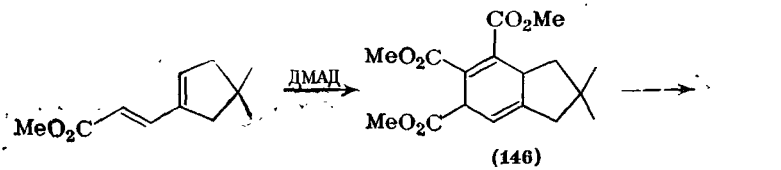
(142) (143) (91)

Реакции между енаминами и эфирами ацетилендикарбоновых кислот [например, диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД)] дают циклобутеновые интермедиаты, которые при нагревании превращаются в циклические соединения за счет объединения двух углеродных колец в одно в результате разрыва связи в циклобутеновом кольце. Это интересное превращение было использовано как синтетический путь к соединению (145) — аналогу встречающегося в природе стеганона; в качестве исходного вещества был использован енамин (144) (уравнение 92) [215]:

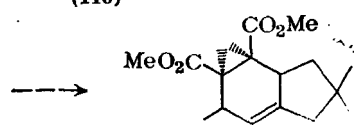


(144) (145) (92)

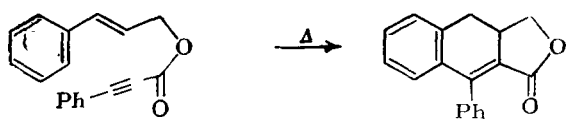
Ацетилены вступают в реакцию Дильса — Альдера с разнообразными диенами с образованием 1,4-дигидроароматических производных, как, например, в синтезе аддукта (146) (уравнение 93), используемого для построения скелета маразмовой кислоты [216]. Внутримолекулярный вариант реакции Дильса — Альдера с использованием ацетиленовых диенофилов также широко применяется в синтезе, например для получения лактона (148) из циннамилфенилпропиолата (147) (уравнение 94):



(146)

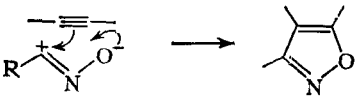


(93)



(147) (148) (94)

Присоединяя 1,3-диполярные компоненты к ацетиленам [211], можно получить ряд пятичленных гетероциклов, например пиразолы из диазометана, триазолы из азидов и изоксазолы из нитрилоксидов, например (150) из (149) [211, 218, 219] (уравнение 95):

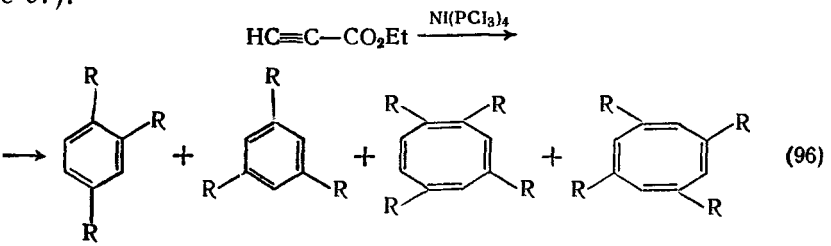


(149) (150) (95)

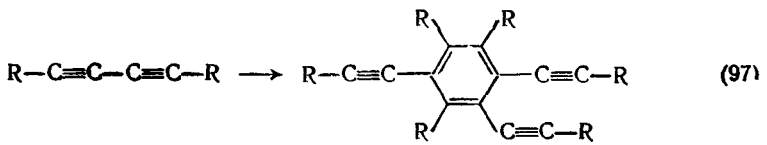
Присоединение карбенов к ацетиленам во многих случаях ведет к циклопропенам, как, например, в синтезе встречающейся в природе стеркуловой кислоты [220], однако может дать также бициклобутаны и продукты внедрения по связи C—H в случае терминальных ацетиленов.

2.3.10.10. Реакции, катализуемые металлами

Реакции олигомеризации ацетиленов, катализуемые металлами, приводят к ряду структурно новых и химически интересных соединений [221]. Олигомеризация самого ацетилена в присутствии $Ni(CN)_2$ ведет к циклооктатетраену с выходом 70% и к полиенам и циклическим тримерам как побочным продуктам [222]. Монозамещенные ацетилены дают сложную смесь изомерных циклооктатетраенов и ароматических соединений (уравнение 96) [223], а диацетилены с высоким выходом образуют продукты циклотримеризации (151) при использовании $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ [224] (уравнение 97).



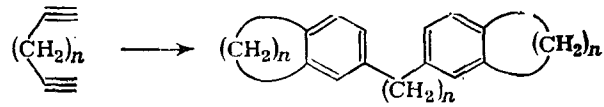
(96)



(151) (97)

Терминальные диацетилены [225] в присутствии кобальтового катализатора образуют тримеры типа (152) (уравнение 98); они вступают в содимеризацию с дизамещенными ацетиленами, что

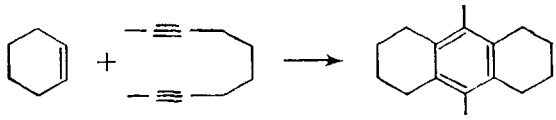
представляет собой удобный общий метод синтеза инданов и тетралинов [226].



(98)

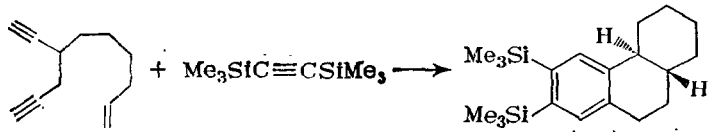
(152)

Декадиин-2,8 и циклогексен при нагревании в присутствии катализатора $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ дают октагидроантрацен (**153**) (уравнение 99) [227], а генерирование *in situ* и последующая внутримолекулярная реакция соолигомеризации *о*-ксилиленов с ацетиленами, катализуемая кобальтом, представляет собой удобный двухстадийный путь синтеза карбоциклов, например (**155**) из (**154**) (уравнение 100) [228].



(99)

(153)



(100)

(154)

(155)

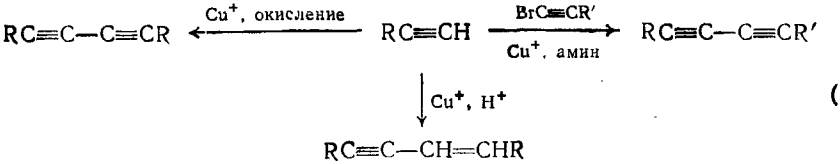
Ацетиленовую связь можно «защитить», приготовляя соответствующий дикобальтогексакарбонильный комплекс. Эти комплексы устойчивы в различных условиях, а ацетиленовая группа может быть удобно регенерирована мягким окислением солями церия(IV) [229].

2.3.11. ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ

За последние два десятилетия из растений *Compositae* было выделено много сопряженных полиацетиленов (см. разд. 2.3.12) [152]. Синтез почти всех таких соединений был осуществлен окислительной конденсацией терминальных ацетиленов (на ключевой стадии).

Окислительную конденсацию алкинов-1 в симметричные сопряженные длины можно осуществить различными путями [178, 230]. При конденсации Глазера сначала получают *in situ* медное производное из ацетилена и соли меди(I), которое затем окисляют кислородом, феррицианидом калия или пероксидом водорода. Реакция конденсации сильно ускоряется добавками N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина [231], а выходы существенно улучшаются при использовании в качестве растворителя диметоксиэтана [232]. Та-

же самая конденсация проходит более легко, когда ацетилен просто нагревают в безводном пиридине при 60—70 °С с избытком ацетата меди(II) (модификация Эглинтона). В кислой среде ацетилены конденсируются, образуя сопряженные енины (конденсация Штрауса) (уравнение 101).

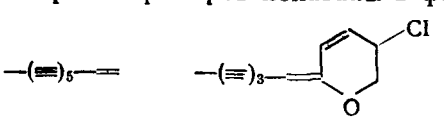


(101)

Конденсация Глазера не всегда приводит к удовлетворительным результатам в случае синтеза несимметричных диинов, поскольку одновременно образуются симметричные диины. Несимметричные диины удобнее всего получать конденсацией Кадио—Ходкевича, когда галогенацетилен вводят в реакцию с терминальным ацетиленом в присутствии соли меди(I) и подходящего амина (см. уравнение 101). В синтезе терминальных диинов по этой реакции особенно удобно использовать триметилсилильную защиту [233]. Как симметричные, так и несимметричные диины можно синтезировать реакцией литийдиалкилдиалкинилбораиов $Li^+[R_2B(C{\equiv}CR')_2]^-$ с иодом [234].

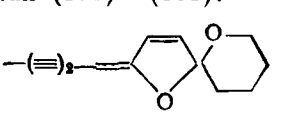
2.3.12. ПРИРОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНЫ И ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ

Ацетилены и полиацетилены, от простых моноацетиленов до пентаинов, широко распространены в высших растениях и микроорганизмах [152, 235]. Очень часто концевой группой является винильная группа; свободная ацетиленовая группа редко встречается на конце молекулы. Кольцевые системы, входящие в состав природных моно- и полиацетиленов, очень различны; некоторые из характерных примеров показаны в формулах (156)—(161).



(156)

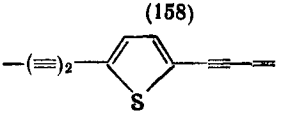
(157)



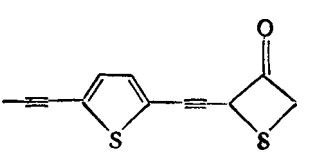
(158)



(159)

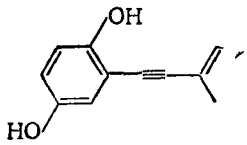


(160)

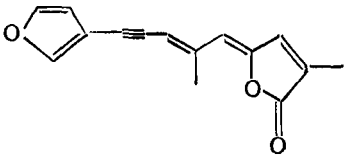


(161)

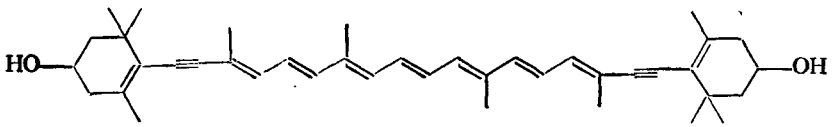
Фрилингин (163) был первым ацетиленовым терпеном, найденным в природе [236]. Среди других характерных ацетиленовых терпенов можно отметить производное гидрохинона **(162)** из грибов *Helminthosporium siccans* [237] и каротиноид аллоксантин **(164)**, выделенный из водорослей и морских организмов [149].



(162)



(163)



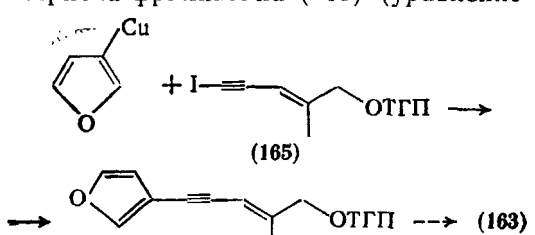
(164)

2.3.13. СОПРЯЖЕННЫЕ ЕНИНЫ

2.3.13.1. Получение сопряженных енинов

Получение енинов из сопряженных диинов. Моногидроборирование симметричных сопряженных диинов с помощью дисиамилборана с последующим протолизом промежуточного винилборана приводит к соответствующим *цис*-енинам с высоким выходом [8]. Терминальные *цис*-енины получают селективным гидрированием терминальных диинов, защищенных превращением в триметилсилильные производные [204*б*]. Восстановление терминальных диинов натрием в жидком аммиаке дает *транс*-енины [205*а*].

Конденсация ацетиленовых и винильных систем. Уже давно известна конденсация реагентов Гриньяра ацетиленового ряда с винилгалогенидами в присутствии хлорида кобальта, ведущая к енинам [238, 239]. За последние годы область применения этого метода синтеза енинов расширилась за счет использования *цис*- и *транс*-винилмедных реагентов, которые, как было показано, конденсируются с 1-галогеналкинами в мягких условиях, приводя к структурно гомогенным *цис*- и *транс*-енинам [240]. Конденсация 2-фурилмеди с иодацетиленом **(165)** явилась ключевой стадией в синтезе сесквитерпена фрилингина **(163)** (уравнение 102):

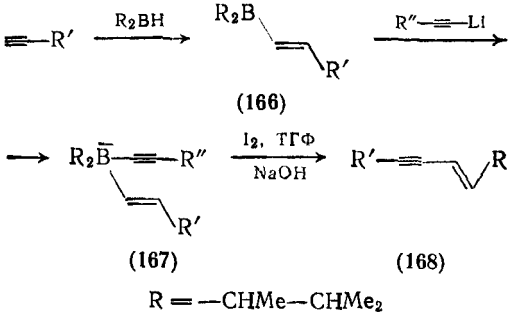


(165) **(102)**

(163)

ТГП=тетрагидропиранил

Реакция ацетиленидов лития с винилдиалкилборанами (166) дает промежуточные винилдиалкилалкинилборонаты, а именно (167), которые при последующей обработке иодом и гидроксидом натрия дают енины (168) вследствие миграции винильной группы от атома бора к ацетиленовому углероду (уравнение 103) [241]:



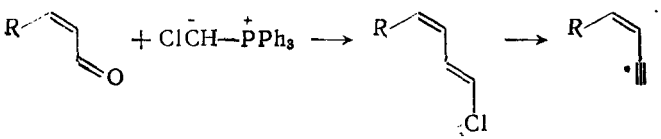
(166)

(167) (168)

R = —CHMe—CHMe$_2$

(103)

Получение енинов по реакции Виттига. Реакция Виттига между альдегидами и солями фосфония, полученными из пропаргилбромида, при —50 °С в жидком аммиаке дает главным образом *цис*-енины [242], в то время как использование фосфониевой соли, защищенной в виде триметилсилильного производного, и бутиллития как основания приводит к соответствующим *транс*-енинам [242]. *цис*-Енины образуются также при конденсации Виттига между *цис*-α,β-ненасыщенными альдегидами и илидом (169) с последующим дегидрохлорированием (уравнение 104) [243]:



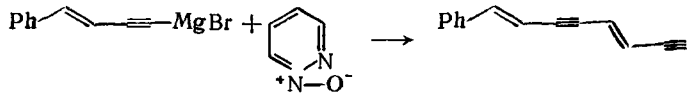
(169)

(104)

Прочие методы синтеза енинов. Конденсация терминальных ацетиленов в уксусной кислоте в присутствии солей меди(I) ведет к енинам (конденсация Штрауса); эту методику используют для промышленного производства винилацетилена из ацетилена. Ряд енинов можно получить дегидратацией β-гидроксиацетиленов, легко доступных по реакции ацетиленидов с эпоксидами. Дегидратация α-гидроксиацетиленов также дает сопряженные енины; в некоторых случаях удобным методом приготовления простых енинов является дегидрогалогенирование ненасыщенных дигалогенидов, например в синтезе винилацетилена из бутадиена.

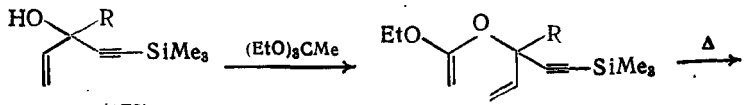
Реактивы Гриньяра реагируют с пиридазин-1-оксидом с образованием терминальных енинов [244], например (170)⟶(171) [245] (уравнение 105). Показано также, что к *транс*-енинам ведет

ортоэфирная перегруппировка Кляйзена алкинилаллиловых спиртов, например (172)⟶(173) [246] (уравнение 106).

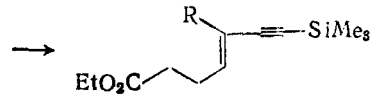


(105)

(170) (171)



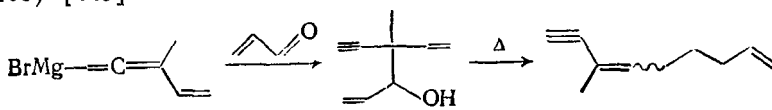
(172)



(106)

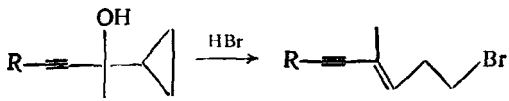
(173)

Смесь *цис-* и *транс*-енинов получают из диенинолов (174) при перегруппировке Коупа [247] (уравнение 107), а *транс*-енины типа (175) — из α-циклопропилацетиленовых спиртов обработкой $HBr-ZnBr_2$ в присутствии дикобальтоктакарбонила (уравнение 108) [229].



(107)

(174)

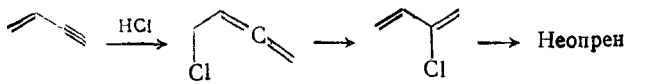


(108)

(175)

2.3.14. РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ЕНИНОВ

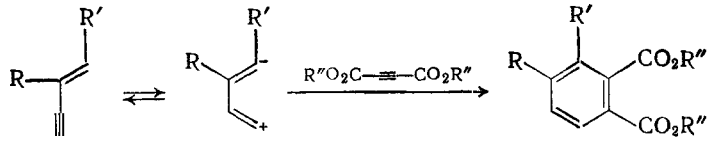
Сопряженные енины обнаруживают реакционную способность, характерную как для алкенов, так и для ацетиленов. Так, надкислоты предпочтительно реагируют с двойной связью, а гидратация в присутствии солей ртути(II) ведет к винилметилкетонам. Винилацетилен присоединяет хлористый водород в положения 1,4, давая аллен (176), который легко перегруппировывается с образованием 2-хлорбутадиена-1,3 — мономера для получения неопрена (уравнение 109).



(109)

(176)

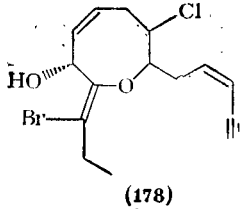
Реакция Дильса — Альдера между сопряженными енинами и диенофилами сопровождается гидридным сдвигом и может привести через биполярные диеновые ионы типа (177) к ароматическим соединениям (уравнение 110):



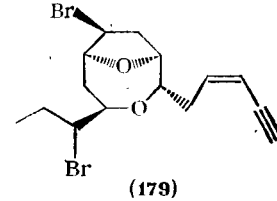
(177) (110)

2.3.15. ПРИРОДНЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ЕНИНЫ

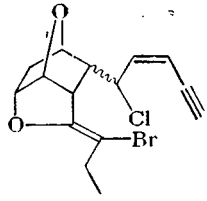
В последнее время в морских водорослях *Laurencia* был обнаружен ряд новых ениновых циклических бромэфиров, например (178)—(180) [235, 248], а недавно структурно родственные соединения, например (181), были выделены из морского зайца *Aplysia* [249]; соединение (181), несомненно, содержалось в водорослях, которыми питается этот моллюск.



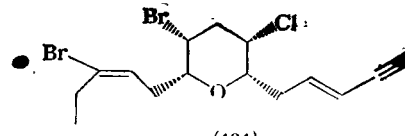
(178)



(179)



(180)



(181)

Енин изогистрионикотоксин (109) и родственные метаболиты были обнаружены в коже лягушки *Dendrobates histrionicus* [150], а несколько енинов сопровождают полиацетилены и аллены в *Compositae* [152].

ЛИТЕРАТУРА

1. «Our Industry Petroleum», British Petroleum, London, 1970.
2. *R. F. Garwood*, «Unsaturated Acyclic Hydrocarbons», in «Rodd's Chemistry of Carbon Compounds», 2nd edn., ed. S. Coffey, Elsevier, Amsterdam, 1964, vol. IA.

3. «Methods in Organic Chemistry», vol. 5, part 1d, «Open chain and cyclic polyenes, enynes», 4th edn., in «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», ed. E. Muller, Thieme, Stuttgart, 1973.
4. *M. Cais*, «Conjugated Dienes», in «The Chemistry of Alkenes», ed. S. Patai, Interscience, New York, 1964.
5. «Aliphatic Chemistry», Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, 1971—1977, vols. 1—5.
6. «General and Synthetic Methods», Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London. 1977, vol. 1.
7. *D. Holme, E. R. H. Jones, and M. C. Whiting*, Chem. and Ind. (London), 1956, 928.
8. *G. Zweifel and N. L. Polston*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 4068.
9 *Kh. V. Balyan, A. A. Petrov, and Yu. I. Porfiryeva*, Zhur. obshchei Khim., 1957, 27, 365 [*Х. В. Бальян, А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева.* — ЖОХ, 1957, 27, 365].
10. *K. Eiter*, Fortsch. Chem. Forsch., 1970, 28, 204 (и приведенные там ссылки).
11. *G. Wilke and H. Muller*, Annalen, 1960, 629, 222.
12. *G. Zweifel and R. L. Miller*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6678.
13. *Y. Yamamoto, H. Yatagai, and I. Moritani*, J. Amer. Chem., Soc., 1975, 97, 5606.
14. *G. Zweifel, N. L Polston, and C. C. Whitney*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6243.
15. *E. Negishi and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 606.
16. *R. C. Larock*, J. Org. Chem., 1976, 41, 2241.
17*a*. *H. C. Brown, T. Hamaoka, and N. Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 5786, 6456.
17*б*. *G. Zweifel and C. C. Whitney*, ibid., 1967, 89, 2753.
17*в*. *J. F. Normant, C. Chuit, G. Cahiez, and J. Villieras*, Synthesis, 1974, 803.
18. *M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, and J. D. Gorzynski*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 9234.
19. *G. M. Whitesides and C. P. Casey*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 9234.
20. *T. Cohen and T. Poeth*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 4363.
21. *G. Cahiez, D. Bernard, and J. F. Normant*, Synthesis, 1976, 245; J. Organometallic Chem., 1976, 113, 99; *J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, and J. Villieras*, ibid., 1974, 77, 269.
22. *R. B. Banks and H. M. Walborsky*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3732.
23. *E. I. Negishi and S. Baba*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 596; J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 6729.
24. *H. A. Dieck and R. F. Heck*, J. Org. Chem., 1975, 40, 1083.
25. *E. J. Corey, C. U. Kim, R. H. K. Chen and M. Takeda*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 4395.
26. *F. Naf and P. Degen*, Helv. Chim. Acta, 1971, 54, 1939.
27. *H. von Brachel and U. Bahr*, in «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», Thieme, Stuttgart, 1970, vol. 5, p. 590.
28. *I. T. Harrison and B. Lythgoe*, J. Chem. Soc., 1958, 843.
29. *L. Barlow and G. Pattenden*, J. C. S. Perkin I, 1976, 1029.
30. *B. Lythgoe, T. A. Moran, M. E. N. Nambudiry, and S. Ruston*, J. C. S. Perkin I, 1976, 2386 (и приведенные там ссылки).
31. *G. Pattenden and B. C. L. Weedon*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 1984 (и приведенные там ссылки).
32. *A. H. Davidson and S. Warren*, J. C. S. Perkin I, 1976, 639.
33. *L. Crombie, P. Hemesley, and G. Pattenden*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 1016.
34. *A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp, and W. Koch*, Annalen, 1962, 658, 39.
35. *G. Egloff and G. Hulla*, Chem. Rev, 1945, 36, 63.
36. *C. W. Spangler and T. W. Hartford*. Synthesis, 1976, 108.
37. *M. R. Short*, J. Org. Chem., 1972, 37, 2201.
38. *A. Ruttimann, A. Wick, and A. Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta, 1975, 58, 1450.
39*a*. *W. G. Dauben, D. J. Hart, J. Ipaktschi, and A. P. Kozikowski*, Tetrahedron Letters, 1973, 4425.
39*б*. *F. Bohlmann and C. Zdero*, Chem. Ber., 1973, 106, 3779.

40. *P. L. Fuchs*, Tetrahedron Letters, 1974, **4055**.
41. *F. Lung, M. Molin, R. Van Den Elzen, and T. Durst*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 935.
42. *S. D. Turk and R. L. Cobb*, in «1,4-Cycloaddition Reactions», ed. J. Hamer, Academic, New York, 1967.
43. *B. F. Nesbitt, P. S. Beevor, R. A. Cole, R. Lester and R. G. Poppi*, Tetrahedron Letters, 1973, 4669; Nature New Biol., 1973, **244**, 208.
44. *D. Bellus and C. D. Weis*, Tetrahedron Letters, 1973, 999.
45. *G. O. Schenk, W. Hartmann and R. Steinmetz*, Chem. Ber., 1963, **96**, 498.
46. *C. A. Coulson*, «Valence», Oxford University Press, 1965 [*Ч. Коулсон.* Валентность. Пер. с англ. М., Мир., 1965].
47. *M. S. Kharasch, E. T. Margolis, and F. R. Mayo*, J. Org. Chem., 1937, **1**, 393.
48. *W. G. Young, R. L. Meier, J. Vinograd, H. Bollinger, L. Kaplan, and S. L. Linden*, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2046.
49. *E. N. Frankel and R. O. Butterfield*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 3930.
50. *K. Kawakami, T. Mizoroki, and A. Ozaki*, Chem Letters, 1976, 847.
51. *N. L. Bauld*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 4347.
52. *G. Zweifel, K. Nagase, and H. S. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 183, 190.
53. *H. C. Brown and E. Negishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5477; Chem. Comm., 1968, 594.
54. *H. Wollweber*, «Diels — Alder Reactions», Thieme, Stuttgart, 1972.
55. *A. S. Onischenko*, «Diene Synthesis», Davey, New York, 1964 [*А. С. Онищенко.* Диеновый синтез. М., Изд. АН СССР, 1963].
56. *W. Carruthers*, in «Some Modern Methods of Organic Synthesis», Cambridge University Press, 1971.
57. *J. Sauer*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 211.
58. *S. Ranganathan, D. Ranganathan, and A. K. Mehrotra*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5261.
59. *W. G. Dauben and A. P. Kozikowski*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3664.
60. *W. G. Dauben and H. O. Krabbenhoft*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1992.
61*a*. *S. Danishefsky and T. Kitahara*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 7807; J. Org. Chem., 1975, **40**, 538.
61*б*. *S. Danishefsky, R. McKee, and R. K. Singh*, ibid., 1976, **41**, 2934.
62. *B. M. Trost and A. J. Bridges*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5017.
63. *I. Fleming and A. Percival*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 681; *M. J. Carter and I. Fleming*, ibid., 1976, 679.
64*a*. *T. Cohen, A. J. Mura, D. W. Shull, E. R. Fogel, R. F. Ruffner, and J. R. Falck*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3218.
64*б*. *M. E. Jung and C. A. McCombs*, Tetrahedron Letters, 1976, 2935.
65. *J. W. Cornforth, B. V. Milborrow, and G. Ryback*, Nature, 1965, **206**, 715
66. *E. Demole, C. Demole, and D. Berthet*, Helv. Chim. Acta, 1973, **56**, 265.
67. *R. G. Carlson*, Ann. Reports Medicin. Chem., 1974, **9**, 270.
68. *W. Oppolzer, R. Achini, E. Pfenninger, and H. P. Weber*, Helv. Chim. Acta, 1976, **59**, 1186.
69. *T. Kametani, H. Nemoto, and K. Fukumoto*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 400.
70. *G. Fráter*, Tetrahedron Letters, 1976, 4517.
71. *J. Auerbach and S. M. Weinreb*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 3311.
72. *W. C. Herndon*, Chem. Rev., 1972, **72**, 157.
73. *R. B. Woodward and R. Hoffmann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, 8, 781.
74. *P. C. Jain, Y. N. Mukerjee, and N. Anand*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 2996.
75*a*. *Z. Stojanac, R. A. Dickinson, H. Stojanac, R. J. Woznow, and Z. Valenta*, Canad. J. Chem., 1975, 616.
75*б*. *N. Stojanac, A. Sood, Z. Stojanac, and Z. Valenta*, ibid., 1975, 619.
76. *K. N. Houk and R. W. Strozier*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 4094.
77. *N. T. Anh and J. Seyden-Penne*, Tetrahedron, 1973, **29**, 3259.
78. *P. V. Alston and R. M. Ottenbrite*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 1111.
79*a*. *D. H. R. Barton, A. A. L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Patin, D. A. Widdowson, and B. R. Worth*, J. C. S. Perkin I, 1976, 821.

79б. *D. H. R. Barton and H Patin*, ibid., 1976, 829
80а. *E. J. Corey and G. Moinet*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 7185.
80б. *C P. Casey and C. R. Cyr*, ibid., 2248.
81. *T. H. Whitesides, R. W Arhart, and R. W. Slaven*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 5792.
82. *A. J. Pearson*, Tetrahedron Letters, 1975, 3617.
83. *G. S. Hammond, N. J. Turro, and R. S. H. Liu*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 3297.
84а. *R. H. S. Liu and G. S. Hammond*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 1892.
84б. *K. J. Crowley*, Proc. Chem. Soc., 1962, 334.
85. *M. Elliott*, J. Chem. Soc., 1964, 888.
86. *M. J. Devos, L. Hevesi, P. Bayet, and A. Krief*, Tetrahedron Letters, 1976, 3911; *M. Sevrin, L. Hevesi, and A. Krief*, ibid., 1976, 3915.
87. *C. A. Bertelo and J. Schwartz*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 262.
88. *J. P. Neilan, R. M. Laine, N. Cortese, and R. F. Heck*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3455.
89. *W. E. Billups, J. H. Cross, and C. V. Smith*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3438.
90. *G. Pattenden*, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1404.
91. *H. Achenbach and J. Witzke*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1977, **16**, 191.
92а. *B. L. Shaw and M. C. Whiting*, J. Chem. Soc., 1954, 3217.
92б. *B. C. L. Weedon*, Chem. and Ind. (London), 1953, 1388.
93. *J. N. Labovitz, C. A. Henrick, and V. L. Corbin*, Tetrahedron Letters, 1975, 4209.
94. *K. Mori*, Tetrahedron, 1974, 30, 3807.
95. *R. G. Riley, R. M. Silverstein, J. A. Katzenellenboger, and R. S. Lenox*, J. Org. Chem., 1974, 39, 1957.
96. *L. Crombie*, J. Chem. Soc., 1955, 999.
97. *J. I. Okogun and D. E. U. Ekong*, J. C. S. Perkin I, 1974, 2195.
98. «Pyrethrum, the Natural Insecticide», ed. J. E. Casida, Academic, New York, 1973.
99. *D. Marshall and M. C. Whiting*, J. Chem. Soc., 1957, 537; *J. Gripenberg*, Acta Chem. Scand., 1952, **6**, 580.
100. *A. G. Andrews, C. L. Jenkins, M. P. Starr, J. Shepherd, and H. Hope*, Tetrahedron Letters, 1976, 4023.
101. *H. Fischer*, in «The Chemistry of Alkenes», ed. S. Patai, Interscience, New York, 1964 [*Г. Фишер.* в кн.: Химия алкенов. Под ред. С. Патои. Пер. с англ. Л., Химия, 1969].
102. *P. Cadiot, W. Chodkiewicz and J. Rauss-Godineau*, Bull. Soc. chim. France, 1961, 2176.
103. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., 1967, 67, 317.
104. *R. Rossi and P. Diversi*, Synthesis, 1973, 25.
105. «Organic Functional Group Preparations», ed. S. R. Sandler and W. Karo, Academic, New York, 1971, vol. 2.
106а. *K. Griesbaum*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, 5, 933.
106б. *G. Zweifel*, Intra-Sci. Chem. Reports, 1973, 181.
107а. *D. J. Pasto, G. F. Hennion, R. H. Shults, A. Waterhouse, and S.-K. Chou*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3496.
107б. *A. Claesson, I. Tämnefors, and L. I. Olsson*, Tetrahedron Letters, 1975, 1509.
107в. *M. Kalli, P. D. Landor, and S. R. Landor*, J. C. S. Perkin I, 1973, 1347.
108. *P. Crabbé, E. Barreiro, J.-M. Dollat, and J. L. Luche*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 183; Tetrahedron Letters, 1975, 4615.
109. *C. Descoins, C. A. Henrick, and J. B. Siddall*, Tetrahedron Letters, 1972, 3777.
110. *J. H. Wotiz*, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 693; *T. L. Jacobs and R. D. Wilcox*, ibid., 1964, **86**, 2240.
111а. *J. Meinwald and L. Hendry*, Tetrahedron Letters, 1969, 1657.
111б. *S. W. Russell and B. C. L. Weedon*, Chem. Comm., 1969, 85.
112. *A. A. Petrov and V. A. Kormer*, J. Gen. Chem. U. S. S. R., 1960, 30, 231, 3846 [*А. А. Петров, В. А. Кормер.* — ЖОХ, 1960, 30, 231, 3846].
113. *J. S. Cowie, P. D. Landor, S. R. Landor, and N. Punja*, J. C. S. Perkin I, 1972, 2197.

114. *W. von E. Doering and R. M. LaFlamme*, Tetrahedron, 1958, **2**, **75**.
115. *W. R. Moore and H. R. Ward*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 4179.
116. *L. Skattebol*, Acta. Chem. Scand., 1963, **17**, 1683.
117. *W. R. Moore and J. B. Hill*, Tetrahedron Letters, 1970, 4553.
118. *L. Brandsma and E. Mugge*, Rec. Trav. chim., 1973, **92**, 628.
119. *H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, and R. Noyori*, Tetrahedron, 1971, **27**, 905.
120. *J. Cymerman Craig and M. Moyle*, Proc. Chem. Soc., 1963, 56; J. Chem., Soc., 1963, 5356.
121. *G. Buono*, Tetrahedron Letters, 1972, 3257.
122. *P. J. Stang and R. J. Hargrove*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 657.
123. *T. H. Chan and W. Mychajlowskij*, Tetrahedron Letters, 1974, 171.
124. *M. Baran Marszak, M. Simalty, and A. Seuleiman*, Tetrahedron Letters, 1974, 1905.
125. *H. J. Bestmann and F. Seng*, Tetrahedron, 1965, **21**, 1373.
126. *S. Musierowicz, A. Wróblewski, and H. Krawczyk*, Tetrahedron Letters, 1975, 437.
127. *D. Michelot and G. Linstrumelle*, Tetrahedron Letters, 1976, 275; ср.: J. C. S. Chem. Comm., 1975, 561.
128. *P. A. Grieco, M. Meyers, and R. S. Finkelhor*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 119.
129. *K. J. Crowley*, Proc. Chem. Soc., 1964, **17**.
130. *J. H. Wotiz*, in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969.
131. *J. K. Crandall and W. W. Conover*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 340.
132. *T. Greibrokk*, Tetrahedron Letters, 1973, 1663.
133. *J. K. Crandall, W. W. Conover, J. B. Komin, and W. H. Machleder*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 1723.
134. *S.-H. Dai and W. R. Dolbier*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 950.
135. *J. E. Baldwin and R. H. Fleming*, Fortsch. Chem. Forsch., 1970, **15**, 281.
136. *L. Crombie, P. A. Jenkins, and D. A. Mitchard*, J. C. S. Perkin I, 1975, **1081**.
137. *L. Crombie, P. A. Jenkins, and J. Roblin*, J. C. S. Perkin I, 1975, 1090.
138. *B. Rambeck and H. Simon*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 609.
139. *M. M. Bhagwat and D. Devaprabhakara*, Tetrahedron Letters, 1972, 1391.
140. *B. L. Shaw and A. J. Stringer*, Inorg. Chim. Acta Rev., 1973, **7**, 1.
141*a*. *S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yamagata, and K. Tani*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 1037.
141*б*. *R. J. De Pasquale*, J. Organometallic Chem., 1971, **32**, 381.
142. *P. Heimbach, H. Selbeck, and E. Troxler*, Angew. Chem. Internat. Edn., Angew. Chem. Internat. Edn., 1971, **10**, 659.
143. *R. Baker, B. N. Blackett, and R. C. Cookson*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 802.
144. *P. P. Montijn, L. Brandsma, and J. E. Arens*, Rec. Trav. chim., 1967, **86**, 129.
145. *S. Kajigaeshi, N. Kuroda, G. Matsumoto, E. Wada, and A. Nagashima*, Tetrahedron Letters, 1971, 4887.
146. *H. Westmijze, J. Meijer, and P. Vermeer*, Tetrahedron Letters, 1975, 2923.
147. *T. Yoshida, R. M. Williams, and E. Negishi*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 3688.
148*a*. *F. Bohlmann and K. Kieslich*, Chem. Ber., 1954, **87**, 1363.
148*б*. *R. Kuhn and K. Wallenfels*, ibid., 1938, **71**, 783.
149. *B. C. L. Weedon*, in «Carotenoids», ed. O. Isler, Birkhäuser Verlag, Basel, 1971.
150. *T. Tokuyama, K. Uenoyama, G. Brown, J. W. Daly, and B. Witkop*, Helv. Chim. Acta, 1974, **57**, 2597.
151. *P. D. Landor, S. R. Landor, and J. P. Leighton*, Tetrahedron Letters, 1973, 1019.
152. *F. Bohlmann, T. Burkhardt, and C. Zdero*, «Naturally Occurring Acetylenes», Academic, New York, 1973.
153. *B. Witkop*, Experientia, 1971, **27**, 1121.
154. «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 [Химия ацетиленовых соединений. Под ред. Г. Г. Вийе. Пер. с англ. М., Химия, 1973].

155. *R. A. Raphael*, «Acetylenic Compounds in Organic Synthesis», Butterworths, London, 1955.
156. *T. F. Rutledge*, «Acetylenic Compounds», Van Nostrand-Reinhold, New York, 1968; «Acetylenes and Allenes», Van Nostrand-Reinhold, New York, 1969.
157. *L. Brandsma*, «Preparative Acetylenic Chemistry», Elsevier, New York, 1971.
158*a*. *P. Savignac, J. Petrova, M. Dreux, and P. Coutrot*, Synthesis, 1975, 535.
158*б*. *J. Villieras, P. Perriot, and J. F. Normant*, ibid., 1975, 458.
159. *E. J. Corey and P. L. Fuchs*, Tetrahedron Letters, 1972, 3769.
160. *P. Fritsch*, Annalen, 1894, **279**, 319; *W. P. Buttenberg*, ibid., 1894, **279**, 324; *H. Wiechell*, ibid., 1894, **279**, 337.
161. *G. Köbrich and P. Buck*, «Synthesis of Acetylenes and Polyacetylenes by Elimination Reactions», in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. сс. 154).
162. *J. Klein and E. Gurfinkel*, Tetrahedron, 1970, **26**, 2127.
163. *C. M. Wong and T.-L. Ho*, Synth. Comm., 1974, **4**, 25.
164. *J. Tsuji, H. Takahashi, and T. Kajimoto*, Tetrahedron Letters, 1973, 4573.
165*a*. *T. Mukaiyama, H. Nambu, and T. Kumamoto*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 2243.
165*б*. *F. Ramirez, R. B. Mitra, and N. B. Desai*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 2651, 2652; ср.: *D. P. Bauer and R. S. Macomber*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 2640.
166*a*. *E. C. Taylor, R. L. Robey, and A. McKillop*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 48.
166*б*. *E. C. Taylor, R. L. Robey, D. K. Johnson, and A. McKillop*, Org. Synth., 1976, **55**, 73.
167*a*. *J. C. Montaigne*, Ann. Chim. (Paris), 1954, **9**, 310.
167*б*. *E. R. H. Jones, G. Eglinton, and M. C. Whiting*, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 1963, 755.
168. *D. Feltx, R. K. Muller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber and A. Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta, 1972, **55**, 1276.
169. *J. Wislicenus and M. Henze*, Annalen, 1900, **313**, 243.
170*a*. *S. Trippett and D. M. Walker*, J. Chem. Soc., 1959, 3874.
170*б*. *G. Markl*, Chem. Ber., 1961, **94**, 3005.
171. *E. J. Corey and R. H. Wollenberg*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5581.
172. *W. Ziegenbein*, «Synthesis of Acetylenes and Polyacetylenes by Substitution Reactions», in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. сс. 154).
173. *W. Beckmann, G. Goerjer, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill, and C. Zürcher*, Synthesis, 1975, 423.
174. *M. M. Midland*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2250.
175. *H. C. Brown, J. A. Sinclair, M. M. Midland, A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, and E. Itoh*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3080; ср.: *K. Yamada, N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki*, Tetrahedron Letters, 1975, 1961.
176. *M. Naruse, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron, 1974, **30**, 2159.
177. *M. M. Midland, J. A. Sinclair, and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 731.
178. *P. Cadiot and W. Chodkiewicz*, «Couplings of Acetylenes», in «Chemistry of Acetylenes», ed H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. сс. 154).
179*a*. *L. Cassar*, J. Organometallic Chem., 1975, **93**, 253.
179*б*. *H. A. Dieck and F. R. Heck*, ibid., 1975, 93, 259.
179*в*. *K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara*, Tetrahedron Letters, 1975, 4467.
180. *S. Bhunu and F. Scheinmann*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 817.
181. *R. J. Bushby*, Quart. Rev., 1970, **24**, 585.
182. *C. A. Brown and A. Yamashita*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 891; J. C. S. Chem. Comm., 1976, 959.
183. *F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, and Y. Gaoni*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 1682 and refs. therein.
184. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., 1967, **67**, 317.
185. *G. F. Hennion, J. J. Sheehan, and D. E. Maloney*, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3542.
186*a*. *G. R. Hennion, R. B. Davis, and D. E. Maloney*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2813.
186*б*. *M. Apparu and R. Glenat*, Bull. Soc. chim. France, 1968, 1113.

187. *E. Winterfeldt*, «Ionic Additions to Acetylenes», in «Chemistry of Acetylenes», ed. N. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. с. 154).
188. *K. E. Schulte, J. Reisch and W. Herrmann*, Naturwiss., 1963, **50**, 332.
189. *M. Julia*, «Free Radical Additions to Acetylenes», in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. сс. 154).
190. *E. I. Heiba and R. M. Dessau*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2238.
191. *G. Stork, S. Malhotra, H. Thompson, and M. Uchibayashi*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 1148.
192*a*. *G. Zweifel, G. M. Clarke, and N. L. Polston*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3395.
192*б*. *H. C. Brown and G. Zweifel*, Org. Reactions, 1963, **13**, 1.
193. *G. Zweifel, R. P. Fischer, J. T. Snow, and C. C. Whitney*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 6309.
194. *H. C. Brown, T. Hamaoka, and N. Ravindran*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6456; ср.: *H. C. Brown, D. H. Bowman, S. Misumi, and M. K. Unni*, ibid., 1967, **89**, 4531.
195. *J. J. Eisch and M. W. Foxton*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 3520.
196. *G. Zweifel and R. B. Steele*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2754, 5085; *G. Zweifel and C. C. Whitney*, ibid., 1967, **89**, 2753.
197*a*. *A. Pelter, C. R. Harrison, C. Subrahmanyam, and D. Kirkpatrick*, J. C. S. Perkin I, 1976, 2435; *A. Pelter, T. W. Bentley, C. R. Harrison, C. Subrahmanyam, and R. J. Laub*, ibid., **1976**, 2419.
197*б*. *A. Pelter, K. J. Gould, and C. R. Harrison*, ibid., 1976, 2428.
198. *M. Naruse, T. Tomita, K. Utimoto, and H. Nozaki*, Tetrahedron Letters, 1973, 795.
199. *H. Gutmann and H. Lindlar*, «Partial Catalytic Hydrogenation of Acetylenes», in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. сс. 154).
200. *E. N. Marvell and T. Li*, Synthesis, 1973, 457.
201. *R. R. Schrock and J. A. Osborn*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2143.
202. *C. A. Brown and V. K. Ahuja*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 553.
203. *P. W. Chum and S. E. Wilson*, Tetrahedron Letters, 1976, 15.
204*a*. *H. M. Schmidt and J. F. Arens*, Rec. Trav. chim., 1967, **86**, 1138.
204*б*. *A. B. Holmes, R. A. Raphael, and N. K. Wellard*, Tetrahedron Letters, 1976, 1539.
205*a*. *N. A. Dobson and R. A. Raphael*, J. Chem. Soc., 1955, 3558.
205*б*. *K. Avasthi, S. S Ghosh, and D. Devaprabhakara*, Tetrahedron Letters, 1976, 4871.
206. *B. Grant and C. Djerassi*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 968.
207. *F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen, B. Willhalm, and G. Ohloff*, Helv. Chim. Acta, 1975, **58**, 1016.
208. *H. Gopal and A. J. Gordon*, Tetrahedron Letters, 1971, 2941.
209. *S. Wolfe, W. R. Pilgrim, T. F. Garrard, and P. Chamberlain*, Canad. J. Chem., 1971, **49**, 1099.
210. *J. E. Shaw and J. J. Sherry*, Tetrahedron Letters, 1971, 4379.
211. *R. Fuks and H. G. Viehe*, «Cyclic Compounds from Acetylenes», in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969 (см. сс. 154).
212. *D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer, and M. S. Raasch*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 490.
213. *D. Seebach*, Chem. Ber., 1964, **97**, 2953.
214. *J. H. Lukas, F. Baardman, and A. P. Kouwenhoven*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 369.
215. *D. Becker, L. R. Hughes, and R. A. Raphael*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 430. *L. R. Hughes and R. A. Raphael*, Tetrahedron Letters 1976, 1543.
216. *S. R. Wilson and R. B. Turner*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2870.
217. *L. H. Klemm and P. S. Santhanam*, J. Heterocyclic Chem., 1972, **9**, 423.
218. *J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier, and Y. Vo Quang*, Bull. Soc. chim. France, 1973, 2555.
219. *T. Kauffmann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 627.
220. *N. T. Castellucci and C. E. Griffin*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 4107.

221. *P. M. Maitlis*, Pure Appl. Chem., 1972, **30**, 427.
222*a*. *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, and T. Toepel*, Annalen, 1948, **560**, 1.
222*б*. *G. Schröder*, «Cyclooctatetraene», Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
223. *J. R. Leto and M. F. Leto*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 2944.
224. *A. J. Chalk and R. A. Jerussi*, Tetrahedron Letters, 1972, 61.
225. *K. P. C. Vollhardt and R. G. Bergman*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4996.
226. *W. Brenner and P. Heimbach*, Annalen, 1975, 660.
227. *D. M. Singleton*, Tetrahedron Letters, 1973, 1245.
228. *R. L. Funk and K. P. C. Vollhardt*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 6755.
229. *K. M. Nicholas and R. Pettit*, Tetrahedron Letters, 1971, 3475; ср.: *C. Descoins and D. Samain*, ibid., 1976, 745.
230. *G. Eglinton and W. McCrae*, Adv. Org. Chem., 1963, **4**, 225.
231. *A. S. Hay*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3320.
232. *U. Fritzsche and S. Hunig*, Tetrahedron Letters, 1972, 4831.
233. *R. Eastmond and D. R. M. Walton*, Tetrahedron, 1972, **28**, 4591; cf. B. F. Coles and D. R. M. Walton, Synthesis, 1975, 390.
234*a*. *A. Pelter, R. Hughes, K. Smith, and M. Tabata*, Tetrahedron Letters, 1976, 4385.
234*б*. *I. A. Sinclair and H. C. Brown*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 1078.
235. *G. Pattenden*, «Naturally Occurring Polyolefinic and Polyacetylenic Compounds», in «Aliphatic Chemistry», Special Periodic Reports, The Chemical Society, London, 1973—1977, vols. 2—5.
236*a*. *R. A. Massy-Westropp, G. D. Reynolds and T. M. Spotswood*, Tetrahedron Letters, 1966, 1939.
236*б*. *D. W. Knight and G. Pattenden*, J. C. S. Perkin I, 1975, 641.
237. *K. Ishibashi, K. Nose, T. Shindo, M. Arai, and H. Mishima*, Ann. Reports Sankyo Res. Labs., 1968, **20**, 76.
238*a*. *H. K. Black, D. H. S. Horn, and B. C. L. Weedon*, J. Chem. Soc., 1954, 1704.
238*б*. *R. F. Garwood, E. Oskay and B. C. L. Weedon*, Chem. and Ind. (London), 1962, 1684.
239. *J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh, and J. C. Tatlow*, Chem. Comm., 1967, 1259.
240. *J. F. Normant, A. Commercon, and J. Villieras*, Tetrahedron Letters, 1975, 1465.
241. *E. Negishi, G. Lew, and T. Yoshida*, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 874.
242. *K. Eiter and H. Oediger*, Annalen, 1965, **682**, 62.
243. *E. J. Corey and R. A. Ruden*, Tetrahedron Letters, 1973, 1495.
244. *G. Okusa, M. Kumagai, and T. Itai*, Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1969, **17**, 2502.
245. *L. Crombie, N. A. Kerton, and G. Pattenden*, неопубликованные данные.
246. *K. A. Parker and R. W. Kosley*, Tetrahedron Letters, 1975, 691.
247. *M. L. Roumestant, P. Place, and J. Gore*, Tetrahedron Letters, 1976, **677**.
248. *H. H. Sun, S. M. Waraszkiewicz, and K. L. Erickson*, Tetrahedron Letters, 1976, 3021 and 4227.
249. *D. J. Vanderah and F. J. Schmitz*, J. Org. Chem., 1976, **41**, 3480.

2.4. АРОМАТИЧНОСТЬ

П. ДЖ. ГЕРРЕТ (University College London)

2.4.1. ИСТОРИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Родовое название «ароматические» соединения первоначально было дано группе различно построенных соединений, которые обладали одним общим свойством — приятным запахом. Наличие аромата было важным условием, поскольку многие органические соединения имеют запах. Открытие бензола Фарадеем в 1825 г. можно

рассматривать как начало структурных исследований ароматических соединений [1]. Фарадей подверг жидкость, полученную компрессией светильного газа, ряду последовательных фракционных перегонок и низкотемпературной кристаллизации и выделил соединение, которое кипело при 85,6 °C (186 °F) и плавилось при 5,5 °C (42 °F). Он определил плотность паров этой жидкости и показал, что это соединение имеет состав CH, а по результатам сжигания заключил, что оно имеет молекулярную формулу $(CH)_6$ [2]. Фарадей изучил действие на бензол галогенов и установил, что бензол реагирует с хлором на свету, но не в темноте; он показал также, что бензол реагирует с азотной и серной кислотами и не реагирует с калием. Впервые бензол был синтезирован Митчерлихом в 1833 г. декарбоксилированием бензойной кислоты [3].

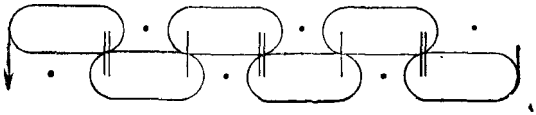
Свойства бензола находятся в резком контрасте со свойствами другого углеводорода состава CH, а именно ацетилена, открытого Эдмундом Деви, двоюродным братом более знаменитого Гемфри Деви, в 1836 г. [4]. Ацетилен, или этин, представляет собой бесцветный, воспламеняющийся газ, обладающий высокой реакционной способностью. Бензол, хотя и воспламеняется, но относительно инертен, и до тех пор, пока не стала широко известной его канцерогенность, он использовался как растворитель во многих химических реакциях. Кроме того, было обнаружено, что в случае замещенных бензолов фенильный «радикал» C_6H_5 может сохраняться неизмененным в процессе разнообразных химических превращений боковой цепи, связанной с бензольным кольцом. Инертность этого высокого ненасыщенного «радикала» являлась интригующей загадкой для химиков середины девятнадцатого века, и в течение более чем 100 лет проблема строения ароматических соединений являлась важным стимулом развития и проверки теорий химического строения.

Помимо замещенных бензолов были открыты или синтезированы многие другие соединения, которые соответствовали по классификации ароматическим, но были более ненасыщенными. Ряд таких соединений был выделен из каменноугольной смолы [5]; ранее были охарактеризованы* нафталин (C_5H_4), антрацен (C_7H_5) и фенантрен (C_7H_5). В эмпирических формулах таких соединений прослеживается непрерывное снижение содержания водорода, а на примере двух последних соединений — возможность структурной изомерии. Однако до конца 1850-х годов, когда было четко сформулировано понятие молекулярной массы [6] и была развита концепция четырехвалентности углерода, нельзя было достигнуть больших успехов на пути развития представлений об ароматичности. Формулы Купера и Кекуле позволяли изображать структуры алифатических соединений и объясняли структурную изомерию, однако ненасыщенность оставалась непонятной. После того как

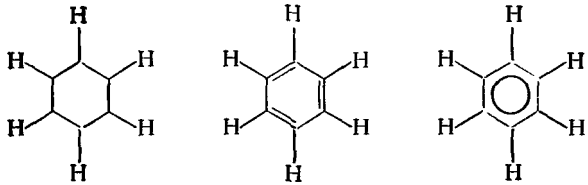
* В скобках приведены формулы, первоначально приписываемые данным соединениям. — *Прим. перев.*

было принято существование кратной связи между атомами углерода, стало возможно изображать структуры этилена и ацетилена, а также объяснять их высокую реакционную способность тенденцией углерода насытить все четыре валентности. Это усугубило загадку бензола и его аналогов — не насыщены, но инертны! Почему эти соединения не склонны легко насыщаться? Может быть, атомы углерода в бензоле уже насыщены? Какую структуру, наконец, имеет бензол?

Таково было положение дел, когда в 1865 г. Кекуле предложил для бензола циклическую структуру [7]. Для изображения бензола в первом варианте Кекуле использовал формулу (1), в которой атомы углерода представлены эллипсоидами, чередующиеся двойные и ординарные связи — линиями, остаточное сродство (ненасыщенные валентности) — точками, а стрелками указано замыкание цепи. В такой формуле атомы водорода могли быть связаны за счет шести свободных валентностей. Позднее было принято изображение (2) в виде простого шестиугольника, которое затем было модифицировано в структуру (3), включающую двойные и ординарные связи, от которой производится современная структура бензола Кекуле (4) [8].



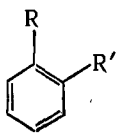
(1)



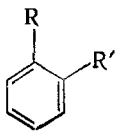
(2) (3) (4)

Некоторые заключения можно вывести непосредственно из структуры бензола, предложенной Кекуле. Во-первых, все атомы углерода и все атомы водорода эквивалентны. Это предсказание было проверено для бензола исследованиями Ладенбурга и Вроблевского [9]. Гексагональная формула требует, чтобы существовало три изомерных дизамещенных бензола: 1,2- (5), 1,3- (6) и 1,4- (7), и все три изомера действительно были найдены. Ладенбург указал, что изображение бензола по Кекуле (3) приводит к возникновению иной проблемы: такой формуле должно соответствовать два типа 1,2-дизамещенных бензолов (5*а*) и (5*б*) (а если $R \neq R'$, то должно быть также два типа 1,3-дизамещенных бензолов). Для

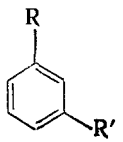
объяснения этого противоречия Кекуле предположил, что связи в бензоле непрерывно перемещаются и, таким образом, (**5а**) и (**5б**) взаимно превращаются друг в друга. Он представил также механистическую модель этого процесса. Это предположение напоминает позднейшую концепцию резонанса.



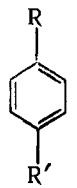
(**5а**)



(**5б**)



(**6**)



(**7**)

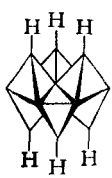
Хотя формула Кекуле объясняет некоторые свойства бензола, она не объясняет отсутствие реакционной способности. Структура содержит три двойные связи, и, кажется, нет причин, почему бы им не вступить легко в реакции присоединения. Однако такие реакции сравнительно редки, и большинство продуктов образуется за счет замещения водородных атомов. Чтобы объяснить инертный характер бензола, был предложен ряд других структур. Ладенбург предложил призматическую формулу (**8**) [10], сначала плоскую, а позднее трехмерную, которая, как он полагал, решала проблему двух 1,2-дизамещенных производных и в которой все углероды были четырехвалентными. Клаус [11] предложил формулу (**9**); если такая структура не является плоской, то при построении ее возникают серьезные геометрические проблемы. Введение тетраэдрической модели атома углерода Вант-Гоффом и Ле-Белем привело к ряду формул, построенных на основе тетраэдра, например к формуле (**10**), предложенной Кёрнером, и (**11**), предложенной Тиле. Некоторые из этих формул объясняют инертность бензола лучше, чем формула Кекуле, однако все они были оставлены по другим причинам.



(**8**)



(**9**)



(**10**)



(**11**)

Помимо подходов, изложенных выше, были попытки видоизменить структуру Кекуле, чтобы если не объяснить, то хотя бы обозначить отсутствие реакционной способности. Армстронг, Лотар

Мейер и Байер предложили формулы, где использовались различные символические изображения, в которых шесть ненасыщенных валентностей были направлены в центр шестиугольника, как, например, в (**12**). Бамбергер внес существенный вклад в понимание природы ароматических соединений, когда предположил, что важнейшей особенностью таких структур является число ненасыщенных валентностей, т. е. шесть [12]. Он приложил эту концепцию не только к бензолу и нафталину (**13**), но и к пирролу (**14**), где атом азота рассматривался как пятивалентный, причем две свободные валентности входили в секстет [13].



(**12**)



(**13**)



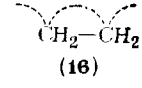
(**14**)

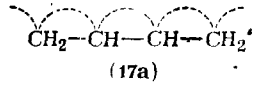


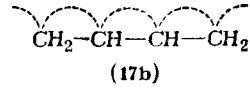
(**15**)

Таким образом, концепция ароматического секстета — очевидная заслуга Бамбергера; он ясно указал на ее важность в объяснении различий в основности между пирролом и пирролидином (**15**). Следующий важный теоретический вклад был сделан Тиле, применившим развитую им теорию парциальных валентностей для объяснения 1,4-присоединения к диенам [14]. Было предположено, что кратные связи имеют парциальные валентности, обозначаемые пунктирными линиями, как показано для этилена (**16**). Связывая два фрагмента с двойными связями ординарной углерод-углеродной связью, получают для бутадиена структуру типа (**17*а***), в которой центральные валентности могут взаимно насыщать друг друга и остаются только парциальные валентности у терминальных атомов, как в (**17*б***). Если ввести три такие двойные связи в кольцо, то все парциальные валентности могут взаимно насытиться, как в (**18**), и молекула не будет обнаруживать свойств полиалкена. Таким путем была объяснена инертность бензола. К сожалению, теория Тиле предсказывала, что любое циклическое соединение с чередующимися двойными и ординарными связями должно быть устойчивым. Синтез циклооктатетраена (**19**) Вильштеттером и сотр. [15] показал, что это соединение ведет себя как полиен, что привело к отказу от теории Тиле. Интересно, что сочетание утверждения Бамбергера о важной роли секстета с теорией парциальных валентностей Тиле обеспечивает убедительное объяснение устойчивости бензола и его аналогов. Пикантность ситуации усугубляется тем, что уже Тиле располагал доказательствами того, что шесть является «магическим» числом, поскольку циклопентадиен дает анион (**20**), а циклогептатриен — нет. Однако полет нашей собственной фантазии часто мешает более объективному взгляду на вещи. Тиле объяснил различие между циклопентадиеном и циклогептатриеном на основе своей теории парциальных валентностей,

предположив, что циклогептатриен (21) является гомоароматическим [16]!


(16)


(17a)


(17b)


(18)


(19)


(20)


(21)

2.4.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ БЕНЗОЛА

Синтезы циклопентадиенил-аниона и циклооктатетраена, осуществленные в начале двадцатого столетия, совпали с новым пробуждением интереса к природе вещества. Открытие электрона, радиоактивности и атомного ядра активизировали научную мысль; успехи в области физики были вскоре использованы при обсуждении строения молекул. Теории Косселя, Лангмюра, Льюиса и других позволили формально описать химические связи с участием электронов. Особенно плодотворной оказалась октетная теория Льюиса, в которой «магическому» числу восемь приписывалась важнейшая роль в образовании электронной валентной оболочки вокруг атомов. В 1925 г. Армит и Робинсон [17], модифицировав гексацентрическую теорию Бамбергера на основе электронных представлений, предположили, что ароматический секстет, подобно октету, представляет собой особо устойчивую комбинацию электронов. Как и в случае октета, причина, почему шесть, а не четыре или восемь электронов принимают устойчивую конфигурацию, оставалась непонятной. Примерно в то же время Ингольд [18] предположил, что помимо структур Кекуле в основное состояние бензола могут вносить вклад структуры *пара*-связанного бензола Дьюара, и таким образом была создана резонансная картина бензола.

Более глубокое проникновение в проблему ароматичности и структуру бензола стало возможным после развития волновой механики в 1920-х годах. В 1930 г. Хюккель [19] впервые выдвинул объяснение устойчивости ароматического секстета на основе метода молекулярных орбиталей. Бензол содержит слишком много электронов для полного решения волнового уравнения, однако Хюккель, следуя методу Гейтлера и Лондона, смог упростить задачу, разделив элек-

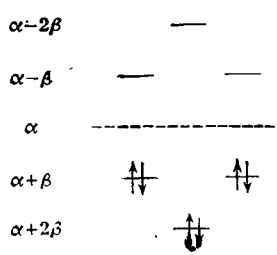


Рис. 2.4.1. Энергетические уровни в бензоле.

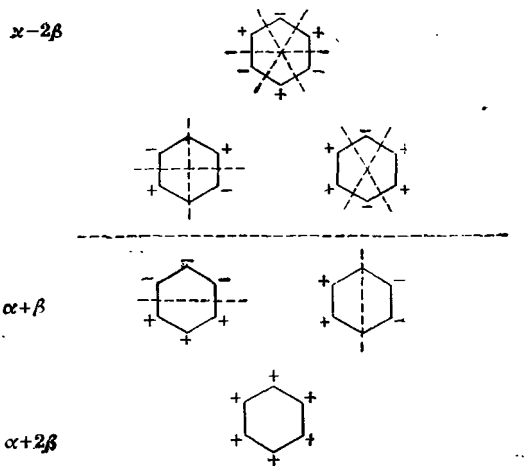
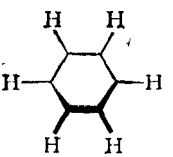
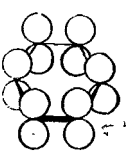


Рис. 2.4.2. **Шесть π-орбиталей в бензоле (показаны фазы орбиталей у каждого углеродного атома и узловые плоскости).**

троны на два типа: электроны, орбитали которых симметричны внутримолекулярной оси (σ-электроны), и электроны, орбитали которых несимметричны относительно внутримолекулярной межъядерной оси (π-электроны). Если не учитывать оба 1*s*-электрона углерода, которые не вносят вклада в образование связей, то остается 30 электронов. Рассматривая бензол как шестиугольник (22) с шестью водородными атомами, находящимися в той же плоскости, что и углеродные атомы, видно, что на образование σ-связей используется 24 электрона. Проблема ароматичности сводится тогда к шести остающимся электронам, находящимся на π-орбиталях (23), которые энергетически отличаются от σ-электронов.



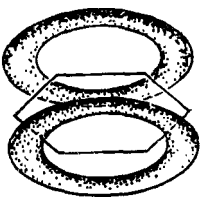
(22)



(23)

Хюккель определил энергетические уровни этих орбиталей методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), введя ряд упрощающих приближений (приближения Хюккеля), которые составляют основу хюккелевского метода молекулярных орбиталей. При проведении расчетов комбинирование шести атомных орбиталей приводит к образованию шести молекулярных орбиталей. Три из этих орбиталей находятся на более низком энергетическом уровне, чем атомные орбитали, из которых они образовались, а три — на более высоком энергетическом уровне (рис. 2.4.1). Энергия орбиталей выражается через α — кулоновский интеграл электрона на 2*p*-атомной орбитали углерода и β — резонансный интеграл — энергия взаимодействия между двумя 2*p*-атомными орбиталями. Теперь можно объяснить устойчивость бензола. На каждой орбитали может разместиться по два электрона с антипараллельными спинами, имеются три связывающие орбитали, таким образом шесть π-электронов являются связывающими.

Шесть π-молекулярных орбиталей бензола представлены на рис. 2.4.2. Энергетически наиболее низкая связывающая орбиталь $\alpha + 2\beta$ не имеет узлов, а каждая из двух вырожденных связывающих орбиталей $\alpha + \beta$ имеет по одному узлу. Вырожденные разрыхляющие орбитали $\alpha - \beta$ имеют по два узла, а орбиталь $\alpha - 2\beta$ — три узла. Общая π-электронная плотность (ψ^2) шести π-электронов на трех связывающих орбиталях представлена ниже:



Как видно, π-электронная плотность распределяется симметрично выше и ниже плоскости кольца.

Теория Хюккеля объясняет устойчивость ароматического секстета. Что же предсказывает она относительно восьми π-электронов в циклооктатетраене? Подход к проблеме сохраняется прежним: предполагается, что восьмичленный цикл является плоским, и восемь π-электронов рассматриваются независимо от σ-электронов остова. Энергетические уровни восьми образующихся молекулярных орбиталей располагаются так, как это показано на рис. 2.4.3. Три орбитали являются связывающими, три — разрыхляющими, а две — несвязывающими, т. е. они имеют ту же энергию, что и первоначальные атомные орбитали. Шесть электронов могут разместиться на связывающих орбиталях, но два электрона должны находиться на несвязывающих орбиталях. В соответствии с правилом Гунда, электроны на несвязывающих орбиталях должны размещаться поодиночке и иметь параллельные спины; таким образом, плоский циклооктатетраен должен представлять собой триплетный бирадикал. Теория Хюккеля обнаруживает, таким образом, глубокое различие между электронными конфигурациями шести- и восьми-π-электронной систем и поддерживает концепцию ароматического секстета. Однако теория предсказывает, что плоский циклооктатетраен будет устойчивее на 1,66β по сравнению с соединением с четырьмя изолированными двойными связями, что близко к величине 2,0β, предсказанной для бензола.

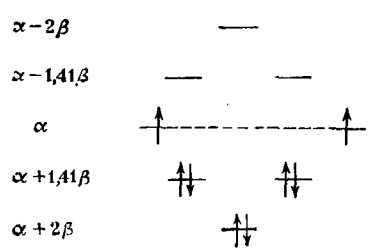
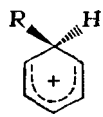


Рис. 2.4.3. Энергетические уровни циклооктатетраена.

Различие в уровнях электронной энергии бензола и циклооктатетраена можно обобщить для плоских циклических систем и сфор-

мулировать как правило Хюккеля: плоские моноциклические сопряженные системы с числом π-электронов, равным $4n + 2$, будут ароматическими, в то время как такие же системы с числом π-электронов, равным $4n$, будут неароматическими. Правило Хюккеля применимо как к заряженным, так и к нейтральным системам; оно объясняет устойчивость циклопентадиенил-аниона и предсказывает устойчивость циклогептатриенил-катиона [19].

Правило Хюккеля представляет собой простой, теоретически обоснованный метод, позволяющий предсказать, будет ли моноциклическая система ароматической или нет. Чтобы проверить такое предсказание, необходимо располагать критериями ароматичности соединения. Как следует из предыдущего обсуждения, для ароматической системы характерны инертность и сохранение общей структуры, что выражается в доминировании реакций замещения над реакциями присоединения. Инертность системы является мерой различия в свободной энергии между основным и переходным состояниями и оценивается сравнением с различием в свободной энергии этих состояний в алкене. Замещение водорода на другую группу в бензольном кольце может, очевидно, влиять на энергию основного или переходного состояния, в результате чего скорость реакции может уменьшаться или увеличиваться. Тот факт, что замещение наблюдается значительно чаще, чем присоединение, связан с последующей судьбой комплекса переходного состояния, повидимому, наиболее близкого по структуре к интермедиату Уиланда **(24)**. Интермедиат может элиминировать протон с восстановле-



(24)

нием ароматического секстета или присоединить нуклеофил с образованием продукта присоединения. Замена водорода на другую группу также может влиять на судьбу комплекса переходного состояния, и продукты присоединения могут стать преобладающими. В связи с трудностями, возникающими при использовании реакционной способности в качестве критерия ароматической природы молекулы, для суждения об ароматичности пришлось обратиться к свойствам системы в основном состоянии. Эти свойства рассмотрены в следующем разделе.

2.4.3. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Для определения наличия или отсутствия ароматического характера у соединения в качестве критериев были использованы многие физические свойства. Некоторые из этих свойств применимы к любой системе, другие — только к системам определенного

типа; многие свойства связаны с основным состоянием веществ, однако некоторые зависят от различия между основным и возбужденным состояниями.

2.4.3.1. Термодинамические свойства

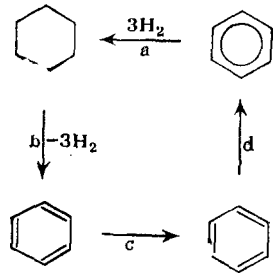
Теплоту сгорания, определенную при сжигании ациклического алкана, можно распределить между различными связями и определить среднее значение для каждого типа связи. Так, сжигание метана позволяет определить среднее значение энергии углерод-водородной связи, а сжигание этана, с учетом данных, полученных для метана, — энергию углерод-углеродной связи. Если использовать эти эмпирические данные по энергиям связей для других алканов, то обнаруживается, что можно с достаточной степенью точности оценить теплоты образования, суммируя эмпирические энергии индивидуальных связей. Аналогичным путем можно придать средние энергии кратным связям и опять-таки убедиться, что эти энергии аддитивны и, используя их, можно получить точные значения теплот образования для других соединений, содержащих кратные связи [20].

Если попытаться применить энергии связей, определенные для алканов и алкенов, к бензоидным системам, то окажется, что в этом случае аддитивность отсутствует: теплоты образования, рассчитанные на основе эмпирических энергий связи, значительно отличаются от определенных экспериментально. Так, теплота образования газообразного бензола, полученная из теплоты сгорания бензола и теплот образования продуктов сгорания — диоксида углерода и воды, составляет 4343 кДж/моль, а рассчитанная теплота образования с использованием эмпирических энергий для шести С—Н-, трех С—С- и трех С=С-связей равна 4180 кДж/моль. Таким образом, бензол на 163 кДж/моль более устойчив, чем предсказано аддитивной схемой. Разность между рассчитанной и наблюдаемой теплотами образования называют *резонансной энергией бензола*. Рассчитанная теплота образования относится к циклогексатриену — неизвестной молекуле с чередующимися двойными и ординарными связями; величина 163 кДж/моль, как полагают, представляет собой величину стабилизации бензола с шестью эквивалентными С—С-связями по сравнению со структурой с чередующимися двойными и ординарными связями [20].

Аналогичное значение резонансной энергии можно получить, сравнивая теплоты гидрирования бензола и циклогексена. Если считать, что каждая двойная связь в циклогексатриене подобна двойной связи в циклогексене, то следует ожидать, что теплота гидрирования циклогексатриена будет в три раза больше теплоты гидрирования циклогексена, т. е. 358,5 кДж/моль. Экспериментально определенная теплота гидрирования бензола на 150,4 кДж/моль меньше этого значения, что можно опять приписать разнице в энергии между бензолом и циклогексатриеном.

Хотя теплота сгорания (или гидрирования) бензола является измеримой величиной, резонансная энергия не относится к измеримым величинам. Как отмечено выше, значение резонансной энергии соответствует разнице между найденной и предсказанной теплотой сгорания, основанной на модели циклогексатриена. Однако циклогексатриен не является реальной системой, и поэтому необходимо решить, насколько удовлетворительной является принятая модель циклогексатриена. Дьюар и Шмайзинг [21] считали, что перенесение значений энергий связи в циклогексене на циклогексатриен недостаточно обоснованно. Это особенно четко видно при обсуждении модели гидрирования. Гидрирование циклогексена включает следующие изменения С—С-связей: одна sp^2—sp^2-алкеновая С=С-связь переходит в алициклическую sp^3—sp^3 С—С-связь, а две sp^2—sp^3 С—С-связи — в sp^3—sp^3 С—С-связи. В циклогексатриене гидрирование превращает три sp^2—sp^2 алкеновые С=С-связи и три sp^2—sp^2 С—С-связи в шесть sp^3—sp^3 связей. Таким образом, перенесение значений, найденных для циклогексена, не воспроизводит точно изменения в циклогексатриене, и вполне возможно, что процессы гидрирования циклогексатриена и циклогексена энергетически различаются. Те же доводы применимы при обсуждении данных по теплотам сгорания.

Имеется еще одна проблема, связанная с переходом от циклогексатриена к бензолу, которая в общем виде представлена ниже:



Ординарные связи в циклогексатриене должны укоротиться, а двойные связи удлиниться, чтобы образовать симметричную гексагональную структуру Кекуле (путь *c*), и делокализация π-электронов по σ-остову приведет к бензолу. Распределение резонансной энергии между процессом изменения длины связей и делокализацией требует оценки изменения энергии с изменением длины связей. Это можно осуществить, изучая изменение теплоты образования с изменением длины и порядка связей. Делокализация электронов (путь *d*) даст тогда величину 2β, предсказанную теорией Хюккеля.

Таким образом, при использовании резонансной энергии как меры ароматичности системы возникают две проблемы: первая вследствие неопределенности в оценке теплоты образования гипотетического циклогексатриена, а вторая заключается в том, как

оценить вклады сжатия σ-связей и π-делокализации в общее значение резонансной энергии. Решение первой, более важной проблемы заключается в создании различных модельных систем, которые позволили бы рассчитать энергию неароматической молекулы. Такая, по-видимому, наиболее удовлетворительная модель будет рассмотрена ниже (см. разд. 2.4.5.1).

2.4.3.2. Структурные особенности

Ранние химические исследования бензола показали, что все атомы углерода и все атомы водорода эквивалентны (см. разд. 2.4.1). Можно заключить также, хотя и с меньшими основаниями, что все С—С-связи эквивалентны, поскольку образуется только одно *орто*- и одно *мета*-дизамещенное производное. Действительная эквивалентность атомов и связей в бензоле была подтверждена значительно позже современными физическими методами, такими как дифракция электронов и нейтронов [22], различные виды спектроскопии [23] и рентгеноструктурный анализ [24*а*, *б*]. В настоящее время длины связей в бензоле определены с высокой степенью точности с помощью КР-спектров [25]: для С—С-связей — 139,7 пм, для С—Н-связей 108,4 пм. Таким образом, эквивалентность длин связей становится хорошим критерием для установления ароматичности соединения. Ароматические соединения можно определить как «циклические сопряженные системы, в которых все С—С- и все С—Н-связи эквивалентны». Однако при использовании такого определения возникает проблема, поскольку только бензол и моноциклические ионы $C_3H_3^+$, $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$ и $C_9H_9^-$ являются системами, отвечающими этому критерию ароматичности. Однако между ароматическими и неароматическими соединениями можно ожидать четкого различия: в неароматических соединениях должно наблюдаться альтернирование длин связей, соответствующее альтернированию двойных и ординарных связей, в то время как в ароматических системах это не должно наблюдаться. В замещенных бензолах и полициклических системах связи не эквивалентны, однако в этих соединениях отсутствует альтернирование связей.

В гексаметилбензоле — первой системе, для которой была доказана симметричная гексагональная структура кольца бензола [26], все С—С-связи в кольце эквивалентны (139 пм), и молекула, подобно бензолу, имеет симметрию D_{6h}. В нафталине, антрацене и пирене, хотя все связи не обладают одинаковой длиной, пределы изменения длины невелики (136—149 пм) и альтернирование связей отсутствует [24*б*].

Со структурными критериями связано одно из свойств, а именно константа спин-спинового взаимодействия *орто*-Н—Н в ^{1}Н-ЯМР спектре [27*а*]. На ряде конденсированных бензоидных углеводородов было показано, что константа спин-спинового *орто*-взаимо-

Таблица 2.4.1. Константы спин-спинового орто-взаимодействия в полициклических ароматических углеводородах [23а]

Соединение	Положение С—С-связи	Порядок π-связи	J	
			эксп.	рассч.
Бензол	1,2	0,667	8,0	7,4
Нафталин	1,2	0,725	8,1	8,1
	2,3	0,603	6,4	6,6
Антрацен	1,2	0,738	8,3	8,3
	2,3	0,586	6,5	6,3
Пирен	1,2	0,670	7,6	7,4

действия J связана простым линейным соотношением с порядком π-связи P:

$$J = 12{,}7P - 1{,}1 \text{ Гц}$$

Значения J_1 для ряда бензоидных углеводородов приведены в табл. 2.4.1 наряду со значениями порядков π-связей. Константы спин-спинового *орто*-взаимодействия в бензольных кольцах бензаннелированных аннуленов были использованы Гюнтером и сотр. [27б] для оценки ароматичности аннуленового кольца (см. гл. 2.6).

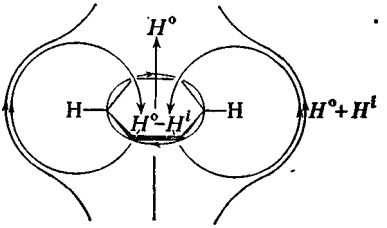
Свойства бензола уникальны, он является единственной моноциклической ненасыщенной системой, за исключением его шестизамещенных производных, в которой углы между связями составляют точно 120° без напряжения связей или вторжения водородов в полость кольца. ИК- и КР-спектры бензола подтверждают симметричную D_{6h}-структуру [23]. Так, в газообразном состоянии бензол имеет в ИК-спектре только четыре разрешенные основные частоты, а в КР-спектре — семь разрешенных частот. Получение дейтернрованных бензолов позволяет провести отнесение полос к различным колебаниям, а также рассчитать силовые константы деформаций кольца. Бензольное кольцо значительно легче претерпевает искажение формы с выходом из плоскости, чем в плоскости, момент кручения составляет только одну пятую момента этилена. Анализ электронных спектров (см. разд. 2.4.3.4) показывает, что бензол сохраняет плоскую конфигурацию и в возбужденном состоянии [28].

Прямое распространение структурных свойств бензола, в особенности связанных с его высокой симметрией, на другие системы часто требует должной модификации этих свойств. Тем не менее, такой структурный критерий, как отсутствие альтернирования связей, является полезным мерилом для оценки ароматического характера ненасыщенной системы.

2.4.3.3. Магнитные свойства

Расчет магнитной анизотропии отдельных молекул возможен, если определена магнитная анизотропия кристаллов с низкой симметрией и известно расположение молекул в кристалле. Когда этот

метод был применен к ароматическим молекулам, оказалось, что диамагнитная восприимчивость была значительно больше в направлении, перпендикулярном к плоскости молекулы, чем в направлении, параллельном этой плоскости. Можно качественно объяснить анизотропию диамагнитной восприимчивости, если предположить, что при введении молекулы в магнитное поле ларморовская прецессия π-электронов проходит на орбиталях, охватывающих несколько ядер. Эта прецессия электронов протекает в таком направлении, что индуцируется магнитное поле H^i, которое противоположно приложенному полю H^0, и в результате магнитное поле бензола принимает следующий вид:



Если обозначить разницу между мольными восприимчивостями в перпендикулярной и параллельной плоскостях как ΔK_M, то

$$\Delta K_M = \Delta K_{M\,(\text{перпенд.})} - \Delta K_{M\,(\text{парал.})}$$

где $K_{M(\text{парал.})}$ является средней восприимчивостью в двух параллельных ортогональных направлениях. ΔK_M можно отнести к радиусу круговой орбиты эквивалентной средней плоскости, в которой разрешена прецессия.

Значения K_M для ряда ароматических молекул приведены в табл. 2.4.2.

Были проведены количественные расчеты с помощью как полуклассического [29], так и квантовомеханического [30] методов; расчетные данные оказались в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Позднейшие расчеты, выполненные, чтобы объяснить отсутствие корреляции предсказанных и экспериментальных значений химических сдвигов в ^{1}H-ЯМР-спектрах и основанные на этой модели, показали, что только часть ΔK_M обуслов-

Таблица 2.4.2. Диамагнитные анизотропии сопряженных углеводородов [28а]

Соединение	ΔK_M	ΔK_M (на цикл)	Соединение	ΔK_M	ΔK_M (на цикл)
Бензол	54,0	54	Пирен	232,9	58,2
Нафталин	114,7	57	Дурол	61,5	61,5
Фенантрен	166,0	55,2	Гексаметилбензол	61,9	61,9
Хризен	225,2	56,3			

лена циркуляцией электронов в пределах молекулярного остова, а около 30% анизотропии следует отнести за счет локализованных вкладов [31].

В рамках органической химии диамагнитная анизотропия кажется удобным критерием для установления наличия ароматичности. Однако метод трудно использовать; было изучено только небольшое число молекул, главным образом моноциклических и полициклических бензоидных систем. Чтобы преодолеть многие из экспериментальных трудностей, можно определять общую диамагнитную восприимчивость, которая для ароматической системы должна быть выше, чем для аналогичной модельной системы, в которой отсутствует делокализация электронов. Однако такой подход осложняется тем, что необходимо подыскать такую модельную систему, в которой бы отсутствовал кольцевой ток, но для которой можно было бы определить экспериментально или рассчитать общую диамагнитную восприимчивость. Доступность более надежных величин для паскалевских констант восприимчивости отдельных компонентов позволила более точно оценить восприимчивость модельных систем; метод был возрожден Даубеном с сотр. [32].

Диамагнитная экзальтация Λ является разницей между экспериментально определенной мольной диамагнитной восприимчивостью χ_M и рассчитанной восприимчивостью $\chi_{M'}$ модельной системы:

$$\Lambda = \chi_M - \chi_{M'}$$

Диамагнитные экзальтации для ряда сопряженных систем представлены в табл. 2.4.3.

Из приведенных данных можно видеть, что циклогексен и циклогексадиен-1,3 имеют восприимчивости, близкие к рассчитанным, и Λ, следовательно, мала, в то время как в случае бензола рассчитанные и измеренные значения сильно отличаются друг от друга и Λ имеет большое положительное значение. Значение восприимчивости для циклооктатетраена близко к рассчитанному, что указывает на неароматический характер циклооктатетраена.

Таблица 2.4.3. Диамагнитная экзальтация в сопряженных углеводородах [32a]

Соединение	$\chi_{M'}$ -10^{-6} см^3/моль	$\chi_{M''}$ -10^{-6} см^3/моль	Λ
Циклогексен	57,5	8,3	—0,8
Циклогексадиен-1,3	48,6	49,3	—0,7
Бензол	54,8	41,1	13,7
Нафталин	91,9	61,4	30,5
Азулен	91,0	61,4	29,6
Хризен	167	102	65
1,6-Метано[10]аннулен	111,9±0,4	75,1	36,8
Пирен	155	98	57
транс-15,16-Диметил-15,16-дигидропирен	210±15	129	81

Можно ожидать, что наведенное магнитное поле, возникающее за счет циркуляции электронов при введении молекулы во внешнее магнитное поле, будет влиять на химические сдвиги протонов в ^{1}H-ЯМР-спектре. Попл [31] использовал эту модель, пытаясь объяснить количественно дезэкранирование в спектре ароматических протонов в сравнении с олефиновыми протонами. Система циркулирующих π-электронов рассматривалась как магнитный диполь, расположенный в центре кольца; возникшее при этом магнитное поле приводило к дезэкранированию кольцевых протонов на 0,14 пм. Эта модель была улучшена [33, 34] заменой пучностей тока, подобных использованным Полингом, на точечный диполь.

МакУинни [35] использовал квантовомеханическую модель, близкую модели, которую Лондон применял в своих расчетах диамагнитной анизотропии. Было установлено, что для достижения удовлетворительного согласия с экспериментом во все такие модели необходимо ввести член, учитывающий локализованные атомные вклады; позднее пришли к заключению, что такие поправки требуются также для удовлетворительного согласия модели с экспериментальными магнитными восприимчивостями.

Полная анизотропия $\Delta\chi$ представляет собой сумму анизотропий σ-связей ($\Delta\chi^\sigma$), локализованных p π-электронов ($\Delta\chi^p$) и лондоновский вклад в кольцевой ток χ^L:

$$\Delta\chi = \Delta\chi^\sigma + \Delta\chi^p + \Delta\chi^L$$

Было установлено, что для правильного предсказания ядерных магнитных химических сдвигов необходимо, чтобы значение χ^L составляло $-30 \cdot 10^6$ см^3/моль, что значительно меньше значения, использованного раньше для расчета магнитной анизотропии.

Наличие корреляции между химическими сдвигами в ^{1}H-ЯМР-спектрах и кольцевым током позволяет использовать химический сдвиг протона как критерий ароматичности. Опять-таки, для сравнения химического сдвига в бензоле со сдвигами олефинового протона в циклогексене и циклогексадиене необходимы подходящие модельные соединения. Однако в больших циклических сопряженных системах, в которых некоторые из протонов направлены внутрь полости кольца и, следовательно, экранированы, возможно определить разницу в химических сдвигах внутренних и внешних протонов, и необходимость в модельной системе отпадает. Использование ЯМР-критерия для установления ароматического характера аннуленов и родственных систем обсуждено в гл. 2.6. Были попытки связать количественно химические сдвиги со степенью ароматичности, однако такая связь, по-видимому, ненадежна.

Общую диамагнитную анизотропию бензола можно обнаружить также по ЯМР-спектрам. Если растворить в бензоле два соединения, одно из которых образует с бензолом комплекс, а другое — нет, то разница в химических сдвигах протонов этих двух соединений будет отличаться от этой разности при растворении их в инертном растворителе [36]. Способность бензола вызывать спе-

цифические химические сдвиги была использована для идентификации протонов в определенных положениях комплексных молекул [37]. Тот же самый эффект можно наблюдать в других соединениях с кольцевыми токами при использовании их как растворителей для ЯМР-спектроскопии, и это может послужить мерой диамагнитной анизотропии. При использовании циклооктатетраена как растворителя в ЯМР-спектроскопии не наблюдалось никаких аномальных сдвигов в растворенных соединениях в сравнении со сдвигами в обычных растворителях, поэтому вряд ли в циклооктатетраене имеют место какие-либо кольцевые токи [38]. К недостаткам метода относится то, что требуются большие количества вещества и что вещество должно быть или жидким, или хорошо растворяться в инертном растворителе. Поэтому имеется мало примеров использования этого метода.

Для диагностики делокализованной системы применялось также отсутствие аддитивности силы магнитного вращения (эффект Фарадея) [39].

2.4.3.4. Прочие критерии

Электронные спектры. Бензол имеет очень характерный электронный спектр с интенсивной полосой при 185 нм и слабыми полосами при 200 и 260 нм. Коротковолновая полоса отнесена к разрешенному переходу $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, полоса 260 нм — к запрещенному переходу $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, а полосу 200 нм в настоящее время принято относить за счет перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$. Неразрешенные переходы наблюдаются в виде слабых полос вследствие смешения с другими разрешенными переходами. Сравнение спектра бензола со спектрами конденсированных полициклических бензоидных систем затруднительно, так как эти системы обладают более низкими симметриями, однако был ряд попыток классификации полос в полициклических системах. Наиболее известны классификации Клара [40], Джоиса [41], Кливенса и Платта [42]. Для некоторых типов аннелирования возможно предсказать спектр и сделать заключение о влиянии дальнейшего аннелирования в различных положениях. В пределах определенной группы молекул электронный спектр часто является отличным средством для устаиовления характера нарушений в системе, однако он, по-видимому, не может быть полезным как общий критерий для установления ароматичности.

Фотоэлектронные (ФЭ) спектры. Фотоэлектронная спектроскопия представляет собой удобный метод определения потенциалов ионизации (ПИ) электронов в молекуле [43]. По ФЭ-спектру можно сделать вывод и о типе электронов, π или σ, и, таким образом, этот метод может служить для диагностики ароматического характера, если условиться о некотором стандарте. Метод позволяет получить ценную информацию в пределах группы родственных молекул; так, в монозамещенных бензолах электроноакцепторные

группы вызывают повышение потенциала ионизации, а электронодонорные — снижение. Если возможен мезомерный перенос заряда, например в случае таких заместителей, как OH или NH_2 со свободными парами электронов, то наблюдается значительное снижение ПИ, хотя эти группы индуктивно оттягивают электроны. Описаны спектры азабензолов и полициклических систем, первые имеют потенциалы ионизации, сходные с ПИ соответствующих бензоидных систем.

Во многих случаях дискутируется вопрос об отнесении потенциалов ионизации к орбиталям, и спектры не отвечают теоретическим моделям. Последние результаты наводят на мысль, что это несоответствие следует отнести за счет несовершенства использовавшихся полуэмпирических методов расчета [44].

В настоящее время ФЭ-спектры, по-видимому, более пригодны для изучения изменения ПИ в ряду родственных молекул, чем как абсолютный критерий ароматического характера соединения.

Величины pK. Для отнесения соединения к ароматическому ряду в случае заряженных частиц, таких как циклопентадиенил-анион (20) или циклогептатриенил-катион (тропилий-катион) (25), критерием может служить их термодинамическая устойчивость по отношению к соответствующей сопряженной кислоте или основа-



(20)



(25)

нию. В случае аниона стабилизация выражается в увеличении кислотности углеводорода, а в случае катиона — в легкости отрыва гидрида или устойчивости к гидролизу:

$$RH + B^- \rightleftarrows R^- + BH$$

$$RH + A^+ \rightleftarrows R^+ + AH$$

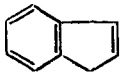
$$R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+$$

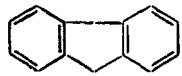
Кислотности ряда углеводородов, выраженные как pK_a, приведены [44*а*] ниже:

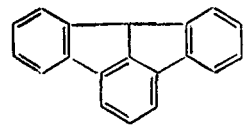
Углеводород	pK_a	Углеводород	pK_a
Циклогексан	51	Флуорен (27)	22,9
Циклопропан	46	Инден (26)	18,5
Циклогептатриен	36	Циклопентадиен	15
Трифенилметан	31,5	Флуоранден (28)	11

Из приведенных данных можно видеть, что кислотность циклопентадиена на 20 порядков выше, чем кислотность циклогептатриена, и значительно выше, чем в случае трифенилметана. Бензоаннелирование циклопентадиена вызывает уменьшение кислотности, как

в индене (26) или флуорене (27), однако флуораден (28), в котором содержатся две различные флуореновые системы, имеет бо́льшую кислотность.


(26)


(27)


(28)


(29)

Устойчивости ряда карбкатионов, выраженные как pK_{R^+}, представлены [44*б*] ниже:

Субстрат	pK_{R^+}
н-$Pr_2C_3H^+$ ClO_4^-	2,7
$Ph_3C_3^+$ Br^-	3,1
(*п*-$MeOC_6H_4)_2PhC_3^+$ Br^-	5,2
$C_7H_7^+$ Br^-	5,3 *
(*п*-$MeOC_6H_4)_3C_3^+$ Br^-	6,5
н-$Pr_3C_3^+$ ClO_4^-	7,2

* По данным [44*в*].

Из приведенных данных можно видеть, что: 1) как циклопропенилий-ион (29), так и тропилий-ион (25) очень устойчивы, (25) имеет кислотность, сравнимую с кислотностью уксусной кислоты, и 2) алкильные группы и, в меньшей степени, арильные стабилизуют циклопропенил-ион.

2.4.4. АНТИАРОМАТИЧНОСТЬ

Выше мы пытались различить ароматические и неароматические соединения и выработать критерии, которые можно было бы использовать для этой цели. В середине 1960-х годов на основании экспериментальных и теоретических данных было предположено, что существует еще одна группа соединений, которые являются антиароматическими системами, т. е. системами, дестабилизованными за счет делокализации [45, 46]. Так, было найдено, что циклопропенил-анион (30) менее устойчив, чем циклопропил-анион (31), хотя первый представляет собой аллильный анион [47]. Было предположено также, что делокализованный плоский квадратный циклобутадиен (32) менее устойчив, чем локализованная прямоугольная форма (33) [46, 48].


(30)


(31)


(32)


(33)


(34)

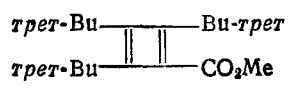
Понятие антиароматичности кажется, на первый взгляд, несколько странным, однако необходимо помнить, что свойства молекулы сравниваются с модельной системой. Антиароматическая молекула находится, таким образом, в основном состоянии, но это состояние обладает большей энергией, чем энергия рассчитанная или найденная для модельной системы. Основное состояние циклопропенил-аниона имеет более высокую энергию, чем энергии модельных систем — циклопропил- и аллил-анионов [47]. Аналогичным образом, циклобутадиен в основном состоянии будет иметь более высокую энергию, чем модельная система [48]. Можно ожидать, что антиароматические соединения имеют свойства, противоположные свойствам ароматических соединений, и что к ним можно применять критерии, обсужденные в разд. 2.4.3, но с обратными заключениями! В последующих параграфах этого раздела эти критерии будут вновь рассмотрены под другим углом зрения.

2.4.4.1. Термодинамические свойства

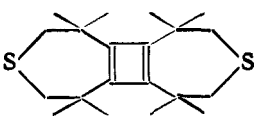
Можно ожидать, что антиароматические соединения имеют отрицательную энергию резонанса. В настоящее время данные по термодинамическим измерениям антиароматических соединений отсутствуют. Теоретическими расчетами, проведенными для циклопропенил-анионов, циклобутадиена и циклопентадиенил-катиона (**34**), предсказывается, что каждое из этих соединений менее устойчиво, чем соответствующий ациклический аналог [47—49]. Более подробное обсуждение соединений (**30**)—(**34**) дано в гл. 2.6.

2.4.4.2. Структурные особенности

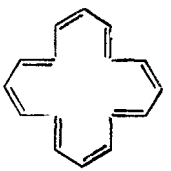
Поскольку антиароматические соединения дестабилизуются сопряжением, в них следует ожидать альтернирования ординарных и двойных связей и отклонений от планарности. ИК-спектр циклобутадиена согласуется с тем, что в основном состоянии он имеет форму квадрата [50], в то время как два его производных — метиловый эфир три-*трет*-бутилциклобутадиенкарбоновой кислоты (**35**) [51] и трициклическое соединение (**36**) [52] по данным



(**35**)



(**36**)



(**37**)

рентгеноструктурного анализа имеют приблизительно прямоугольные структуры с чередующимися двойными и ординарными связями. Циклооктатетраен является неплоской системой с чередующимися двойными и ординарными связями и на основании ряда

критериев является скорее неароматической, чем антиароматической системой. Рентгеноструктурный анализ [16]-аннулена (37) показал, что он имеет чередующиеся двойные и ординарные связи, но несколько отклоняется от планарности [53]. Магнитные свойства (37) указывают, что он имеет некоторый антиароматический характер.

2.4.4.3. Магнитные свойства

В соответствии с хюккелевской моделью $4n$-системы два электрона находятся на вырожденных несвязывающих орбиталях и имеют неспаренные спины (см. разд. 2.4.2). Чтобы устранить вырождение, молекула претерпевает перестройку так, что одна из орбиталей увеличивает, а другая понижает энергию (псевдоэффект Яна — Теллера), и электроны спариваются на орбитали с более низкой энергией. Поскольку орбитали были вырожденными, магнитные переходы между ними разрешены, а поскольку разница в энергиях мала, то вероятность такого перехода велика. В соответствии с этим, при введении молекулы в магнитное поле происходит смешение возбужденного и основного состояний. Это приводит к возникновению *парамагнитного поля*, действие которого противоположно действию диамагнитных полей, обсужденных ранее. Парамагнетизм в бензоле будет небольшим, так как магнитные переходы между занятой и незанятыми орбиталями запрещены и энергетическая разница велика [54].

Вследствие большого парамагнитного эффекта в $4n$-аннуленах общая магнитная восприимчивость снижается против ожидаемой и наблюдается отрицательная магнитная экзальтация $-\Lambda$. В табл. 2.4.4 собраны данные по магнитной восприимчивости изученных $4n$-π-электронных моно- и полициклических систем [32]. В противоположность циклооктатетраену, для которого значение магнитной восприимчивости близко к расчетному, [16]-аннулен (37) и гептален (38) обнаружили отрицательные диамагнитные экзальтации, а в случае бифенилена (39) она значительно меньше, чем для бифенила (40). Таким образом, можно считать, что

Таблица 2.4.4. Диамагнитные экзальтации в $4n$-π-электронных системах

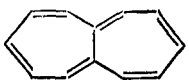
Соединение	χ_M, -10^{-6} см^3/моль	$\chi_{M'}$, -10^{-6} см^3/моль	Λ
Циклооктен *	80,5±0,6	81,0	—0,5
Циклооктатриен-1,3,5 *	65,1±0,8	64	1,1
Циклооктатетраен	53,9	54,8	—0,9
[16]-Аннулен (37)	105±2	110	—5
Бифенил *	103,3	77,1	26,2
Бифенилен (39)	88±3	74	15
Гептален (38)	72±7	78,2	—6

* **Модельная система для сравнения.**

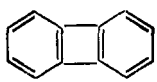
Таблица 2.4.5. Сравнение магнитных свойств 4n- и 4 + 2n-электронных систем

Система	Преобладающий магнитный член	Химические сдвиги в ^{1}H-ЯМР-спектре		Тип системы
		внешние протоны	внутренние протоны	
$4n + 2$	Диамагнитный	Сильное поле (дезэкранированы)	Слабое поле (экранированы)	Диатропный
$4n$	Парамагнитный	Слабое поле (экранированы)	Сильное поле (дезэкранированы)	Паратропный

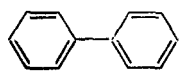
соединения (37) и (38) являются антиароматическими, а бифенилен (39) обладает несколько антиароматическим характером.



(38)



(39)



(40)

Следует ожидать, что парамагнитный член будет влиять на химические сдвиги в ^{1}H-ЯМР-спектрах [54]. В то время как поле, индуцированное диамагнитным кольцевым током, противоположно приложенному полю, в случае парамагнитного кольцевого тока индуцированное поле будет увеличивать приложенное поле. Протоны, направленные внутрь кольца, становятся, таким образом, дезэкранированными, а протоны, направленные вне кольца, — экранированными, т. е. возникает ситуация, противоположная той, что имеет место в ароматических системах. Эти различия обобщены в табл. 2.4.5.

Системы, в которых внешние протоны сдвинуты в сильные поля, а внутренние протоны — в слабые поля, называют *диатропными*; системы же, в которых внешние протоны сдвинуты в слабые поля, а внутренние — в сильные поля, называют *паратропными*. Системы, в которых оба типа протонов не сдвинуты друг относительно друга, называют *атропными* [55]. Предполагалось, что этими терминами будут описываться наблюдаемые магнитные эффекты, проявляемые молекулой, однако в большинстве случаев магнитные свойства могут быть описаны терминами: ароматические, антиароматические и неароматические. Магнитный критерий используется широко, так как необходимые измерения проводятся очень легко; большое число примеров дано в гл. 2.6.

2.4.4.4. Прочие свойства

Снято всего несколько электронных спектров антиароматических соединений, и они недостаточно изучены, чтобы использовать их для диагностических целей. Основные максимумы поглощения аннуленов $4n$ находятся обычно в более коротковолновой области,

чем максимумы ближайших к ним аннуленов ряда $4n+2$ [56], однако общий анализ спектров отсутствует. ФЭ-Спектры антиароматических систем еще не опубликованы.

Значения pK были использованы для обнаружения антиароматичности анионов. Так, циклогептатриен значительно менее основен, чем циклопентадиен (см. с. 298), а циклопропенил-анион менее устойчив, чем циклопропил- или аллил-анионы [47].

2.4.5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧНОСТИ

Как отмечалось в разд. 2.4.2, теория Хюккеля объясняет различие между $4n+2$- и $4n$-моноциклическими π-электронными системами. Однако она предсказывает, что все такие системы, за исключением циклобутадиена, более устойчивы, чем неделокализованные модельные системы. Эти результаты выражены в графической форме на рис. 2.4.4. Как можно видеть, при небольших значениях N системы $4n$ и $4n+2$ образуют две серии, причем системы $4n+2$ более устойчивы, чем системы $4n$; однако при больших значениях N обе серии сливаются. Теория Хюккеля не объясняет адекватно отсутствие устойчивости у низших членов серии $4n$ и, в особенности, не предсказывает антиароматического поведения, обсужденного в разд. 2.4.4. Неадекватность расчетов по Хюккелю стимулировала изучение этих молекул более усовершенствованными методами.

2.4.5.1. Полуэмпирические расчеты и дьюаровская резонансная энергия

Важнейшей проблемой при использовании метода Хюккеля являются использование одноэлектронного гамильтониана и исключение из расчетов взаимодействия электронов. Попл [57*а*] и Паризер и Парр [57*б*] разработали метод с использованием многоэлектронного гамильтониана и ввели ряд упрощений, позволивших построить серию уравнений, сравнимую с серией, использованной в теории Хюккеля, но включающей члены, отражающие взаимодействие электронов. Применение самосогласующегося поля (ССП) с использованием параметров, первоначально предложенных Паризером и Парром [57б], известно как приближение Попла — Паризера — Парра (ППП). Теория была применена к бензолу в первоначальных публикациях [57] и широко использована для расчета ряда

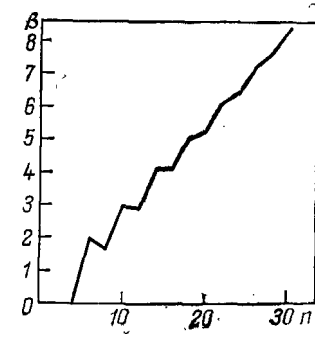


Рис. 2.4.4. Энергия делокализации (в β), рассчитанная с помощью метода МОХ для моноциклических сопряженных систем с n углеродными атомами.

молекулярных свойств. Чанг и Дьюар [58] применили метод ППП к бензолу и родственным молекулам и показали, что он пригоден для оценки теплот образования. Метод был модифицирован с учетом менее идеальной геометрии, и было обнаружено, что все небольшие 4*n*-аннулены дестабилизованы по сравнению с модельными системами [59]. Было показано также, что энергии связи в ациклических полиенах аддитивны, что позволило приписать допустимые значения для C=C- и C—C-связей в этих системах [59]. Дьюар и Лано [60] применили эти величины для расчета теплот образования полиенов, которые они использовали как модельные системы для сравнения теплот образования делокализованной молекулы. Эти расчеты дали значительно более низкую резонансную энергию для бензола (83,7 кДж/моль), чем была принята прежде на основании расчетов с использованием этиленовой «двойной» и этановой «ординарной» связей. Значения резонансной энергии, рассчитанные на основе ациклической полиеновой модели, называют «дьюаровскими резонансными энергиями» (ДРЭ) [61].

При этих расчетах было введено два изменения по сравнению с прежними хюккелевскими расчетами. Во-первых, вместо теории Хюккеля был использован метод ППП, а во-вторых, для расчета резонансной энергии применялась новая модельная система. В настоящее время кажется, что второе обстоятельство имело более существенное значение (хотя аддитивность была обнаружена при расчетах ациклических полиенов по методу ППП), поскольку было найдено, что использование дьюаровской ациклической полиеновой модели позволяет получить удовлетворительные значения теплот образования и резонансных энергий и при применении простого метода Хюккеля [62]. Теплоты образования и дьюаровские резонансные энергии, рассчитанные методами ППП [60] и Хюккеля [62], приведены в табл. 2.4.6.

Дьюаровская резонансная энергия представляет собой, по-видимому, теоретически обоснованный метод установления ароматич-

Таблица 2.4.6. Теплоты образования сопряженных углеводородов

Соединение	ΔH, эВ		
	расчет по методу ППП [60]	расчет по Хюккелю [62*a*]	экспериментальное значение
Бензол	57,16	57,14	57,16
Нафталин	90,61	90,59	90,61
Антрацен	123,89	123,95	123,93
Фенантрен	124,22	124,14	124,20
Азулен	89,47	90,13	89,19
Пирен	138,62	138,60	138,88
Трифенилен	157,94	157,79	157,76
Бифенил	109,75	—	109,76
Бифенилен	104,87	104,67	102,00

ческого характера вещества; ненасыщенная циклическая система с положительной ДРЭ должна относиться к ароматическим системам; система с отрицательной ДРЭ — к антиароматическим, а система с ДРЭ, равной или близкой к нулю, — к неароматическим. Такой подход выгоден тем, что не требует эксперимента, однако с его помощью нельзя предсказать химические свойства системы. Тем не менее, этот подход является, по-видимому, значительным шагом вперед по сравнению с предыдущими теоретическими методами; одним из преимуществ нового метода является то, что предложенная модельная система, кажется, не вызывает нареканий [61].

Шаад и Гесс [62] предложили использовать величину резонансной энергии на один π-электрон (РЭНЭ) как индекс ароматичности, пользуясь уравнением

$$\text{РЭНЭ} = \frac{E_\pi - E_{\text{станд}}}{N}$$

где E_π — полная π-энергия, $E_{\text{станд}}$ — энергия системы, принятой за стандарт, N — число π-электронов.

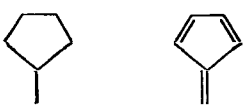
Значения E_π для делокализованной молекулы и $E_{\text{станд}}$ для ациклического полиена рассчитаны по методу Хюккеля. Соединения с РЭНЭ > 0 являются ароматическими, с РЭНЭ $= 0$ — неароматическими, а с РЭНЭ < 0 — антиароматическими. Очевидно, поскольку РЭНЭ является непрерывной функцией, в свойствах молекул с РЭНЭ, близкими к нулю, не наблюдается большой разницы. Аналогичные индексы были использованы и другими исследователями [63].

2.4.5.2. Расчеты по методу валентных пар и применение резонансного метода

Предшествующие теоретические рассуждения были проведены на основе метода МО. Метод валентных пар (ВП) был разработан в начале 1930-х годов, и, как неоднократно отмечалось, при проведении расширенных расчетов оба метода эквивалентны. Метод ВП обладал первоначально тем заманчивым преимуществом, что в нем использовались структуры, знакомые химику-органику, и что он мог быть сформулирован в более простом варианте как теория резонанса, которая была широко иллюстрирована Полингом [20] и Уиландом [20]. В теории резонанса принимают во внимание только структуры Кекуле и, таким образом, отбрасывают большое число прочих структур, рассматриваемых в методе ВП. Поскольку в теории резонанса допущены большие упрощения, ее роль в структурной теории была сведена почти на нет. В последнее время, однако, ряд исследователей считает, что подсчет структур Кекуле в порядке возрастающего значения их вклада в резонансный гибрид может привести к ценным предсказаниям свойств соединений [64, 65].

2.4.5.3. Локализация связей

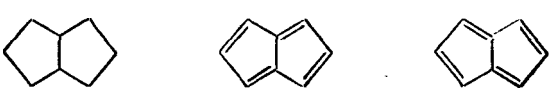
Все предшествующие теоретические критерии основывались на увеличении термодинамической устойчивости ароматической системы по сравнению с неароматической моделью. Однако развивались также теоретические критерии, связанные с другими явлениями; один из таких интересных критериев основан на концепции фиксации связей [66]. Описаны два типа фиксации связей, в первом из них симметрия остова σ-связей не изменяется, а во втором — уменьшается. Рассмотрим такую молекулу, как фульвен (41). Для этой молекулы можно нарисовать структуру σ-остова со всеми эквивалентными связями; такой остов имеет C_{2v}-симметрию. После расчета порядка π-связей в фульвене обнаруживается, что между формальными ординарными и двойными связями в энергетически наиболее выгодной структуре существует большая разница, и фульвен лучше всего представить как структуру с ординарными валентными связями (41*а*). Изучение структуры (41*а*)



C_{2v} C_{2v}

(41) (41*а*)

показывает, что она также имеет C_{2v}-симметрию, т. е. симметрия первоначальной σ-системы не изменилась при фиксации связей. Этот тип фиксации связей называют фиксацией первого порядка (от первого члена серии Тейлора). Если рассмотреть теперь пентален (42), то его σ-остов имеет D_{2h}-симметрию. Рассчитывая порядки π-связей, находим, что полученные данные благоприятствуют любой из двух структур (42*а*) и (42*б*) и что молекула образует смесь обеих форм. Структуры (42*а*) и (42*б*) обладают меньшей



D_{2h}

(42) (42*а*) (42*б*)

симметрией, чем исходная σ-структура, при переходе от которой к конечным структурам утрачены две оси C_2. Такой тип фиксации связей называют фиксацией второго порядка, и она обусловлена высшими членами ряда Тейлора. Аналогично, циклобутадиен (33) имеет фиксацию связей второго порядка, поскольку исходная

σ-структура обладает симметрией D_{4h}, а две прямоугольные структуры (33*а*) и (33*б*) — симметрией D_{2h}.



D_{4h} D_{2h}

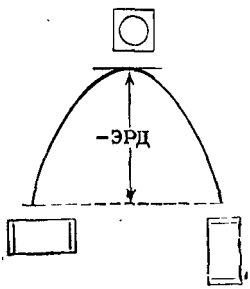
(33) (33*а*) (33*б*)

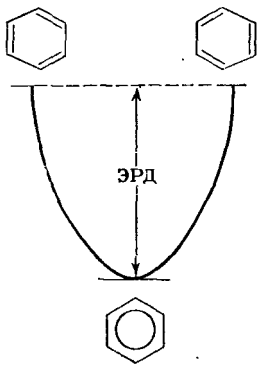
Если применить этот анализ к бензолу, то обнаруживается, что в бензоле отсутствует фиксация связей как первого, так и второго порядка.

Было предположено, что фиксация связей, определяемая таким путем, может служить теоретическим критерием ароматичности. Ароматическими молекулами являются те, у которых не обнаруживается фиксации связей ни первого, ни второго порядка. В связи с этой идеей было высказано несколько критических замечаний [67], в частности отмечено, что строгое применение этого критерия означает, что единственной ароматической нейтральной молекулой является бензол. Однако концепция фиксации связей приводит к полезным предсказаниям относительно реагирующих участков молекул [68].

2.4.5.4. Связь энергетических критериев с критериями локализации связей

Определение ароматичности, основанное на дьюаровской резонансной энергии, и концепция локализации связей, развитая в предшествующих разделах, могут быть объединены графически:





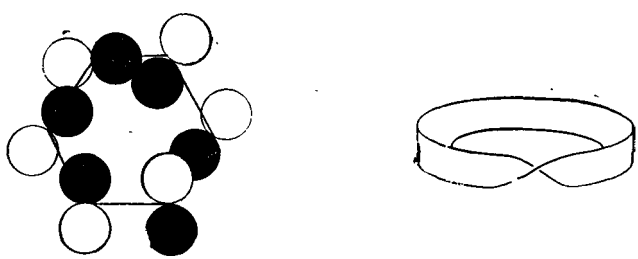
В то время как ароматические соединения, такие как бензол, обладают положительными ДРЭ и их делокализованные молекулы имеют более низкие энергии, чем локализованные модельные системы, антиароматические молекулы, такие как циклобутадиен, обладают отрицательными ДРЭ и их локализованные структуры

будут иметь более низкие энергии, чем делокализованные структуры. Отрицательная ДРЭ в последних системах будет приближаться к энергии активации, необходимой для превращения плоской локализованной молекулы в другой изомер.

2.4.6. АРОМАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ

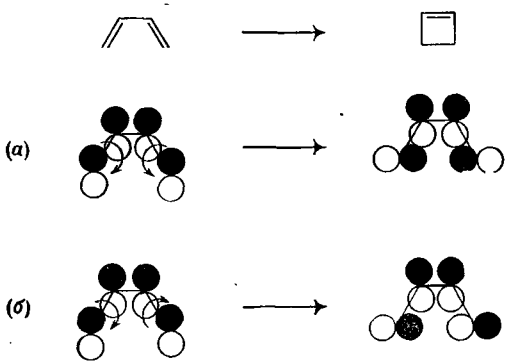
Делокализация электронов между несколькими атомами в цикле ведет к повышению устойчивости системы, если только имеется достаточно связывающих и несвязывающих молекулярных орбиталей для размещения этих электронов с образованием замкнутой оболочки. Следует ожидать, что такое распределение электронов снизит энергию переходного состояния реагирующей молекулы или молекул. Можно ожидать, что ароматическое переходное состояние облегчит реакцию.

Хюккелевская модель для плоских моноциклических сопряженных систем включает линейную комбинацию атомных p-орбиталей с четным числом узлов. Так, наиболее низкая МО бензола не имеет узлов, следующая вырожденная пара МО имеет два узла, следующая пара МО — четыре узла и высшая МО — шесть узлов. Возможно также построить набор атомных p-орбиталей с нечетным числом узлов; такие наборы включают нечетное число перемен фаз. Такой набор орбиталей с одной переменой фазы показан ниже:

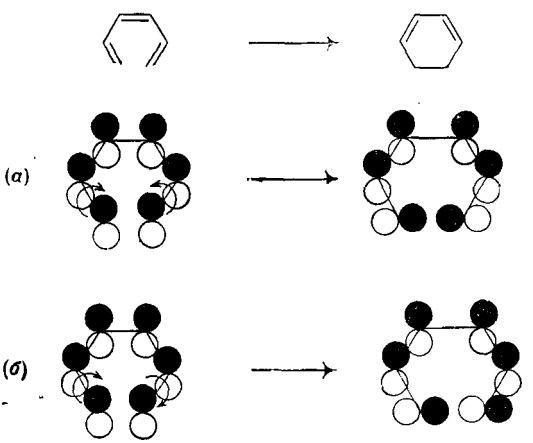


Топология его напоминает топологию ленты Мёбиуса, т. е. ленты, изогнутой таким образом, что она имеет одну бесконечную поверхность. Хайльброннер [69] впервые привлек внимание к мёбиусовскому расположению орбиталей и показал, что это ведет к различному порядку уровней в сравнении с системой, отвечающей требованиям Хюккеля, и что аннулен с $4n$ π-электронами будет обладать замкнутой оболочкой, если порядок расположения в нем орбиталей будет отвечать модели Мёбиуса, в то время как аннулен $4n+2$ в этом случае будет иметь открытую оболочку. Хотя до сих пор еще не было обнаружено ни одного примера молекулы в основном состоянии, содержащей набор орбиталей, соответствующий модели Мёбиуса, однако эта концепция оказалась очень плодотворной для предсказания строения переходных состояний в ряде реакций.

Дьюар [70] и Циммерман [71] показали, что стереохимию и разрешенность перициклических реакций [72] можно вывести, изучая порядок расположения атомных орбиталей в переходном состоянии. Реакции в основном состоянии, как следует ожидать, проходят через хюккелевское переходное состояние, если участвуют $4n+2$ π-электронов, и через мёбиусовское переходное состояние, если участвуют $4n$ π-электронов. Это можно проиллюстрировать на примерах электроциклического замыкания в циклы бутадиена (*а* — 4π-хюккелевское переходное состояние, дисротаторная реакция запрещена; *б* — 4π-мёбиусовское переходное состояние, конротаторная реакция разрешена)



и гексатриена (*а* — 6π-хюккелевское переходное состояние, дисротаторная реакция разрешена, *б* — 6π-мёбиусовское переходное состояние, конротаторная реакция запрещена):



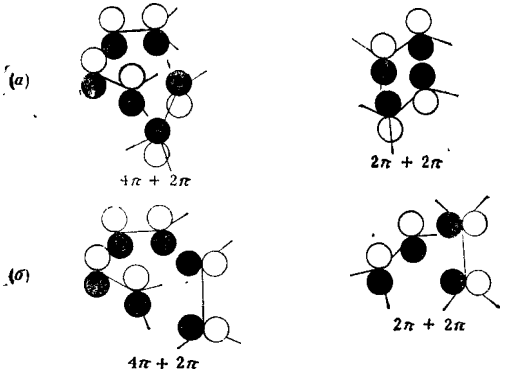
Здесь показаны орбитали в основном состоянии, а также в хюккелевском и в мёбиусовском переходных состояниях. Бутадиен имеет четыре электрона, которые могут разместиться на низших орбиталях в мёбиусовском переходном состоянии, в то время как в хюк-

келевском переходном состоянии два электрона должны разместиться на несвязывающей паре орбиталей. Поэтому конротаторное замыкание бутадиена в циклобутен будет осуществляться предпочтительно через разрешенное мёбиусовское переходное состояние. В случае гексатриена хюккелевское переходное состояние имеет более низкую энергию и будет иметь место предпочтительное дисротаторное замыкание кольца.

Для фотохимических реакций первое возбужденное состояние должно коррелировать с основным состоянием продукта. В этом случае для бутадиена орбиталь, на которой размещается возбужденный электрон, коррелирует с разрыхляющей орбиталью в мёбиусовском переходном состоянии, но с несвязывающей орбиталью в хюккелевском состоянии, поэтому при дисротаторном замыкании кольца реакция проходит через хюккелевское состояние. Обратное наблюдается для гексатриена, который реагирует через мёбиусовское переходное состояние при конротаторной циклизации при освещении. В этих предсказаниях предполагается, что энергии соответственно заселенных хюккелевской и мёбиусовской систем аналогичны энергии возбужденного реактанта близ перевальной точки, у которой реактант превращается в продукт в основном состоянии.

Концепция ароматического переходного состояния может быть применена к другим типам перициклических реакций. При циклоприсоединении по Дильсу — Альдеру 4π-диен реагирует с 2π-диенофилом через 6π-электронное переходное состояние, поэтому следует ожидать снижения энергии переходного состояния.



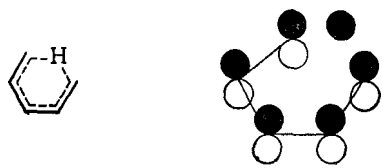


Циклоприсоединение двух олефинов включает комбинацию двух 2π-систем в 4π-электронное переходное состояние, что должно повышать его энергию. Очевидно, что при димеризации олефина в основном состоянии две молекулы должны принять мёбиусовскую

конфигурацию, как показано выше (*б*). При фотохимическом процессе требования обратные; хорошо известна $2\pi + 2\pi$-фотодимеризация, протекающая через хюккелевское переходное состояние (*а*), в то время как фотохимическое $4\pi + 2\pi$-циклоприсоединение не описано.

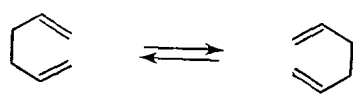
Сигматропные реакции включают перегруппировки с расщеплением и образованием σ-связей; этот тип реакции может быть перициклическим, если реакция проходит через ароматическое переходное состояние. В случае сигматропного 1,5-водородного сдвига водородный атом переходит по одну сторону диена, т. е. супраповерхностно. Такое течение реакции можно рассматривать как проходящее через 6π-электронное переходное состояние, включающее пять *p*-орбиталей пяти атомов углерода и *s*-орбиталь водорода:

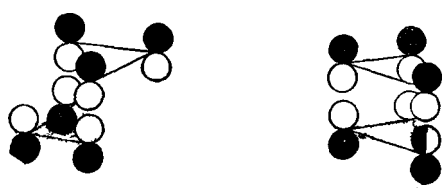




1,3-Сигматропный водородный сдвиг включает 4π-электронное переходное состояние, а предпочтительное мёбиусовское расположение орбиталей требует, чтобы водородный атом переходил с одной поверхности аллильной системы на другую, т. е. антараповерхностно. Такая ситуация неблагоприятна стереохимически.

Реакция Коупа включает [3,3]-сигматропный сдвиг, который также осуществляется через 6π-электронное переходное состояние. Было установлено, что реакция Коупа протекает скорее через креслоподобное, чем через ваннообразное переходное состояние, и это может быть объяснено природой переходного состояния: ваннообразное состояние включает два четырехчленных 4π-электронных кольца и, следовательно, дестабилизовано:





Корреляция между МО реактантов и продуктов впервые была четко установлена Вудвардом и Гофманом [72]. Эти авторы первоначально использовали теорию граничных орбиталей, а позднее применили методы орбитальной корреляции, приведшие к введению принципа сохранения орбитальной симметрии. В простейших случаях все три метода описания приводят к одинаковым предсказаниям; общие предсказания объединены в виде набора правил, известных под названием правила Вудварда — Гофмана.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Faraday*, Phil. Trans. Roy. Soc., 1825, 440.
2. Используя понятие эквивалентного веса, принятое в те времена, Фарадей представил эмпирическую формулу как C_2H, а молекулярную — C_6H_3.
3. *E. Mitscherlich*, Ann. Phys., 1833, **29**, 231.
4. *E. W. Davy*, Trans. Roy. Irish Acad., 1839, **18**, 80.
5. Едва ли измыслишь, хоть бей себя по лбу,
   Из области пользы иль радости для
   Продукт, что нельзя получить из угля,
   Смолу разгоняя в кубах или в колбе.

   Punch
6. *J. R. Partington*, «A History of Chemistry», Macmillan, London, 1964, vol. 4, p. 488, et seq.
7. *A. Kekulé*, Bull. Soc. chim. France, 1865, **3**, 98; Bull. Acad. Roy. Belg., 1865, **19**, 551; Annalen, 1866, **137**, 129.
8. *J. P. Snyder*, in «Nonbenzenoid Aromatics», ed. J. P. Snyder, Academic, New York, 1969, vol. 1, p. 1; Ref. 6, p. 553 et seq.
9. См. сс. 6, с. 802; *E. Wroblewsky*, Ann. Chem. Pharm., 1878, **192**, 196.
10. *A. Ladenburg*, Ber., 1869, **2**, 140, 272.
11. *A. Claus*, Ber., 1882, **15**, 1405
12. *E. Bamberger*, Annalen, 1890, **257**, 1; Ber., 1891, **24**, 1758; Annalen, 1893, **273**, 373.
13. В основе аксиомы лежит центрическая (потенциальная) валентная система, которая может быть только гексацентрической; см. сс. 12.
14. *J. Thiele*, Annalen, 1899, **306**, 87.
15. *R. Willstätter and E. Waser*, Ber., 1911, **44**, 3423; *R. Willstätter and M. Heidelberger*, Ber., 1913, **46**, 517.
16. *J. Thiele*, Annalen, 1901, **319**, 226.
17. *J. W. Armit and R. Robinson*, J. Chem. Soc., 1925, **127**, 1604.
18. *C. K. Ingold*, J. Chem. Soc., 1922, **121**, 1133.
19. *E. Hückel*, Z. Phys., 1931, **70**, 204; «Grundzüge der Theorie Ungesattigter und Aromatischer Verbindungen», Verlag Chemie, Berlin, 1938 [*Е. Хюккель.* Теоретические основы органической химии. Т. 1, 2. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1955—1958].
20. *L. Pauling*, «The Nature of the Chemical Bond», 3rd edn., Cornell University Press, New York, 1960; *G. Wheland*, «The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry», Wiley, New York, 1944 [*Дж. У. Уэланд.* Теория резонанса и ее применение в органической химии. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1948].
21. *M. J. S. Dewar and H. N. Schmeising*, Tetrahedron, 1960, **11**, 96.
22. *P. L. F. Jones*, Trans. Faraday Soc., 1935, **31**, 1036; *R. Wierl*, Amer. Phys., 1931, **8**, 521; *V. Schomaker and L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1769; *G. E. Bacon, N. A. Curry, and S. A. Wilson*, Proc. Roy. Soc., 1964, **A279**, 98.
23. *C. K. Ingold*, Proc. Roy. Soc., 1938, **A169**, 149; «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», 2nd edn., Cornell University Press, New York, 1971 [*К. К. Ингольд.* Теоретические основы органической химии. Пер. с англ. М., Мир, 1973].

23а. *N. Jonathan, S. Gordon, and B. P. Dailey*, J. Chem. Phys., 1962, **36**, 2443.
24а. *E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, and J. A. S. Smith*, Proc. Roy. Soc., 1958, **A247**, 1; *G. J. Piermarini, A. D. Mighell, C. E. Weir, and S. Block*, Science, 1969, **165**, 1250; *R. Fourme, D. André, and M. Renaud*, Acta Cryst. 1971, **B27**, 1275.
24б. «Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions», ed. L. E. Sutton, The Chemical Society, London, Special Publication, No. 11 (1958), Supplement, No. 18 (1965); «Molecular Structure and Dimensions», ed. O. Kennard et. al., International Union of Crystallography, 1972, vol. 1A.
25. *A. Langseth and B. P. Stoicheff*, Canad. J. Phys., 1956, **34**, 350.
26. *K. Lonsdale*, Proc. Roy. Soc., 1929, **A123**, 494.
27а. *J. W. Emsley, J. Feeny, and L. H. Sutcliffe*, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Pergamon, Oxford, 1966, vol. 2, p. 772.
27б. *H. Günther, A. Shyoukh, D. Cremer, and K. H. Frisch*, Tetrahedron Letters, 1974, 781.
28. *J. H. Callomon, T. M. Dunn, and I. M. Mills*, Phil. Trans. 1966, **A259**, 499.
28а. *K. Lonsdale*, Proc. Roy. Soc., 1937, **A159**, 149.
29. *L. Pauling*, J. Chem. Phys., 1936, **4**, 673.
30. *F. London*, Compt. rend., 1937, **205**, 28; J. Chem. Phys., 1937, **5**, 837.
31. *J. A. Pople*, J. Chem. Phys., 1956, **24**, 1111.
32. *H. J. Dauben, J. D. Wilson, and J. L. Laity*, in «Nonbenzenoid Aromatics», ed. J. P. Snyder, Academic, New York, 1971, vol. 2, p. 167.
32а. *H. J. Dauben, J. D. Wilson, and J. L. Laity*, in «Nonbenzenoid Aromatics», ed. J. P. Snyder, Academic, New York, 1971, vol. 2, p. 182.
33. *J. S. Waugh and R. W. Fessenden*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 846.
34. *C. E. Johnson and F. A. Bovey*, J. Chem. Phys., 1958, **29**, 1012.
35. *R. McWeeny*, Proc. Phys. Soc., 1951, **64A**, 261, 921; 1952, **65A**, 839; 1953, **66A**, 714.
36. *W. G. Schneider*, J. Phys. Chem., 1962, **66**, 2653.
37. *N. S. Bhacca and D. H. Williams*, «Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry», Holden Day, New York, 1964, p. 159.
38. *F. A. L. Anet and G. E. Schenck*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 556.
39. *J.-F. Labarre and F. Crasnier*, Topics Current Chem., 1971, **24**, 33.
40. *E. Clar*, «Polycyclic Hydrocarbons», Academic, London, 1964, vols. 1 and 2 [Э. Клар. Полициклические углеводороды. Т. 1, 2. М., Химия, 1971].
41. *R. N. Jones*, Chem. Rev., 1947, **41**, 353.
42. *H. B. Klevens and J. R. Platt*, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 470.
43. *D. W. Turner*, Adv. Phys. Org. Chem., 1966, **4**, 31; *S. D. Worley*, Chem. Rev., 1971, **71**, 295.
44. *E. Heilbronner and A. Schmelzer*, Helv. Chim. Acta, 1975, **58**, 936.
44а. *E. Buncel*, «Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects», Elsevier, Amsterdam, 1975.
44б. *R. Breslow, H. Höver, and H. W. Chang*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 3168.
44в. *W. von E. Doering and L. H. Knox*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 3203.
45. *R. Breslow*, Chem. Eng. News, 1965, **43**, XXVI, 90; Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 565; Pure Appl. Chem. 1971, **28**, 111; Accounts Chem. Res., 1973, **6**, 393.
46. *M. J. S. Dewar*, Adv. Chem. Phys., 1965, **8**, 121.
47. *R. Breslow, J. M. Brown, and J. J. Gajewski*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 4383.
48. *M. J. S. Dewar*, «Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry», McGraw-Hill, New York, 1969 [*М. Дж. Дьюар.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ., М., Мир, 1972. См. также *: *М. Дьюар, Р. Догерти.* Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ. М., Мир, 1977].
49. *M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Niell, R. Breslow, J. M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, and V. J. Kuck*,

* Дополнения переводчика.

J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3017; *W.-D. Stohrer and R. Hoffmann*, ibid., 1972, **94**, 1661.
50. *G. Maier, H.-G. Hartan, and T. Sayras*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 226.
51. *L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, and S. Masamune*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1973.
52. *H. Irngartinger and H. Rodewald*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 740.
53. *S. M. Johnson, I. C. Paul, and G. S. D. King*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 643.
54. *J. A. Pople and K. G. Untch*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 4811; *F. Baer, H. Kuhn and W. Regel*, Z. Naturforsch., 1967, **22a**, 103; *H. C. Longuet-Higgins*, in «Aromaticity», The Chemical Society, London, Special Publications, 1967, No. 21, p. 109.
55. *P. J. Carratt*, «Aromaticity», McGraw-Hill, London, 1971.
56. *P. J. Garratt and K. Grohmann*, in «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», ed. E. Müller, Verlag Chemie, Stuttgart, 1972, vol. 5/1d, p. 534.
57*a*. *J. A. Pople*, Trans Faraday Soc., 1953, **49**, 1375.
57*б*. *R. Pariser and R. G. Parr*, J. Chem. Phys., 1953, **21**, 466, 767.
58. *A. L. H. Chung and M. J. S. Dewar*, J. Chem. Phys., 1965, **42**, 756.
59. *M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 685, 692.
60. *M. J. S. Dewar and C. de Llano*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 789.
61. *N. C. Baird*, J. Chem Educ., 1971, **48**, 509; о более ранних расчетах с использованием в качестве модельных соединений ациклических молекул см.: *R. Breslow and E. Mohacsi*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 431.
62. *L. J. Schaad and B. A. Hess*, J. Chem. Educ., 1974, **51**, 640.
62*a*. *L. J. Schaad and B. A. Hess*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 3068.
63. *D. Lewis and D. Peters*, «Facts and Theories of Aromaticity», Macmillan, London, 1975; *H. P. Figeys*, Tetrahedron, 1970, **26**, 5225; *J. Kruszewski and T. M. Krygowski*, Canad. J. Chem., 1975, **53**, 945; *I. Aihara*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2750; *I. Gutman, M. Milun, and N. Trinajstić*, ibid., 1977, **99**, 1692.
64. *W. C. Herndon*, J. Chem. Educ., 1974, **51**, 10.
65. *C. F. Wilcox*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2732.
66. *G. Binsch*, in «Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry», ed. E. D. Bergmann and B. Pullman, Israel Academic of Science and Humanities, Jerusalem, Israel, 1971, vol. 3, p. 25.
67. См. сс. 6, с. 33.
68. *G. Binsch*, Naturwiss., 1973, **60**, 369.
69. *E. Heilbronner*, Tetrahedron Letters, 1964, 1923.
70. *M. J. S. Dewar*, Tetrahedron, 1966, suppl. 8, 75.
71. *H. E. Zimmerman*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 272.
72. *R. B. Woodward and R. Hoffmann*, «The Conservation of Orbital Symmetry», Academic, New York, 1970 [*Р. Вудворд, Р. Хоффман.* Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. М., Мир, 1971].

2.5. АРЕНЫ И ИХ РЕАКЦИИ

Х. ХИНЕЙ (*University of Technology, Loughborough*)

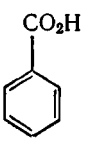
2.5.1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые бензол (**1**) был выделен и охарактеризован Фарадеем в 1825 г. Он исследовал летучую жидкость, образующуюся при сжатии маслородного газа, полученного пиролизом китового жира. Вещество имело температуру плавления 42 °F (5,5 °C) и состав CH. В 1833 г. Митчерлих получил эту же жидкость при декарбоксили-

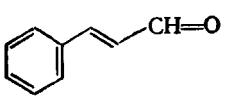
ровании бензойной кислоты (2) нагреванием с известью [1]. Определив плотность пара, Митчерлих установил правильную молекулярную формулу бензола, C_6H_6. Каменноугольная смола не исследовалась подробно вплоть до 1847 г., когда Мансфилд установил, что она является более удобным источником бензола. Проблемы строения и графического изображения формулы бензола — родоначальника органических молекул, называемых ароматическими соединениями, — обсуждались в гл. 2.4. Там же были рассмотрены физические критерии, которые используют при отнесении соединения к ароматическому ряду. Первоначально термин «ароматические» применяли действительно для ароматических соединений, поскольку многие из них обладали приятным запахом [2]. В 1833 г. о бензойной кислоте было известно главным образом то, что она входит в состав душистой, используемой в медицине смолы, полученной в *Styrax benzoin* — дерева, произрастающего на Суматре, а коричный альдегид (3) и ванилин (4) были выделены, соответственно, из корицы и ванили. Термин «ароматический» сохранился, но в настоящее время он относится к общему понятию ароматичности, которое имеет фундаментальное значение.



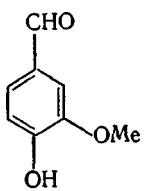
(1)



(2)



(3)



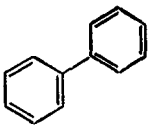
(4)

2.5.2. НОМЕНКЛАТУРА

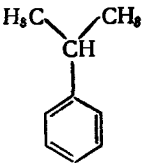
Для ароматических углеводородов принято общее название «арены»» (ArH), чтобы отличить их, например, от олефинов. В правилах номенклатуры органических соединений IUPAC (ИЮПАК, Международного союза теоретической и прикладной химии) учтен тот факт, что тривиальные названия ароматических соединений настолько широко распространены в химической литературе, что было бы нецелесообразно заменять их систематическими названиями. Так, для метилбензола (5) сохранилось название толуол, а для фенилбензола — бифенил (6). Поскольку бензол имеет ось симметрии шестого порядка, нет необходимости нумеровать атомы в соединениях (5) и (6). Ниже приведены формулы нескольких наиболее важных моноциклических углеводородов с соответствующей нумерацией (в скобках даны их систематические названия): (7) — акумол (изопропилбензол); (8) — *п*-цимол (4-изопропил-1-метилбензол); (9) — *о*-ксилол (1,2-диметилбензол); (10) — мезитилен (1,3,5-триметилбензол); (11) — стирол (винилбензол).



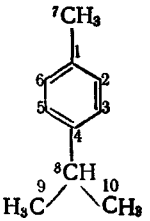
(5)



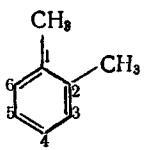
(6)



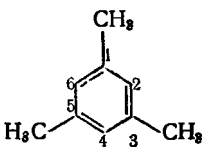
(7)



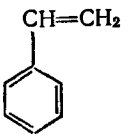
(8)



(9)

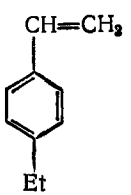


(10)

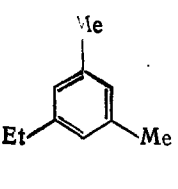


(11)

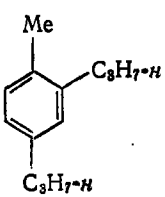
Если вводимый в молекулу заместитель не идентичен уже присутствующему, то такие моноциклические ароматические углеводороды рассматривают как производные бензола или какого-либо другого ароматического углеводорода, принятого за стандарт. Так, для приведенных ниже соединений правильными будут названия: (12) — 4-этилстирол (или *п*-этилстирол); (13) — 5-этил-*м*-ксилол; (14) — 2-пропил-*п*-кумол. С другой стороны, соединение (15) правильно называть *п*-дивинилбензолом (или 1,4-дивинилбензолом), а не 4-винилстиролом. Аналогично (16) называют 1,2,3-триметилбензолом, а не метилксилолом или диметилтолуолом.



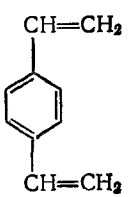
(12)



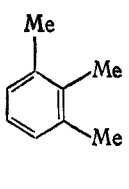
(13)



(14)



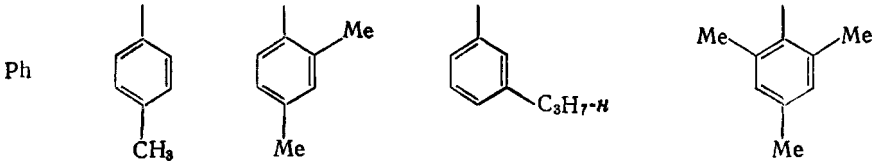
(15)



(16)

Одновалентные ароматические радикалы имеют общее название «арил» (Ar). Названия тех производных бензола, толуола, ксилола, кумола и мезитилена, в которых кольцо имеет дополнительный заместитель, образуют, используя префиксы, приведенные для структур (17) — (21): (17) — фенил-, (18) — толил-, (19) — *м*-ксилил-, (20) — *м*-цименил-, (21) — мезитил-. Другие радикалы рассматривают как замещенные фенильные группы. Для производных угле-

водородов, в которых заместитель находится в боковой цепи, используют некоторые другие тривиальные названия (см. ниже):



(17) (18) (19) (20) (21)

$Ph—CH_2—Br$ . . . . . Бензилбромид

$Ph—\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H—Cl$ . . . . . β-Стирилхлорид (β-хлорстирол)

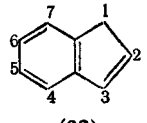
$Ph—CH=CH—CH_2—OH$ . . . . . Коричный спирт

Ph_2CHOH . . . . . Дифенилметиловый спирт (Бензгидриловый спирт)

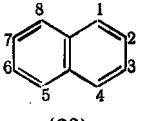
$Ph\overset{\beta}{C}H_2—\overset{\alpha}{C}H_2—OH$ . . . . . β-Фенилэтиловый спирт

Ph_3CCl . . . . . Тритилхлорид

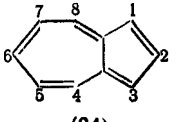
Названия полициклических углеводородов, которые имеют максимальное число некумулированных двойных связей, также оканчиваются на «ен». К ним относятся инден (22), нафталин (23) (английское название оканчивается на «ен»), азулен (24), бифенилен (25), фенантрен (26), антрацен (27), флуорантен (28), трифенилен (29), пирен (30). Нумерация атомов углерода в этих молекулах показана на формулах:



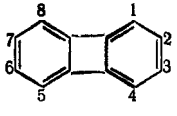
(22)



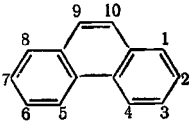
(23)



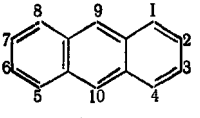
(24)



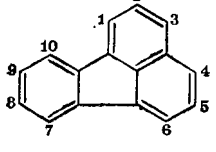
(25)



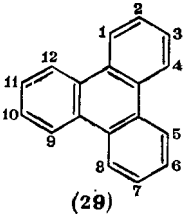
(26)



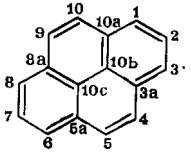
(27)



(28)



(29)

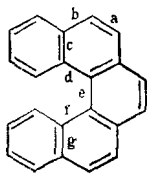


(30)

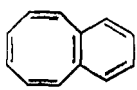
орто-Конденсированные полициклические углеводороды, не имеющие тривиальных названий, называют с помощью префиксов,

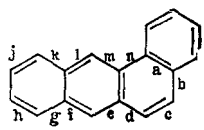
обозначающих одну из частей циклической системы, помещая его перед названием другой части циклической системы. Таким префиксом служит обычно название наиболее простой из возможных частей циклической системы. Так, соединение (31) называют дибензофенантреном, а не нафтоненантреном. Можно было бы думать, что соединение (32) логичнее всего называть бензоциклооктатетраеном; однако, когда за основную часть молекулы принята моноциклическая система, окончание «ен» означает присутствие максимального числа некумулированных двойных связей. Поэтому правильное название соединения (32) — бензоциклооктатриен. Структурные изомеры различают, используя буквенное обозначение периферийных сторон основной части молекулы. Поэтому соединение (31) называется дибензо[*c*, *g*]фенантреном, а (33) — бенз[*a*]антраценом.

Когда название равным образом подходит для двух или более структурных изомеров, которые можно различить по положению в молекуле одного или нескольких водородных атомов, то такое название видоизменяют, указывая цифрой, за которой следует символ *H*, положение каждого из этих водородных атомов. Поэтому соединение (22) правильнее называть 1*H*-инденом для того, чтобы отличить его от 2*H*-индена (изоиндена) (34).



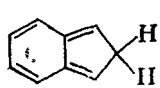
(31)


(32)

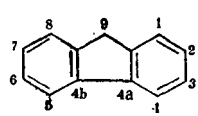


(33)

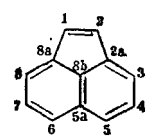
Из примеров (22) — (30) видно, что нумерацию полициклических систем осуществляют по направлению часовой стрелки, начиная с углеродного атома, не участвующего в сочленении колец и находящегося в правом верхнем кольце в положении, наиболее удаленном при движении против часовой стрелки в этом кольце. Атомы, общие для двух или более циклов, обозначают, прибавляя строчные римские буквы к номеру непосредственно предшествующего положения, причем внутренним атомам придают наивысшие номера по ходу часовой стрелки, как показано на формуле (30). Если возможен выбор, то углеродным атомам, общим для двух или более циклов, придают возможно меньшие номера, как в флуорене (35) и аценафтилене (36).



(34)

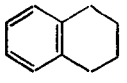


(35)

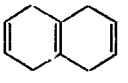


(36)

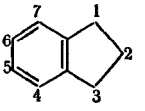
Названия частично или полностью восстановленных *орто-* и *пери*-сочлененных полициклических углеводородов образуют, добавляя к названию невосстановленного углеводорода префикс, указывающий число присоединенных водородных атомов. Так, соединения (37) и (38) называют 1,2,3,4-тетрагидронафталином и 1,4,5,8-тетрагидронафталином соответственно. Для некоторых соединений сохраняются тривиальные названия. К ним относятся индан (39) и аценафтен (40).



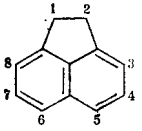
(37)



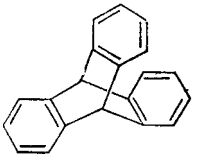
(38)



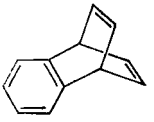
(39)



(40)



(41)



(42)

Названия мостиковых систем образуют, добавляя числовой префикс к названию исходного углеводорода. Соединение (41), известное под тривиальным названием триптицен, правильно называть 9,10-дигидро-9,10-*о*-бензантраценом, а бензобаррелен (42)— 1,4-дигидро-1,4-этенонафталином.

2.5.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ

Бензол и большинство низших членов ряда алкилбензола при обычных условиях являются жидкостями. Однако некоторые высоко симметричные соединения имеют аномально высокие температуры плавления [см. данные, приведенные в табл. 2.5.1 для бензола, *п*-ксилола, 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) и гексаметилбензола]. Нафталин и более высокие аналоги бензола являются кристаллическими. С увеличением числа метиленовых групп температуры кипения моно-*н*-алкилбензолов закономерно повышаются, а изомеры с разветвленной боковой цепью имеют более низкие температуры кипения по сравнению со структурно изомерными *н*-алкилбензолами. В общем, температуры кипения алкилбензолов выше, чем соответствующих алкилциклогексанов. Показатели преломления и плотность аренов, как правило, выше, чем для других классов углеводородов, что можно использовать для определения содержания ароматических соединений в погонах нефти.

Арены обладают характерным поглощением в ультрафиолетовой области [4]. В спектре бензола, снятом в растворе в гексане и в парах, интенсивно проявляется тонкая структура. В спектрах, снятых в гидроксилсодержащих растворителях, тонкая структура

Таблица 2.5.1. Физические константы некоторых аренов

Соединение	Т. пл., °С [3а]	Т. кип. при 760 мм рт. ст., °С [3а]	$\lambda_{макс}^{EtOH}$, нм; (log ε) [3б]
Бензол	5,333	80,10	254,5 (2,31)
Толуол	—94,991	110,625	262,0 (2,40)
Этилбензол	—94,975	136,186	262,0 (2,30)
о-Ксилол	—25,182	144,411	262,5 (2,48)
м-Ксилол	—47,872	139,103	264,5 (2,48)
п-Ксилол	13,263	138,351	274,0 (2,79)
Кумол	—96,035	152,392	260,5 * (2,30)
Мезитилен	—44,720	164,716	265,0 (2,34)
о-Цимол	—71,540	178,15	264,0 * (2,41)
м-Цимол	—63,745	175,14	263,0 * (2,41)
п-Цимол	—67,935	177,10	273,8 * (2,73)
1,4-Диэтилбензол	—42,850	183,752	273,0 * (2,60)
1,2,4,5-Тетраметилбензол	—79,240	196,80	278,0 * (2,82)
Гексаметилбензол	167 [3в]	263,5 [3в]	275,0 (2,26)
Стирол	—30,628	145,14	282 (2,78); 292 (2,78)
Инден	—1,5	182,44	280 (2,68); 290 (2,14)
Индан	—51,411	177,85	260,5 (2,91); 267 (3,11); 273 (3,17)
Бифенил	69,2	255,00	249 (4,26)
Нафталин	80,290	217,942	275 (3,75); 286 (3,6); 312 (2,4); 320 (1,35)
Бифенилен	112 [3в]	—	326 (3,47); 330 (3,49); 339 (3,79); 343 (3,76); 348 (3,58); 358 (3,97)
1,2,3,4-Тетрагидронафталин	—35,749	207,65	266,5 (2,76); 274 (2,77)
Антрацен	215	341,2	310 (3,3); 324 (3,6); 340 (3,7); 356 (4,0); 375 (4,0)
Фенантрен	99,5	339,4	293 (4,0); 300 (3,5); 338 (2,5); 375 (2,3)
Аценафтен	94 [3в]	277,9 [3в]	280 (3,75); 289,5 (3,80); 300 (3,60); 307 (3,44); 321 (3,19)
Аценафтилен	93 [3в]	265—275 (разл.) [3г]	310 (3,93); 325 (3,98); 335 (3,71); 342 (3,71) **
Флуорен	117 [3в]	—	271 (4,15); 290 (3,87); 301 (3,98)
Бенз[*а*]антрацен	160,4	437,6	300 (3,9); 325 (3,8); 340 (3,8); 360 (3,6); 365 (2,7); 385 (2,8)

* Определено в изооктане. ** Определено в бензоле.

не так четко выражена, что обусловлено взаимодействиями растворенного вещества с растворителем. Бензол поглощает при 184 ($\log \varepsilon = 4{,}77$); 203,5 ($\log \varepsilon = 3{,}87$) и 254,5 ($\log \varepsilon = 3{,}31$) нм. Бензол принадлежит к D_{6h} точечной группе симметрии (ср. разд. 1.2), и в соответствии с этим интенсивность запрещенного симметрией перехода при 254 нм должна быть нулевой. Однако в результате отклонений от гексагональной симметрии за счет колебательных движений возникает небольшой дипольный момент перехода, что и приводит к наблюдаемым запрещенным переходам слабой интенсивности. Нашими знаниями об УФ-спектрах полициклических

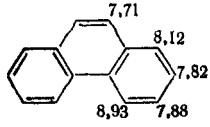
углеводородов мы обязаны главным образом Клару [5]; он разделил полициклические соединения на два класса: линейные *ацены* (например, нафталин и антрацен) и угловые *фены* (например, фенантрен). В спектрах аценов имеется три полосы, типичных для бензола, характеризующихся большей длиной волны и более высокой интенсивностью. Эти же три полосы обнаруживаются в спектрах фенов, но при более коротких длинах волн, чем у аценов с тем же числом колец. Классическим примером хирального по своей природе хромофора является полициклический углеводород гексагелицен. Это соединение будет рассмотрено в разделе 2.5.14.

Для установления некоторых структурных особенностей аренов можно использовать также ИК-спектроскопию [6]. Определение взаимного положения заместителей в молекуле не представляет трудностей, поскольку изменения в некоторых областях спектра, связанные с замещением, не зависят существенно от типа заместителя. Поглощение в области 3100—3000 $см^{-1}$ указывает на присутствие бензольных колец (колебание С—Н), что подтверждается наличием колебаний кольца в области 1600—1500 $см^{-1}$. После того как присутствие ароматического кольца установлено, для изучения взаимного расположения заместителей в кольце исследуют области 2000—1660, 1250—1000 и 1000—650 $см^{-1}$. Обычно наиболее информативной является первая из них, а для подтверждения полученных результатов изучают области более низких частот. В области 2000—1660 $см^{-1}$ наблюдаются обычно слабые полосы, однако при использовании относительно толстых кювет можно получить полезные сведения. В спектрах комбинационного рассеяния (КР) аренов имеется несколько характеристических полос, которые могут быть полезными, если структура еще не установлена однозначно.

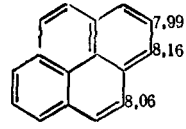
Использование спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) как критерия ароматичности уже обсуждалось (см. гл. 2.4). Относительно большие времена релаксации ароматических ядер ^{13}C и наличие в той же области химических сдвигов сигналов ^{13}C олефинов затрудняют точные структурные отнесения для ароматических систем при использовании спектроскопии ЯМР ^{13}C, если только не имеется подходящих модельных соединений [7]. Химический сдвиг ядер ^{13}C бензола равен 128,5 м. д. (относительно тетраметилсилана), а для класса аренов в целом химические сдвиги лежат в области 110—170 м. д. Теоретическая обработка химических сдвигов ароматических систем проведена достаточно полно, и имеются сводные данные по влиянию заместителей на химические сдвиги ^{13}C в замещенных бензолах.

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) аренов [8а] изучены весьма подробно, и в литературе можно найти примеры типичных спектров [8б]. Влияние диамагнитной анизотропии, ведущее к дезэкранированию протонов в бензоле, особенно выражено в полициклических аренах. Влияние кольцевого тока приблизительно аддитивно, поэтому сигналы α-протоиов в нафталине сдви-

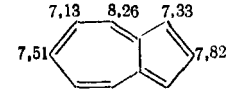
нуты на 0,35 м. д. в более слабое поле, чем β-протоны, а в антрацене сигналы протонов в положениях 1, 4, 5 и 8 сдвинуты на 0,52 м. д. в более слабое поле, чем сигналы протонов в положениях 2, 3, 6 и 7. Под влиянием двух бензольных колец протоны в положениях 9 и 10 антрацена еще более дезэкранированы (—0,92 м. д.). Более сложно обстоит дело с протонами при С-4 и С-5 фенантрена (43), которые дезэкранированы аномально, вероятно, вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Это позволяет сравнительно легко провести отнесение сигналов в ангулярноконденсированных полициклических аренах. Химические сдвиги (δ) протонов приведены у соответствующих положений в формулах фенантрена (43), пирена (44) и азулена (45).



(43)



(44)



(45)

Используя опубликованные данные по влиянию заместителей на химические сдвиги [8а], можно определить направление влияния заместителей в полизамещенных аренах и сделать приблизительную количественную оценку.

2.5.4. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО АРЕНОВ [9]

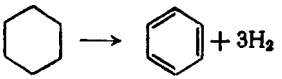
Основным источником ароматических углеводородов обычно была каменноугольная смола. Однако хотя бензол по-прежнему получают в значительных количествах из побочных продуктов коксования, сейчас главным источником ароматических углеводородов является нефть. В настоящее время необходимость сократить потребление сырой нефти привела к увеличению числа работ по более эффективному применению угля в качестве источника аренов. Запасы угля и бурого угля в 76 раз превышают разведанные запасы нефти [10]. Основные направления использования аренов перечислены ниже:

Бензол	Полистирол (через этилбензол и стирол) Фенол (через кумол) Циклогексан (и, следовательно, адипиновая кислота и капролактам)
Толуол	Бензол (дезалкилированием) Толилдиизоцианат
Этилбензол	Полистирол (через стирол)
о-Ксилол	Фталатные пластификаторы (через фталевый ангидрид)
м-Ксилол	*о*- и *п*-Ксилолы (изомеризацией)
п-Ксилол	Терефталевая кислота
Кумол	Фенол

Любое из индивидуальных соединений содержится в сырой нефти, естественно, в небольших количествах, поэтому до его выделения необходимо повысить концентрацию. Перегонкой можно грубо отделить широкую фракцию C_6—C_8, но даже в этой фракции содержание ароматических углеводородов довольно низкое. Циклодегидрогенизацию алканов в арены осуществляют при высоких температурах и давлениях в присутствии металлических катализаторов. Обычно в качестве катализатора используют платину (платформинг) на оксиде алюминия высокой чистоты. На металлических центрах осуществляются реакции гидрогенизации — дегидрогенизации, а кислотные центры на оксиде алюминия необходимы для катализа процесса изомеризации. Реакции гидрокрекинга могут проходить на центрах общего типа. Платину обычно наносят на носитель в виде платинохлористоводородной кислоты, которая также образует кислотные центры на оксиде алюминия. Количество платины в катализаторе колеблется от 0,3 до 1,0% по массе, а процесс происходит при 500—525 °C и давлении от $1{,}0 \cdot 10^6$ до $4{,}0 \cdot 10^6$ Па. Поверхность катализатора может легко дезактивироваться сернистыми соединениями и отложением кокса. Поэтому исходное сырье обессеривают до содержания серы < 3 м. д. по массе и реакцию проводят в присутствии водорода, чтобы избежать отложения кокса.

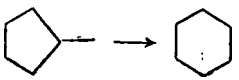
Здесь приведены некоторые типичные реакции, которые проходят при каталитическом риформинге (уравнения 1—6); они отражают сложные процессы, которые имеют место помимо циклодегидрогенизации. В результате исходное сырье, содержащее обычно около 10% аренов и 65% алканов, превращается в продукт риформинга, содержащий $\approx$50—65% аренов. Помимо чисто химического значения, каталитический риформинг важен и потому, что за счет увеличения содержания аренов существенно возрастает октановое число бензина, используемого в двигателях внутреннего сгорания.

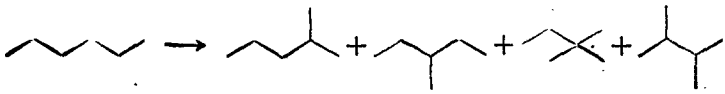
Для трех основных направлений использования бензола (см. выше) требуется значительно больше сырья, чем его можно получить из каменноугольной смолы и с помощью каталитического риформинга, поэтому значительное количество толуола дезалкилируют и также превращают в бензол. Реакция осуществляется каталитическим путем с использованием, например, цеолитов, оксида хрома, нанесенного на оксид алюминия, или термическим путем. Хотя механизм реакции мало изучен, однако, вероятно, термическая реакция проходит по радикальному механизму (уравнения 7—9).



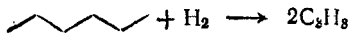
(1)

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_{12} + H_2 \qquad (2)$$

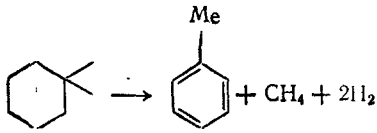

(3)



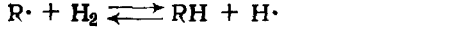
(4)



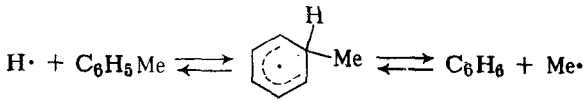
(5)



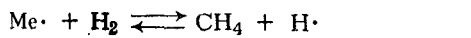
(6)



(7)

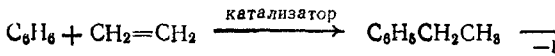


(8)

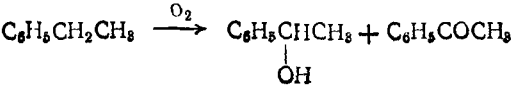


(9)

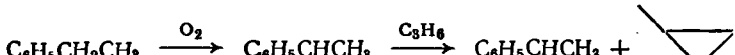
Этилбензол получают, главным образом, этилированием бензола этиленом в присутствии различных катализаторов, в том числе хлорида алюминия (для жидкофазных реакций) и фосфорной кислоты на кизельгуре (парофазные реакции). В одном из процессов используется трехфтористый бор. При этом происходит также полиалкилирование (см. разд. 2.5.6.5), однако полиалкилированные соединения выделяют и переалкилируют. Основным процессом превращения этилбензола в стирол является каталитическая дегидрогенизация на цинке или оксиде хрома при 630 °С. Используются также два процесса, включающие первоначальное окисление этилбензола. В первом из них, используя в качестве катализатора ацетат марганца(II), получают 1-фенилэтанол; наряду с ним образуются ацетофенон и бензойная кислота. Ацетофенон легко превращается в 1-фенилэтаиол, который дегидратируется далее в стирол на оксиде титана при 300 °С. Второй процесс включает окисление этилбензола до его гидропероксида, который затем взаимодействует с пропилеиом в присутствии катализатора с образованием пропиленоксида и 1-фенилэтанола (уравнения 10—13). Промышленное получение кумола в основном подобно получеиию этилбензола, лишь этилен заменен на пропилен.



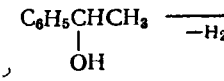
(10)



(11)



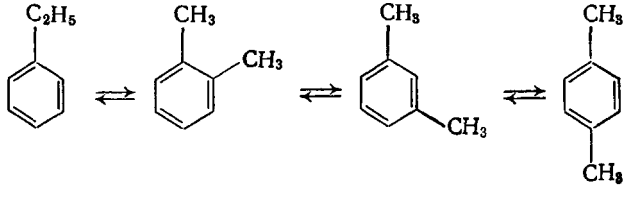
(12)



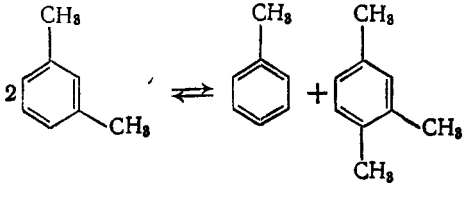
(13)

Требуемые в промышленности количества *о*- и *п*-ксилолов не обеспечиваются его производством из фракции C_8 после каталитического риформинга. *о*-Ксилол является единственным изомером, который можно выделить перегонкой, а *п*-ксилол получают дробной кристаллизацией (см. табл. 2.5.1). К сожалению, основным компонентом в смеси изомеров C_8 является *м*-ксилол, и поэтому бóльшую его часть приходится изомеризовать в равновесную смесь трех изомерных ксилолов, из которой затем можно выделить дополнительное количество о- и *п*-ксилолов. В этилбензол ксилолы изомеризуются медленно. Полагают, что на алюмосиликатных катализаторах перегруппировка изомерных ксилолов происходит путем постадийной миграции метильных групп по ароматическому кольцу, и поэтому прямого превращения *о*-ксилола в *п*-ксилол не происходит. По некоторым данным, реакции изомеризации на цеолитном катализаторе проходят через переалкилирование в триметилбензолы.

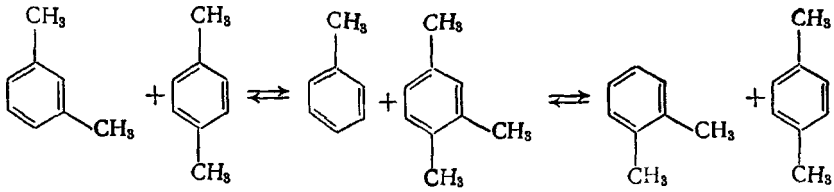
Изомеризация этилбензола в изомерные ксилолы осуществляется только в присутствии водорода и платинового катализатора. Очевидно, что последнюю систему следует использовать, если в исходном сырье содержится много этилбензола. Предложенные выше схемы изомеризации представлены в общем виде уравнениями (14)—(18).



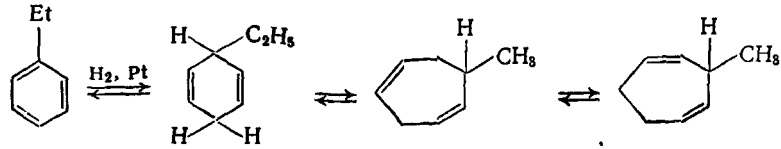
(14)



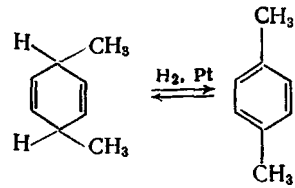
(15)



(16)



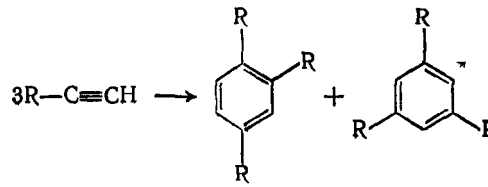
(17)



(18)

2.5.5. ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ

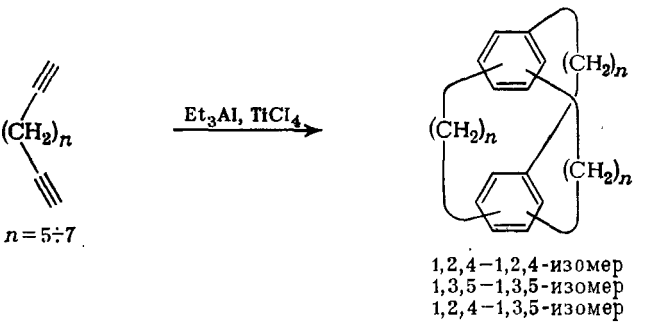
Термическая тримеризация ацетилена в бензол известна уже около 110 лет [11]. Эта реакция в высшей степени экзотермична, поэтому удивительно, что процесс приводит к разнообразным побочным продуктам и происходит только при температуре ~400 °С. В 1949 г. были опубликованы результаты работ, проведенных в Германии во время Второй мировой войны [12], в которых было показано, что циклотримеризация ацетилена в бензол в присутствии катализаторов $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$ или $Ph_3PNi(CO)_3$ протекает при более умеренных температурах. Позже была успешно осуществлена циклотримеризация разнообразных монозамещенных ацетиленов в присутствии катализаторов на основе переходных металлов [13]. При использовании моноалкилацетиленов образуются смеси 1,3,5- и 1,2,4-триалкилбензолов (уравнение 19), количественные соотношения между которыми зависят, по-видимому, от ряда факторов.



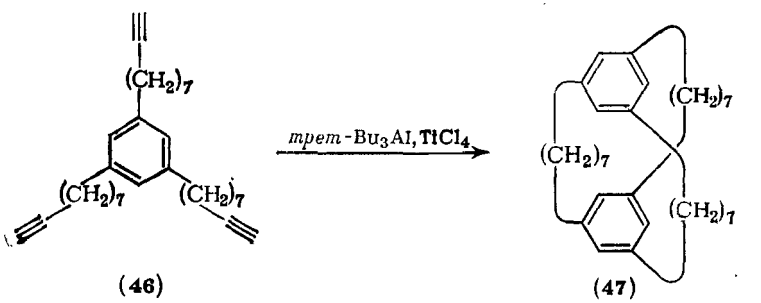
(19)

α,ω-Диацетилены тримеризуются в присутствии катализатора Циглера ($R_3Al-TiCl_4$). К сожалению, основными продуктами в

этих реакциях являются полимеры, но минорные продукты представляют интерес (уравнения 20—22). Очевидно, возможными интермедиатами являются тризамещенные производные бензола; было обнаружено, что из соединения (46) образуется смесь циклических мономерных продуктов с выходом 22%, из которой был выделен 1,3,5-изомер (47) с выходом 9%. Аналогично из гексаацетилена (48) образуется слоистый циклофан (49).

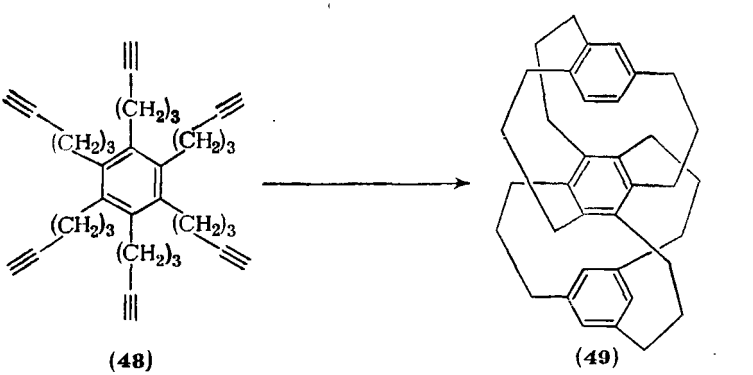


(20)



(46) (47)

(21)

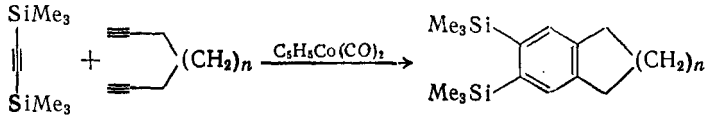


(48) (49)

(22)

Недавно было показано, что комплексы переходных металлов катализируют соолигомеризацию диацетиленов с моноацетиленами,

что является эффективным методом получения разнообразных производных бензола [14]. Особенно интересен в качестве моноацетиленового компонента бистриметилсилилацетилен. Стерические затруднения препятствуют самотримеризации, а миграция триметилсилильного остатка в присутствии разнообразных электрофилов позволяет регулировать направление реакции замещения. При использовании в качестве катализатора $C_5H_5Co(CO)_2$ из гептадиина-1,6 получен индан (**50**), а из октадиина-1,7 — тетралин (**51**) с выходами 82 и 85% соответственно (уравнение 23).

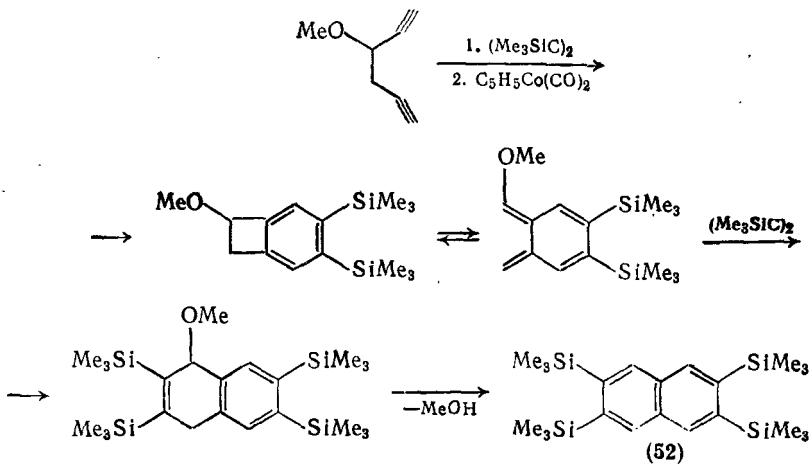


(23)

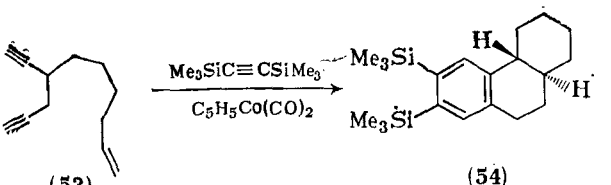
(**50**) $n = 1$

(**51**) $n = 2$

Тот же принцип был использован для получения производных бензоциклобутена из гексадиина-1,5 в качестве диацетиленового компонента. Поскольку четырехчленные циклы легко раскрываются, что приводит к *о*-хинодиметану, оказывается возможным использовать межмолекулярные или внутримолекулярные реакции Дильса — Альдера для построения дополнительных колец. Таким образом, реакция 3-метоксигексадиина-1,5 с бистриметилсилилацетиленом в присутствии $C_5H_5Co(CO)_2$ представляет собой одностадийный синтез 2,3,5,6-тетракистриметилсилилнафталина (**52**) (см. уравнение 24). Внутримолекулярный вариант (уравнение 25) реакции этого типа в 3-гексен-5′-ил-гексадиином-1,5 приводит к октагидрофенантрену (**54**) с выходом 80%. Аналогично из (**55**) получен ароматический стероид остратриен-1,3,5(10)-он-17 (**56**) с выходом 71% (уравнение 26).

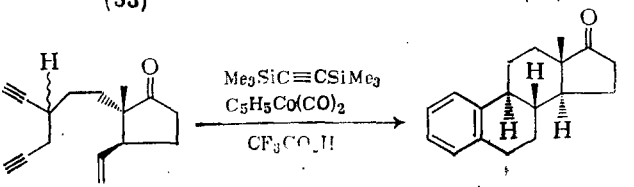


(24)



(25)

(53) (54)



(26)

(55) (56)

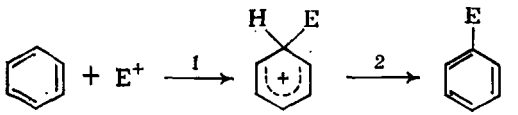
2.5.6. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ — ЭЛИМИНИРОВАНИЯ АРЕНОВ

Электрофильное замещение в ароматическом ряду относится к одной из наиболее изученных органических реакций. Можно рассмотреть два крайних случая: 1) одностадийное прямое замещение и 2) многостадийные процессы с участием дискретных интермедиатов. Если осуществляется механизм прямого замещения, следует ожидать первичного кинетического изотопного эффекта, причем при комнатной температуре $k_{1H}/k_{2H} \approx 5 \div 8$ или $k_{1H}/k_{3H} \approx 10 \div 16$. В большинстве реакций такой изотропный эффект не наблюдается. Так, скорости нитрования бензола и гексадейтеробензола одинаковы. Более подробно изотопные эффекты будут обсуждены позже.

Ранее отмечалось (см. гл. 2.2), что многие реакции присоединения к олефинам представляют собой характерные двухстадийные процессы. Первая стадия включает атаку олефина на электрофил с образованием катионного интермедиата. На второй стадии за счет атаки нуклеофилом образуется электрически нейтральный продукт. Для осуществления подобной двухстадийной схемы, например, в случае бензола потребуется по меньшей мере 146 кДж/моль (разность между резонансными энергиями бензола и циклогексадиена-1,3). Поэтому в большинстве реакций с участием электрофильных агентов и ароматического субстрата электрофил (обычно протон) уходит после атаки на исходный субстрат. Существуют веские доказательства в пользу двухстадийного механизма, и поэтому электрофильные замещения в ароматических системах можно рассматривать как электрофильное присоединение с последующим элиминированием ($A - S_E2$).

Реакции электрофильного присоединения — элиминирования аренов могут быть необратимыми (например, нитрование и бромирование) или обратимыми (например, сульфирование и алкилирование по Фриделю — Крафтсу). Будет ли реакция обратимой или

необратимой, зависит, до известной степени, от относительной величины энергии активации двух стадий с участием катионного интермедиата (σ-комплекс или интермедиат Уэланда), т. е. стадии 2 и обратной ей стадии 1 в уравнении (27).



(27)

Разнообразные электрофилы реагируют с аренами с образованием продуктов замещения. Наиболее важные из них перечислены ниже, однако не все они будут рассмотрены подробно; некоторые из этих реакций проходят только с сильно нуклеофильными аренами.

1. Протонирование, например

а) $ArSO_3H + H_3O^+ \longrightarrow ArH + H_2SO_4$

б) $ArH + D^+ \longrightarrow ArD + H^+$

в) $ArSiMe_3 + H_3O^+ \longrightarrow ArH + Me_3SiOH + H^+$

2. Металлирование, например

$$ArH + Tl(OCOCF_3)_3 \longrightarrow ArTl(OCOCF_3)_2 + CF_3CO_2H$$
$$ArH + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow ArHgOCOCH_3 + CH_3CO_2H$$

3. Электрофилы IV группы, например

а) алкилирование по Фриделю — Крафтсу

$$ArH + RCl \xrightarrow{AlCl_3} ArR + HCl$$

б) хлорметилирование

$$ArH + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} ArCH_2Cl$$

в) аминометилирование (реакция Манниха)

$$ArH + CH_2O + Me_2NH \longrightarrow ArCH_2NMe_2 + H_2O$$

г) ацилирование по Фриделю — Крафтсу

$$ArH + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} ArCOR + HCl$$
[или $(RCO)_2O$]

д) формилирование по Гаттерману — Коху

$$ArH + CO \xrightarrow{HCl,\ CuCl} ArCHO$$

е) формилирование по Гаттерману

$$ArH + Zn(CN)_2 + HCl \longrightarrow ArCH{=}\overset{+}{N}H_2\ Cl^- \xrightarrow{H_2O} ArCHO$$

ж) формилирование по Вильсмайеру

$$ArH + HCONMe_2 + POCl_3 \longrightarrow ArCH{=}\overset{+}{N}Me_2Cl^- \xrightarrow{H_2O} ArCHO$$

з) **ацилирование** по Губену — Гёшу

$$ArH + RCN + HCl \xrightarrow[H_2O]{ZnCl_2} ArCOR$$

4. Электрофилы V группы, например
а) нитрование

$$ArH + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} ArNO_2 + H_2O$$

б) нитрозирование

$$ArH + HNO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} ArNO + H_2O$$

в) диазосочетание

$$ArH + Ar'N_2^+ \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + H^+$$

5. Электрофилы VI группы, например
а) гидроксилирование

$$ArH + H_2O_2 + HF \longrightarrow ArOH + H_2O$$

б) алкоксилирование

$$ArH + трет\text{-}BuO{-}OH \xrightarrow{AlCl_3} [ArOBu\text{-}трет] \longrightarrow ArOH$$

в) сульфирование

$$ArH + SO_3 \longrightarrow ArSO_3H$$

г) хлорсульфирование

$$ArH + 2ClSO_3H \longrightarrow ArSO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$

д) сульфонилирование

$$ArH + PhSO_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} ArSO_2Ph + HCl$$

6. Электрофилы VII группы — галогенирование, например

$$ArH + Cl_2 \xrightarrow{Fe} ArCl + HCl$$
$$ArH + Br_2 \longrightarrow ArBr + HBr$$

2.5.6.1. Механизм ароматического нитрования [15]

Существование σ-комплексов, как устойчивых интермедиатов, доказано прямыми опытами. Это не обязательно указывает на то, что переходное состояние реакции электрофильного присоединения — элиминирования сходно по структуре с σ-комплексом. В самом деле, вопрос о роли комплексов в этих реакциях все еще остается предметом дискуссии [16]. В этом разделе основное внимание будет уделено механизму ароматического нитрования, который вызывает большой интерес [17]. Затем будут рассмотрены другие из перечисленных выше реакций электрофильного присоединения — элиминирования.

Результаты всех кинетических, спектроскопических и криоскопических работ, опубликованных до 1960 г., подтверждают точку зрения, что ион нитрония (NO_2^+) является эффективным электрофилом в реакциях нитрования аренов. С помощью спектроскопических и криоскопических методов были обнаружены низкие концентрации иона нитрония в безводной азотной кислоте. Надежно установлено также, что в присутствии большого избытка серной кислоты азотная кислота полностью превращается в нитронийбисульфат. Однако нитрование ароматических соединений, сходных по реакционной способности с бензолом, проходит в присутствии таких количеств воды, что ионы нитрония обнаружить невозможно. Вместе с тем участие ионов нитрония в нитровании также строго показано путем сравнения скорости нитрования со скоростью обмена ^{18}O между средой и азотной кислотой. Реакции нитрования некоторых реакционноспособных субстратов в присутствии воды имеют нулевой кинетический порядок. Это указывает на то, что нитрующий агент образуется из азотной кислоты в медленной (лимитирующей) стадии, предшествующей атаке электрофила ароматическим кольцом. В отсутствие ароматического субстрата скорость обмена ^{18}O между водой и азотной кислотой имеет нулевой порядок, как и при нитровании. Эти результаты лучше всего объясняются следующей схемой (уравнение 28):

$$HNO_3 + H^+ \xrightarrow{\text{медленно}} H_2O + NO_2^+ \begin{cases} \xrightarrow{ArH} ArNO_2 \\ \xrightarrow[H_2^{18}O]{} HNO_2^{18}O \end{cases} \qquad (28)$$

Выделение нитрониевых солей, содержащих перхлорат-, тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионы, и тот факт, что эти соли являются эффективными нитрующими агентами, также свидетельствует в пользу ранее сделанных выводов.

Нитрование было использовано для установления относительной реакционной способности большого числа ароматических соединений. Относительные скорости замещения в *о*-, *м*- и *п*-положения со статистическими поправками, так называемые парциальные факторы скорости, были рассчитаны для большого числа монозамещенных бензолов. Расчеты проводили, исходя из относительных скоростей $k_{C_6H_5R}/k_{H_6C_6}$, по кинетическим данным или методом конкурентных реакций путем определения изомерного состава продукта реакции в тех же экспериментальных условиях. Очень близкие результаты были получены при нитровании эквимольных смесей бензола и толуола азотной кислотой в нитрометане, ацетонитриле, уксусном ангидриде или кислотных растворителях. Эти результаты также подтверждают универсальный характер механизма с участием нитроний-катиона. В табл. 2.5.2 приведены типичные примеры. Очевидно, что хотя распределение изомеров в реакциях с предварительно приготовленными нитрониевыми солями близко к полученным ранее результатам, относительные скорости в реак-

Таблица 2.5.2. Ориентация, относительная реакционная способность и парциальные факторы скорости при нитровании некоторых типичных молекул

Соединение	Условия	Относительная скорость *	Распределение изомеров			Парциальные факторы скорости		
			орто	*мета*	*пара*	o_f	m_f	n_f
Толуол	HNO_3 в CH_3NO_2	21 [17а]	61,7	1,9	36,4	38,9	1,3	45,8
	HNO_3 в AcOH, 45 °C**	24 [17б]	56,5	3,5	40,0	41,0	2,5	58,0
	NO_2BF_4 в $C_4H_8SO_2$	1,67 [17в]	65,4	2,8	31,8	3,28	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	3,19
	NO_2PF_6 в $C_4H_8SO_2$	1,40 [17в]	67,6	1,4	31,0	2,84	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,60
	NO_2ClO_4 в $C_4H_8SO_2$	1,60 [17в]	66,2	3,4	30,4	3,18	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	2,92
***трет*-Бутилбензол**	HNO_3 в CH_3NO_2	15 [17а]	12,2	8,2	79,6	5,5	3,7	71,6
Хлорбензол	HNO_3 в CH_3NO_2	0,031 [17а]	29,6	0,9	69,5	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$
	NO_2BF_4 в $C_4H_8SO_2$	0,14 [17г]	22,7	0,7	76,6	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	$6{,}4 \cdot 10^{-1}$

* Относительно скорости нитрования бензола, принятой за единицу. ** Во всех остальных случаях нитрование проводили при 25 °C.

циях с солями значительно ближе подходят друг к другу и, следовательно, парциальный фактор скорости, например для атаки *мета*-положения, по-видимому, меньше, чем для отдельных положений бензола. Ниже приведен метод расчета на примере нитрования толуола сравнительно с бензолом в уксусной кислоте при 45 °C. Напомним, что в бензоле имеется шесть эквивалентных положений, а в толуоле-одно *пара*-положение и по два *орто*- и *мета*-положений:

$$o_f = 24 \cdot \frac{56{,}5}{100} \cdot \frac{6}{2} = 41$$

$$m_f = 24 \cdot \frac{3{,}5}{100} \cdot \frac{6}{2} = 2{,}5$$

$$n_f = 24 \cdot \frac{40{,}0}{100} \cdot 6 = 58$$

Изучение нитрования смесей бензола с толуолом с использованием предварительно приготовленных нитрониевых солей (см. табл. 2.5.2) и аналогичные эксперименты с *м*-ксилолом и мезитиленом, относительная реакционная способность которых по сравнению с бензолом оказалась равной 1,7 и 2,7 соответственно, увеличили число неясных вопросов. Выше уже упоминалось о непонятных результатах, полученных при расчете парциального фактора скорости для *мета*-положения. Кроме того, отмечалось, что в том

случае, когда реакция успевает пройти в основном до того, как реагенты образуют достаточно однородную смесь, результаты определения реакционной способности из опытов по конкурентному замещению могут быть ошибочными. Очевидно, что эта аномальная реакционная способность не подтверждается при определении констант скоростей нитрования нитрониевыми солями с помощью кинетических методов. Тем не менее были сделаны попытки обеспечить достаточное смешивание реагентов проведением реакции при различных их концентрациях. Эти результаты привели к предположению, что скорость ряда реакций аренов с электрофилами, в том числе и скорость нитрования нитрониевыми солями, связана скорее с π-основностью, а не σ-основностью аренов. Иными словами, образование π-комплекса является лимитирующей стадией. Однако место вхождения электрофила контролируется σ-основностью, как это показывают имеющиеся данные по распределению изомеров [16а]. Эта точка зрения на ароматическое нитрование была вновь подробно исследована [16б]. Было отмечено, что корреляция между соотношением продуктов нитрования нитрониевыми солями и относительной устойчивостью протонированных метилбензолов, по-видимому, ничуть не хуже, чем корреляция с устойчивостью π-комплексов. Соотношение продуктов конкурентного нитрования полиметилбензолов смесью кислот в сульфолане также плохо коррелирует с устойчивостью π-комплексов.

Вопрос, связанный со степенью прохождения реакции во время смешивания реагентов, изучен на примере нитрования бибензила, в котором каждое кольцо по реакционной способности аналогично толуолу, и, кроме того, передача влияния заместителя между кольцами минимальна. При использовании эквимольных концентраций бибензила и нитрониевой соли и полном смешении реагентов до начала реакции должны образоваться мононитробибензил (50%) и динитробибензил (25%). С другой стороны, в случае неполного смешения реагентов до реакции должно увеличиться количество непрореагировавшего субстрата и динитробибензила и уменьшиться количество мононитробибензила. Однако такое представление является слишком упрощенным, что со всей очевидностью следует из результатов нитрования бибензила азотной кислотой в *уксусном ангидриде*. *Полнота* смешивания не имеет значения для этой системы, но количество динитробибензила составляет только 55% от ожидаемого. При нитровании бибензила в сульфолане нитронийтетрафторборатом с использованием различных концентраций и условий смешивания количество дизамещенного продукта всегда было значительно выше, чем это получается по приведенному расчету. Таким образом, простой метод конкурентных реакций не пригоден для определения относительной реакционной способности ароматических соединений при нитровании нитрониевыми солями. Очевидно, основное влияние оказывает скорость смешивания.

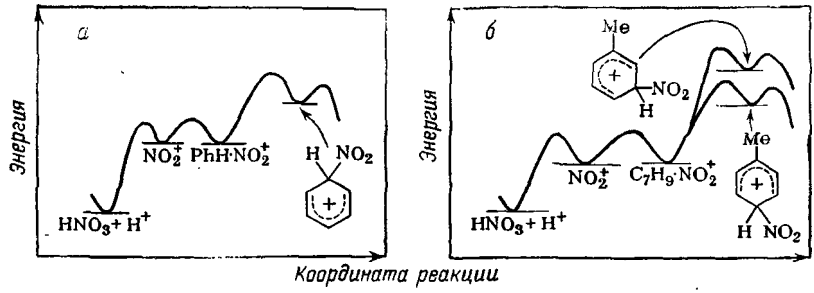
Интересные результаты были получены также при изучении кинетики [18] нитрования аренов, реакционная способность кото-

рых выше, чем у бензола и толуола. Можно было бы ожидать, что реакционная способность *п*-ксилола, *м*-ксилола и мезитилена значительно больше, чем у бензола (факторы около $50{,}4 \cdot 10^2$ и $1{,}6 \cdot 10^4$), однако при рассмотрении результатов нитрования в водной серной кислоте (68,3%) оказывается, что этот фактор ограничен значением ≈ 40. Предполагают, что лимитирующей стадией в этих реакциях является образование пáры при столкновении между ионом нитрония и ароматическим субстратом. В чем различие между этим предположением и предположением о лимитирующем скорость образовании π-комплексе? Ранее было отмечено, что соотношение продуктов плохо коррелирует с устойчивостью π-комплексов. Эти факты можно объяснить, не прибегая к притягивающим взаимодействиям в пределах «пары столкновения». Энергетический барьер диссоциации «пары столкновения» на компоненты может превышать 12 кДж/моль в кислой среде, этой энергии вполне достаточно для селективного образования σ-комплекса. Поскольку кинетические данные согласуются с диффузионной теорией соударений, то следует предпочесть термин «пара столкновения»». Обсуждение всех приведенных выше данных приводит к заключению, что схему уравнений (28) следует видоизменить так, как это показано в уравнении (29), где k_4 определяет скорость только в исключительных обстоятельствах. Различные константы скорости (k_3) атаки в *орто-*, *мета-* или *пара*-положения указывают, что распределение изомеров не зависит от лимитирующей стадии, поскольку в «пару столкновения» входит вся молекула арена, а не отдельные ее атомы.

$$HNO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \{ArHNO_2^+\} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{„пара столкновения“}}{\left[Ar\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right]^+} \xrightarrow{k_4} ArNO_2 \quad (29)$$

Обсуждение нитрования можно удобно обобщить в виде энергетических профилей, как это сделано на рис. 2.5.1. Экспериментальные результаты показывают, что в случае нитрования бензола и толуола скорость определяющей стадией является образование σ-комплекса (рис. *а* и *б* соответственно), а образование «пары столкновения» определяет скорость нитрования псевдокумола (1,2,4-триметилбензола) (рис. *в*).

Распределение изомеров, которое было обнаружено при нитровании толуола (см. табл. 2.5.2), в основном не зависит от условий реакции, исключая обычное влияние температуры. Однако необычные результаты, полученные при изучении некоторых полиметилбензолов, осложняют понимание реакции нитрования [19]. Так, нитрование азотной кислотой в уксусном ангидриде приводит к продуктам ацетоксилирования. Это смешивает все карты, заставляя предположить, что проходит электрофильное ацетоксилирование. В настоящее время известно, что это не имеет места. Хотя



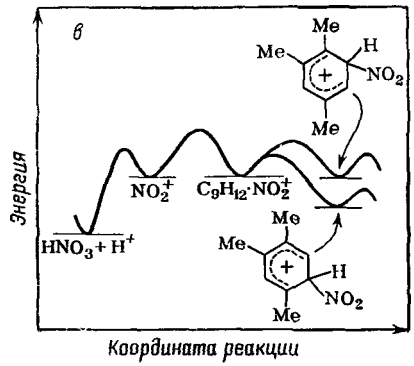
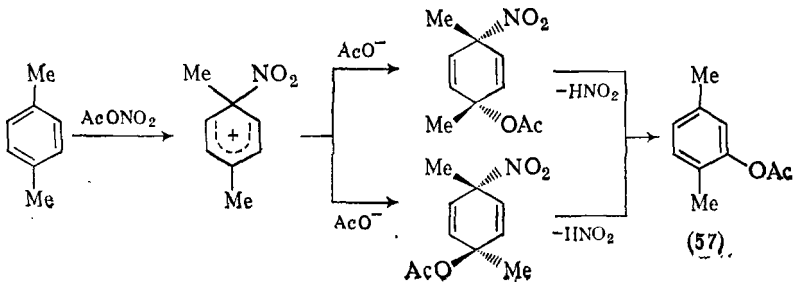


Рис. 2.5.1. Профили энергии для *реакций нитрования бензола* (*а*) и толуола (*б*) и реакции образования 5- и 6-нитро-1,2,4-триметилбензола (*в*):

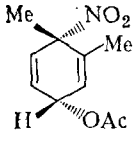
а, б — лимитирующей стадией является образование σ-комплекса; *в* — лимитирующей стадией является образование пары столкновения.

азотная кислота присутствует, главным образом, в виде ацетилнитрата, все же имеются некоторые сомнения относительно истинной природы электрофила. Так, азотная кислота в ускусном ангидриде реагирует с *п*-ксилолом с образованием смеси 2,5-диметилнитробензола и 2,5-диметилфенилацетата. Выделение аддуктов, в которых ацетилнитрат присоединяется по замещенному положению (*unco*-атака), и тот факт, что эти аддукты разлагаются, очевидно, по внутримолекулярному механизму с образованием ацетата (57), свидетельствуют в пользу механизма, приведенного на схеме уравнений (30):

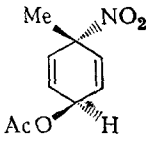


(30)

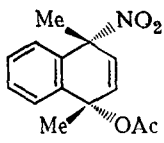
Аналогичные аддукты (58)—(64) выделены в реакциях с другими аренами, а некоторые аддукты были обнаружены в качестве интермедиатов. При реакции азотной кислоты в уксусном ангидриде с *п-трет*-бутилтолуолом при низкой температуре получены и выделены три аддукта. Основным продуктом является 1,2-аддукт (64), который, по-видимому, образуется в большем количестве, чем два других изомера, за счет пространственных затруднений в положении 4 (*ипсо* к *трет*-Bu). Другие нуклеофилы, например нитрат-ион и вода, также могут присоединяться к *ипсо*-замещенным σ-комплексам. *ипсо*-Замещенные σ-комплексы можно регенерировать ацидолизом.



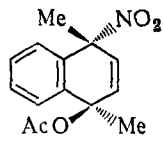
(58)



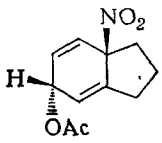
(59)



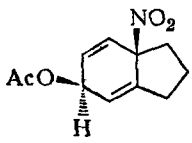
(60)



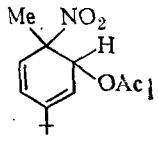
(61)



(62)

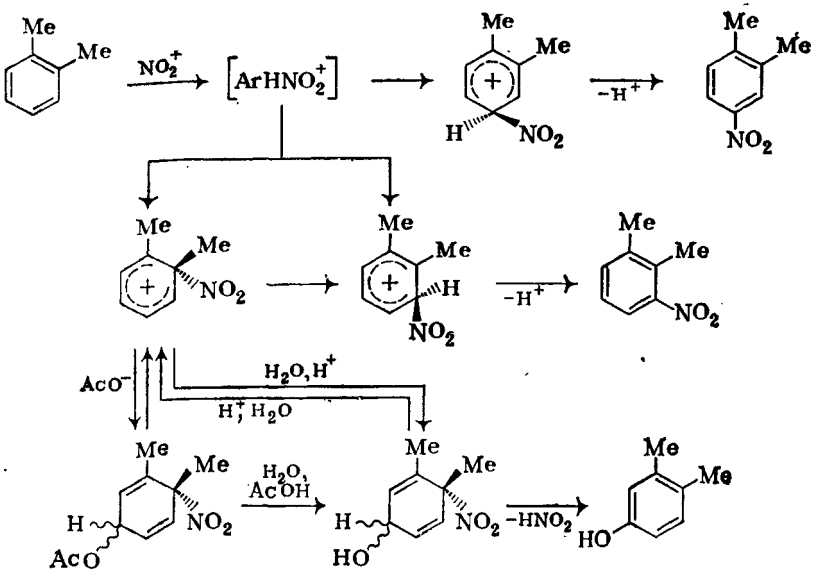


(63)



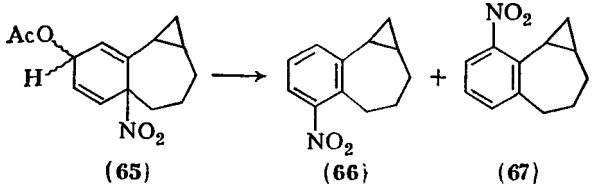
(64)

Нитрование *о*-ксилола в серной кислоте дает 2,3-диметилнитробензол и 3,4-диметилнитробензол, выход которых зависит от кислотности системы. При низкой кислотности получаются также нитродиметилфенолы. При ацидолизе эфиров (58) и (59) образуется 2,3-диметилнитробензол, выход которого увеличивается при возрастании кислотности; это подтверждает предположение, что нитрование *орто*-положения к алкильной группе, вероятно, часто включает первоначальную *ипсо*-атаку. Тот факт, что при ацидолизе (58) и (59) не образуется 3,4-диметилнитробензола, означает, что первоначальный *ипсо*-замещенный σ-комплекс не превращается вновь в «пару столкновения» и что в нем не происходят ни 1,3-, ни последовательные 1,2-сдвиги нитрогруппы. Эти результаты обобщены в уравнениях (31). Увеличение выхода 1,2,4-триметил-5- и 1,2,4-триметил-6-нитробензола при возрастании кислотности среды при нитровании 1,2,4-триметилбензола в серной кислоте приписано миграции нитрогруппы от С-4 к С-5 и от С-1 к С-6 соответственно.



(31)

В настоящее время не известно ни одного достоверного примера последовательных внутримолекулярных 1,2-сдвигов через незамещенное положение. Однако известны последовательные 1,2-сдвиги из одного *unco*-положения через другое *unco*-положение. Например, при ацидолизе **(65)** образуются структурные изомеры **(66)** и **(67)**, как показано в уравнении (32).

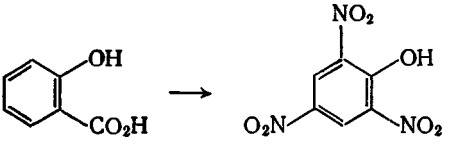


(32)

(65) **(66)** **(67)**

Раньше упоминалось об отщеплении *unco*-заместителя, например в случае протодесилилирования и протодесульфирования (см. с. 330, 331). С этой точки зрения мы обсудим только замещение *unco*-заместителя на нитрогруппу. Многие реакции этого типа известны уже с давних пор, однако их механизм, как правило, не выяснен. К таким реакциям относятся дезалкилирование, дезацилирование, десилилирование, десульфирование, декарбоксилирование, дедиазотирование и дегалогенирование [20]. Реакции с участием субстратов, сильно активированных по отношению к электрофильной атаке, могут включать первоначальное нитрозирование с после-

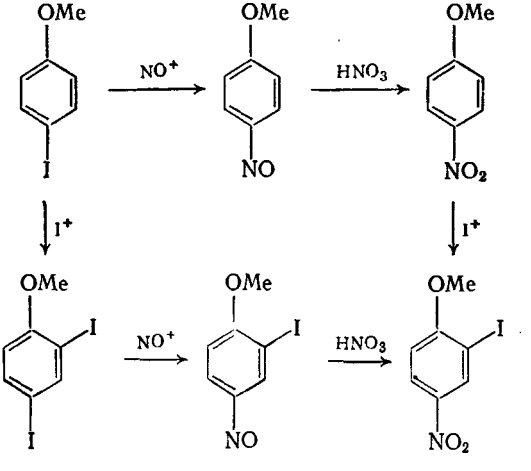
дующим окисленнем. Так проходит, например, нитрование салициловой кислоты (уравнение 33):



(33)

Нитродехлорирование наблюдается редко. С другой стороны, нитродебромирование является более обычным, хотя даже некоторые из этих реакций могут включать первоначальное нитрозодебромирование. В «отсутствие» азотистой кислоты, т. е. при использовании азотной кислоты в уксусном ангидриде, содержащем мочевину, из *п*-броманизола образуется *п*-нитроанизол с выходом 31%. Показано, что нитрование 2,6-диметил-4-иоданизола проходит как нитрозодеиодирование с последующим окислением. В отсутствие азотистой кислоты вытеснения иода не происходит.

Более сложным примером такого же типа превращений является перегруппировка Ревердина, в которой из 4-иоданизола образуется 2-иод-4-нитроанизол (уравнение 34). И здесь в отсутствие азотной кислоты вытеснения иода не происходит. Нитрозодеиодирование имеет место только в присутствии иона нитрозония или аналогичных частиц, причем сначала образуются *п*-нитроанизол (после окисления) и 2,4-дииоданизол (иодированием исходного вещества), после чего первое соединение медленно иодируется, а второе медленно нитрозодеиодируется и затем окисляется.

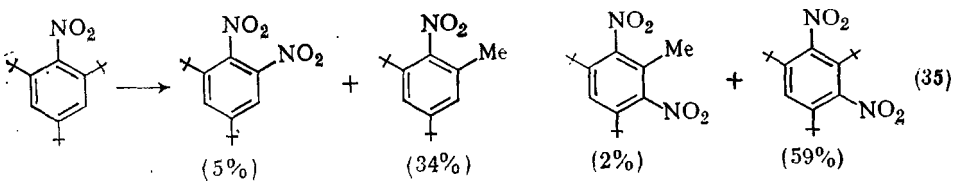


(34)

При использовании менее реакционноспособных соединений нитрозирование не идет. Нитрование *п*-дибромбензола в серной

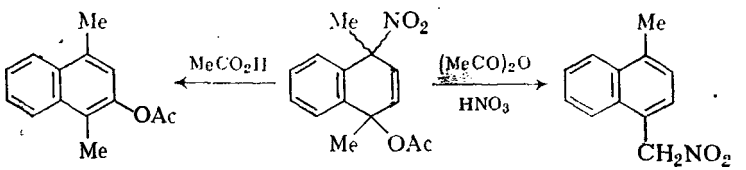
кислоте (69%) приводит к 2,5-дибромнитробензолу и 4-бромнитробензолу (60 и 34% соответственно) наряду с небольшим количеством 1,2,4-трибромбензола. Вполне возможно, что 2,5-дибромнитробензол образуется частично за счет 1,2-миграции в *ипсо*-σ-комплексе, а также в результате прямого нитрования исходного вещества.

При наличии вторичных и третичных алкильных групп часто наблюдается дезалкилирование, однако деметилирование имеет место только в случае полиметилбензолов и часто сопровождается замещением в боковую цепь. Например, при нитровании пентаметилбензола образуется 1,2-динитротетраметилбензол, в то время как из *п*-цимола образуется некоторое количество *п*-нитротолуола. Интересно проходит нитрование 2,4,6-три-*трет*-бутилнитробензола, поскольку эта реакция приводит не только к нитро-де-*трет*-бутилированию, но также и к образованию некоторого количества динитро-*трет*-бутилтолуолов (уравнение 35).



(35)

Примеры замещения в боковую цепь представлены аддуктами (**60**) и (**61**). Разложение этих соединений при 30 °С в уксусной кислоте приводит, главным образом, к 1,4-диметил-2-нафтилацетату, в то время как в уксусном ангидриде, содержащем азотную кислоту, основным продуктом является 4-метил-1-нафтилнитрометан(уравнение 36).



(36)

2.5.6.2. Кинетические изотопные эффекты [21]

Ранее упоминалось, что скорости нитрования гексадейтеробензола и бензола одинаковы. Отсюда можно сделать вывод, что энергия активации для потери протона из σ-комплекса (рис. 2.5.1*а*) меньше, чем для потери иона нитрония, т. е. что k_4 (уравнение 29)

не относится к стадии, лимитирующей скорость. Каково происхождение кинетических изотопных эффектов? По общему мнению, основным фактором здесь является различие в нулевых колебательных энергиях для связей с различными изотопами. Энергия зависит от массы атомов и уменьшается при возрастании приведенной массы. Приведенная масса двух атомов, связанных ковалентными связями, равна

$$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$$

Таким образом, связи C—^{2}H, O—^{2}H, N—^{2}H имеют более низкие энергии в основном состоянии, чем соответствующие связи C—H, O—H и N—H. Поэтому полный разрыв связи C—^{2}H требует большей энергии, чем разрыв связи C—H при одинаковом окружении. Если связь с водородом рвется на лимитирующей стадии, то скорость реакции будет уменьшаться при замещении водорода на дейтерий. Это явление называют первичным кинетическим изотопным эффектом. Если же такая связь разрывается не на лимитирующей стадии, то скорость реакции в целом не изменяется. В некоторых случаях наблюдаются вторичные изотопные эффекты в реакциях, в которых вовсе не происходит разрыва связи с изотопом. Поскольку различия в приведенных массах достигают максимума в случае изотопов ^{1}H, ^{2}H и ^{3}H, то первичные дейтериевые или тритиевые кинетические изотопные эффекты значительно больше эффектов, наблюдаемых в случае других элементов. Так, величина k_{12C}/k_{13C} составляет обычно 1,02—1,10. Дейтериевые изотопные эффекты изменяются от 1 (отсутствие изотопного эффекта) до 9 или 10, в то время как величина тритиевого изотопного эффекта может достигать 30.

Отсутствие первичного кинетического изотопного эффекта при нитровании бензола и толуола подтверждается экспериментами с использованием [^{3}H] бензола и толуола, содержащего тритий в кольце. Аналогично, заметного тритиевого изотопного эффекта не наблюдалось и при бромировании бензола и толуола. С другой стороны, небольшой изотопный эффект обнаруживается при сульфировании, и, следовательно, стадия 2 (уравнение 27), по крайней мере частично, определяет скорость сульфирования ($k_{1H}/k_{2H} \approx 2$). Другим примером является иодирование [2,4,6-^{2}H$_3$]фенола в ацетатном буфере, для которого обнаружен изотопный эффект $k_{1H}/k_{2H} = 4$. Интересным примером является реакция диазосочетания между ионом *n*-хлорбензолдиазония и β-[1-^{2}H]нафтол-6,8-дисульфокислотой (уравнение 37). Значение k_{1H}/k_{2H} для этой катализируемой основанием реакции может достигать 6,5, и в таком случае стадия 2 (уравнение 27) будет определять скорость реакции, однако величина k_{1H}/k_{2H} значительно изменяется в зависимости от условий реакции. Очевидно, подход основания, отнимающего протон от σ-комплекса, сильно затруднен заместителями в

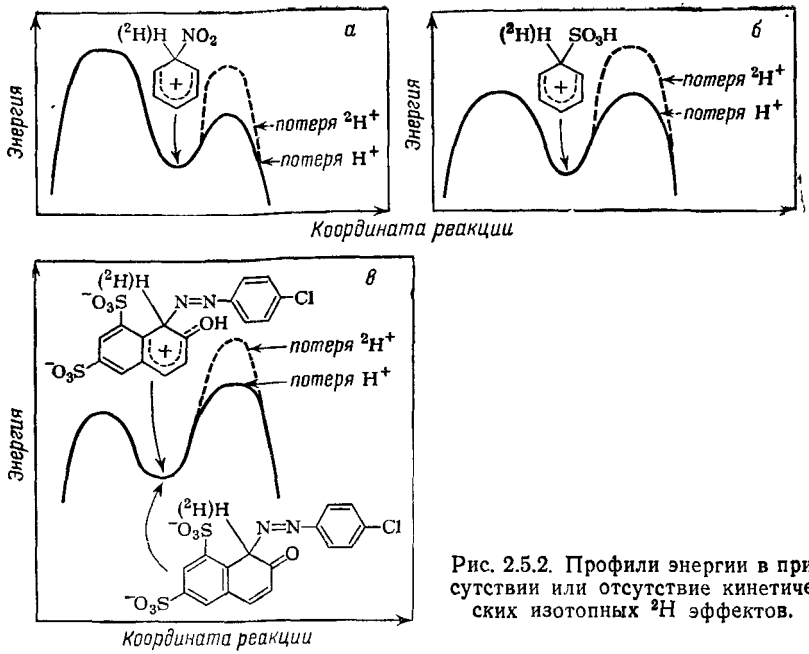
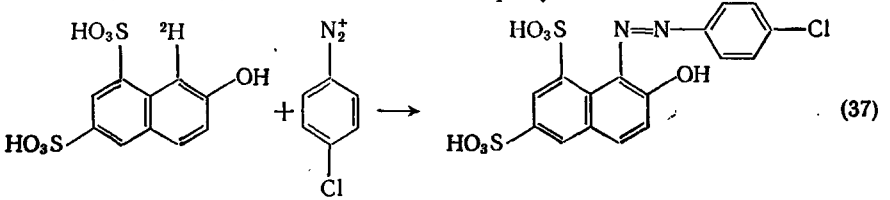


Рис. 2.5.2. Профили энергии в присутствии или отсутствие кинетических изотопных ^2H эффектов.

положениях 2 и 8, в особенности *пери*-заместителем. Для распада на исходные вещества основание не требуется.



(37)

Рассматривая часть энергетического профиля (см. рис. 2.5.1*а*) близ σ-комплекса, убеждаемся, что при замене протона на дейтерий увеличение энергии активации потери протона все еще меньше энергии активации потери иона нитрония. Это отражение качественно на рис. 2.5.2*а*. Аналогичные качественные диаграммы реакции сульфирования бензола, а также реакции (37) даны на рисунках *б* и *в* соответственно.

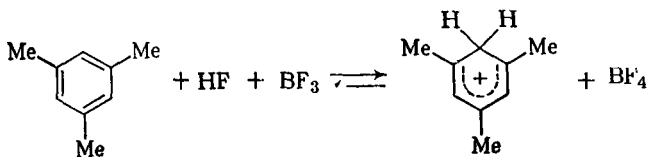
2.5.6.3. Реакции, включающие *ипсо*-протонирование

Эти реакции можно разделить на два типа: реакции, в которых обменивается водород, и реакции, в которых замещается не водород, а другая группа.

Кислотно-катализируемой реакции водородного обмена аренов посвящено много кинетических работ [18]. Их целью было как

выяснение механизма реакции, так и оценка влияния заместителей. *unco*-Реакции можно использовать для избирательного дейтерирования и тритиирования ароматических систем. Был подтвержден общий механизм, приведенный ранее (уравнение 27). σ-Комплексы действительно были выделены [22]. Так, при низких температурах мезитилен реагирует с фтористым водородом в присутствии трехфтористого бора с образованием желтого σ-комплекса, который распадается на исходные вещества при более высокой температуре (—15 °С) (уравнение 38). При использовании в качестве противоиона менее нуклеофильного гексафторантимоната образующаяся мезитиленовая соль не разлагается вплоть до 51 °С; в спектре ЯМР ^{1}H этой соли обнаружены резонансные сигналы при δ = 2,7 (*o*-CH_3); 2,8 (*n*-CH_3); 4,5 (CH_2) и 7,5 (CH).

Протонированный бензол был получен при добавлении раствора бензола в SO_2ClF к энергично перемешиваемой смеси $HF-SbF_5$ (мольное соотношение 1 : 1) в SO_2ClF при —78 °С. При —80 °С в спектре ЯМР ^{1}H этой смеси обнаружен резкий синглет (δ = 8,09) с сильными ^{13}C—H-сателлитами (3,3%) [$J(^{13}C-H)$ = = 26 Гц]. Этот химический сдвиг возникает за счет временно́го усреднения вырожденной системы ионов, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии ^{13}C [наблюдается сигнал (^{13}C) при δ = 144,8]. Спектр ЯМР ^{1}H был записан при —134 °С в другом растворителе, и в нем обнаружены резонансные сигналы при δ = = 5,69 (CH_2); 8,22 (*м*-H); 9,42 (*n*-H) и 9,58 (о-H).

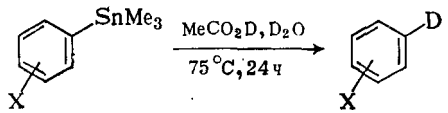


(38)

Обратимость реакций сульфирования и реакций алкилирования по Фриделю — Крафтсу подробно будет рассмотрена дальше. В этом разделе основное внимание будет уделено протодеметаллированию. Довольно детально изучено протодесилилирование [23а], а также реакции с участием германиевых, оловянных и свинцовых аналогов. Скорость расщепления соединений $ArMEt_3$ водно-метанольным раствором хлорной кислоты увеличивается в ряду M: Si < Ge ≪ Sn ≪ Pb. При использовании раствора хлористого дейтерия в тяжелой воде наблюдались первичные кинетические изотопные эффекты порядка $k_{1H}/k_{2H} = 1{,}55 \div 3{,}05$. Это подтверждает механизм с образованием σ-комплекса (уравнение 27) [24б].

Протодесилилирование находит применение в синтезе, например при получении стероида (56), когда последняя стадия включает отщепление двух триметилсилильных остатков под действием трифторуксусной кислоты (уравнения 24—26). Аналогично можно получать дейтерированные соединения с меткой в определенном положении, как, например, это проиллюстрировано реакцией (39).

Как способ получения веществ высокой изотопной чистоты (> 98%) эта реакция, по видимому, предпочтительнее гидролиза гриньяровских или литийорганических реактивов. Преимущество метода также в том, что его можно использовать в тех случаях, когда реактивы Гриньяра невозможно получить (например, если в молекуле имеется CO_2H-, NO_2- или CN-группа).



(39)

X= H, o-Me, *м*-Cl, *п*-OMe, *м*-CF_3, *п*-F или *п*-Br

Протодеаурирование представляет собой относительно новую реакцию электрофильного замещения, которая происходит при взаимодействии фенилзолототрифенилфосфина с хлористым водородом в спиртовом растворе (уравнение 40).

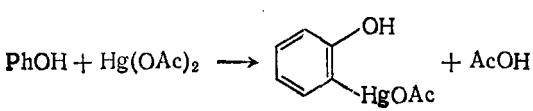
$$PhAuPPh_3 + HCl \longrightarrow PhH + Ph_3PAuCl \qquad (40)$$

2.5.6.4. Металлирование

Электрофильное металлирование с участием ароматических субстратов наблюдается при использовании, например, солей ртути, таллия и свинца. Эти реакции не следует смешивать с металлированием при участии, например, литийорганических соединений, таких как *н*-бутиллитий. В последнем случае реакция формально представляет собой отрыв наиболее кислого водорода ароматического субстрата *н*-бутил-анионом. Так, фторбензол металлируется в *орто*-положение к галогену, а 2-фторнафталин образует при металлировании 1- и 3-литий-2-фторнафталин (54 и 46% соответственно).

Электрофильное меркурирование ароматических соединений осуществляется солями двухвалентной ртути. Например, азотнокислая ртуть(II) в присутствии оксида ртути(II) (добавляемого для удаления азотной кислоты) и в отсутствие воздуха реагирует с бензолом (уравнение 41); уксуснокислая ртуть(II) реагирует с фенолом (уравнение 42). Взаимодействие тетраацетата свинца с *м*-диметоксибензолом проходит быстрее, чем с двумя другими изомерами, что свидетельствует в пользу электрофильной природы этой реакции.

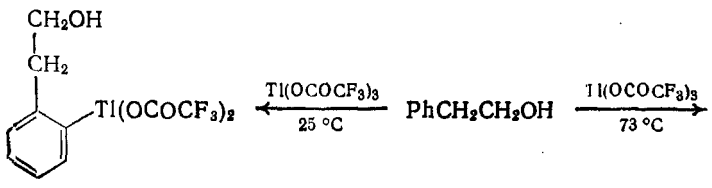
$$PhH + Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons PhHgNO_3 + HNO_3 \qquad (41)$$



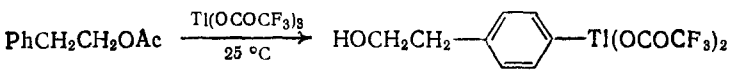
(42)

Прямое таллирование многих ароматических соединений проходит быстро при комнатной температуре при использовании трифторацетата таллия(III) [24а]. Толуол реагирует с солями таллия(III) в смесях трифторуксусной и уксусной кислот в семь раз быстрее бензола и замещается преимущественно в *пара*-положение (87%). Даже ароматические субстраты, содержащие электроноакцепторные заместители, такие как бензойная кислота и бензотрихлорид, реагируют с трифторацетатом таллия(III) в трифторуксусной кислоте при кипячении.

Подобно ароматическому меркурированию, соответствующие реакции таллирования являются редкими примерами легко обратимых электрофильных замещений. Так, протекание реакции 2-фенилэтанола с трифторацетатом таллия(III) проходит при комнатной температуре при кинетическом контроле с образованием *орто*-замещенного продукта, возможно, за счет внутримолекулярной передачи электрофильной таллирующей частицы. С другой стороны, при 73 °C реакция приводит преимущественно к *мета*-замещению (термодинамический контроль). На возможное участие комплекса типа кислота Льюиса — основание Льюиса между гидроксильной группой боковой цепи и трифторацетатом таллия(III) указывает превращение 2-фенилэтилацетата преимущественно в *пара*-замещенный продукт при комнатной температуре (кинетический контроль). Эти результаты обобщены уравнениями (43) и (44).



(43)



(44)

Вероятно, реакции ароматических соединений с солями таллия не представляли бы большого интереса, если бы арилталлиевые соли в качестве интермедиатов не давали бы возможность осуществить многие очень полезные синтетические превращения. Так, при взаимодействии *п*-толилбис(трифторацетил)таллия с диоксидом азота можно получить *п*-нитротолуол с хорошим выходом и

почти без примесей двух других изомеров [24б]. Ряд других типичных реакций проиллюстрирован уравнениями (45)—(48) [24а].

$$ArTl(OCOCF_3)_2 + KI(\text{водн.}) \longrightarrow ArI \quad (45)$$

$$ArTl(OCOCF_3)_2 + Pb(OAc)_4 \longrightarrow ArOH \quad (46)$$

$$ArTl(OCOCF_3)_2 + KCN(\text{водн.}) \xrightarrow{h\nu} ArCN \quad (47)$$

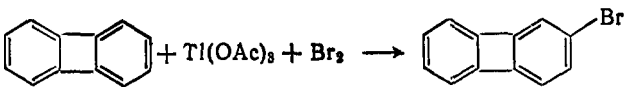
$$ArTl(OCOCF_3)_2 + LiAl^2H_4 \longrightarrow Ar^2H \quad (48)$$

Выделять арилталлиевое производное не всегда обязательно. Это иллюстрируется примером в высшей степени специфического бромирования, которое наблюдалось при использовании брома в присутствии ацетата таллия(III) (уравнения 49 и 50).



(49)

(R = OMe, 91%;
R = F, 70%;
R = Ph, 93%)



(50)

(88%)

2.5.6.5. Электрофилы IV группы

В этом разделе основное внимание уделено алкилированию и ацилированию по Фриделю — Крафтсу [25а]. Другие родственные реакции (см. разд. 2.5.6, п. 3) будут рассмотрены более кратко. Во всех этих реакциях образуется новая связь углерод — углерод. Как и в других примерах реакций электрофильного присоединения — элиминирования, ароматические молекулы выступают в роли нуклеофила и, следовательно, другие частицы, которые первоначально являются электронейтральными, подвергаются нуклеофильному замещению. В большинстве рассматриваемых в этом разделе реакций электрофильный компонент обладает недостаточной реакционной способностью, чтобы взаимодействовать со слабонуклеофильным ароматическим компонентом в отсутствие подходящего катализатора. Катализатор увеличивает электрофильность неароматического компонента.

Алкилирование по Фриделю — Крафтсу. Обычно в качестве катализаторов алкилирования алкилгалогенидами, спиртами и сложными эфирами используют кислоты Льюиса (уравнения 51—55). Как правило, для генерирования электрофила из олефина требуется протонная кислота. Можно использовать и другие алкилирующие агенты — тиолы, простые эфиры, сульфиды, сульфаты и даже, в определенных случаях, алканы [25б]. Заслуживает внимания этиленоксид, позволяющий ввести в молекулу цепочку из двух углеродных атомов, и циклопропан, позволяющий ввести трех-

углеродную цепочку. Как и в случае реакции обычного нуклеофильного замещения (см. гл. 3), следует рассмотреть два крайних механизма.

$$RCl + AlCl_3 \rightleftarrows R^+ + AlCl_4^- \quad (51)$$

$$ArH + R^+ \rightleftarrows \overset{+}{Ar}\begin{matrix}R\\H\end{matrix} \quad (52)$$

$$RCl + AlCl_3 \rightleftarrows R\text{—}\overset{+}{Cl}\text{—}\overset{-}{AlCl_3} \quad (53)$$

$$ArH + R\text{—}\overset{+}{Cl}\text{—}\overset{-}{AlCl_3} \rightleftarrows \overset{+}{Ar}\begin{matrix}R\\H\end{matrix} + AlCl_4^- \quad (54)$$

$$\overset{+}{Ar}\begin{matrix}R\\H\end{matrix} + AlCl_4^- \rightleftarrows ArR + HCl + AlCl_3 \quad (55)$$

В реакциях алкилирования по Фрнделю — Крафтсу в качестве катализатора чаще всего используют хлорид алюминия. Вероятно, что единого порядка активности катализаторов, который можно было бы установить опытным путем, не существует, поскольку вполне возможно, что активность катализатора будет зависеть от природы арена, электрофила и условий реакции. Предложен [26] следующий ряд активностей катализаторов:

Al (III) > Ga (III) > Fe (III) > Sb (V) > Zr (IV) > Sn (IV) > B (III) > Sb (III)

Для алкилирования в качестве электрофилов часто выбирают алкилгалогениды, и в случае достаточно нуклеофильных ароматических субстратов и реакционноспособных алкилгалогенидов с успехом можно использовать мягкий катализатор — хлористый цинк(II). По реакционной способности галогениды располагаются в следующий ряд: F > Cl > Br > I. Так, 1-хлор-3-фторпропан реагирует с бензолом в присутствии трихлорида бора с образованием 1-хлор-3-фенилпропана. По реакционной способности все алкилирующие агенты размещаются в следующей последовательности: аллил ≡ бензил > третичный алкил > вторичный алкил > первичных алкил.

Алкилирование по Фриделю — Крафтсу относится к группе наиболее сложных реакций электрофильного присоединения — элиминирования. Не только не существует единого механизма (см. уравнения 51—55), подходящего для всех случаев реакции, но возникают также и многие другие осложнения. Вступающая в ядро алкильная группа является естественно, электронодонорной, и поэтому продукт реакции более склонен к реакции с электрофилом, чем исходный субстрат. В связи с этим часто наблюдается ди- и полиалкилирование. Однако если использовать в качестве растворителя сам арен и проводить реакцию при энергичном перемешивании, часто удается получить продукты моноалкилирования с хорошим выходом. Эти два фактора имеют особенно большое

значение. Относительные скорости алкилирования по Фриделю — Крафтсу для простых алкилбензолов в 1,5—3 раза больше, чем для бензола. При эффективном перемешивании снижается до минимума влияние преимущественного растворения алкилбензолов в слое катализатора, где происходит реакция.

Присутствие электроноакцепторных групп в ароматическом кольце в большинстве случаев снижает нуклеофильность арена до такой степени, что алкилирование по Фриделю — Крафтсу в обычных условиях становится невозможным. Поэтому вместо сероуглерода в качестве растворителя часто используют нитробензол. Проведение реакций с субстратами, содержащими NH_2-, OH- и алкоксигруппы, вызывает затруднения. Дело в том, что эти группы обладают относительно высокой основностью и координируются с катализатором — кислотой Льюиса, эффективно выводя катализатор из системы. Так, ариламины легко алкилируются олефинами только при использовании в качестве катализаторов анилидов алюминия.

Двойственность механизма алкилирования по Фриделю — Крафтсу сильно ограничивает синтетическое использование этой реакции. Так, часто наблюдаются перегруппировки алкильного остатка [27]. Если алкилирование проходит по механизму, который можно формально отнести к типу S_N2, такая перегруппировка не создает трудностей. Неразветвленные спирты обычно не претерпевают перегруппировки при использовании в качестве катализатора хлорида алюминия, но перегруппировываются в присутствии трифторида бора или серной кислоты. На результат часто влияют условия проведения реакции. Так, при комнатной температуре бензол реагирует с *н*-пропилхлоридом в присутствии хлорида алюминия с образованием главным образом *н*-пропилбензола, тогда как при более высоких температурах образуются значительные количества кумола (уравнение 56).

$$PhH + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(35\%)}{PhCH_2CH_2CH_3} + \underset{(65\%)}{PhCH(CH_3)_2} \qquad (56)$$

Перегруппировка алкила происходит обычно в порядке от первичного ко вторичному и далее третичному и осуществляется, как правило, путем миграции гидрид-иона. Возможна также миграция анионного фрагмента. Примеры этих типов перегруппировок приведены в уравнениях (57) и (58).

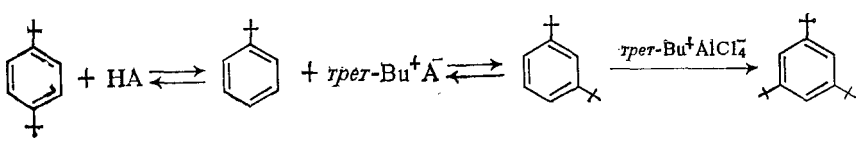
$$PhH + Me_2CHCH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} PhCMe_3 \qquad (57)$$

$$PhH + Me_3CCH_2OH \xrightarrow{BF_3} Ph-\underset{\displaystyle Me}{\overset{\displaystyle Me}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Me \qquad (58)$$

Если катализируемую трифторидом бора реакцию бензола с (2-^{14}C)этилфторидом проводить в неполярных растворителях, то происходит перераспределение метки в образующемся этилбензоле,

Однако при проведении реакции в нитрометане этого не наблюдается. Эти примеры приведены с целью подтвердить промежуточное образование карбениевых ионов в первом случае [28]. В отличие от этого при реакции 1-хлор[1,1-$^2H_2$]пропана с бензолом наблюдалось лишь незначительное перераспределение метки [29]. Чтобы произошло перераспределение метки в последней реакции при изомеризации *н*-пропилкарбениевого иона в другой *н*-пропилкарбениевый ион, должны были бы осуществиться два гидридных сдвига или один метильный сдвиг. Порядок термодинамической устойчивости алкилбензолов изменяется в ряду: третичный < вторичный < первичный, и поэтому реакции, которые на первый взгляд проходят без перегруппировки, в действительности протекают в условиях термодинамического контроля, причем первоначально образующийся *втор*-алкилбензол (кинетический контроль) затем подвергается перегруппировке с образованием *н*-алкилбензола. Такое течение реакции возможно только потому, что алкилирование по Фриделю — Крафтсу обратимо. Поэтому, чтобы избежать осложнений, первичные алкиларены часто получают ацилированием по Фриделю — Крафтсу с последующим восстановлением карбонильной группы по Клемменсену или Вольфу — Кижнеру.

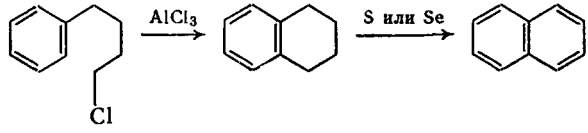
Проблемы, связанные с перегруппировками алкильного остатка, не единственная причина использования этого альтернативного пути. Переалкилирование продукта, образующегося при кинетическом контроле, может приводить в конечном счете к термодинамически наиболее устойчивому продукту. Наиболее устойчивыми термодинамически являются *мета*-алкильные производные. Например, было найдено, что при реакции толуола с этилбромидом в присутствии бромида галлия(II) образуются *о*-этилтолуол (38,4%), м-этилтолуол (21%) и *п*-этилтолуол (40,6%). По сравнению с соотношением изомеров, получаемым при нитровании толуола, в данном случае выход *м*-изомера высок. Этот факт может быть успешно использован в синтетических целях. Так, при реакции *трет*-бутилбензола с *трет*-бутилхлоридом в присутствии хлористого алюминия (в начальной стадии при —40 °С) образуется 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол с выходом ≈80% [30]. Тот же продукт получается при *трет*-бутилировании 1,4-ди-*трет*-бутилбензола. Опыты с меченными тритием соединениями обнаружили, что преобладающим, если не совершенно полным, является межмолекулярный перенос *трет*-бутильных групп. Результаты согласуются с механизмом, приведенным ниже (уравнение (59):



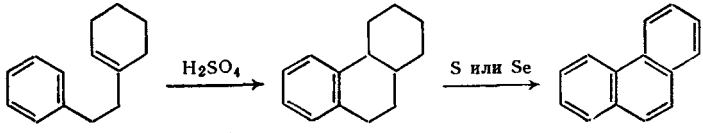
(59)

Одним из наиболее важных синтетических приложений алкилирования по Фриделю — Крафтсу являются реакции циклизации.

Наиболее часто используемый метод включает реакцию между хлористым алюминием и ароматическим субстратом, содержащим в боковой цепи галоген, гидроксил или олефиновый остаток в соответствующем положении. Реакции, приведенные в уравнениях (60)—(62), можно использовать для синтеза производных тетрагидронафталина, октагидрофенантрена и индана. Дегидрогенизация в первых двух случаях приводит далее к нафталинам и фенантренам. В последнем синтезе (уравнение 62) более удовлетворительные результаты были получены при использовании ионообменной смолы (Амберлит-15) [31] (вместо реагента Брадшера [32], серной кислоты или муравьиной кислоты):



(60)

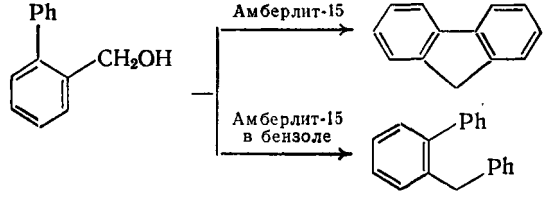


(61)

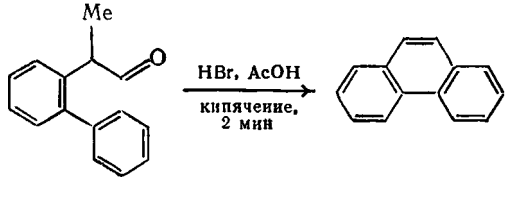


(62)

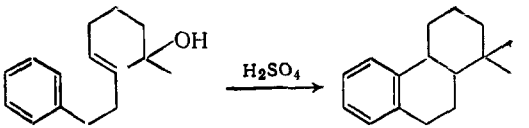
Производные флуорена могут быть получены путем циклодегидратации 2-арилбензиловых спиртов на Амберлите-15 [33]. Однако реакцию необходимо проводить в неароматических растворителях, таких как циклогексан, поскольку образующийся промежуточно «горячий» катион может атаковать бензол и нитробензол (уравнение 63). Очевидно, что ароматическая циклодегидратация типа, показанного в уравнении (64), родственна реакциям, приведенным выше, как и реакциям, изображенным уравнениями (65) и (66).



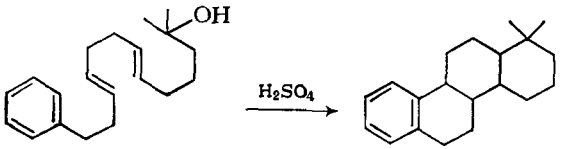
(63)



(93%) (64)

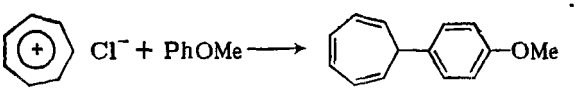


(65)



(66)

Как следует из приведенного выше обсуждения, в большинстве случаев в алкилировании по Фриделю — Крафтсу участвуют карбениевые ионы [18]. Образование карбениевого иона при использовании некоторых реагентов проходит чрезвычайно легко вследствие устойчивости катиона. Действительно, в определенных случаях алкилирование аренов с сильными нуклеофильными заместителями, например фенолов и ариламинов, проходит без катализатора. Это наблюдается при использовании трифенилметилхлорида [34] и 1-хлорадамантана [35]. Тропилиевый ион не взаимодействует с бензолом, но алкилирует анизол (уравнение 67) [36].

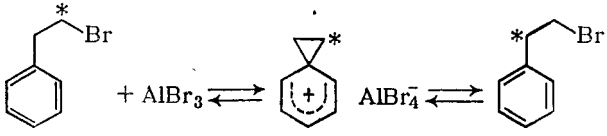


(67)

Вероятно, что при алкилировании первичными галогенидами свободные карбениевые ионы в реакции не участвуют. В таких случаях ионы могут существовать в форме диполярных комплексов (как показано на схеме уравнений 51—55) или в виде тесных ионных пар. Как показало изучение кинетики, некоторые реакции имеют третий порядок, т. е. первый порядок по каждому из компонентов: по электрофильному реагенту, ароматическому субстрату и катализатору. Поскольку известно, что свободные карбениевые ионы атакуют арены быстро, то скорость реакции не должна была бы зависеть от концентрации ароматического субстрата, если бы медленной стадией было образование карбениевого иона. Другую возможность представляет собой реакция S_N2 относительно электрофила. Такая возможность исключается во многих случаях, поскольку при использовании соответствующих хиральных электрофилов наблюдается почти полная рацемизация. Заслуживает внимание одно исключение в случае оптически активного метилоксирана [37], которое объясняется, по-видимому, полной инверсией.

Перегруппировка возможна даже в отсутствие свободных карбениевых ионов, поскольку продукты, образующиеся за счет гидридных сдвигов, наблюдались в условиях, при которых в реакции

участвуют тесные ионные пары. Помимо возможности перегруппировки иона до атаки ареном, в силу обратимости алкилирования по Фриделю — Крафтсу не исключена перегруппировка и после образования первоначального алкиларена. Здесь следует отметить, что изотопное перераспределение при взаимодействии [1-^{14}C]этилбромида с бромидом алюминия проходит в отсутствие арена, а перераспределение метки в 2-фенил[1-^{14}C]этилбромиде осуществляется так быстро, что кинетику его можно проследить только при температурах ниже —70 °С. Это, конечно, особый случай, и, по-видимому, здесь осуществляется последовательность стадий, приведенная в уравнении (68).

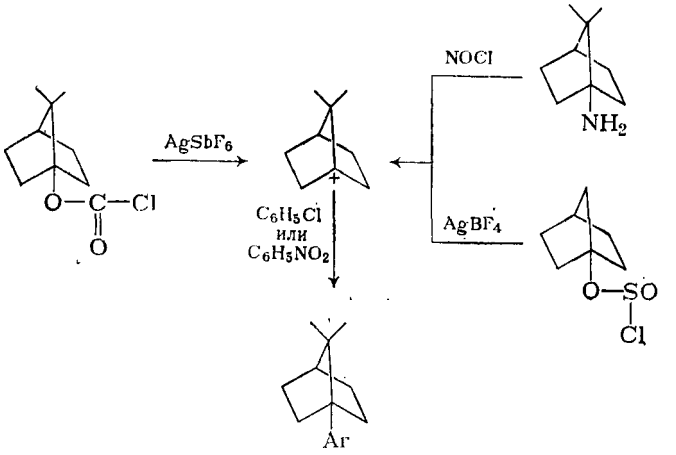


(68)

До сих пор мы совсем не упоминали реакций карбениевых ионов, образующихся при диазотировании первичных аминов. Как известно, этот метод приводит к образованию «горячих», или «несольватированных», карбениевых ионов. Были получены сходные результаты для дезаминирования аминов и дехлордекарбоксилирования хлорформиатов. Это обусловлено, несомненно, присутствием легкоудаляемых групп в соответствующих интермедиатах [ионов диазония (RN_2^+) и карбалкоксильных ионов R—O—$\overset{+}{C}$O)]. Мы рассмотрим реакции карбениевых ионов, генерированных из хлорформиатов под действием ионов серебра(I) [38], поскольку последние результаты в этой области представляют широкий интерес в связи с различными аспектами реакций электрофильного присоединения — элиминирования.

Хорошо известна инертность положения в вершине мостиковой группы бицикло[2.2.1]гептанов при различных попытках генерировать катион [39]. Так, 1-аминоапокамфан реагирует с нитрозилхлоридом в хлорбензоле с образованием смеси 1-хлорфенилапокамфанов (выход 9%). Реакция 1-хлорформилапокамфана с гексафторантимонатом серебра проходит более гладко с образованием 1-хлорапокамфана (17%) и смеси 1-хлорфенилапокамфанов (81%). Было найдено, что соотношение изомеров *орто* : *мета* : *пара* идентично соотношению изомеров, образующихся в реакции дезаминирования (т. е. 39 : 35 : 26). Следует отметить также, что 1-хлорапокамфан не реагирует с ионами серебра(I). Эти реакции проходят через мостиковый катион, о чем свидетельствует образование единственного продукта замещения — 1-(*м*-нитрофенил)апокамфана с выходом 24% при проведении аналогичной реакции хлорформиата в нитробензоле. Возможность осуществления этой реакции (уравнения 69) через радикальный центр в вершине мостиковой группы исключается в силу наблюдаемого соотношения

изомеров *орто* : *мета* : *пара*. Из 1-апокамфилрадикала, генерированного термолизом диацилпероксида в хлорбензоле, образуются *о*-, *м*-, *п*-изомеры в соотношении 13 : 60 : 27. Описано также получение 1-(*м*-нитрофенил)адамантана при взаимодействии 1-адамантилхлорформиата с гексафторантимонатом серебра(I) в нитробензоле [40].



(69)

Имеются данные по конкурентным реакциям [41] 1-хлорформилапокамфана с гексафторантимонатом серебра(I) в смесях ароматических растворителей, таких как хлорбензол — бензол, хлорбензол — толуол, бензол — толуол и хлорбензол — нитробензол. Поразительной особенностью этих реакций является то, что бензол оказался более реакционноспособным, чем толуол ($k_б/k_т$ = = 1,28 ± 0,24). (При изопропилировании смесей толуол — бензол это соотношение обычно составляет 0,61 [18].) Анализ всех данных приводит к предположению, что реакция проходит через образование σ-комплекса на лимитирующей стадии, даже в случае исключительно реакционноспособного электрофила.

В заключение коснемся вопроса, возникающего при изучении реакций иона серебра(I) с хлорформиатами и представляющего общий интерес в связи с реакциями электрофильного присоединения — элиминирования. Речь идет о реакции метилхлорформиата с анизолом. Изучение реакции ($^2H_3$)метилхлорформиата показывает, что она протекает преимущественно с первоначальной атакой по кислороду. Кроме того, диметилфенилоксониевая соль не перегруппируется в *о*-метиланизол внутримолекулярно. Эти результаты показывают, что первоначальные взаимодействия с участием электрофилов и несвязанных электронов могут играть более значительную роль, чем предполагалось раньше.

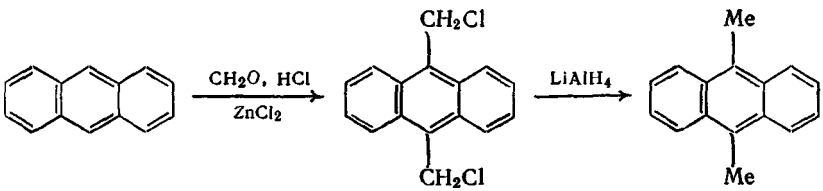
Хлорметилирование. Хлорметильную группу вводят в ароматические соединения путем обработки арена формальдегидом и хлористым водородом, обычно в присутствии кислоты Льюиса [25].

Например, бензилхлорид можно получить с хорошим выходом, пропуская сухой хлористый водород в суспензию хлористого цинка (II) и параформа в бензоле (уравнение 70):

$$PhH + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} PhCH_2Cl + H_2O \qquad (70)$$

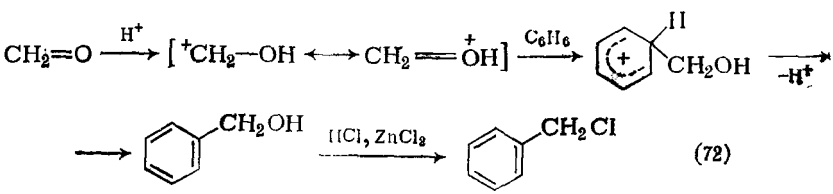
Фторметилирование, бромметилирование и иодметилирование осуществляют при использовании соответствующих галогеноводородных кислот. Для галогеналкилирования ароматических субстратов можно использовать также другие альдегиды. Реакция проходит успешно в присутствии некоторых электронодонорных заместителей (например, алкил- и алкоксигрупп) и электроноакцепторных групп (например, нитрогруппы). В отличие от нитробензола *м*-динитробензол не вступает в реакцию хлорметилирования. Амины и фенолы имеют слишком высокую реакционную способность и, если не содержат других электроноакцепторных групп, то образуют полимерные продукты.

Так же легко хлорметилируются полициклические арены. Так, нафталин хлорметилируется преимущественно в α-положение. Хлорметилирование антрацена трудно задержать на стадии монохлорметильного производного, и в результате образуется 9,10-ди(хлорметил)антрацен с хорошим выходом [42]. Восстановительное дехлорирование последнего до 9,10-диметилантрацена — диена, интересно для реакции Дильса — Альдера, который трудно получить иным путем, — успешно проходит при действии литийалюминийгидрида в ТГФ (уравнение 71).



(71)

Изучение механизма хлорметилирования показало, что первоначально образуется бензиловый спирт, который затем превращается в конечный продукт. Атакующим электрофилом является гидроксиметил-катион (схема уравнений 72).



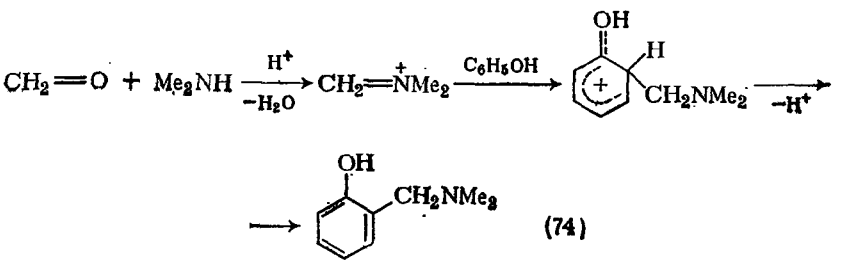
(72)

При хлорметилировании могут возникнуть два осложнения, о которых уже упоминалось выше. Во-первых, хлорметильная

группа является, хотя и в меньшей степени, чем метильная, электронодонорным заместителем, поэтому обычно трудно избежать дальнейшего хлорметилирования. Эта проблема, впрочем, не является столь же серьезной, как в случае алкилирования по Фриделю — Крафтсу. Во-вторых, продукт хлоралкилирования представляет собой бензилгалогенид, который в присутствии кислоты Льюиса может сам алкилировать по реакции Фриделя — Крафтса другую молекулу начального субстрата (уравнение 73). Эта реакция играет заметную роль, если в молекуле субстрата имеются электронодонорные заместители; так, в случае реакции с фенолами и ариламинами образуются полимерные продукты.

$$PhCH_2Cl + PhH + ZnCl_2 \longrightarrow Ph_2CH_2 \qquad (73)$$

Аминометилирование. Введение аминометильной группы в ароматическое кольцо, очевидно, сходно с хлорметилированием и представляет собой особый случай реакции Манниха. Поскольку аминоалкильная группа — недостаточно реакционноспособный электрофил, реакция проходит только с сильнонуклеофильными аренами. Реакция довольно широко используется для таких соединений, как пиррол и индол, однако аминоалкилирование карбоциклических систем в настоящее время ограничено фенолами (уравнения 74), а также вторичными и третичными ариламинами [44]. Возможно, что использование предварительно приготовленных электрофилов, таких как диметил(метилен)аммонийтрифторацетат, приведет к расширению сферы применения реакции аминометилирования.



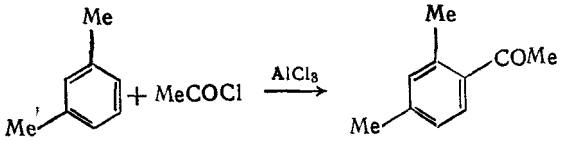
(74)

Ацилирование по Фриделю — Крафтсу. Наиболее важный общий метод получения арилкетонов включает реакции галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот с аренами в присутствии кислот Льюиса, а также реакции карбоновых кислот с аренами в присутствии протонных кислот [25]. Смешанные ангидриды карбоновой кислоты и сульфокислоты [46] и в особенности производные трифторметансульфокислоты являются наиболее активными ацилирующими агентами и гладко ацилируют бензол в отсутствие катализатора. Смешанные ангидриды можно получать также in situ реакцией галогенангидрида с трифторметансульфокислотой; последнюю после проведения реакции можно регенерировать в виде бариевой соли почти количественно. Типичные примеры реакций

ацилирования по Фриделю — Крафтсу приведены в уравнениях (75)—(87).

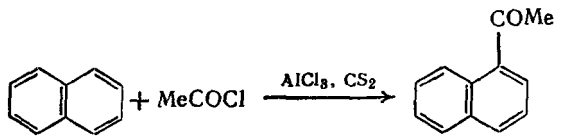
$$PhH + MeCOCl \xrightarrow{AlCl_3} PhCOMe \quad (97\%) \qquad (75)$$

$$PhMe + (MeCO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} Me\text{-}C_6H_4\text{-}COMe \quad (80\%) \qquad (76)$$

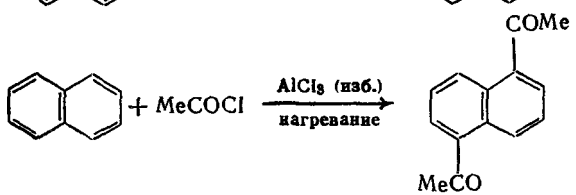


(80%) (77)

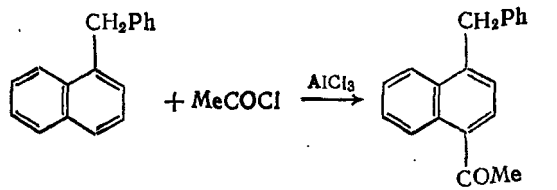
$$Ph\text{—}Ph + MeCOCl \xrightarrow{AlCl_3} Ph\text{-}C_6H_4\text{-}COMe \quad (90\%) \qquad (78)$$



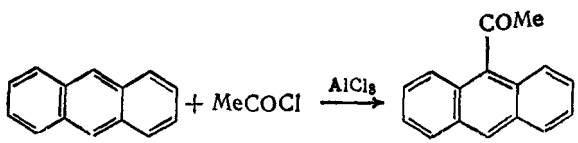
(92%) (79)



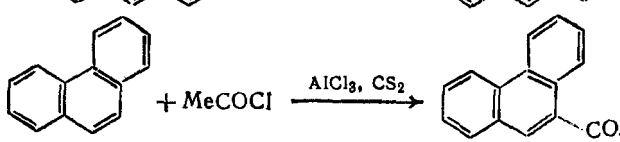
(33%) (80)



(60%) (81)



(71%) (82)

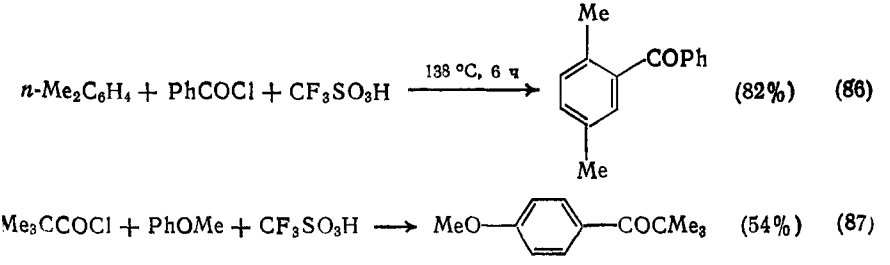


(65%) (83)

$$PhH + CF_3SO_3COPh \xrightarrow{60\,^\circ C} Ph_2CO \quad (90\%) \qquad (84)$$

$$PhOMe + CF_3SO_3CO\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow MeO\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \quad (84\%) \qquad (85)$$



В качестве ацилирующих агентов обычно применяют хлорангидриды. Можно использовать и другие галогенангидриды, которые располагаются по своей реакционной способности в следующий ряд: I > Br > Cl > F. Катализаторами могут служить обычные катализаторы алкилирования по Фриделю — Крафтсу, однако чаще всего применяют хлорид алюминия. Основное отличие ацилирования от алкилирования заключается в том, что в случае галогенангидридов необходимо использовать немногим больше одного моля катализатора, а в случае ангидридов карбоновых кислот — немногим больше двух молей катализатора. Один моль катализатора «исключается» из системы за счет координации по карбонильным группам присутствующего карбонильного соединения. Иногда комплексы между хлорангидридом и хлоридом алюминия состава 1 : 1 (68) получают до введения ароматического субстрата. Образующийся продукт реакции обычно также координируется с хлоридом алюминия (69).

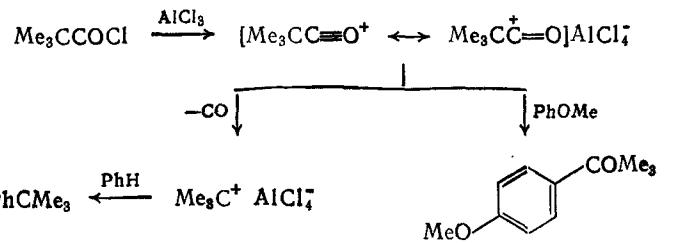


(68) (69)

Ацилирование ди- и полиалкилбензолов иногда протекает сложно. Так, хотя при ацетилировании *n*-ксилола в сероуглероде обычно образуется 2,5-диметилацетофенон, при проведении той же реакции в избытке арена как растворителя получается 2,4-диметилацетофенон. Очевидно, при ацилировании происходит переалкилирование и в реакциях Фриделя — Крафтса возможна *ипсо*-атака. Однако в общем ацилировании по Фриделю — Крафтсу проходит более просто, чем алкилирование. Нуклеофильность продукта ацилирования ниже, чем исходного вещества, за счет электроноакцепторного эффекта карбонильной группы, и, следовательно, продукт обладает меньшей реакционной способностью.

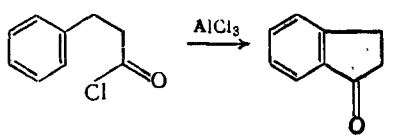
Еще одним преимуществом ацилирования по сравнению с алкилированием является отсутствие перегруппировки алкильного остатка в ацилирующем реагенте. Кроме того, при ацилировании редко имеют место реакции диспропорционирования. Исключением

из этого общего правила является пивалоилирование. Так, в реакции бензола с пивалоилхлоридом в присутствии хлорида алюминия образуется главным образом *трет*-бутилбензол. С другой стороны, из анизола получается в основном *п*-метоксипивалофенон (уравнение 88). Очевидно, оксид углерода отщепляется в случае первой реакции, поскольку *трет*-бутилкатион относительно устойчив.

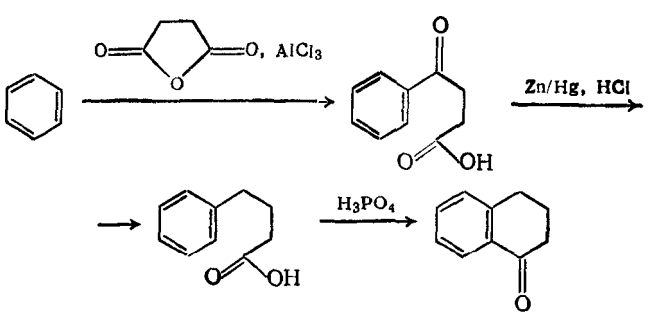


(88)

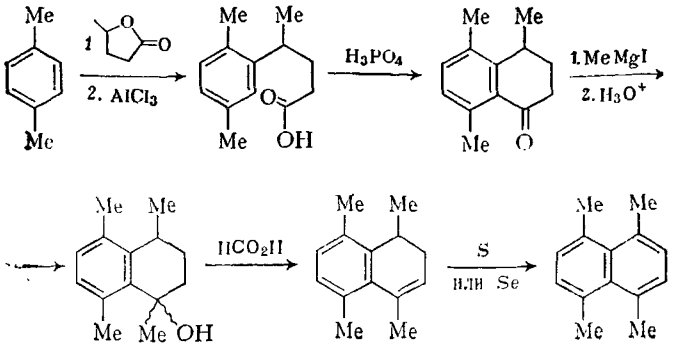
Важное значение для синтеза ди- и полициклических систем имеет внутримолекулярное ацилирование по Фриделю — Крафтсу. Так, 1-инданон можно получить циклизацией β-фенилпропионилхлорида (уравнение 89). Аналогично, из γ-фенилмасляной кислоты можно приготовить 3,4-дигидронафталин-1-(2*H*)-он (α-тетралон). Исходную кислоту можно синтезировать из бензола в две стадии (уравнения 90). γ-Лактоны, такие как γ-бутиролактон, алкилируют арены в присутствии хлорида алюминия, и, следовательно, γ-фенилмасляная кислота получается в одну стадию. Примером такой методики служит синтез 1,4,5,8-тетраметилнафталина (уравнения 91). В этой области имеется много вариантов синтеза. Так, из нафталина можно получить производные фенантрена, а используя фталевый ангидрид вместо янтарного ангидрида или γ-бутиролактона, можно приготовить производные антрацена из бензола или 1,2-бензантрацен (уравнения 92) из нафталина.



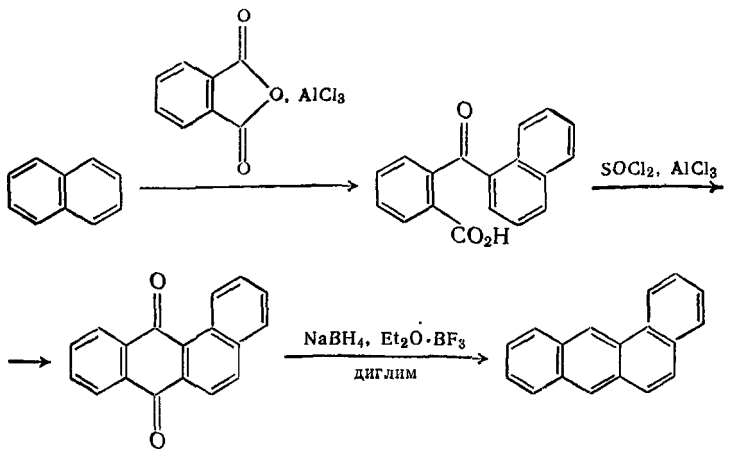
(89)



(90)

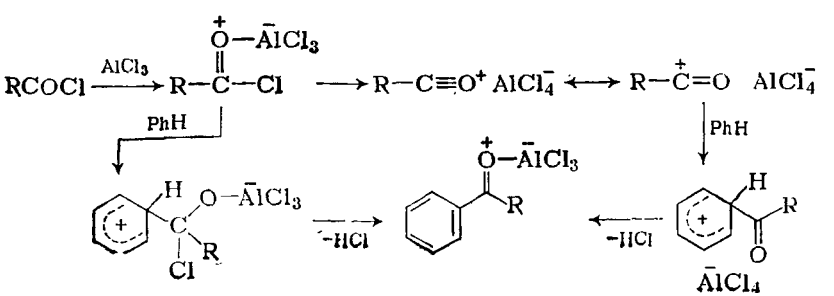


(91)



(92)

Ацилирование по Фриделю — Крафтсу, как и алкилирование, можно рассматривать двояко. С одной стороны, возможны реакции, протекающие с участием ацилиевого иона, а с другой — реакции, протекающие через непосредственную атаку ареном комплекса 1 : 1 (комплекс **68**). Между этими крайними механизмами следует поместить реакции с участием тесных ионных пар (см. уравнения 93).



(93)

По какому именно механизму будет проходить данная реакция, зависит от ряда факторов, таких как нуклеофильность арена, структура ацилирующего агента, характер катализатора и природа растворителя. Так, ацетилий-ион обнаружен с помощью ИК-спектроскопии в жидком комплексе хлористого ацетила с хлоридом алюминия в полярных растворителях, таких как нитробензол. С другой стороны, в хлороформе обнаружен только комплекс (68), а не ацетилий-ион. В последнее время было выполнено много работ [18], позволяющих в известной степени объяснить ситуацию. Прежде всего следует отметить пространственные затруднения при ацилировании толуола по сравнению, например, с его нитрованием (см. табл. 2.5.2). Так, используя ацетилхлорид и хлорид алюминия, получают *п*-метилацетофенон с очень высоким выходом (до 97%), в то время как при нитровании основным изомером является *о*-нитротолуол (см., однако, обсуждение *unco*-атаки). При ацетилировании в сероуглероде наблюдаются меньшие пространственные затруднения по сравнению с реакциями в нитробензоле. Нафталин образует в сероуглероде 1-ацетилнафталин, однако при использовании в качестве растворителя нитробензола образуется в основном 2-ацетилнафталин. Интересно, что бензоилирование менее чувствительно к пространственным затруднениям, чем ацетилирование. Аномальное изменение реакционной способности в реакциях ацилирования при переходе от бензола к мезитилену обусловлено, вероятно, изменением механизма реакции [47]. Аналогично, более низкая реакционная способность хлорацетилхлорида по сравнению с ацетил- и бензоилхлоридом в реакции с сильнонуклеофильными аренами [48] может быть отнесена за счет изменений отдельных деталей механизма. Для реакций с участием свободного ацилиевого иона ($RC{\equiv}O^+$) скорость уменьшается в присутствии электронодонорного заместителя в группе R. Обратная картина имеет место для реакций с участием комплекса хлорангидрида с катализатором (комплекс 68). В связи с этим следует отметить, что удалось получить ацилийгексафторантимонаты и с успехом использовать их в ацилировании по Фриделю — Крафтсу [49].

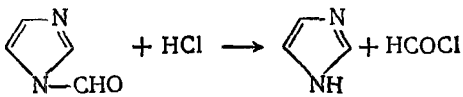
Формилирование [25]. В этом разделе будут рассмотрены реакции 3 (д—ж) из перечня, приведенного в разд. 2.5.6, а также формилирование с участием формилфторида, дихлорметилового эфира и реакция Раймера — Тимана.

Формилирование бензола и простых алкилбензолов можно осуществить с хорошим выходом, используя оксид углерода, хлористый водород и хлористый алюминий под высоким давлением $(1 \div 2{,}5)\,10^7$ Па. При атмосферном давлении реакцию проводят в присутствии хлорида меди(I), который, по-видимому, обеспечивает высокую местную концентрацию CO за счет комплексообразования. Эта реакция известна как реакция Гаттермана — Коха. Реакция происходит таким образом, как если бы формилхлорид был ионизован до формил-иона, который и является гипотетическим электрофилом. Однако высокие выходы 4-формилалкилбензолов

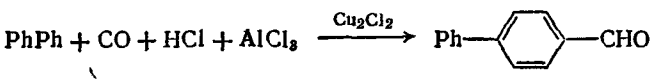
свидетельствуют об участии более объемистого электрофила. Смесь реагентов удобно получать действием хлорсульфоновой кислоты на муравьиную (уравнение 94). Реакция хлористого водорода с N-формилимидазолом дает раствор формилхлорида в хлористом метилене при —65 °С (уравнение 95). По этому способу при формилировании при атмосферном давлении из бензола и толуола получают бензальдегид и *п*-толуиловый альдегид с выходами 90 и 85% соответственно, а бифенил превращается в 4-формилбифенил (уравнение 96) с выходом до 73%. Однако при формилировании некоторых алкилбензолов наблюдается тенденция к переалкилированию и дезалкилированию. Так, *п*-ксилол превращается в 2,4-диметилбензальдегид, а триизопропилбензол — в диизопропилбензальдегиды. Нафталин, по-видимому, не образует нафтальдегида.

В одной из удобных модификаций синтеза используют формилфторид [50], который получают при реакции смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот с безводным фтористым водородом. Формилфторид (т. кип. —29 °С) расходуется по мере образования. По этому методу нафталин превращается в 1-нафтальдегид с выходом 73% (уравнение 97).

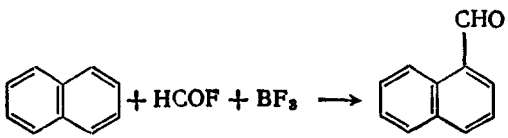
$$HSO_3Cl + HCOOH \longrightarrow HCl + CO + H_2SO_4 \qquad (94)$$



(95)



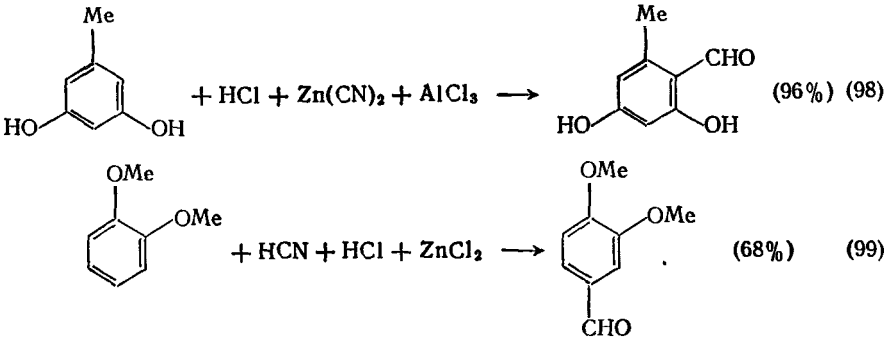
(96)



(97)

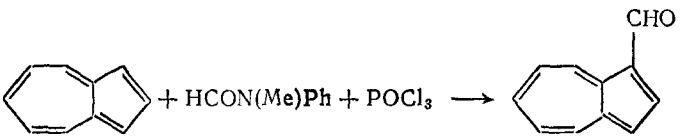
Формилирование цианидом цинка(II) и хлористым водородом известно как реакция Гаттермана. В отличие от реакции Гаттермана — Коха, которая не дает результата с фенолами и ариловыми эфирами, этот метод приводит к образованию альдегидов с хорошими выходами. Первоначально в реакции использовалась синильная кислота, хлористый водород и в качестве катализатора кислота Льюиса, например $ZnCl_2$. Примеры реакций Гаттермана приведены в уравнениях (98) и (99). Механизм реакции Гаттермана неясен. Первоначальными продуктами реакции являются соли альдиминов, которые затем гидролизуются в альдегиды. Вполне

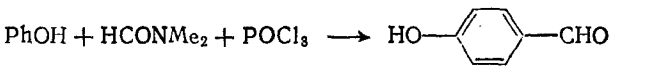
возможно, что электрофилом является формимидиевый комплекс с катализатором — кислотой Льюиса.

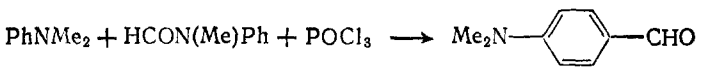


Особенно ценным методом является реакция Вильсмайера, при которой формилирование проводят, используя дизамещенные формамиды и хлорокись фосфора или фосген. Однако этот метод пригоден только для сильнонуклеофильных ароматических соединений. Наиболее часто используются N-метилформамид и N,N-диметилформамид. Бензол, алкилбензолы и нафталин не дают альдегидов по реакции Вильсмайера. Реакция также не проходит или в лучшем случае приводит к низким выходам альдегидов в случае ариловых эфиров, замещенных в *пара*-положении.

Азулен формилируется (уравнение 100) в положение 1 с выходом 85%, антрацен — в положение 9, а аценафтен — в положение 3 (85 и 92% соответственно). Из фенола образуется *п*-гидроксибензальдегид (уравнение 101), а из N,N-диметиланилина — *п*-N,N-диметиламинобензальдегид с выходом 85 и 50% соответственно (уравнение 102).



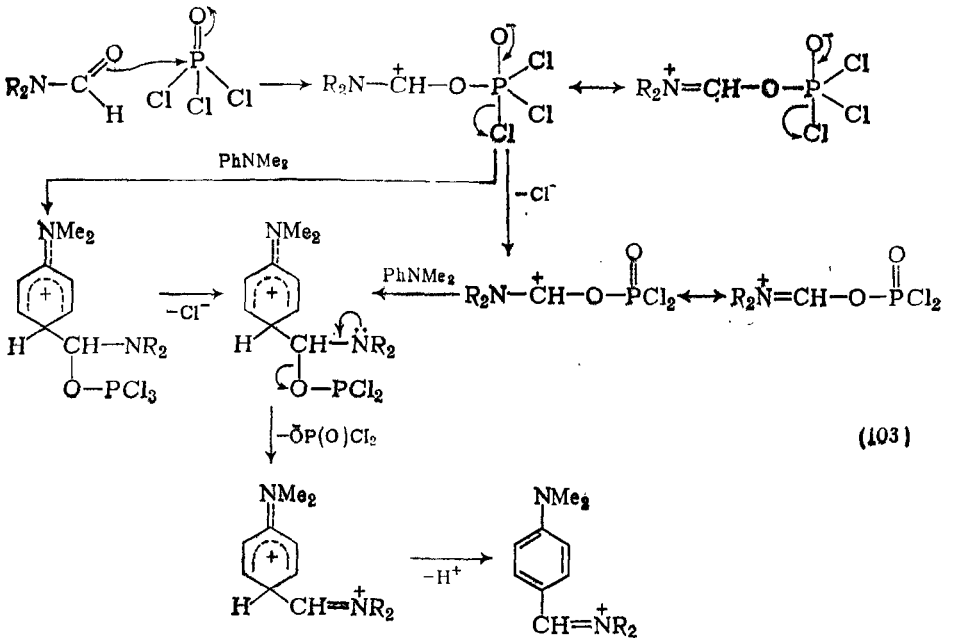




Структура электрофила, участвующего в формилировании по Вильсмайеру, изучалась в ряде работ. В ранних работах [51] было показано, что реакция Вильсмайера проходит только с хлорокисью фосфора, а не с фосгеном или хлористым тионилом (исключением являются N,N-дизамещенные формамиды). В случае бензанилида

альдегид образует только при одновременном присутствии амида, хлорокиси фосфора и нуклеофильного ароматического субстрата.

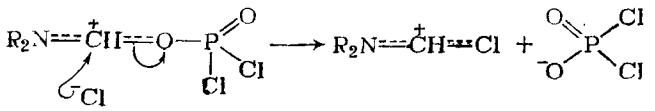
В более поздних работах [52] было обнаружено, что, судя по выходам полученных продуктов, N,N-диметилтноформамид при формилировании отличается реакционной способностью от N,N-диметилформамида. Эти результаты приводят к заключению, что электрофилом является фосфорсодержащий реагент; это согласуется с уравнением (103).



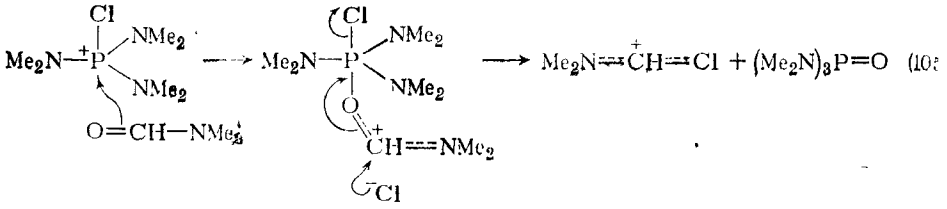
(103)

С другой стороны, имеется много доказательств [53] в пользу того, что хлорокись фосфора реагирует с N,N-диметилформамидом, образуя не содержащий фосфора электрофил и анионный фосфорный остаток (уравнение 104). Отсутствие спин-спинового взаимодействия между низкопольным протоном и ^{31}P в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{31}P согласуется с этим предположением. Нет ничего удивительного в том, что такой катион образуется, однако, по мнению автора, это не подтверждает его участия в формилировании по Вильсмайеру в качестве электрофила, поскольку в реакционных смесях отсутствовал ароматический субстрат. Следует отметить, что хлор(трисдиметиламино)фосфонийгексафторфосфат реагирует с N-метиланилином в N,N-диметилформамиде, образуя с количественным выходом N-формил-N-метиланилин. Однако, с другой стороны, этот реагент, который может легко распадаться на предполагаемый формилирующий агент в реакции Вильсмайера

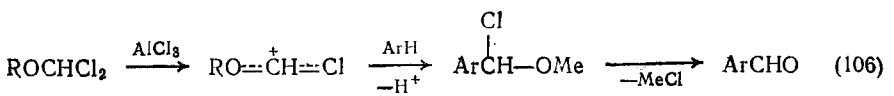
(уравнение 105), не дает продукта С-формилирования в реакции с N,N-диметиланилином [54].



(104)

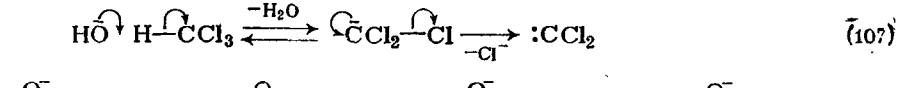


Арены, такие как бензол, бифенил, нафталин, формилируются дихлорметилалкиловыми эфирами в присутствии кислоты Льюиса в качестве катализатора. Эти эфиры канцерогенны, и поэтому использовать эту реакцию обычно избегают. Однако дихлорметилалкиловые эфиры легко получаются реакцией пентахлорида фосфора с алкилформиатами. В качестве катализатора наиболее часто используют хлориды титана(IV) и олова (IV). Вероятно, реакция проходит так, как показано на схеме (106):

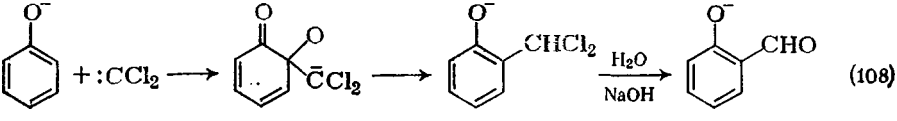


(106)

В реакции Раймера — Тимана, которая пригодна только для формилирования фенолов, а также некоторых нуклеофильных гетероциклических систем, таких как пиррол и индол, выходы редко превышают 50% [55]. Реакция приводится в щелочном растворе, а электрофил представляет собой нейтральный дихлоркарбен (уравнения 107 и 108).



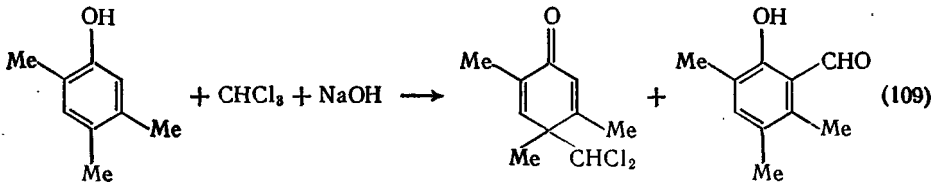
(107)



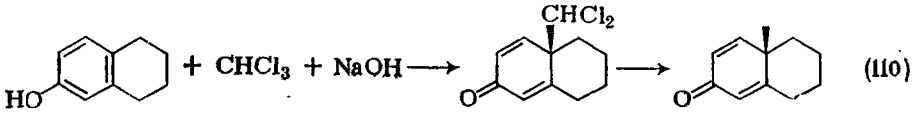
(108)

Фенолы с заместителем в *пара*-положении, кроме производных салицилового альдегида, образуют 4,4-дизамещенные циклогексадиеноны-2,5. Два атома хлора неопентильного типа сохраняются вследствие пространственных затруднений для гидролиза по механизму S_N2 (уравнение 109). Этот тип реакции используют для

введения ангулярной метильной группы в производные декалина. Два атома хлора можно удалить гидрогенолизом (уравнение 53).



(109)



(110)

Арены можно ацилировать, используя модифицированную реакцию Гаттермана, в которой синильная кислота заменена на алкил- или арилцианид [25]. Эта реакция известна как реакция Губена — Гёша. Для ее проведения в большинстве случаев необходим катализатор — кислота Льюиса; наиболее часто используют хлорид цинка(II). Реакция пригодна для аренов только при использовании активированных нитрилов, например, таких как дихлорацетонитрил, который реагирует с бензолом в присутствии $AlCl_3$ и дает после гидролиза сначала кетиминную соль — ω,ω-дихлорацетофенон:

$$PhH + Cl_2CHCN + AlCl_3 \longrightarrow PhC(=\overset{+}{N}H)-CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ph-CO-CHCl_2$$

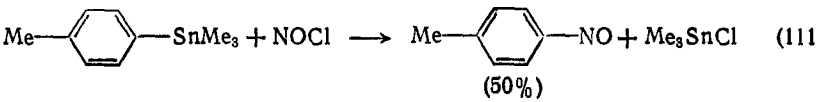
В этой реакции электрофил может быть протонированным нитрилом.

2.5.6.6. Электрофилы V группы

В этом разделе будут рассмотрены реакции нитрозирования и диазосочетания ароматических соединений.

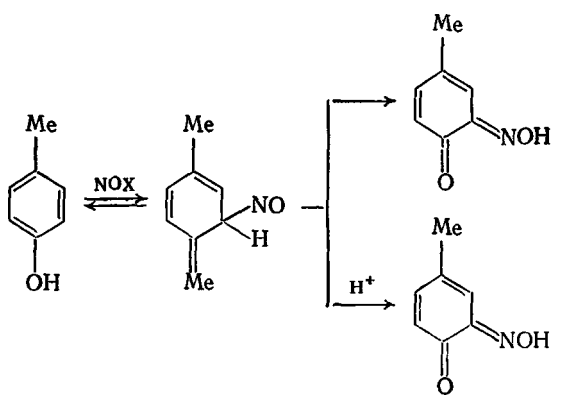
С-нитрозирование ароматических систем проходит эффективно обычно только с нуклеофильными субстратами, такими как фенолы и третичные амины [56]; из первичных аминов образуются диазониевые соли, а из вторичных аминов — N-нитрозосоединения. N-Нитрозосоединения можно изомеризовать в С-нитрозосоединения с помощью перегруппировки Фишера — Хеппа (см. гл. 7). Некоторые первичные и вторичные ариламины можно нитрозировать по углероду непосредственно действием нитрозилсерной кислоты в концентрированной серной кислоте. В арен, реакционная способность которого обычно слишком мала для прямого нитрозирования, нитрозогруппу можно ввести с помощью нитрозодестаннилирования (уравнение 111). Этот метод основан на том, что триметил-

станнильный остаток является более легко уходящей группой, чем протон [57].



(111)

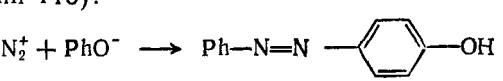
Установить истинную природу электрофила при нитрозировании фенолов значительно труднее, чем в случае нитрования. Обычно для нитрозирования требуются сильнонуклеофильные ароматические субстраты, поскольку ион нитрозония значительно устойчивее иона нитрония и, следовательно, значительно менее реакционноспособен. Кинетические исследования [58] показали, что реакционная способность иона нитрозония по крайней мере в 10^{14} раз ниже реакционной способности иона нитрония. Нитрозирование в концентрированной хлорной кислоте ($> 5M$) почти наверняка идет с участием иона нитрозония. Нитрозирование бензола и толуола происходит в 10,4 M хлорной кислоте, однако поскольку ион нитрозония и хлорная кислота являются окислителями, то в действительности всегда образуется много нитросоединения. Высокая устойчивость иона нитрозония приводит к тому, что стадия 1 (см. уравнение 27) становится особенно легко обратимой, и величина k_1/k_2 — большой. При этом наблюдаются значительные первичные кинетические изотопные эффекты. Для реакций с фенолом и [4-^{2}H]фенолом величина k_{1H}/k_{2H} равна $3{,}8 \pm 0{,}5$, а для анизола $2{,}7 \pm 0{,}3$. Гексадейтеробензол реагирует в дейтеросерной кислоте примерно в 8,5 раз медленнее, чем обычный бензол. По-видимому, лимитирующая стадия разложения σ-комплекса характерна для нитрозирования ароматических субстратов с различной степенью нуклеофильности. Полагают, что нитрозирование *п*-крезола проходит двумя путями (схема уравнений 112), причем оба включают быстрое и обратимое образование диенового интермедиата, который затем медленно превращается в конечный продукт спонтанно или за счет кислотно-катализируемого процесса.



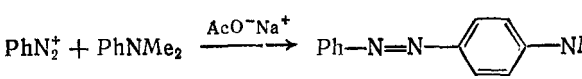
(112)

Ароматические ионы диазония, представляющие собой обычно слабые электрофилы, сочетаются с образованием азосоединений только с сильнонуклеофильными ароматическими соединениями. Большинство примеров представляют собой реакции аминов и фенолов [59]. Замещение проходит обычно в *пара*-положение к электронодонорному заместителю, а если это положение занято, то в *орто*-положение. В реакциях сочетания фенолов и аминов важную роль играет кислотность среды. С фенолами реакция проходит быстро только в слабощелочном растворе (уравнение 113), по-видимому, потому, что неионизированная форма не является обычно достаточно реакционноспособной. Значение pH раствора фенолят-иона должно быть не слишком высоким, иначе реакция не пройдет обычным путем, поскольку в достаточно щелочной среде арилдиазониевый ион превращается в соответствующий арилрадикал через диазогидроксид. Реакции арилдиазониевых солей с аминами осуществляются обычно в нейтральной или слабоосновной среде (уравнение 114). Тот факт, что сочетание осуществляется в *пара*-положение даже в кислой среде, означает, что в реакции участвует непротонированный амин. Первичные и вторичные амины часто сочетаются по азоту с образованием триазенов, в особенности, если избегать сильнокислых условий. В некоторых случаях это особенно выгодно, поскольку в кислых условиях можно регенерировать диазоний и, следовательно, триазены, которые являются относительно устойчивыми, можно рассматривать как защищенные диазониевые соли (уравнение 115).

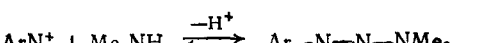
При сочетании бензолдиазониевого иона с анилином образуется триазен (диазоаминобензол) желтого цвета. При нагревании диазоаминобензола с анилином и гидрохлоридом анилина в течение некоторого времени происходит межмолекулярная перегруппировка с образованием *п*-аминоазобензола. Эта перегруппировка включает образование неустойчивого, но кинетически предпочтительного продукта, который затем медленно диспропорционирует и рекомбинируется в термодинамически более устойчивый продукт (схема уравнений 116).



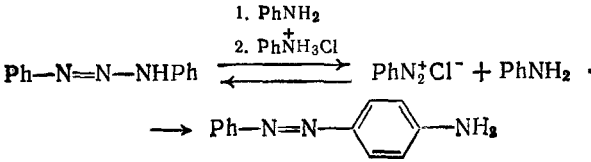
(113)



(114)

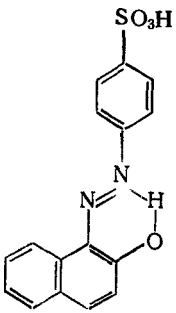


(115)

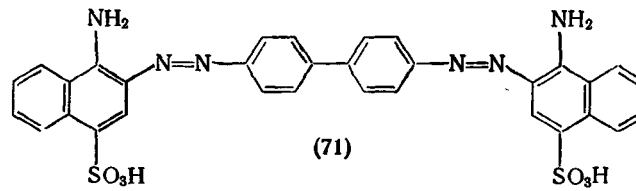


(116)

Азосоединения получают уже свыше 100 лет с целью использования их в качестве красителей. Для придания красителю способности растворяться в воде в молекулу обычно вводят сульфогруппу. Все простые производные азобензола имеют желтую или оранжевую окраску. Более глубокий тон окраски, а также более высокая устойчивость к свету и стирке достигаются путем увеличения цепи сопряжения хромофора. К типичным азокрасителям относятся оранжевый II (70) и конго красный (71).



(70)

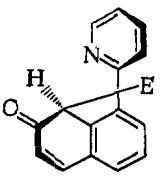


(71)

Обычно нуклеофильность ацилированных аминов, арилловых эфиров и фенольных эфиров недостаточна для образования азосоединений с арилдиазониевыми солями, если только не присутствуют электроноакцепторные группы, увеличивающие электрофильность диазониевой группы. Ион 2,4,6-тринитробензолдиазония сочетается с мезитиленом, 1,2,3,5-тетраметилбензолом и пентаметилбензолом, однако, к удивлению, не реагирует с дуролом (1,2,4,5-тетраметилбензол).

Как упоминалось ранее (см. разд. 2.5.6.2), при реакциях сочетания арилдиазониевых солей наблюдались кинетические изотопные эффекты. Получены также доказательства [60] в пользу того, что для отрыва протона основанием из σ-комплекса (уравнение 27) переходное состояние, включающее sp^2-углерод, водород и основание, вовсе не обязательно должно быть линейным. При диазосочетании 8-фенилнафтола-2 обнаружен первичный кинетический изотопный эффект ($k_{1H}/k_{2H} = 2{,}7$), обусловленный пространственными затруднениями. С другой стороны, в реакциях диазосочетания 8-(2′-пиридил)-нафтола-2 отсутствуют изотопные эффекты Поскольку пространственные требования для обоих заместителей в положении 8 должны быть примерно одинаковыми, то отсутствие изотопного эффекта во второй реакции обусловлено внутримолекулярным основным катализом. Атака основания на уходящий про-

тон имеет место прежде чем электрофильная группа становится копланарной с нафталиновым ядром (см. 72).

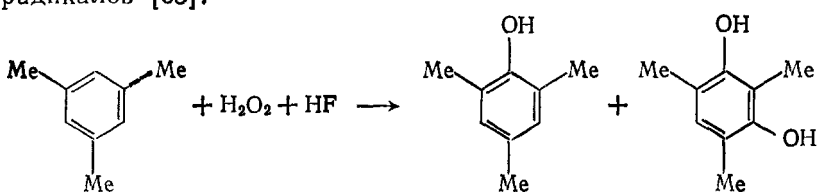


(72)

2.5.6.7. Электрофилы VI группы [18, 56]

В этом разделе будут рассмотрены более детально реакции приведенные в разд. 2.5.6 (пункт 5). Хотя не доказано однозначно что одновалентные кислородные электрофилы атакуют арены [61], все же следует рассмотреть две основные реакции.

Предполагают, что в реакциях бензола и простых алкилбензолов с пероксидом водорода, катализируемых жидким фтористым водородом, в качестве электрофильной частицы участвует гидроксильный катион [62]. В реакции с мезитиленом (уравнение 117) были получены 2,4,6-триметилфенол (мезитол) и 2,4,6-триметилрезорцин с выходами 74 и 25% (мол.) соответственно. Хотя реакция с бензолом в этих условиях не идет, однако под давлением в присутствии диоксида углерода образуется 37% (мол.) фенола, наряду с пирокатехином и гидрохиноном [16 и 37% (мол.) соответственно]. Высокие соотношения *о*- и *п*-изомеров, например в реакции с толуолом, могут свидетельствовать об участии в реакции радикалов [63].

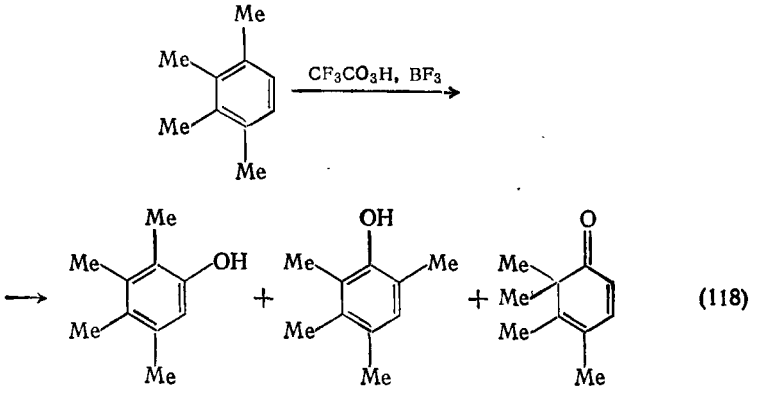


(117)

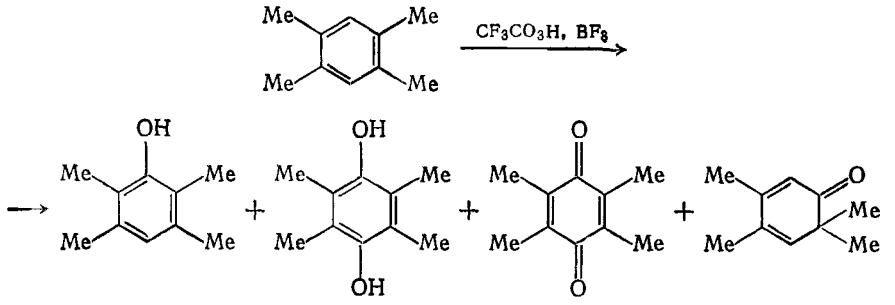
Для гидроксилирования аренов пероксидом водорода рекомендуется также использовать в качестве катализатора хлорид алюминия [64]. Например, из толуола и анизола были получены крезолы (*о* : *м* : *п* = 60 : 8 : 32) и метоксифенолы (*о* : *м* : *п* = 44 : 1 : 55) с выходами 40 и 70% соответственно.

Гидроксилирование некоторых замещенных аренов осуществляется также под действием трифторперуксусной кислоты в присутствии трифторида бора [65]. Успешное использование этого реагента бесспорно обусловлено наличием легкоуходящей трифторацетатной группы. Так, реакция с мезитиленом проходит экзотермически при —40 °С с образованием мезитола с практически

количественным выходом. 1,2,3,5-Тетраметилбензол также дает ожидаемый фенол с прекрасным выходом. Интересно, что из 1,2,3,4-тетраметилбензола наряду с ожидаемым фенолом образуются два продукта за счет 1,2-метильных сдвигов (уравнение 118). Дурол также дает продукт перегруппировки (уравнение 119).

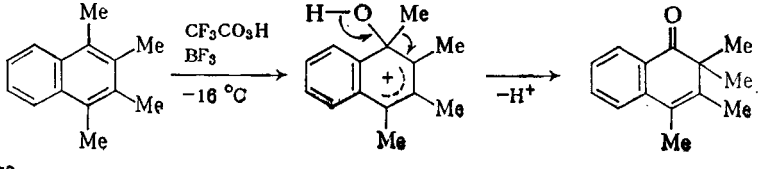


(118)

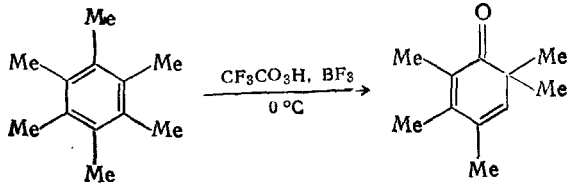


(119)

Эти реакции, в которых за ипсо-атакой следует сдвиг алкильной группы (схема уравнений 120) были использованы с успехом для приготовления циклогексадиен-2,4-онов, которые трудно получить другим способом. Так, гексаметилбензол дал диенон (73), а тетраметилбензоциклобутен — диенон (74) с выходами 95 и 34% соответственно (уравнения 121 и 122). В реакции были обнаружены также сдвиги гидрид-ионов, аналогичные сдвигу нуклеофил — ион — водород.

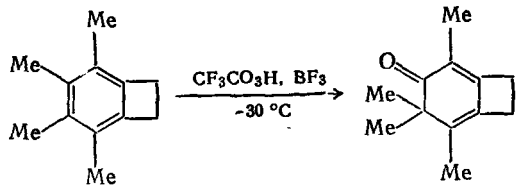


(120)



(121)

(73)



(122)

(74)

Были изучены реакции простых аренов с *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии хлорида алюминия [66]. Полагают, что фенолы, выделенные в качестве конечных продуктов реакции, образуются при расщеплении *трет*-бутилариловых эфиров, а следовательно, в реакции в качестве электрофила участвуют, по-видимому, *трет*-бутокси-катионы. При реакции с толуолом вновь наблюдалось высокое соотношение *орто-пара*-изомеров.

В течение очень длительного времени широко изучались реакции ароматических субстратов с электрофилами, содержащими серу; по этому вопросу имеется много обзоров [18, 25, 56, 67]. Область реакции сульфирования очень широка, а саму реакцию применяют, варьируя условия, к соединениям, содержащим как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы. Результаты ранних работ по относительной реакционной способности и ориентации показали, что в реакции сульфирования (уравнение 123) участвует электрофильный реагент, однако точную его природу установить трудно, поскольку в ходе реакции возможны сложные превращения электрофилов. Изучение кинетики осложняется обратимостью реакции, возможностью изменения механизма в зависимости от концентрации серной кислоты, трудностью выделения и очистки продуктов реакции (которые могут изомеризоваться). Кроме того, в реакции с серной кислотой образуется вода, поэтому коэффициенты скорости уменьшаются в течение опыта, если только не используется большой избыток кислоты.

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H + H_2O \qquad (123)$$

Природа электрофила, несомненно, изменяется в зависимости от природы используемого реагента, хотя во всех случаях участвует серный ангидрид в свободном состоянии или связанный с носителем, таким как серная кислота или ион гидроксония. При концентрациях водной серной кислоты ниже 80% устанавливается,

по-видимому, равновесие типа (124), тогда как при более высоких концентрациях возникает равновесие типа (125). Другие возможные сульфирующие частицы приведены в уравнениях (126)—(128).

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad (124)$$

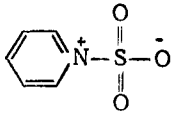
$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_7 \quad (125)$$

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^- \quad (126)$$

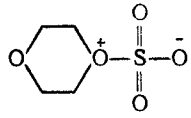
$$3H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^+ + H_3O^+ + 2HSO_3^- \quad (127)$$

$$4H_2SO_4 \rightleftarrows S_2O_6 + 2H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (128)$$

В дымящей серной кислоте реагентом является, по-видимому, $H_3S_2O_7^+$ вплоть до концентрации серной кислоты $\approx 104\%$; при более высоких концентрациях (т. е. при большем содержании серного ангидрида) реагентом является $H_2S_4O_{13}$ [68]. Серный ангидрид могут «переносить» также пиридинсульфотриоксид (**75**) или диоксансульфотриоксид (**76**), которые представляют собой сульфирующие агенты.



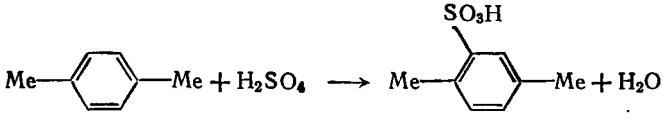
(75)



(76)

Механизм сульфирования в основном отвечает механизму, представленному уравнением (27). Однако в отличие от большинства рассмотренных ранее реакций сульфирование является обратимым. Протодесульфирование осуществляют обычно нагреванием сульфокислоты с разбавленной серной кислотой.

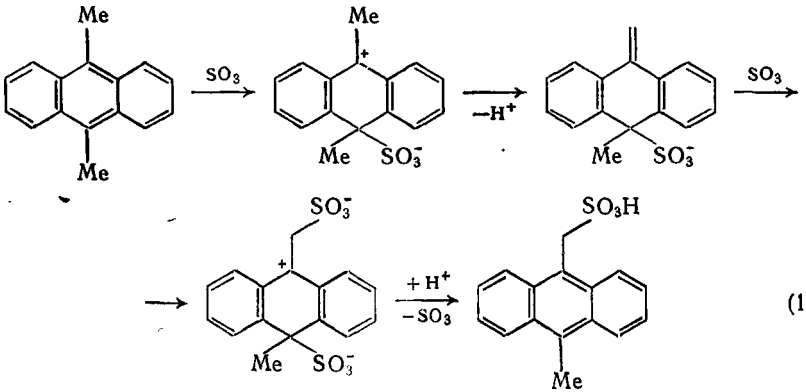
Бензол сульфируют обычно олеумом, содержащим 5—20% серного ангидрида. Для более активных соединений, таких как алкилбензолы, используют серную кислоту (95%) (см., например, уравнение 129). При этих условиях из толуола образуется смесь толуолсульфокислот ($o : м : n \approx 10 : 1 : 20$).



(129)

При сульфировании [1,3,5-$^2H_3$I]бензола наблюдались первичные кинетические изотопные эффекты. Для реакции с серным ангидридом во фтортрихлорметане при —35 °С $k_{1H}/k_{2H} = 1{,}23$ (см. рис. 2.5.2*б*). Сульфирование антрацена в положение 9 диоксансульфотриоксидом (**76**) в диоксане при 40 °С проходит с максимальным для субстрата кинетическим изотопным эффектом ($k_{1H}/k_{2H} = 6{,}8$) [70]. Образование из антрацена в протонной среде только антрацен-1- и антрацен-2-сульфокислот, несомненно, обусловлено

термодинамическим эффектом. Интересно отметить, что сульфирование 9,10-диметилантрацена диоксансульфотриоксидом в диоксане при 40 °С приводит к сульфированию боковой цепи с высоким выходом, вероятно, через первоначальную *unco*-атаку на серный ангидрид, как показано на схеме уравнений (130) [71].



(130)

Именно благодаря относительно легкой обратимости реакции сульфирования были обнаружены классические примеры кинетического и термодинамического контроля в реакциях электрофильного присоединения — элиминирования. Так, сульфирование толуола при низкой температуре приводит к указанному выше распределению изомеров, при проведении же реакции при ≈ 160 °С в качестве главного продукта образуется более устойчивая *м*-толуолсульфокислота. Сульфирование нафталина серной кислотой при 80 °С дает нафталин-1-сульфокислоту с выходом 96%, а при 165 °С образуется нафталин-2-сульфокислота с выходом 85%. При 165 °С нафталин-1-сульфокислота перегруппировывается в серной кислоте в нафталин-2-сульфокислоту. Очевидно, что 1-сульфокислота образуется быстрее, однако 2-сульфокислота термодинамически более устойчива. Относительная неустойчивость нафталин-1-сульфокислоты частично обусловлена отталкивающими *пери*-взаимодействиями, а бóльшая скорость ее образования связана с более низкой энергией переходного состояния, приводящего к 1-замещенному σ-комплексу (рис. 2.5.3).

Поскольку протодесульфирование проходит так легко, сульфогруппу можно использовать в качестве защитной, как это показано на примере синтеза *о*-нитроанилина из ацетанилида (схема уравнений 131).

Ароматические сульфохлориды [67] можно получить прямым взаимодействием ароматических соединений с хлорсульфоновой кислотой (уравнение 132). При использовании этого же реагента можно получить также аренсульфокислоты; это наводит на мысль о том, что сначала образуется аренсульфокислота, которая превращается в конечный продукт при действии присутствующего

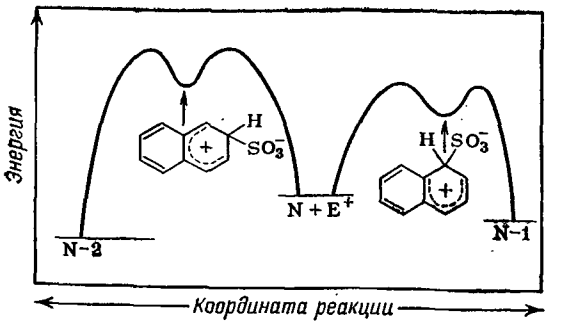
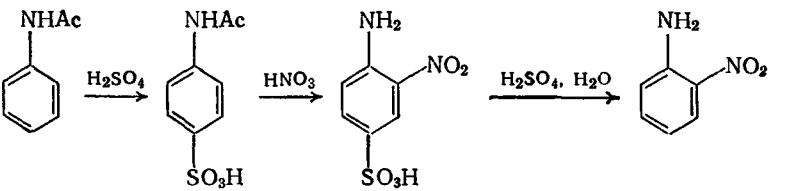


Рис. 2.5.3. Профиль энергии для реакции сульфирования нафталина:
N — нафталин; $E^+ — SO_3$; N-1 — нафталин-1-сульфокислота; N-2 — нафталин-2-сульфокислота.

избытка хлорсульфоновой кислоты. В типичной реакции из бензола при ≈25 °C образуется бензолсульфохлорид с выходом 75%.



(131)

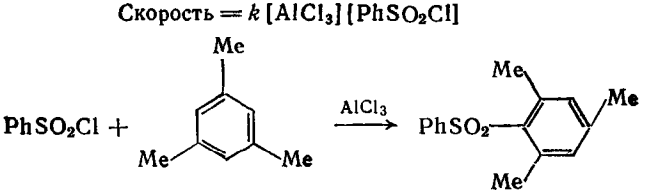
$$ArH + ClSO_3H \longrightarrow ArSO_2Cl + H_2O \qquad (132)$$

Сульфонирование проходит по типу реакции Фриделя — Крафтса при взаимодействии арена с сульфонилхлоридом в присутствии кислоты Льюиса, такой как хлорид алюминия. По механизму сульфонирование напоминает реакции Фриделя — Крафтса в том смысле, что кинетика реакций с бензолом и другими менее нуклеофильными ароматическими соединениями подчиняется третьему порядку, например, скорость реакции хлорбензола с фенилсульфохлоридом описывается уравнением (133).

Медленная стадия реакции включает атаку арена на электрофил. С более нуклеофильными субстратами, например мезитиленом, медленная стадия включает образование электрофила и, следовательно, реакция подчиняется уравнению (134). Продуктами этих реакций являются сульфоны (уравнение 135).

$$\text{Скорость} = k\,[AlCl_3]\,[PhSO_2Cl]\,[PhCl] \qquad (133)$$

$$\text{Скорость} = k\,[AlCl_3]\,[PhSO_2Cl] \qquad (134)$$



(135)

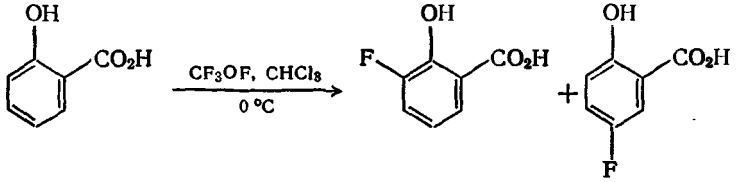
2.5.6.8. Электрофилы VII группы [18, 25а, 56]

Известны три общих метода введения галогена в ароматическое соединение с помощью электрофильного реагента. Такими реагентами, в порядке увеличивающейся реакционной способности, являются: 1) молекулярный галоген; 2) молекулярный галоген в присутствии катализатора, такого как галогениды иода, олова(IV), железа(III), сурьмы(V) и алюминия; 3) положительно заряженный галоген, обычно связанный с носителем, например ионом хлорноватистой кислоты. Выбор одног из этих методов зависит от нуклеофильности ароматического субстрата. Так, хотя хлор или бром реагируют с бензолом в полярных или кислых растворителях, однако реакция проходит очень медленно; для завершения реакции между хлором и бензолом требуется несколько дней. С другой стороны, реакция брома с анилином протекает настолько быстро, что ее можно проводить в разбавленных водных растворах при комнатной температуре. Но даже в этих условиях невозможно прекратить реакцию раньше, чем образуется 2,4,6-трибромanилин. Это обусловлено, в основном, тем, что каждый из промежуточно образующихся броманилинов является более слабым основанием, чем предыдущий, и поэтому менее способен к протонированию. Для удобства дальнейшее изложение разделено на три части, в которых будут обсуждены реакции фторирования, хлорирования и бромирования, иодирования.

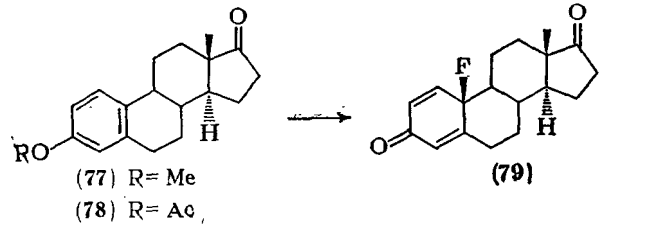
Процесс фторирования ароматических соединений молекулярным фтором при комнатной температуре не поддается контролю. Контролируемое фторирование бензола и ряда его производных можно осуществить, проводя реакцию с фтором в ацетонитриле в интервале температур от —15 до —75 °С [72]. Присутствие электроноакцепторных заместителей замедляет реакцию и, следовательно, позволяет провести фторирование в верхнем пределе приведенной выше области температур. Ориентация заместителей такая, как и ожидалось для реакций с участием электрофильного фтора. Например, реакция с толуолом приводит к соотношению $o:м:n = 5:1:4$, тогда как для нитробензола получают соотношение $o:м:n = 1{,}3:7{,}9:0{,}8$. В одной из работ описано фторирование бензола и фторбензола с помощью дифторида ксенона в четыреххлористом углероде в присутствии следов хлористого водорода [73]. Для этой реакции был предложен радикально-катионный механизм.

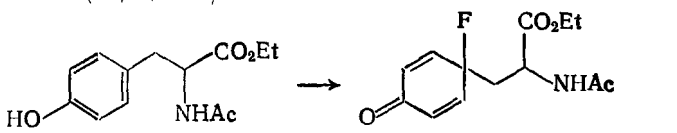
Использование фторокситрифторметана (обычно при температурах от —75 до 20 °С) в галогеносодержащих растворителях позволяет вводить фтор непосредственно в должным образом активированные ароматические кольца [74]. Бензол дает при этом только 17% фторбензола, однако выход увеличивается до 65%, если подвергать реакционную смесь фотолизу [75]. По-видимому, последняя реакция проходит по радикальному механизму.

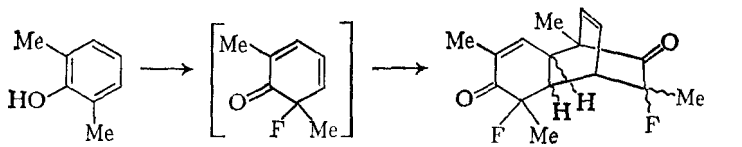
Салициловая кислота реагирует с фторокситрифторметаном в хлороформе при 0 °С с образованием 3- и 5-фторпроизводных в соотношении 1 : 4, соответственно (уравнение 136), а из N-ацетил-2-нафтиламина получен N-ацетил-1-фтор-2-нафтиламин. В обоих случаях ориентация отвечает ожидаемой для электрофильного фторирования.



В реакциях *п*-замещенных фенолов в результате *unco*-атаки образуются диеноны. Так, из метилового эфира (77) и ацетата эстрона (78) образуется 10β-фтор-19-норандростадиен-1,4-дион-3,17 (79) (уравнение 137). Аналогично (уравнение 138) из этилового эфира N-ацетилтирозина образуется диенон. Из 2,6-диметилфенола продукт также образуется за счет первоначальной *unco*-атаки. В этом случае (уравнение 139) диенон димеризуется.







Очень много исследований было посвящено разработке методов контролируемого хлорирования и бромирования ароматических соединений. Особое внимание уделялось поведению положительно заряженных хлорирующих и бромирующих агентов. В обзоре [76] рассмотрены как положительные, так и противоречивые результаты этих исследований. Скорость бромирования ароматических соединений бромноватистой кислотой в водном растворе подчиняется следующему уравнению:

$$\text{Скорость} = k\,[\text{ArH}]\,[\text{HOBr}]\,[\text{H}^+]$$

Однако не установлено, участвует ли вода в переходном состоянии или нет. В то время как молекулярный бром реагирует с бензолом очень медленно, бромноватистая кислота при достаточно высокой кислотности может бромировать слабо нуклеофильные соединения, такие как нитробензол.

При бромировании молекулярным бромом, как и при нитровании, обнаружено заметное влияние пространственных эффектов, однако они отсутствуют в реакциях с участием «положительного брома». Так бромирование молекулярным бромом *трет*-бутилбензола проходит в незначительной степени в *орто*-положение к *трет*-бутильной группе, однако при использовании «положительного брома» образуются значительные количества *о*-бром-*трет*-бутилбензола. Бензол и $[^2H_6]$бензол бромируются с почти одинаковыми скоростями. Имеются доказательства в пользу того, что при низкой кислотности в случае некоторых реакционноспособных субстратов можно достигнуть переходного состояния протонированием первоначально образующегося комплекса [77]. Изотопный эффект растворителя при бромировании бензола в хлорной кислоте (0,16 *М*) равен $k_{^2H_2O}/k_{H_2O} = 2{,}2$. Возникает вопрос, почему такой путь реакции возможен при бромировании, но не при нитровании? По-видимому, ион азотной кислоты не является эффективным электрофилом в реакциях нитрования. Уравнения (140)—(145) обобщают современную точку зрения по этому вопросу.

Бромирование бромом в кислотах в присутствии соответствующей соли серебра(I), очевидно, протекает с участием положительно заряженных частиц, поскольку в реакцию вступают ароматические соединения, которые обычно не являются реакционноспособными. Пригодными бромирующими системами являются бром в сочетании с нитратом серебра(I) в азотной кислоте или сульфатом серебра(I) в серной кислоте. Неизвестно, принимает ли участие в процессе Br^+ или же ионы типа $AgBr_2^+$ либо Br^+SO_3.

$$HOBr + H^+ \rightleftarrows H_2\overset{+}{O}Br \qquad (140)$$

$$ArH + H_2\overset{+}{O}Br \xrightarrow{\text{медленно}} \overset{+}{Ar}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\ \tfrac{1}{2}- \quad \tfrac{1}{2}+\\ Br\text{---}OH\end{matrix} \qquad (141)$$

или

$$ArH + HOBr \rightleftarrows ArH\cdot HOBr \qquad (142)$$

$$ArH\cdot HOBr + H^+ \rightleftarrows ArH\cdot H_2\overset{+}{O}Br \qquad (143)$$

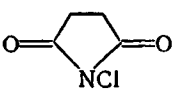
$$ArH\cdot H_2\overset{+}{O}Br \xrightarrow{\text{медленно}} \overset{+}{Ar}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\ \tfrac{1}{2}- \quad \tfrac{1}{2}+\\ Br\text{---}OH_2\end{matrix} \qquad (144)$$

$$\overset{+}{Ar}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\ \tfrac{1}{2}- \quad \tfrac{1}{2}+\\ Br\text{---}OH_2\end{matrix} \xrightarrow{\text{быстро}} ArBr \qquad (145)$$

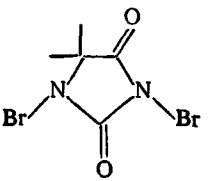
Реакции с участием «положительного хлора» аналогичны реакциям с «положительным бромом», однако «положительный хлор»

термодинамически менее выгоден, чем «положительный бром». Реакции с «положительным хлором» относительно малочувствительны к пространственным эффектам [78].

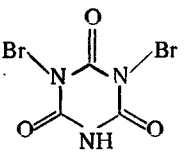
К другим используемым реагентам относятся N-хлор- и N-бромамиды в присутствии кислот, например N-хлорсукцинимид (80), 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин (81) и дибромизоциануровая кислота (82) [79]. Последнее соединение является очень мощным бромирующим агентом [80]; так, при действии его на нитробензол в олеуме при комнатной температуре быстро образуется пентабромнитробензол.



(80)

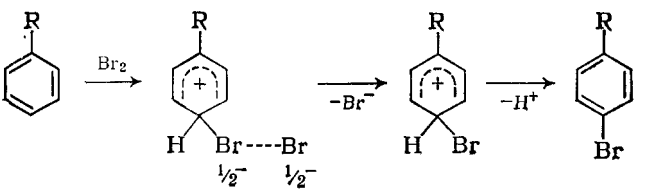


(81)



(82)

Галогенирование сильнонуклеофильных ароматических соединений молекулярными хлором и бромом хорошо изучено. Отсутствие первичных кинетических изотопных эффектов указывает на то, что потеря протона не входит в лимитирующую стадию. Принятая в настоящее время точка зрения о механизме обобщена схемой уравнений (146) на примере бромирования.



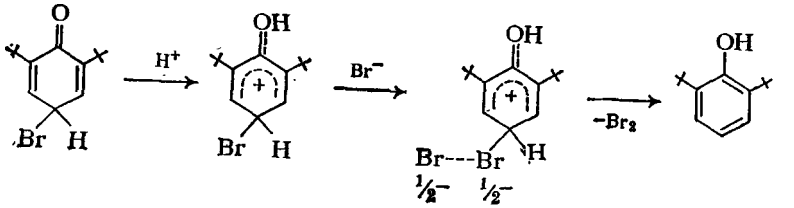
(146)

Эта схема подтверждается тем, что все ее стадии, кроме последней, располагаются в порядке противоположном стадиям следующей схемы (уравнения 147). Катализируемая кислотами прототропная перегруппировка 4-бром-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она в 4-бром-2,6-ди-*трет*-бутилфенол была изучена в присутствии добавок анионов [81]. В присутствии бромида лития дебромирование конкурирует с прототропной перегруппировкой (схема уравнений 147). Наличие обратного дейтериевого изотопного эффекта растворителя свидетельствует об участии в процессе предравновесной стадии протонирования; следовательно, переходное состояние должно быть таким, как это представлено на схеме. Применение принципа микроскопической обратимости позволяет прийти к выводу, что бромирование 2,6-ди-*трет*-бутилфенола осуществляется через такое же переходное состояние.

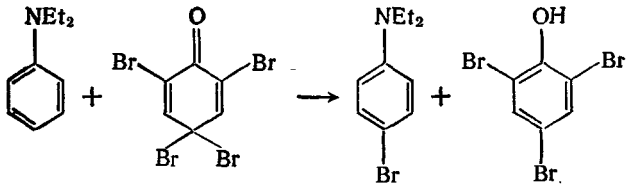
Следует отметить (хотя, строго говоря, это и не относится к предмету обсуждения), что 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он

является мягким и селективным бромирующим агентом для ароматических аминов [82]. Так, анилин в метиленхлориде превращается при —20 °С в смесь *о*- и *п*-броманилинов с выходом 77% (*о* : *п* = 9,6 : 0,4), а из N,N-диэтиланилина получают *п*-бром-N,N-диэтиланилин с выходом 96% (уравнение 148). Обобщены данные о роли циклогексадиенов в галогенировании аренов [83].

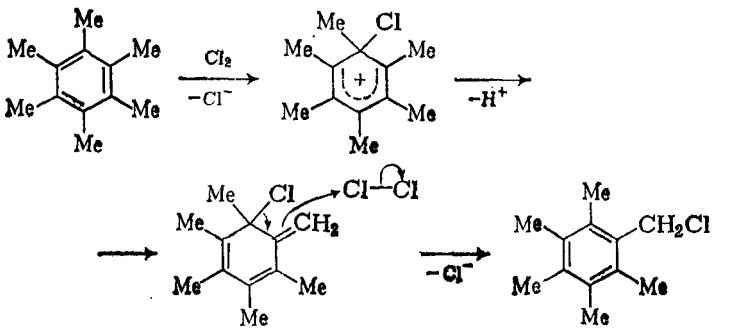
Для ряда реакций, обсуждавшихся ранее, подчеркивалась важная роль *ипсо*-атаки. Этот тип реакции встречается также, например, при хлорировании. Таким путем должно, например, проходить хлорирование гексаметилбензола, которое в этом случае приводит к замещению в боковой цепи, вероятно, так, как показано в уравнении (149) [84].



(147)

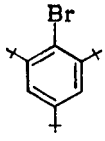


(148)

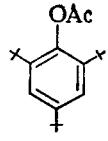


(149)

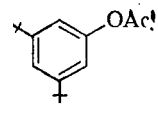
Хлорирование 4-*трет*-бутилбифенила приводит к ряду продуктов, в том числе к 4-хлорбифенилу (≈6%). Последний может образоваться в результате атаки в *ипсо*-положение, а также, что не исключено, в результате последовательных реакций присоединения — элиминирования Так, при взаимодействии брома и солей серебра(I) с 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолом в уксусной кислоте образуются продукты (83)—(86), что, очевидно, связано с последовательными стадиями присоединения — элиминирования с участием (87) и (88) [85].



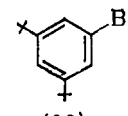
(83)



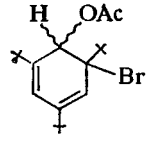
(84)



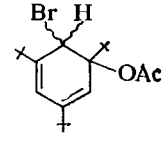
(85)



(86)

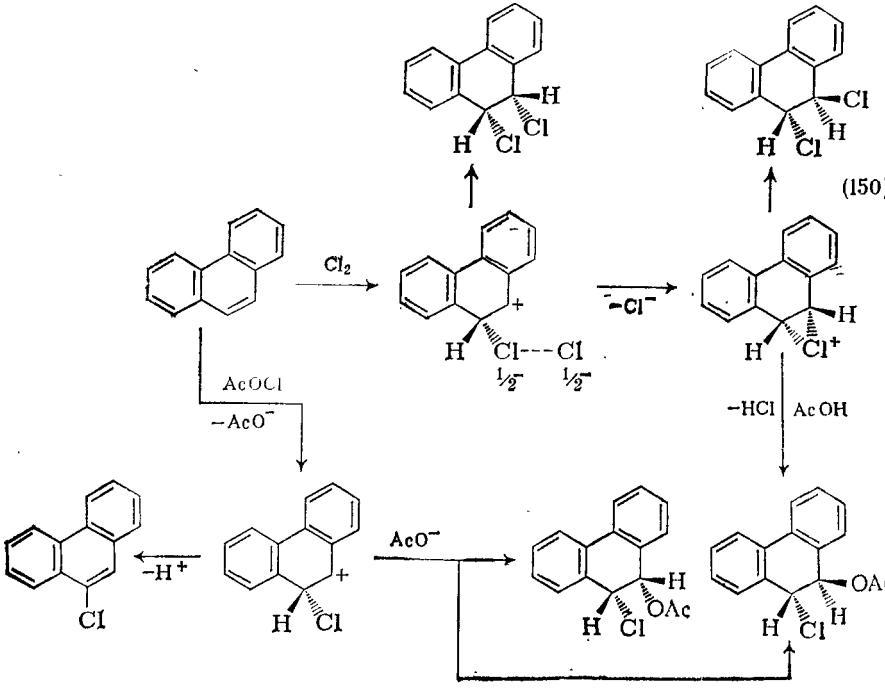


(87)



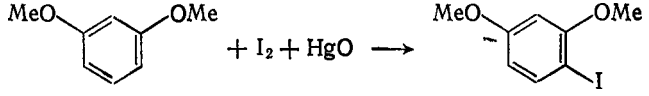
(88)

В ряде случаев промежуточно образующиеся циклогексадиены-1,3 были идентифицированы. Так, при хлорировании бифенила образуются заметные количества 1-фенил-3,4,5,6-тетрахлорциклогексана. Ряд продуктов был выделен также при хлорировании нафталина молекулярным хлором в уксусной кислоте. Основным продуктом является 1-хлорнафталин (66%), но образуются также тетрахлорнафталины и ацетокситрихлорнафталины. Сложная смесь продуктов получается также при хлорировании фенантрена хлором в уксусной кислоте, все эти продукты устойчивы в условиях



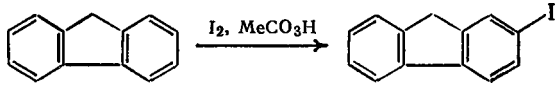
реакции. Упрощенное объяснение полученных результатов представлено схемой уравнений (150) [86].

Иодирование элементным иодом возможно только в случае сильнонуклеофильных ароматических соединений. Прямое замещение в бензоле осуществляется при использовании в реакции иода и окислителя. Так, бензол и иод в присутствии азотной кислоты дают иодбензол с выходом 86%. Для повышения электрофильности иода используют, помимо азотной кислоты, разнообразные окислители: пероксид водорода, иодную кислоту, триоксид серы, желтый оксид ртути(II), надуксусную кислоту. Так, при использовании иода и желтого оксида ртути(II) 1,3-диметоксибензол дает 4-иодпроизводное (уравнение 151) с прекрасным выходом.



(151)

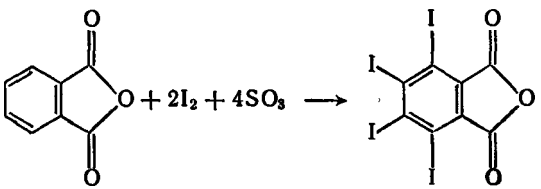
Природа электрофила в большинстве случаев точно неизвестна. Предполагают, что в реакции с пероксидом водорода электрофилом является ион иодноватистой кислоты. Имеются указания, что в случае перуксусной кислоты электрофил представляет собой ацетилгипоиодит или его протонированную форму. Последняя система перспективна как удобный препаративный метод иодирования, не только потому, что реакция проходит быстрее, чем при обычных методах, но и потому, что более жесткие пространственные требования делают реакцию более селективной. Этот метод приводит к хорошим выходам продуктов даже в присутствии соединений, чувствительных к окислению, при условии тщательного контроля количества надуксусной кислоты [87]. Так, иодирование аценафтена дает 5-иодаценафтен, а флуорена (уравнение 152) — 2-иодфлуорен с выходом 40 и 65% соответственно.



(152)

Факты свидетельствуют в пользу того, что протодеиодирование не является быстрой реакцией, кроме тех случаев, когда ароматическое соединение оказывается мощным нуклеофилом за счет присутствия в молекуле сильных электронодонорных заместителей, как, например, в случае иодфенолов. Даже нитродегалогенирование *п*-галогеноанизолов, когда атакующий электрофил сильнее протона, проходит медленнее, чем нитродепротонирование (нитрование). Так, были получены следующие значения относительных скоростей при использовании азотной кислоты в уксусном ангидриде: 0,18 (I); 0,079 (Br); 0,061 (Cl) и 1,0 (H) [88]. Поэтому не вызывает удивления тот факт, что восстановление *п*-иодтолуола иодистым водородом протекает очень медленно, так, за восемь дней при комнатной температуре реакция проходит только на 85%. Распространенное мнение, что окислители добавляют к иоду с

целью окислить иодистый водород и тем самым предотвратить обратную реакцию [90], очевидно, неверно. Окислитель добавляется с целью генерировать электрофил более мощный, чем молекулярный иод. Исключительно реакционноспособной системой является иод в олеуме. Эту систему можно использовать для введения нескольких атомов иода в молекулы, содержащие сильные электроноакцепторные группы. Например, из фталевого ангидрида, используя 60%-ный олеум при 175°С, можно получить тетраиодфталевый ангидрид с выходом 80% (уравнение 153). При более низких температурах и более низкой концентрации свободного триоксида серы можно контролировать число вводимых атомов иода. При комнатной температуре и использовании 20%-ного олеума нитробензол дает только 3-иоднитробензол, тогда как при 100°С получается 3,4,5-трииоднитробензол [91].



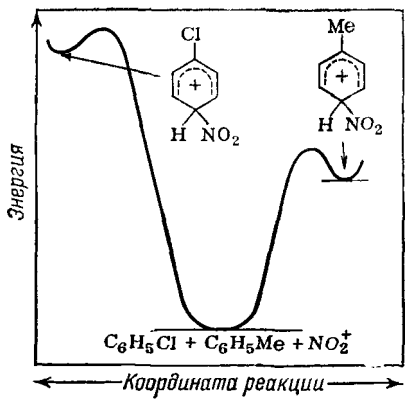
(153)

2.5.7. ОРИЕНТАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ — ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Неэквивалентность атомов водорода в монозамещенном бензоле очевидна. Если бы реакции с электрофилами проходили по каждому из положений с одинаковой скоростью, то три дизамещенных продукта образовались бы в отношении $o:м:n = 2:2:1$. Что это не так, следует из обсуждения, приведенного в разд. 2.5.6. В распоряжении имеются качественная [92] и количественная [92, 93] трактовка этой темы, и поэтому мы не будем рассматривать ее здесь детально. Имеющиеся заместители не только ориентируют место вступления следующего заместителя, но также оказывают заметное влияние на скорость реакции. Распределение изомеров, изученное для большого числа электрофильных реакций присоединения — элиминирования ароматических соединений, и данные по относительным парциальным скоростям позволяют разделить заместители на три группы:

$\frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_6}} < 1$	X = CO_2H, NO_2, $\overset{+}{N}Me_3$, CF_3	*мета*-Замещенные продукты
$\frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_6}} < 1$	X = F, Cl, Br, CH_2Cl	*орто*, *пара*-Замещенные продукты
$\frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_6}} > 1$	X = Me, Ph, NMe_2, OH, OMe, NHCOMe	*орто* *пара*-Замещенные продукты

Как отмечалось в разд. 2.5.6, скорость образования σ-комплекса



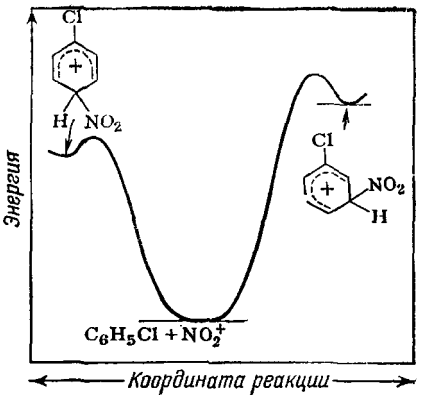
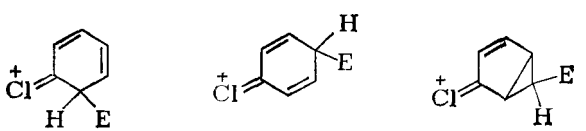


Рис. 2.5.4. Сопоставление реакций толуола и хлорбензола с нитроний-ионами.

Рис. 2.5.5. Сопоставление реакций хлорбензола с нитроний-ионами в *мета-* и *пара*-положения.

является лимитирующей для очень большого числа реакций электрофильного присоединения — элиминирования. В этих случаях предполагается, что переходные состояния образования отдельных σ-комплексов подобны σ-комплексам, что свободные энергии активации отражают термодинамическую устойчивость σ-комплексов, которая, в свою очередь, зависит от полярного, мезомерного и пространственного эффектов заместителей.

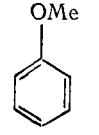
Любая группа, оттягивающая электроны из ароматической циклической системы, приводит к снижению скорости реакции с электрофилом, и наоборот (рис. 2.5.4). Аналогично, группа, которая способна делокализовать положительный заряд кольца в σ-комплексе, способствует понижению свободной энергии образования σ-комплекса, и наоборот (рис. 2.5.5). Таким образом, хотя атом хлора в хлорбензоле проявляет полярный эффект, который понижает электронную плотность в кольце и, следовательно, уменьшает скорость реакции по сравнению с бензолом, при атаке электрофила в *орто-* или *пара*-положение (резонансные вклады структур **89** и **90**) положительный заряд все же может эффективно делокализоваться. Делокализация положительного заряда при атаке *мета*-положения требует структуры (**91**) с высокой энергией, вклад которой недостаточен, чтобы обеспечить ее устойчивость.



(89) (90) (91)

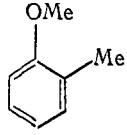
Пространственные эффекты хорошо известны. Так, хлорирование толуола молекулярным хлором в отсутствие катализатора

приводит к следующим значениям парциальных факторов скорости: $o_f^{Me} = 620$; $м_f^{Me} = 5$ и $n_f^{Me} = 820$. Аналогичные данные для *трет*-бутилбензола: $o_f = 57$; $м_f = 6$ и $n_f = 400$. Относительные данные по скоростям бромирования в *пара*-положение анизола, 2-метиланизола и 2,6-диметиланизола иллюстрируют пространственное подавление мезомерной подачи электронов (структуры 92—94), так же как и данные по скоростям хлорирования в *пара*-положение ацетанилида ($n_f = 2{,}5 \cdot 10^6$); 2-метилацетанилида ($n_f = 6{,}2 \cdot 10^5$) и 2,6-диметилацетанилида ($n_f = 1{,}2 \cdot 10^3$)



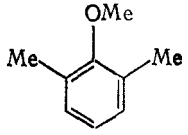
$n_f = 10^{10}$

(92)



$n_f = 6 \cdot 10^{10}$

(93)



$n_f = 4 \cdot 10^9$

(94)

Если только известны факторы парциальной скорости, то можно предсказать соотношение изомеров, образующихся в присутствии двух и более заместителей в кольце. Это предполагает, что влияние заместителей является аддитивным и что рассматриваемая реакция проходит при кинетическом контроле. Во многих случаях согласие достаточно хорошее, однако известны примеры явного отклонения от аддитивности. Один из таких примеров — нитрование иона 3-метокси-N,N,N-триметиланилиния [94]. Главной проблемой в разработке удовлетворительного теоретического подхода к количественной оценке влияния заместителей является сложность взаимодействия полярного, мезомерного и пространственного эффектов, обусловливающего результирующий эффект заместителя. Для некоторых случаев было предложено теоретическое объяснение отсутствия аддитивности [95].

Эмпирический подход основан на уравнении Гамметта

$$\log (k/k_H) = \rho\sigma$$

которое обычно используется в таких целях [93]. Параметрами уравнения являются константа заместителя σ и реакционная константа ρ. Таким образом коррелируются, например, константы скорости и равновесия гидролиза *м*- и *п*-замещенных этилбензоатов. Результаты для *орто*-заместителей не включают в корреляционное уравнение, поскольку пространственные взаимодействия между *орто*-заместителем и заместителем, входящим в реакцию, имеют различную природу. Константы заместителей σ не коррелируют с парциальными факторами скорости реакций электрофильного присоединения — элиминирования. Основная причина этого связана с различиями в распределении заряда, например, в бензоат-анионе и катионе (σ-комплекс), участвующем в реакции ароматического соединения с электрофилом. Параметры Гамметта необ-

ходимо заменить на новый набор констант — константу заместителя σ^+ и реакционную константу ρ^+:

$$\log (k/k_H) = \rho^+\sigma^+$$

Индекс «плюс» ввели, чтобы отличить эти параметры от первоначальных констант Гамметта и чтобы подчеркнуть, что эти параметры используют в реакциях, в которых в ароматической системе возникает положительный заряд. В этом случае для бензола, содержащего заместитель Y, также проводят корреляцию только относительных скоростей *мета-* и *пара*-замещения:

$$\log (k_{м\text{-}Y}/k_H) = \log м_f^Y = \rho^+\sigma^+_{м\text{-}Y}$$

$$\log (k_{п\text{-}Y}/k_H) = \log п_f^Y = \rho^+\sigma^+_{п\text{-}Y}$$

Как уже отмечалось (см. разд. 2.5.6), не все электрофилы являются одинаково активными. Так, ион нитрония достаточно эффективен в реакциях замещения с кольцами, в которых уже присутствуют сильные электроноакцепторные группы. Напротив, арилдиазониевые соли сочетаются только с ароматическими системами, имеющими сильные электронодонорные заместители. Величины ρ^+ определяют по наклону графика корреляции:

$$\frac{\Delta \log (k/k_H)}{\Delta\sigma^+} = \rho^+$$

построенного для реакций с определенным электрофилом в одинаковых условиях.

Заместители (Y) с отрицательными значениями $\sigma^+_м$ или $\sigma^+_п$ активируют *м-* или *п*-положения, а заместители с положительными значениями $\sigma^+_м$ или $\sigma^+_п$ дезактивируют их. Величины ρ^+ характеризуют реакционную способность электрофила, а также тип стабилизации или дестабилизации реакции группой Y. Для электрофильных реакций значения ρ^+ отрицательны. Так, метильная группа в *п*-положении оказывает слабое влияние на скорость изопропилирования по Фриделю — Крафтсу ($п_f^{Me} = 5$; $\rho^+ = -2{,}3$), но большое влияние на реакцию некаталитического бромирования ($п_f^{Me} = 2420$; $\rho^+ = -12{,}1$). Большие отрицательные значения ρ^+ свойственны электрофилам с относительно низкой реакционной способностью. По мере снижения реакционной способности электрофила возрастает его селективность. Хорошей мерой селективности (S_f) электрофила является отношение пара и мета парциальных факторов скорости с использованием толуола в качестве субстрата

$$S_f = \log (п_f^{Me}/м_f^{Me})$$

Величина S_f связана с ρ^+ уравнением

$$S_f = \rho^+ (\sigma^+_п + \sigma^+_м)$$

Таблица 2.5.3. Типичные примеры реакций толуола с электрофилами [93, p. 50]

Реакция, условия	S_f	ρ^+	m_f^{Me}	n_f^{Me}
Бромирование, Br_2, AcOH—H_2O, 25 °C	2644	—12,1	5,5	2420
Бромирование, HOBr, $HClO_4$ — 50% диоксан, 25°C	1373	—6,2	2,5	59
Нитрование, HNO_3, AcOH—H_2O, 45 °C	1366	—6,04	2,5	58
Меркурирование, $Hg(OAc)_2$, AcOH, 25 °C	1014	—4,0	2,23	23

В случае высоко реакционноспособных электрофилов для достижения переходного состояния образования σ-комплекса не требуется значительного участия ароматической π-электронной системы. Это означает, что переходное состояние возникает на координате реакции рано, когда расстояние между углеродом и электрофилом сравнительно велико и на ароматическом ядре сосредоточен небольшой заряд. Совершенно иначе обстоит дело, если речь идет об устойчивых, высоко селективных электрофилах; в этих случаях переходные состояния больше напоминают σ-комплексы. Типичные примеры реакций толуола с электрофилами приведены в табл. 2.5.3.

Как было отмечено выше (см. разд. 2.5.6), полиядерные углеводороды также подвергаются реакциям электрофильного присоединения — элиминирования. Они вступают в реакции электрофильного присоединения более легко, чем производные бензола. С помощью теории молекулярных орбиталей можно полуколичественно оценить относительные скорости и распределение изомеров для кинетически контролируемых реакций полиядерных углеводородов. Разница в скоростях связана, по-видимому, с изменением π-электронной энергии при превращении арена в аренониевый ион (σ-комплекс) на лимитирующей стадии. Энергию электрона на *p*-орбитали изолированного sp^2-углеродного атома обозначают α, а энергию электрона вблизи двух sp^2-углеродных атомов, находящихся на расстоянии связывания, обозначают β. Таким образом, для гипотетического циклогексатриена $E_\pi = 6\alpha + 6\beta$, а для бензола $E_\pi = 6\alpha + 8\beta$. Учитывая резонансную энергию бензола ($\beta = -76{,}6$ кДж/моль), изменение π-электронной энергии бензола при протонировании составляет

$$E_\pi^{C_6H_6} - E_\pi^{C_6H_7^+} = 2\alpha + 2{,}54\beta$$

причем изменение энергии, связанное с образованием новой σ-связи, не рассматривается. Член 2α входит во все рассчитанные изменения π-электронной энергии, происходящие при реакции полиядерных аренов с электрофилами. Энергию локализации (L^+) катиона для реакции с электрофилом (X^+) удобно представить уравнением:

$$L^+ = E_\pi^{ArH} - E_\pi^{ArHX^+} - 2\alpha$$

Таблица 2.5.4. Энергии локализации катиона в полициклических углеводородах

Соединение	Положение	L^+, кДж/моль	Соединение	Положение	L^+, кДж/моль
Бифенил	2	183,8	Антрацен	1	172,3
	3	194,6		2	183,8
	4	187,7		9	154,0
Нафталин	1	176,2	Фенантрен	1	177,7
	2	190,0		2	191,5
				3	187,7
				9	176,2

тогда в случае протонирования бензола

$$L^+ = 2{,}54\beta = 194{,}6 \text{ кДж/моль}$$

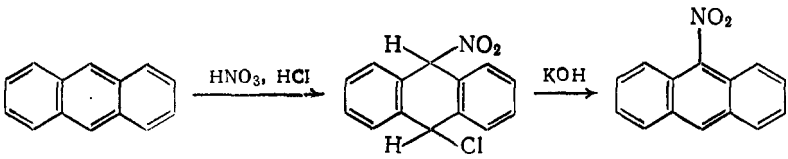
В табл. 2.5.4 приведены энергии локализации для различных положений в некоторых полициклических углеводородах.

Используя этот подход, следует принять, что для бифенила замещение в положения 2 и 4 должно проходить более легко, чем для бензола, а парциальные факторы скорости для положений 3 в этих соединениях должны быть одинаковыми. Наблюдаемые величины оказались несколько меньше ожидаемых. Приближение с позиции энергий локализации не учитывает небольшого полярного влияния фенильного заместителя. Расчеты для нафталина показывают, что атака электрофила должна направляться предпочтительно в положение 1. Это и наблюдается на деле.

Реакции электрофилов с антраценом и фенантреном, как отмечалось в разд. 2.5.6, часто приводят к присоединению по положениям 9 и 10. Такое направление реакции вполне объяснимо. Так, величины I^+ предсказывают, что в случае кинетического контроля наиболее выгодно образование 9-замещенного иона и последний будет образовываться значительно быстрее, чем родственный σ-комплекс в случае бензола. Доминирование реакций присоединения — элиминирования в случае бензола объясняется тем, что этот процесс приводит к восстановлению ароматической энергии делокализации (153,2 кДж/моль). С другой стороны, хотя энергия стабилизации антрацена составляет 351,5 кДж/моль, в 9,10-дигидроантрацене имеется два изолированных бензольных кольца и, таким образом, на образование дигидросоединения затрачивается только 45 кДж/моль [351,5 — (2·153,2) кДж/моль]. Очевидно, что нафталин представляет собой промежуточный случай между бензолом и антраценом, и для 1,4-присоединения требуется около 102 кДж/моль, что не благоприятствует процессу.

В связи с этим для приготовления 9-замещенных производных антрацена и фенантрена часто нужен косвенный подход. 9-Нитроантрацен получают, например, из 9,10-дигидропроизводного

(уравнение 154), приготовленного реакцией антрацена с азотной кислотой в присутствии хлористого водорода.



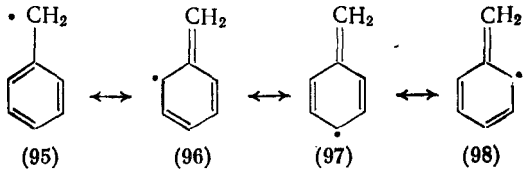
(154)

2.5.8. РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АРЕНОВ В БОКОВУЮ ЦЕПЬ [96]

Алкилбензолы могут реагировать с галогенами двумя различными путями. В разд. 2.5.6 были уже рассмотрены ионные реакции. В радикальных реакциях стадия, определяющая природу продукта, почти всегда представляет собой отрыв атома, причем, как правило, более предпочтителен отрыв одновалентного атома, а не атомов высшей валентности. Так, этан реагирует с атомами хлора, образуя первоначально этильный радикал, а не атом водорода. Бензол не вступает в эту реакцию, поскольку связь С—Н имеет более выраженный *s*-характер (C_{2sp^2}—H_{1s}), чем в алкане, и вследствие высокой прочности связи ($H^\circ = 468{,}72$ кДж/моль) отрыв водорода атомом хлора является сильно эндотермической реакцией ($\Delta H^\circ = 37{,}7$ кДж/моль). Так же как и в условиях ионной реакции, существует возможность присоединения к аренам и в том случае, когда генерируются радикалы. Например, хорошо известно присоединение хлора к бензолу. В результате образуется смесь изомеров; один из них, так называемый γ-изомер ГХЦГ γ 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан), ранее широко использовался как инсектицид. Присоединение атомов хлора к кольцу, например в толуоле, — обратимый процесс, тогда как отрыв водорода — необратимый. Так, при фотохлорировании толуола образуется бензилхлорид, однако при низких температурах и высоких концентрациях хлора проходит в значительной степени присоединение к кольцу. Бромирование толуола при умеренном освещении или в присутствии пероксидов протекает эффективно и дает бензилбромид. Вследствие низкой энергии связи бензил — водород ($DH^\circ = 355{,}72$ кДж/моль) отрыв водорода атомом хлора становится экзотермическим процессом ($\Delta H^\circ = -75{,}3$ кДж/моль). Исходя из энергии диссоциации связи (DH°), для образования бензильного радикала из толуола требуется на 79,5 кДж/моль меньше энергии, чем на образование метильного радикала из метана.

Бензильный радикал особенно устойчив потому, что неспаренный электрон делокализован по кольцу, что представлено вкладами резонансных структур (95)—(98). Хотя *орто*- и *пара*-положения имеют заметный радикальный характер, последующая реакция с хлором протекает исключительно в экзоциклическое положе-

ние по вполне очевидным термодинамическим причинам (уравнения 155—157):



(95) (96) (97) (98)

$$PhCH_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow PhCH_2^{\bullet} + HCl \qquad \Delta H^{\circ} = -75{,}3 \text{ кДж/моль} \qquad (155)$$

$$PhCH_2^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow PhCH_2Cl + Cl^{\bullet} \qquad \Delta H^{\circ} = -50{,}2 \text{ кДж/моль} \qquad (156)$$

$$PhCH_2^{\bullet} + Cl_2 \dashrightarrow \text{(1-chloro-2,5-dihydrobenzyl)} + Cl^{\bullet} \qquad \Delta H^{\circ} = +100 \text{ кДж/моль} \qquad (157)$$

Атака на боковую цепь проходит предпочтительно по С—Н-связи в α-положении к арильному остатку. Атомы брома и хлора отрывают водород от толуола более быстро, чем от этана. Однако отрыв хлором водорода от вторичного углерода проходит быстрее в пропане, чем в этилбензоле или дифенилметане. Атомы брома всегда отнимают бензильный водород более быстро, чем аналогичный водород в алкане [97]. Ниже приведены некоторые примеры влияния структуры на реакционную способность алкильных и арилалкильных водородных атомов по отношению к атомам брома и хлора:

	$MeCH_2$—H	Me_2CH—H	Me_3C—H
$Cl^{\bullet}$, 40 °C	1,0	4,3	6,0
$Br^{\bullet}$, 77 °C	1,0	$2{,}2 \cdot 10^2$	$1{,}94 \cdot 10^4$
	$PhCH_2$—H	Ph_2CH—H	Ph_3C—H
$Cl^{\bullet}$, 40 °C	1,3	2,6	9,5
$Br^{\bullet}$, 77 °C	$6{,}4 \cdot 10^4$	$1{,}1 \cdot 10^6$	$6{,}4 \cdot 10^6$
	PhCH(Me)—H	$PhC(Me_2)$—H	
$Cl^{\bullet}$, 40 °C	3,3	7,3	
$Br^{\bullet}$, 77 °C	$1{,}6 \cdot 10^6$	$3{,}8 \cdot 10^6$	

Атака атома или радикала на С—Н-связь протекает, по-видимому, через переходное состояние, близкое к линейному (уравнение 158). Однако степень разрыхления связи С—Н в переходном состоянии зависит, очевидно, от структуры субстрата и атакующего атома или радикала. Первичный кинетический изотопный эффект для α-дейтеротолуола при хлорировании в четыреххлористом

углероде составляет 1,3; при хлорировании в газовой фазе — 2,1; для бромирования в четыреххлористом углероде — 4,6 и при бромировании в газовой фазе — 8,2. Так, бромирование этилбензола (уравнение 159) дает исключительно 1-бром-1-фенилэтан, а хлорирование этилбензола (уравнение 160) приводит к смеси 1-хлор-1-фенилэтана (91%) и 1-хлор-2-фенилэтана (9%). Данные, приведенные ниже, иллюстрируют эту проблему. Хотя толуол является более реакционноспособным по отношению к бромированию чем циклогексан ($2{,}5 \cdot 10^2$), при сходной реакции хлорирования наблюдается обратное соотношение (3,8).

$$R{-}H + X^{\bullet} \longrightarrow [R{-}H{-}X]^{\neq\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + HX \qquad (158)$$

$$Ph{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Br_2,\ \Delta,\ h\nu} Ph{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + HBr \qquad (159)$$

$$Ph{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ \Delta,\ h\nu} \underset{(91\%)}{Ph{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3} + \underset{(9\%)}{Ph{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl} \qquad (160)$$

Бромирование, очевидно, более чувствительно к влиянию стабильности радикала, чем хлорирование, поскольку в последнем случае в переходном состоянии С—Н связь меньше разрыхлена. Однако очевидно, что следует принимать в расчет не только факторы, связанные с устойчивостью радикалов. Низкую реакционную способность дифенилметана по отношению к хлорированию относят обычно за счет полярных факторов. Поскольку хлор значительно более электроотрицателен, чем углерод, то атом хлора представляет собой электрофильную частицу. Так как фенильная группа по сравнению с алкильной является электроноакцепторной, то она дезактивирует молекулу по отношению к электрофильному радикалу. Возможно, лучше относить происхождение этого эффекта за счет неблагоприятных диполярных отталкиваний [98].

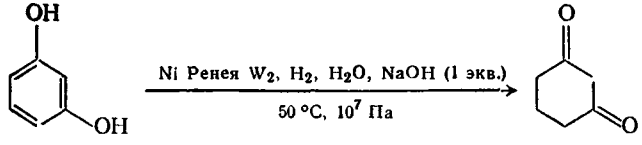
2.5.9. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АРЕНАМ

2.5.9.1. Восстановление аренов

Как уже отмечалось, присоединение в случае бензола невыгодно энергетически на $\approx$ 146 кДж/моль, однако в случае антрацена присоединение в положения 9 и 10 становится энергетически невыгодным только на 45 кДж/моль. Нафталин (102 кДж/моль) и фенантрен (74,5 кДж/моль) находятся в промежуточном положении. Все типы реакций гидрирования проходят с бензолом только в жестких условиях, в то время как присоединение к нафталину, фенантрену и антрацену протекает успешно в значительно более мягких условиях, причем легкость реакции возрастает именно в этом порядке.

Гидрирование аренов до циклоалканов можно осуществить, используя ряд различных гетерогенных каталитических систем [99].

По сравнению с гидрированием простых олефинов, для гидрирования аренов требуется более высокая температура и часто более высокое давление. Восстановление алкилбензолов над родием на угле можно провести при комнатной температуре и при давлении около $4 \cdot 10^5$ Па, причем в этих условиях не наблюдается гидрогенолиза связей бензил — кислород или бензил — азот. Пригоден также никель Ренея в пределах температур 100—150 °С. Никель Ренея W_2 применяют обычно при давлениях порядка $(1{,}3 \div 1{,}7) \cdot 10^7$ Па, тогда как при использовании более активного катализатора W_4 достаточно давления порядка $(0{,}6 \div 1{,}0) \cdot 10^7$ Па. Восстановление фенолов в присутствии основания часто останавливается на стадии енолят-аниона и, таким образом, приводит к производным циклогексанона (уравнение 161). При этом наблюдается также в различной степени гидрогенолиз связи бензил — кислород.



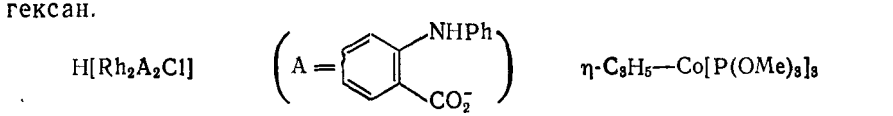
(161)

Фенолы и их эфиры превращаются в соответствующие производные циклогексанолов при использовании рутения на угле при температурах около 100—125 °С и давлении $\approx 10^7$ Па. Гидрирование арилгалогенидов, в том числе и арифторидов, при использовании всех каталитических систем приводит к гидрогенолизу связи углерод — галоген наряду с насыщением кольца.

При гидрировании ди- и полизамещенных производных бензола обычно образуются смеси стереоизомеров. Наименее стереоселективным из всех катализаторов является никель Ренея, использование которого приводит обычно к смеси, в которой преобладает термодинамически наиболее благоприятный продукт. Применение рутения, с другой стороны, приводит главным образом к цис-1,2- и цис-1,3-дизамещенным циклогексанам из *орто*- и *мета*-дизамещенных бензолов, соответственно.

Восстановление бензола и других аренов протекает также в присутствии широкого набора «гомогенных» катализаторов [100]. Так, бензол восстанавливается водородом в циклогексан при проведении реакции в N,N-диметилформамиде при 20 °С и 10^6 Па в присутствии примерно 10^{-3} моль родиевого катализатора, представленного формулой (99). При использовании каталитической системы типа системы Циглера [никель(II)-2-этилгексаноат — триэтилалюминий] при температурах 150—210 °С в присутствии водорода под давлением $7 \cdot 10^7$ Па *о*-ксилол восстанавливается в смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексана (соотношение 6,5 : 3,5). Отмечена высокая стереоселективность [101] при восстановлении *о*- и *м*-ксилолов в *цис*-диметилциклогексаны при использовании в качестве катализатора комплекса (100). Отметим, что в случае гомогенного катализа не был обнаружен водородный обмен, кото-

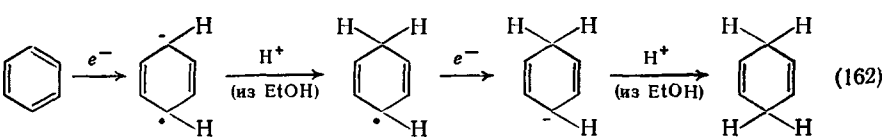
рый часто наблюдается в условиях гетерогенного катализа. Так, [$^2H_6$]бензол дает только [$^2H_6$]циклогексан. На пространственные влияния при гидрировании указывает, например, очень низкая скорость гидрирования мезитилена в *цис,цис*-1,3,5-триметилциклогексан.



(99) (100)

Как и следовало ожидать, начальная скорость гидрирования полициклических аренов увеличивается с числом колец. Сначала насыщается только одно кольцо. Так, нафталин восстанавливается в 1,2,3,4-тетрагидронафталин при использовании оксида платины в уксусной кислоте примерно при 50 °С и давлении водорода $4 \cdot 10^5$ Па или в присутствии никеля Ренея W2 в спиртовом растворе примерно при 100 °С и давлении водорода около $1 \cdot 10^7$ Па. Восстановление антрацена и фенантрена в соответствующие 9,10-дигидропроизводные проходит в тех же условиях, что и частичное восстановление нафталина. Антрацен и фенантрен также можно легко восстановить до 9,10-дигидропроизводных, используя как источник водорода диимиды. Например, фенантрен восстанавливается с высоким выходом до 9,10-дигидрофенантрена при использовании смеси гидразина и гидразида натрия в бензоле [102].

При восстановлении аренов растворами щелочных металлов в жидком аммиаке, обычно в присутствии спирта, имеет место 1,4-присоединение водорода. Этот тип реакции известен как восстановление по Бёрчу [103]. В продажном жидком аммиаке часто содержатся примеси и, если только не перегнать растворитель, выходы продуктов восстановления получаются низкими. Использование других аминов в качестве растворителей ограничивается низкомолекулярными алифатическими первичными аминами и гексаметилфосфортриамидом [104]. В этих случаях восстановление иногда идет глубже, чем в аммиаке. Бензол эффективно восстанавливается в циклогексадиен-1,4 натрием в жидком аммиаке, содержащем этанол; вероятный механизм восстановления показан на схеме уравнений (162). В некоторых случаях в реакции может участвовать дианион, образующийся за счет присоединения второго электрона к анион-радикалу.

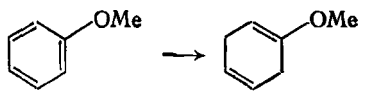


(162)

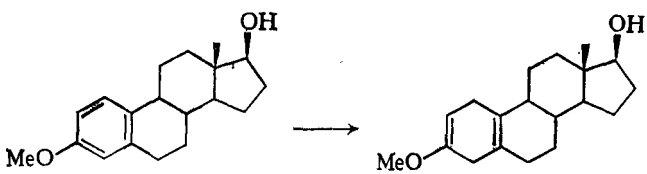
Влияние заместителей согласуется с этим механизмом. В присутствии электроноакцепторных заместителей скорость восстановления увеличивается, и протонирование проходит в положения 1 и 4. Так, восстановление бензамида с использованием натрия в жидком

аммиаке и *трет*-бутанола дает 1,4-дигидробензамид. Фенильный остаток в бифениле действует как электроноакцепторная группа и эффективно стабилизует промежуточный карбанион в бензильном положении. Ранние литературные данные по восстановлению бифенила в различных условиях реакции были противоречивы. Среди продуктов были обнаружены 1,4- и 3,4-дигидробифенил, а в более жестких условиях — тетра- и гексагидробифенилы. Дианион, генерированный при —75 °С, дает 1,4-дигидробифенил [105]; совершенно очевидно, что быстрое восстановление и осторожная обработка приводят к ожидаемым результатам.

Электронодонорные группы, присутствующие в арене, дезактивируют кольцо и направляют протон в положение 2 и 5. Скорость восстановления алкилбензолов снижается в порядке метил > > этил > изопропил > *трет*-бутил. Аналогично, восстановление анизола дает 1-метоксициклогексадиен-1,4 (уравнение 163), а восстановление 3-метилового эфира эстрадиола (**101**) — диен (**102**) (уравнение 164).



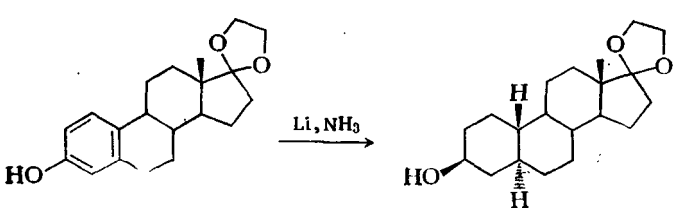
(163)



(101) (102)

(164)

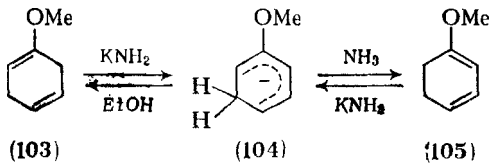
Представляет интерес обсудить еще два случая. Оба они относятся к производным бензола, которые содержат кислотные функции и поэтому легко образуют анионы в используемых условиях реакции. Фенолы ряда бензола не восстанавливаются в жидком аммиаке в обычных условиях, вероятно, за счет значительной дезактивации молекулы фенолят-анионом. С другой стороны, при использовании высокой концентрации лития в аммиаке такие фенолы успешно восстанавливаются (см. например, уравнение 165). При использовании натрия в жидком аммиаке в присутствии этанола бензойная кислота быстро и с высоким выходом превращается в 1,4-дигидробензойную кислоту, несмотря на образование карбоксилат-иона.



(165)

Первый протон присоединяется в положение, где наиболее легко может локализоваться заряд аниона. Однако возникает вопрос: в какое положение будет протонироваться карбанион, образующийся после присоединения второго электрона (схема уравнений 162)? Из приведенных выше примеров очевидно, что первоначальный продукт протонирования, образующийся в условиях кинетического контроля, часто является термодинамически наименее устойчивым. Качественные предсказания могут быть основаны на относительной устойчивости возможных промежуточных анионов с использованием принципа наименьшего изменения. Этот принцип предсказывает, что протонирование должно осуществиться по середине мезомерного карбаниона, поскольку при этом изменение порядка связей будет наименьшим [106].

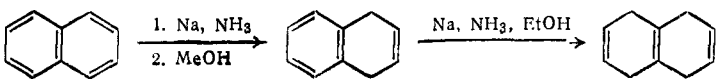
Хотя 1,4-диен является обычно продуктом, образующимся в условиях кинетического контроля, в некоторых случаях возможно получить термодинамически более устойчивый сопряженный диен. Эту возможность иллюстрирует установление равновесия в смеси 2,5-дигидроанизола с 2,3-дигидроанизолом (уравнение 166). Присоединение более чем 1 моль амида калия дает соль аниона (**104**), который после протонирования в условиях кинетического контроля образует несопряженный диен (**103**). С другой стороны, использование менее чем 1 моль амида калия приводит к установлению равновесия между (**103**) и сопряженным диеном (**105**) и дает соотношение (**103**):(**105**) = 2 : 8.



(166)

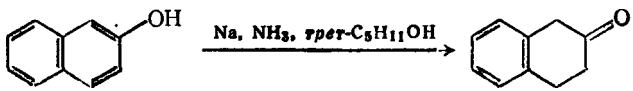
(**103**) (**104**) (**105**)

Восстановление по Бёрчу полициклических аренов иногда проходит сложно, однако с помощью различных вариантов метода можно получать продукты, используемые в синтетических целях. Если прекратить поступление протонов во время реакции, то можно добиться восстановления одного кольца. Так, нафталин реагирует с натрием в жидком аммиаке, образуя красный комплекс, разложение которого метанолом дает 1,4-дигидронафталин. Если при восстановлении вводить одновременно этанол и нафталин, то можно получить 1,4,5,8-тетрагидронафталин с выходом около 80% (уравнение 167). В тех же условиях 1,4-дигидронафталин также превращается в тот же тетрагидронафталин. Первый метод был использован на первой стадии синтеза 1,6-метано[10]аннулена [107].



(167)

Введение заместителей в положение 1 нафталинового ядра ведет к получению ожидаемых продуктов. Так, в присутствии электроноакцепторных заместителей первоначальным продуктом является 1,4-дигидропроизводное, а в присутствии электронодонорных заместителей образуются 5,8-дигидропроизводные. 2-Замещенные нафталины восстанавливаются по замещенному кольцу (см., например, уравнение 168).



(168)

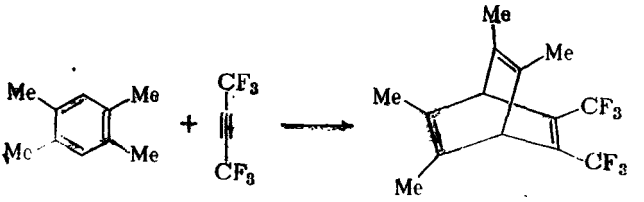
Восстановление других полициклических углеводородов следует общей схеме, изложенной выше. Так, антрацен и фенантрен образуют соответствующие 9,10-дигидропроизводные после обработки натрием в жидком аммиаке в присутствии хлорида железа(III). Ион железа(III) восстанавливается при этом в коллоидное железо, которое катализирует превращение избытка натрия в амид натрия. Как антрацен, так и 9,10-дигидроантрацен можно превратить в 1,4,9,10-тетрагидро- или 1,4,5,8,9,10-гексагидроантрацен, используя соответствующее количество лития в жидком аммиаке. 1,4,5,8,9,10-Гексагидроантрацен является основным продуктом, образующимся при восстановлении антрацена натрием в жидком аммиаке, содержащем этанол, или при восстановлении 9,10-дигидроантрацена литием в метиламине [108]. Он представляет собою исходный продукт для синтеза 1,6 : 8,13-пропандиилиден[14]аннулена [109] и, например, *син*-1,6-метано-8,13-оксидо[14]аннулена [110].

2.5.9.2. Термическое циклоприсоединение к аренам

Те же самые термодинамические предпосылки, которые были использованы в разд. 2.5.9.1 для предсказания легкости восстановления аренов, можно применить для обсуждения термического циклоприсоединения, сделав необходимые поправки в случае 1,4-циклоприсоединения к фенантрену.

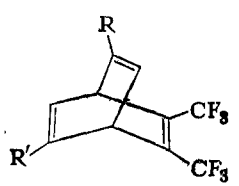
Реакция Дильса — Альдера [111] с моноциклическими аренами проходит только при использовании сильноэлектрофильных диенофилов, но даже и тогда лишь чрезвычайно редко, как исключение, можно получить хорошие выходы продуктов присоединения для бензола. Присутствие электронодонорных заместителей в арене повышает электронную плотность в кольце и приводит к повышению выхода аддукта Дильса — Альдера в стандартных условиях реакции. Хотя гексафторбутин-2 образует с бензолом при 180 °С циклический аддукт (106) с выходом только 8%, аналогичная

реакция с дуролом (уравнение 169), если проводить ее при 200 °С, дает соответствующий продукт с выходом 41% [113].

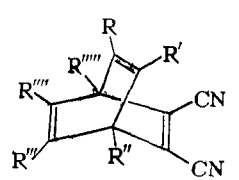


(169)

Реакции с толуолом и *п*-ксилолом, проведенные примерно при 200 °С, дают аддукты (107) и (108) с выходами 21 и 57%, соответственно. Реакции бензола и дурола с дицианацетиленом приводят к циклическим аддуктам (109) и (110) с низкими выходами [114]. В случае циклоприсоединения дицианацетилена реакция сильно ускоряется в присутствии кислот Льюиса в качестве катализаторов. Так, в присутствии хлорида алюминия аддукт (109) образуется с выходом 63% [115]. Полагают, что эта реакция проходит через активирование диенофила за счет образования комплекса с кислотой Льюиса. При смешивании циклогексанового раствора дицианацетилена и бромида алюминия был получен нерастворимый комплекс 1 : 1. В то время как при реакции гексафторбутина-2 с *п*-ксилолом образуется только один аддукт (108), катализуемая кислотой Льюиса реакция между дицианацетиленом и *п*-ксилолом дает два аддукта (111) и (112). При использовании хлорида алюминия соотношение (111) : (112) = 2 : 8, а при использовании бромида алюминия — 1 : 1. В отсутствие катализатора те же самые аддукты (111) и (112) образуются с низкими выходами в соотношении 7 : 3. Это наводит на мысль, что переходное состояние в случае некатализуемой реакции близко к продуктам, однако катализируемая реакция может проходить постадийно.



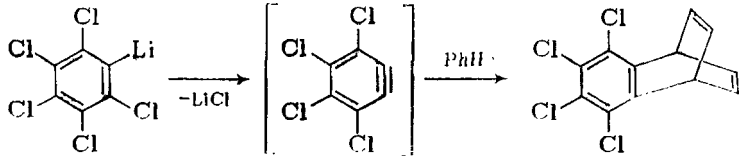
(106) R=R'=H
(107) R=Me; R'=H
(108) R=R'=Me



(109) R=R'=R''=R'''=R''''=R'''''=H
(110) R=R'=R''=R'''=Me; R''=R''''=H
(111) R=R''=Me; R'=R''=R'''=R''''=H
(112) R=R'=R''=R'''=H; R''=R''''=Me

Дегидробензол также реагирует с бензолом, образуя циклический 1,4-аддукт — бензобаррелен (42) обычно с довольно низким выходом. Однако электрофильность аринов можно повысить тем же путем, как было показано выше на примере ацетилена [116].

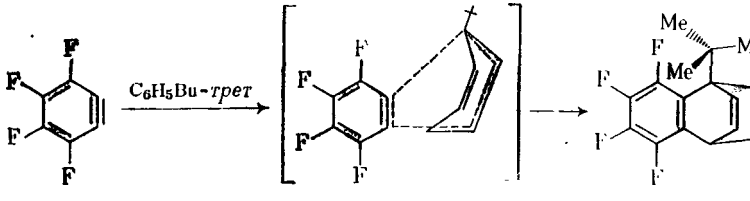
Полигалогенированные арины дают хорошие выходы продуктов циклоприсоединения даже с простыми аренами, такими как бензол. Разложением пентахлорфениллития в присутствии избытка бензола (уравнение 170) можно получить тетрахлорбензобаррелен (113) с выходом 60—65%. Наилучший выход бензобаррелена при реакции дегидробензола (из бензолдиазоний-2-карбоксилата) с бензолом составляет 14% [118]. Эту реакцию проводят в 1400-мольном избытке бензола!



(170)

(113)

Реакции тетрагалогенодегидробензола [116] с моноциклическими аренами, содержащими электронодонорные заместители, протекают в основном по тому же механизму, что и реакции с использованием гексафторбутина-2. Заметим, что при использовании смесей *п*-ксилола и дурола не было обнаружено аддуктов с метильными группами в голове мостика. Это еще раз подтверждает, что переходное состояние, ведущее к образованию циклических аддуктов, подобно продуктам. Можно привести доводы в пользу синхронной реакции, контролируемой орбитальной симметрией, но доказать это невозможно. В некоторых случаях вполне очевидно, что переходное состояние не может быть совершенно симметричным. Например, реакция тетрафтордегидробензола с *трет*-бутилбензолом приводит к смеси двух возможных 1,4-циклоаддуктов почти в статистическом соотношении. Спектр ЯМР ^1H аддукта с *трет*-бутильной группой в голове мостика свидетельствует о затрудненном вращении, это приводит к заключению, что в данном случае переходное состояние не является полностью симметричным (уравнение 171).

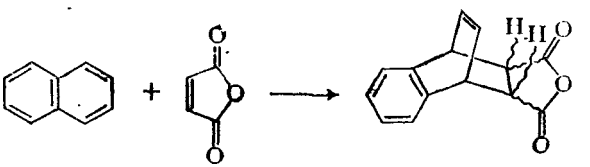


(171)

Насколько автору известно, реакция Дильса — Альдера с бензолом или алкилбензолом, в которой диенофилом выступал бы олефин, не описана. Так, хотя между тетрацианэтиленом и гексаметилбензолом образуется устойчивый комплекс с переносом

заряда [$K = 263$, $\lambda_{макс} = 545$ ($\varepsilon = 4390$ нм)], последний не превращается в циклоаддукт.

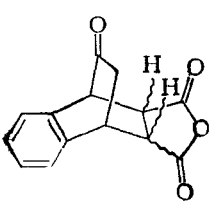
Имеется большое число примеров реакций Дильса — Альдера с участием нафталина, антрацена и их простых производных. Хотя первые попытки ввести нафталин в диеновый синтез были неудачны, все же он образует смесь аддуктов с малеиновым ангидридом при использовании 30-кратного избытка диенофила при 100 °С в течение 30 ч. При этом удалось выделить только около 1% аддуктов. Выход аддуктов (уравнение 172) увеличивается до 78% при проведении реакции при 100 °С под давлением 10^9 Па [119]. В случае алкилнафталинов атака проходит по замещенному кольцу.



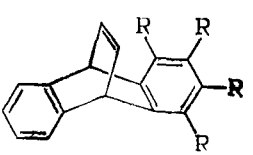
(172)

При проведении реакции в обычных условиях 2-нафтол образует смесь циклоаддуктов (**114**) со значительно лучшим выходом, чем нафталин [120]. Аналогичным образом, поскольку из-за экспериментальных трудностей использование очень большого избытка нафталина невозможно, реакции с другими диенофилами приводят к бо́льшим выходам продуктов, чем реакции с бензолом. Так, и дегидробензол, и тетрахлордегидробензол образуют, соответственно, аддукты (**115**) и (**116**) с приемлемыми выходами.

О том, что антрацен образует аддукты Дильса — Альдера с высокими выходами, сообщалось более 50 лет назад. Так, изумрудно-зеленый комплекс с переносом заряда, который образуется между антраценом и тетрацианэтиленом, быстро превращается в бесцветный аддукт (**117**). Дегидробензол и замещенные дегидробензолы дают триптицены (например, **41**) с отличными выходами, а при использовании антраценов, замещенных в положении 9 или 9 и 10, можно получить обширный ряд производных триптицена. Небезынтересно отметить, что инден может реагировать и как диенофил (аддукт **118**), а при высоких температурах (после [1,5]-сдвига водорода с превращением в изоинден) — и как диен (аддукт **119**).

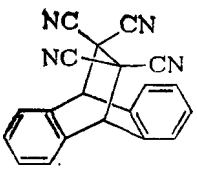


(114)

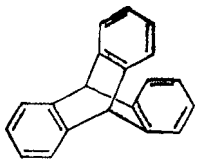


(115) R = H

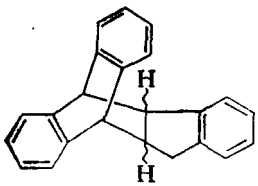
(116) R = Cl



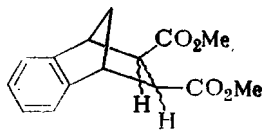
(117)



(41)

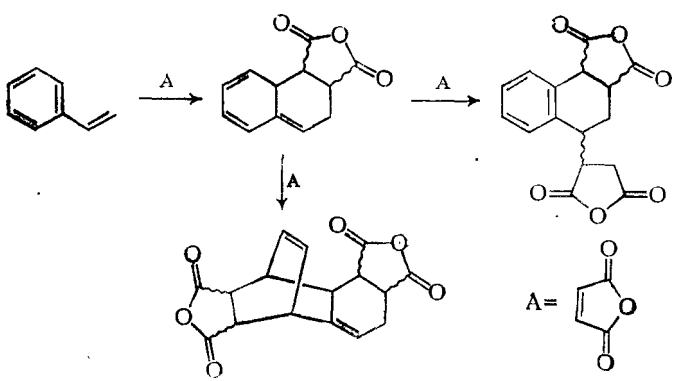


(118)



(119)

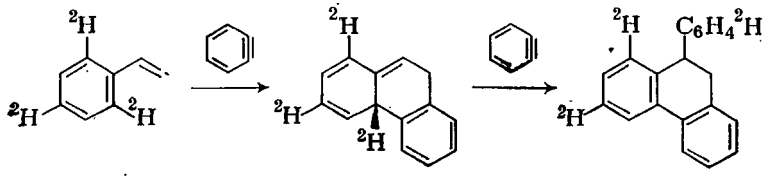
Стирол и замещенные стиролы тоже могут функционировать в реакции Дильса — Альдера и как диенофилы, и как диены, но мы рассмотрим только последний случай. Стирол является диеновым компонентом в реакциях только с активными диенофилами. Отличительная особенность этой системы та, что первоначальный аддукт неустойчив и реагирует дальше по одному или более из четырех возможных путей. Два из этих направлений иллюстрируются реакцией стирола с малеиновым ангидридом (схема уравнений 173), в которой первоначальный аддукт претерпевает второе циклоприсоединение по Дильсу — Альдеру и «еновую» реакцию.



(173)

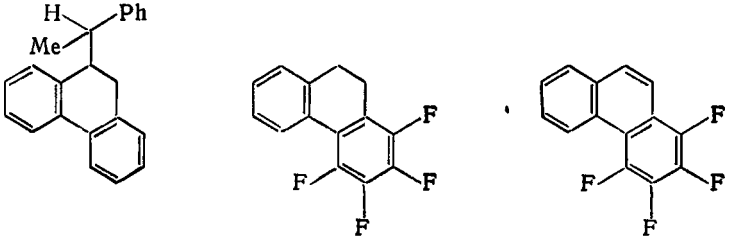
Две другие возможности иллюстрируются реакциями, включающими арины. Действительно, сам дегидробензол реагирует со стиролом, давая продукты, которые образуются по одному из упомянутых ранее путей. Если дегидробензол генерируется в присутствии умеренного избытка стирола, то основным продуктом является 9-фенил-9,10-дигидрофенантрен. Это превращение почти

наверняка протекает через две последовательные синхронные реакции — второй стадией является «еновая» реакция, что подтверждается сохранением всех атомов дейтерия в случае [2,4,6-$^2H_3$]стирола (уравнение 174).



(174)

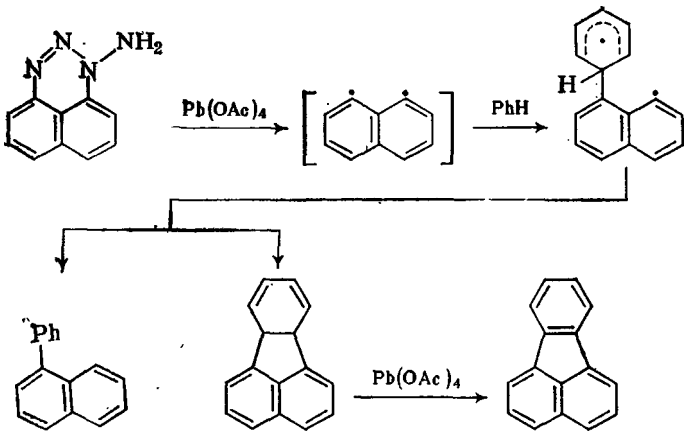
В присутствии большого избытка стирола «енофилом» является сам стирол и образуются *трео-* и *эритро*-изомеры соединения **(120)** [121]. На примере реакций тетрафтордегидробензола со стиролом можно, слегка изменяя условия реакции, продемонстрировать другие два возможных пути превращения первоначального аддукта, причем использование дейтериевой метки вновь дает возможность глубже понять дальнейшие процессы. В первом из них катализуемая основанием реакция ведет к 1,2,3,4-тетрафтор-9,10-дигидрофенантрену **(121)**, а во втором отрыв гидрид-иона с последующим депротонированием приводит к фенантрену **(122)**.



(120) **(121)** **(122)**

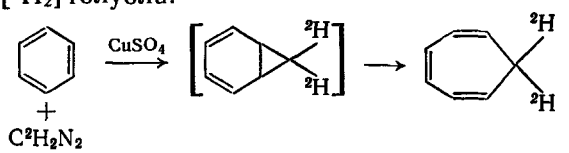
Хотя реакция 1,2-дегидробензола с бензолом и приводит к некоторому количеству продуктов 1,2-циклоприсоединения, в особенности в отсутствие ионов серебра(I), она не является обычной. С другой стороны, 1,8-дегидронафталин реагирует с бензолом, давая смесь 1-фенилнафталина, циклического 1,2-аддукта и продукта его окисления флуорантена (схема уравнений 175) [122]. Подобным образом 1,8-дегидронафталин при реакции с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты дает диметиловый эфир аценафтилендикарбоновой-1,2 кислоты [123].

Карбены [124] и нитрены [125] также реагируют с аренами, образуя первоначально циклические 1,2-аддукты. Первоначальные аддукты могут перегруппировываться, и обычно они перегруппировываются в валентно-изомерные семичленные циклы. Так, диазоалканы при фотолизе или термолизе в присутствии солей меди(II) образуют карбены, которые затем реагируют с аренами. Каталитический вариант реакции представляет собой один из наиболее удоб-



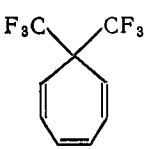
(175)

ных методов расширения кольца в аренах. [$^2H_2$]Диазометан при каталитической реакции с бензолом образует [7,7-$^2H_2$]циклогептатриен (уравнение 176), однако при фотолитической реакции происходит обмен дейтерия наряду с внедрением, что приводит к образованию [$^2H_2$]толуола.

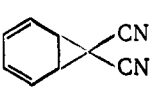


(176)

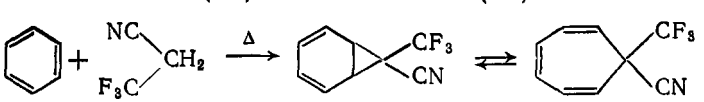
Термолиз бис(трифторметил)диазометана в бензоле при 200 °С дает соединение (**123**) (выход 62%) наряду с продуктом внедрения (8%). Интересно, что фотолиз или термолиз дицианодиазометана приводит к норкарадиену (**124**) — единственному продукту реакции. Не является неожиданным тот факт, что термолиз цианотрифторметилдиазометана в бензоле (уравнение 177) приводит к продукту, из спектров ЯМР ^{19}F и ^1H которого видно, что между валентными изомерами норкарадиена и циклогептатриена при комнатной температуре быстро устанавливается равновесие.



(123)



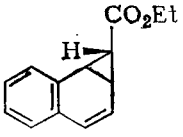
(124)



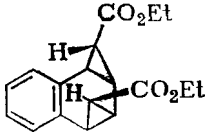
(177)

Этоксикарбонилкарбен также реагирует с бензолом, образуя производные циклогептатриена. Напротив, в случае нафталина

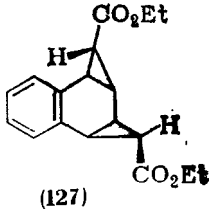
были получены три аддукта (125)—(127), содержащие циклопропановые кольца. Два из них представляли собою бисаддукты, из которых главный продукт реакции был хиральным, на основании чего ему была приписана *транс*-структура (127).



(125)

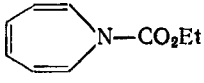


(126)

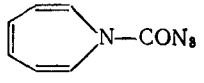


(127)

Карбонилнитрены, такие как этоксикарбонилнитрен, можно генерировать разнообразными методами, в том числе фотолизом и термолизом этилазидоформиата и катализуемым основаниями α-элиминированием из этил-N-(*n*-нитробензолсульфонилокси)уретана. Нитрен реагирует с бензолом, образуя N-этоксикарбонилазепин (128). Аналогично карбонилазид приводит к N-азидокарбонилазепину (129).



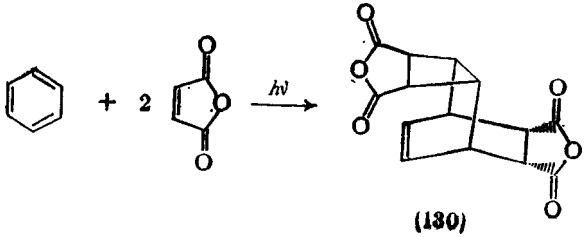
(128)



(129)

2.5.9.3. Фотоциклоприсоединение к моноциклическим аренам [126]

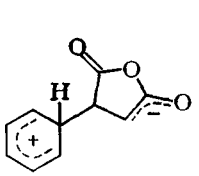
Хотя первая фотохимическая реакция арена — фотодимеризация антрацена — была описана свыше 100 лет назад, только за последние 20 лет фотоприсоединение и фотоизомеризация аренов были изучены подробно. После сообщения об образовании аддукта 2:1 между малеиновым ангидридом и бензолом (уравнение 178) [127] были открыты многие типы реакции фотоприсоединения с участием аренов. Формально структура продукта (130) такова, как будто он образовался за счет фотохимического 1,2-циклоприсоединения с последующей термической реакцией Дильса — Альдера. Однако в настоящее время точно установлено, что в данном примере синхронное 1,2-циклоприсоединение не имеет места.



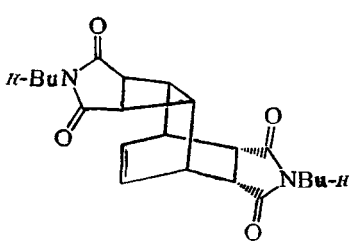
(178)

(130)

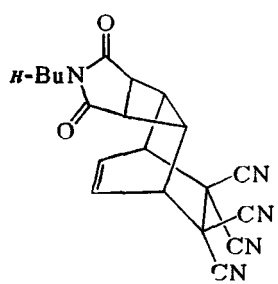
В УФ-спектрах смесей малеинового ангидрида и бензола или алкилбензолов наблюдаются полосы переноса заряда. Считают, что в этом случае фотовозбуждение перехода с переносом заряда приводит к образованию промежуточного цвиттериона (**131**), поскольку после проведения реакции в присутствии доноров протона можно выделить фенилянтарный ангидрид. Хотя тетрацианэтилен является обычно лучшим диенофилом в реакции Дильса — Альдера, чем малеиновый ангидрид, в бензольном растворе он существует полностью в форме комплекса с переносом заряда, что, несомненно, снижает его диенофильные свойства. Первоначально сообщалось, что облучение смеси бензола с малеиновым ангидридом и тетрацианэтиленом как в отсутствие, так и в присутствии фотосенсибилизаторов приводит только к соединению (**130**). С другой стороны, хотя при реакции бензола с *н*-бутилмалеинимидом в качестве основного продукта получают нормальный аддукт 2 : 1 (**132**), реакция в присутствии тетрацианэтилена приводит к образованию некоторых количеств аддукта 1 : 1 : 1 (**133**). Интересно отметить, что σ-комплекс бензола с гексафторсурьмяной кислотой образует с малеиновым ангидридом 1,4-циклоаддукт [22а]. Однако маловероятно, чтобы малеиновый ангидрид служил нуклеофильным компонентом в этой реакции Дильса — Альдера. Более вероятно, что, как и в катализуемых кислотами Льюиса реакциях Дильса — Альдера с участием дицианацетилена (см. разд. 2.5.9.2), гексафторсурьмяная кислота повышает электрофильность малеинового ангидрида. Это объяснение согласуется с известным фактом, что скорость реакций Дильса — Альдера с участием антрацена, проводимых в присутствии хлорида алюминия, резко возрастает [128].



(**131**)



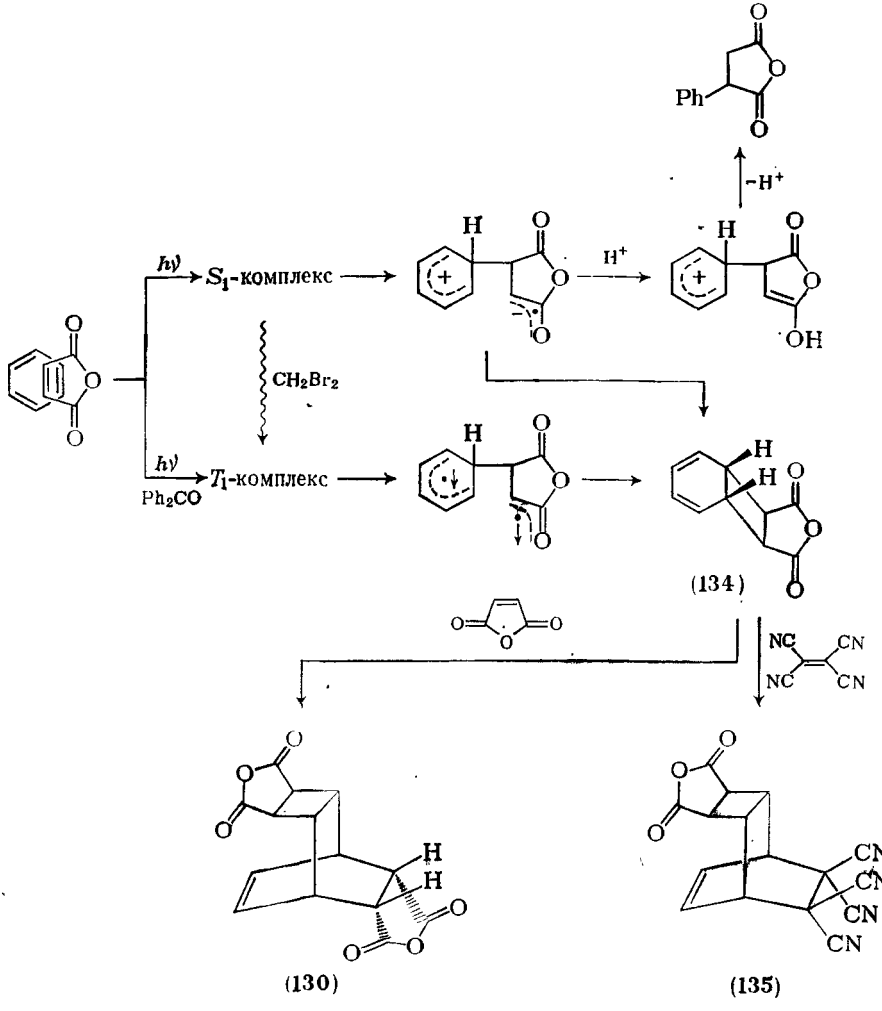
(**132**)



(**133**)

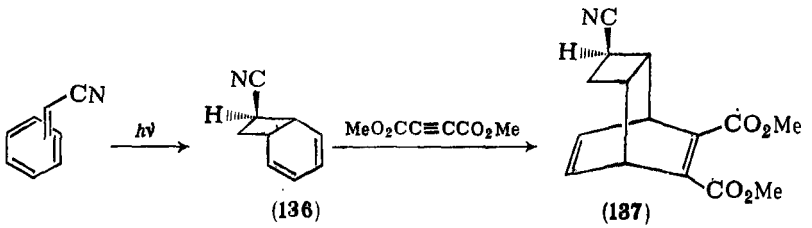
В настоящее время очевидная аномалия объяснена. Был приготовлен независимым путем предполагаемый бициклический интермедиат (**134**) и было установлено, что он нереакционноспособен по отношению к тетрацианэтилену, предположительно вследствие неблагоприятных пространственных взаимодействий и образования комплекса с переносом заряда. Поскольку свойства аддукта (**135**), образующегося при термической реакции Дильса — Альдера

диена (134) с тетрацианэтиленом известны, были проведены опыты, которые показали, что диен (134) является интермедиатом при фотоциклоприсоединении малеинового ангидрида к бензолу как в присутствии, так и в отсутствии фотосенсибилизаторов [130]. Результаты обобщены схемой уравнений (179).



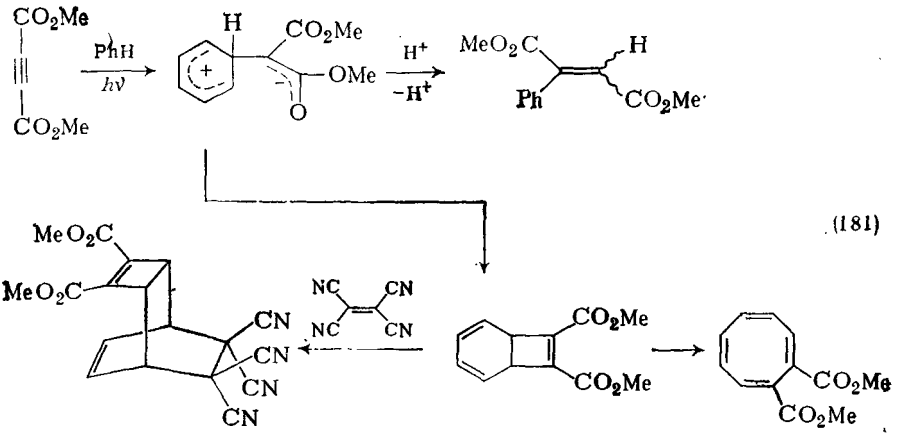
Несмотря на приведенное выше обсуждение, при реакции аренов с олефинами были выделены 1,2-фотоциклоаддукты. Так, облучение смеси бензола с акрилонитрилом (1 : 1) при 0 °С дало 1,2-фотоаддукт (136), который при реакции с диметиловым эфиром аце-

тилендикарбоновой кислоты образовал, вероятно, стереохимически устойчивый продукт (**137**) (уравнение 180).



(**136**) (**137**) (180)

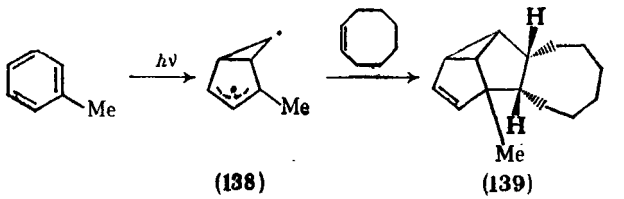
Фотореакция бензола с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты также проходит через образование промежуточного цвиттериона. В присутствии доноров протона из реакционной смеси были выделены диметиловые эфиры фумаровой и фенилмалеиновой кислот. В этом случае 1,2-циклоаддукт, который образуется при разложении цвиттериона, более легко реагирует с мощными диенофилами, такими как тетрацианэтилен. В отсутствие таких реагентов протекает валентная изомеризация в диметиловый эфир циклооктатетраендикарбоновой кислоты (схема уравнений 181).



(181)

Фотохимическая реакция между простыми олефинами и бензолом протекает предпочтительно с образованием 1,3-циклоаддуктов [132]. Эти результаты были объяснены с использованием правил орбитальной симметрии [133]. Стереохимия олефина сохраняется в продуктах, например при реакции *цис-* и *транс*-циклооктена или *цис-* или *транс*-бутена-2. С другой стороны, количество образующихся *экзо-* и *эндо*-изомеров зависит от строения олефина. Во многих случаях преобладает *эндо*-изомер. Так, при реакции толуола с *цис*-циклооктеном в качестве главного продукта образуется *эндо*-аддукт (**139**). Реакция выглядит таким образом, как если бы в ней

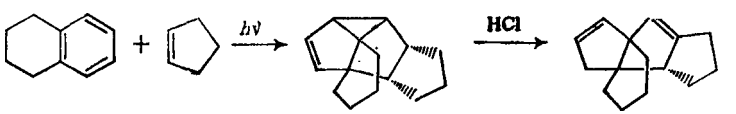
принимал участие синглетный префульвен (138), и это обусловило положение метильной группы в (139) (уравнение 182), однако надежные доказательства отсутствуют и считается, что структура продукта определяется образованием *эндо*-эксиплекса. Сообщалось также об 1,3-циклоприсоединении олефинов, содержащих функциональные группы, таких как винилацетат [134а], винилэтиловый эфир (с анизолом) [134б] и виниленкарбонат [134в].



(182)

(138) (139)

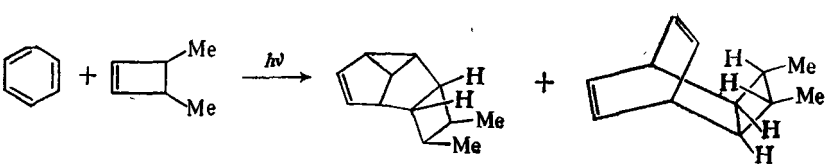
Знание региоселективности и стереоселективности (во многих случаях стереоспецифичности) 1,3-фотоциклоприсоединения полезно при использовании этих реакций в синтетических целях. Так, фотоциклоприсоединение циклопентена к 1,2,3,4-тетрагидронафталину дает аддукт (140), который в присутствии каталитических количеств хлористого водорода образует [4,3,3]пропелладиен (141) (уравнение 183) [135].



(183)

(140) (141)

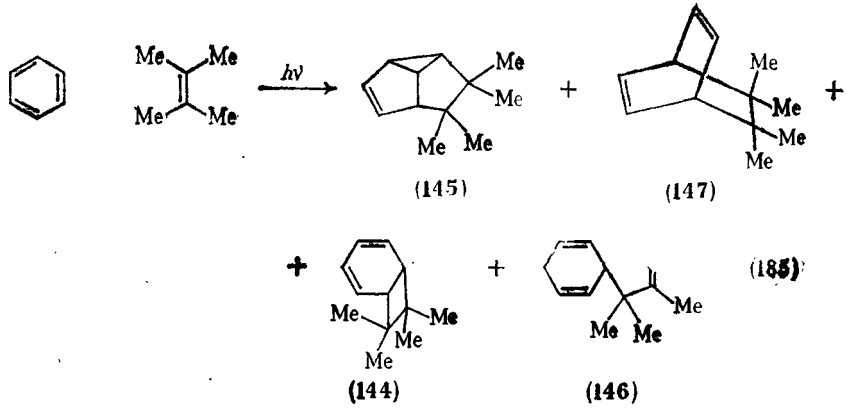
До относительно недавнего времени считали, что в реакциях фотоприсоединения простых олефинов к бензолу возможно только 1,3-циклоприсоединение. Однако в настоящее время известны случаи 1,2-, 1,4-циклоприсоединения, а также фотоеновые реакции. Так, хотя основным продуктом фотохимического присоединения бензола к *цис*-3,4-диметилциклобутену является 1,3-аддукт (142), минорный продукт представляет собою 1,4-циклоаддукт (143) (уравнение 184) [136]. Стереохимия соединения (143), вероятно, отвечает изображенной ниже. 1,4-Фотоциклоприсоединение является основным процессом только в реакциях алленов [137].



(184)

(142) (143)

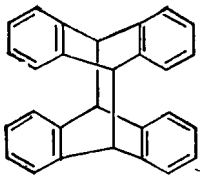
1,2-Фотоциклоприсоединение к бензолу электрофильных олефинов было уже обсуждено выше. Было также показано [138], что стереоспецифическое 1,2-фотоциклоприсоединение может быть также важным процессом в случае простых олефинов с электронодонорным характером. Однако поскольку проходит фотодиссоциация и фотолиз первоначальных 1,2-циклоаддуктов, то их можно легко наблюдать только на ранних стадиях реакции (т. е. при малых степенях конверсии) или при использовании ртутной лампы низкого давления, которая обладает небольшой эмиссией в области 270—290 нм. Фотоприсоединение 2,3-диметилбутена-2 к бензолу дало смесь трех основных аддуктов 1 : 1. Было показано, что минорный продукт представляет собою 1,2-циклоаддукт (144), поскольку он образует с малеиновым ангидридом аддукт по Дильсу — Альдеру, а продукт, полученный со средним выходом, является 1,3-циклоаддуктом (145). Главный же продукт, которого образуется в восемь раз больше по сравнению с минорным, имеет структуру производного 1,4-дегидробензола (146) (уравнение 185). «Еновый» продукт образуется нестереоспецифично, и его образование катализуют доноры протонов. Помимо продуктов, упомянутых выше, получается также 1,4-циклоаддукт (147) [126в].



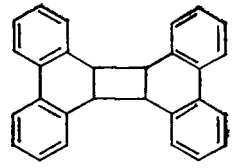
(185)

2.5.9.4. Фотохимические реакции полициклических ареиов

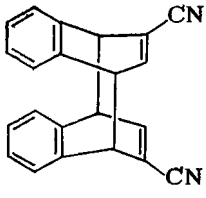
Фотодимеризация антрацена и его производных протекает с образованием продуктов типа (148) [139]. Была описана смешанная димеризация замещенных антраценов, например, 9,10-диметилантрацена и 9-цианантрацена. Другие «ацены», например нафтацен, также подвергаются смешанной димеризации. Недавно сообщалось [140] о фотодимеризации фенантренов с образованием продуктов типа (149).



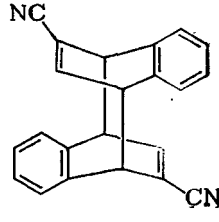
(148)



(149)

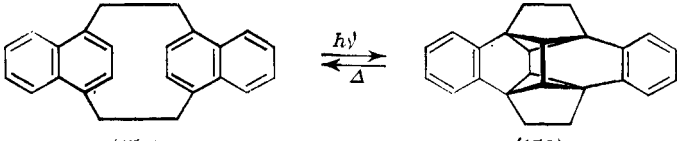


(150)



(151)

Сам нафталин, по-видимому, не димеризуется, однако некоторые замещенные нафталины способны к фотодимеризации. Имеются некоторые сомнения относительно строения фотодимеров 2-метокси- и 2-цианонафталина. В случае 2-цианонафталина получают смесь (**150**) и (**151**) [141]. Сообщалось также о смешанных димерах [142]. В случае [2,2]парациклофана проходит внутримолекулярная фотодимеризация (**152**), которая приводит к гептациклическому углеводороду (**153**) (уравнение 186) [143]. Как *син*-, так и *анти*-формы соединения (**152**) вступают в реакцию, однако (**153**) термически неустойчив и разлагается с образованием более устойчивого *анти*-[2,2]парациклонафтана.

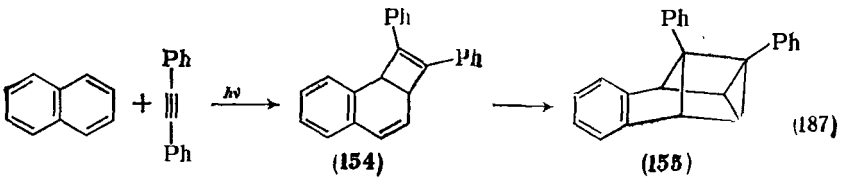


(186)

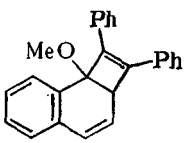
(152) (153)

Фотоприсоединение ненасыщенных соединений к бензолу приводит к образованию ряда интересных структур. Широкие возможности были обнаружены также при использовании нафталина и других полициклических углеводородов [144].

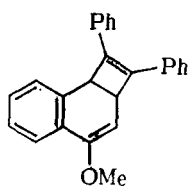
Фотоприсоединение дифенилацетилена к нафталину включает эксиплекс, образующийся между синглетным нафталином и основным состоянием ацетилена. Очевидно, что первоначальным продуктом реакции является 1,2-аддукт (**154**), который затем претерпевает внутримолекулярную циклизацию в (**155**) (уравнение 187). Описано большое количество аналогичных реакций фотоциклоприсоединения с использованием замещенных нафталинов с другими ацетиленами. 1,4-Диметоксинафталин дает соединения, аналогичные (**154**) и (**155**) [145]. Интересно, что фотоциклизация соединения (**156**) проходит медленнее, чем его изомера (**157**).



(**154**) (**155**) (187)



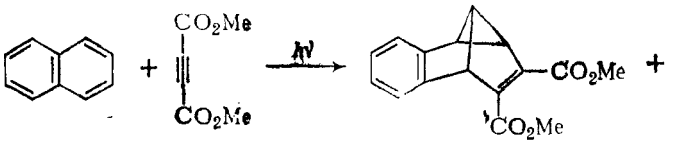
(**156**)



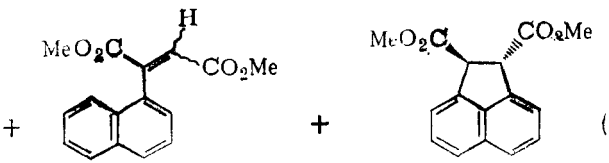
(**157**)

Фотоциклоприсоединение диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к нафталину протекает значительно более сложно, чем соответствующая реакция с бензолом. Основные продукты приведены в уравнении (188). Из диметилового эфира (1-нафтил) фумаровой кислоты образуется производное аценафтена, которое является главным аддуктом 1 : 1 при проведении реакции в метаноле. Образование производного бензогемибульвалена (**158**), по-видимому, является первым примером 1,3-фотоприсоединения ацетилена к арену.

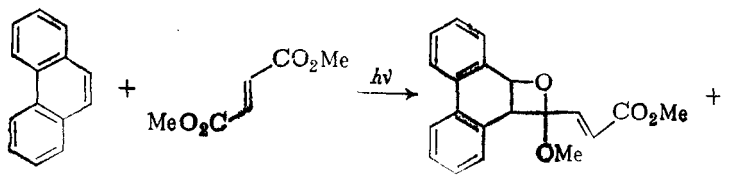
Фотоприсоединение олефинов к полициклическим аренам дает 1,2- или 1,4-циклоаддукты, а с диенами получаются 1,4-циклоаддукты. В фотоприсоединении диметилового эфира фумаровой кислоты к фенантрену (уравнение 189) участвуют как синглетный, так и триплетный эксиплексы. Синглетный эксиплекс дает оксетан (**159**) и производное циклобутана (**160**) (стереоспецифически), в то время как триплетный эксиплекс приводит к обоим стереоизомерам циклобутана (**160**) [146].



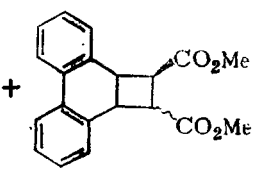
(158)



(188)



(159)



(189)

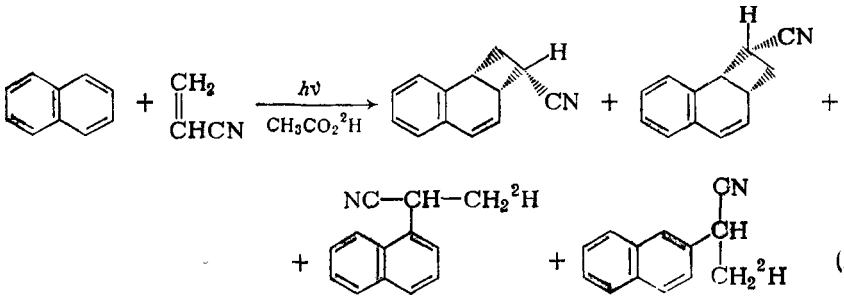
(160)

Фотоприсоединение акрилонитрила к нафталину, подобно реакции с бензолом, проходит как 1,2-циклоприсоединение, возможно через полярный эксиплекс. Однако, и это неудивительно, образуются два аддукта (уравнение 190), а наряду с ними в присутствии источника дейтеронов (О-дейтероуксусной кислоты) — два продукта замещения с дейтерием в метильной группе [147].

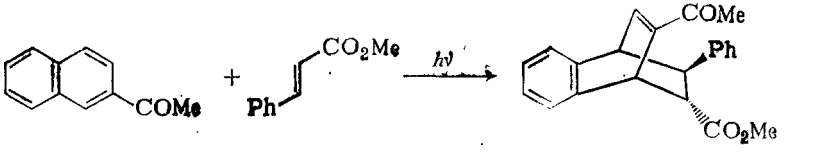
Очевидно, одной из наиболее замечательных реакций фотоциклоприсоединения, описанных в литературе, является присоединение метилового эфира коричной кислоты к 2-ацетилнафталину. Несмотря на быстроту, с которой достигается фоторавновесие между *цис-* и *транс*-формами эфира, эта медленная реакция в высшей степени стереоспецифична (уравнение 191).

Описано несколько реакций 1,4-циклоприсоединения для 1,2-дигидрофталевого ангидрида [148]. При реакции с нафталином и антраценом получают соединения **(160а)** и **(160б)**, а в реакции с бензолом — соединение **(160в)**. Окислительное декарбоксилирова-

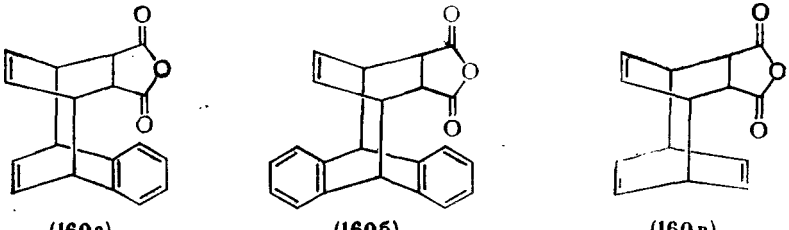
нне соответствующих дикарбоновых кислот позволяет осуществить синтез формальных 1,4- и 1,4-димеров.



(190)



(191)

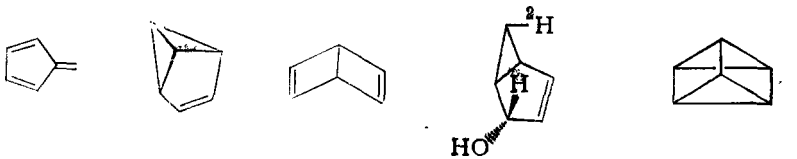


(160а) (160б) (160в)

2.5.10. ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ АРЕНОВ [1266]

Облучение жидкого бензола при 254 нм приводит к смеси фульвена (**161**) и бензвалена (**162**) через первое возбужденное синглетное состояние, однако не образуется даже следов дьюаровского бензола (**163**). С чистым бензолом реакция, приводящая к фульвену и бензвалену, протекает наиболее эффективно в пределах 50—60 °С, и химический выход обоих изомеров повышается при проведении облучения в разбавленных растворах в алканах, таких как гексадекан. Некоторое количество фульвена может образоваться из бензвалена за счет каталитического процесса, проходящего на кварце. Бензвален менее чувствителен к основаниям, чем фульвен, но более чувствителен к кислотам. Термическое превращение бензвалена в бензол протекает медленно при комнатной температуре, однако превращение сенсибилизируется триплетным бензолом. Очень эффективный термический синтез бензвалена и нафтвалена включает взаимодействие циклопентадиенил- или инденилиттия с

дихлорметаном и алкиллитиевым реагентом [149]. Благодаря доступности бензвалена удалось подтвердить его промежуточное образование при фотогидратации бензола. При использовании оксида дейтерия был получен (164). В отличие от результатов, полученных при облучении жидкого бензола при 254 нм, при использовании кислородной лампы (165—200 нм) образуется дьюаровский бензол наряду с фульвеном и бензваленом (соотношение 1 : 2 : 5) и небольшим количеством бифенила. Облучение паров бензола при 165—200 нм приводит к фульвену и линейному изомеру *цис*-гексадиен-1,3-ину-5, который в дальнейшем фотоизомеризуется в *транс*-изомер. Здесь следует отметить, что в водном растворе бензол легко образует продукт фотоокисления. Нет единого мнения о строении этого продукта и даже о необходимости кислорода для его образования. Все исследователи, однако, соглашаются в том, что промежуточным продуктом является бензвален.



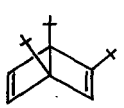
(161) (162) (163) (164) (165)

Фотоизомеризацию замещенных бензолов можно рассматривать с двух точек зрения: во-первых, это изомеризация, включающая образование фульвенов, бензваленов, дьюаровских бензолов и призманов (165) и, во-вторых, изомеризация, приводящая к образованию структурных изомеров, в которых заместитель как бы мигрировал в новое положение. В действительности заместители не мигрируют. В отличие от результатов, полученных с бензолом, гексафторбензол дает дьюаровский гексафторбензол и последний является единственным изомером, образующимся при облучении в области 212—265 нм. Эти результаты, а также результаты, связанные с перфтороалкилбензолами, обсуждаются в главе 3.

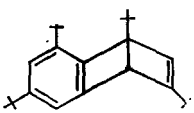
Основным процессом при облучении диалкилбензолов (например ксилолов и ди-*трет*-бутилбензолов) является 1,2-сдвиг алкильной группы, который происходит за счет перемещения углеродных атомов в кольце. Эти перемещения в значительной степени, а возможно исключительно, проходят через реароматизацию замещенных бензваленов. Интересно отметить, что облучение эфирного раствора *о*-ди-*трет*-бутилбензола приводит к полному исчезновению этого изомера. Стерическое препятствие, которое возникает из-за присутствия двух *о*-*трет*-бутильных групп, очевидно, снижает в очень значительной степени термодинамическую устойчивость этого изомера. Был осуществлен анализ перемещений углерода в кольце в рамках двенадцати возможных схем перестановки в

кольце [150]. Было отмечено, что образование в качестве интермедиатов бензваленов, дьюаровских бензолов и призманов предполагают чаще, чем это удается доказать.

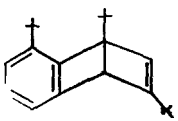
Присутствие двух объемистых соседних заместителей очевидно благоприятствует образованию производных неплоского дьюаровского бензола. Так, облучение 1,2,4-три-*трет*-бутилбензола приводит к менее пространственно затрудненному дьюаровскому бензолу **(166)** [151]. Аналогично, при облучении 1,3,6,8-тетра-*трет*-бутилнафталина и 1,3,8-три-*трет*-бутилнафталина получаются гемидьюаровские нафталины **(167)** и **(168)** соответственно [152]. Интересно, что в последнем случае образуется только один из двух возможных изомеров. В случае 1,2,4-три-*трет*-бутилбензола образуются производные бензвалена и призмана, а в случае 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола первичным продуктом является производное бензвалена.



(166)

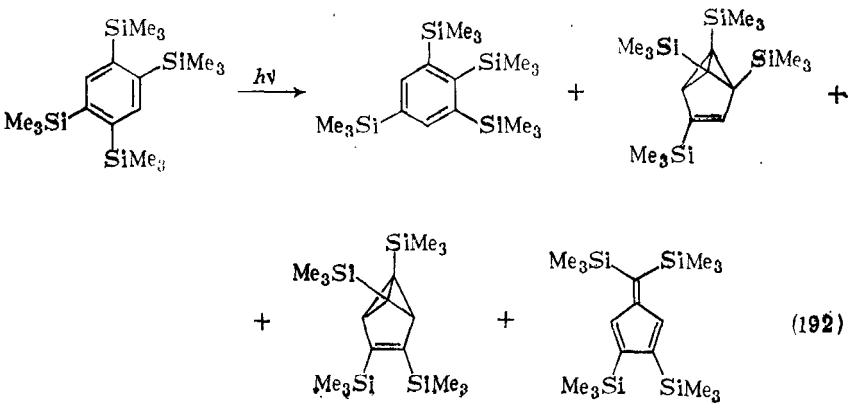


(167)



(168)

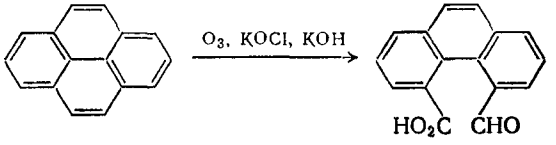
Была изучена фотоизомеризация 1,2,4,5-тетра-*трет*-бутилбензола и 1,2,4,5-тетракис(триметилсилил)бензола, что привело к согласующимся результатам. Если в первом случае образуются два продукта — 1,2,3,5-тетра-*трет*-бутилбензол и дьюаровский 1,2,3,5-тетра-*трет*-бутилбензол, то из силильного производного получено пять продуктов (уравнение 192), из которых ни один не был производным дьюаровского бензола. Этот результат отражает, вероятно, тот факт, что связь C—Si длиннее связи C—C, из-за чего пространственные искажения в исходной молекуле ослаблены по сравнению с тетра-*трет*-бутилбензолом.



(192)

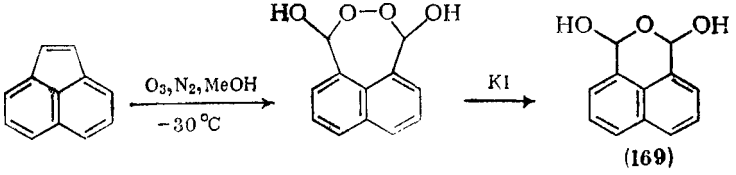
2.5.11. ОКИСЛЕНИЕ АРЕНОВ [153]

Некоторые реакции окисления аренов уже были рассмотрены в разд. 2.5.6.7. Здесь основное внимание будет уделено окислению боковых цепей в аренах и окислению аренов в хиноны. Окисление незамещенных ароматических колец, сопровождающееся снижением энергии стабилизации, требует жестких условий, о чем упоминалось ранее (см. разд. 2.5.7), и представляет препаративную ценность, по-видимому, только в случае полициклических углеводородов. Так, озонирование антрацена смесью озона и азота дает после обработки щелочным пероксидом водорода 9,10-антрахинон с выходом 73%. При озонолизе фенантрена в метанольном растворе с последующей обработкой иодидом калия (для удаления промежуточных пероксидов) образуется бифенил-2,2-дикарбоксальдегид с отличным выходом. Озонолиз пирена (уравнение 193) позволяет получать с удовлетворительным выходом фуикционально замещенные производные фенантрена, в которых заместители находятся в положениях 4 и 5. Такие соединения трудно получить иным способом.



(193)

Хотя это не относится к озонолизу ароматического кольца, но следует отметить, что аценафтилен, адсорбированный на силикагеле, гладко реагирует со смесью озона и азота, давая бисгемиацеталь (**169**) с выходом 73% после десорбции с силикагеля (уравнение 194).



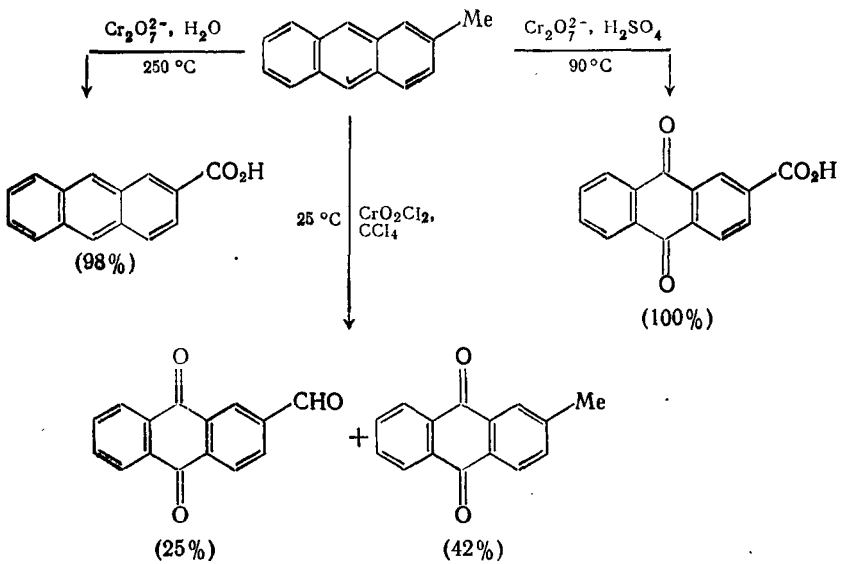
(194)

(169)

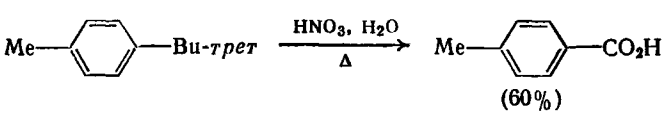
Нафталин подвергается озонолизу и образует фталевую кислоту с хорошим выходом. Однако этот метод никогда не используют для получения фталевого ангидрида, поскольку как нафталин, так и *о*-ксилол легко окисляются воздухом в присутствии пентоксида ванадия при 400—500 °С (способ дешевый и эффективный).

Хром(VI) является, несомненно, наиболее гибким из всех окисляющих агентов, используемых в реакциях с аренами. Триоксид хрома и бихромат натрия превращаются в хром(III) в результате переноса трех электронов к каждому атому хрома. При подборе подходящего реагента и условий реакции боковые цепи можно превратить селективно в альдегиды, кетоны, диацетаты или карбо-

новые кислоты. В других условиях полиядерные арены превращаются в хиноны. Так, этилбензол превращается в бензойную кислоту (выход 85%) при действии оксида хрома(III) в водной серной кислоте, но дает ацетофенон (выход 50%) при использовании бихромата в воде при 250 °С. При действии хромилхлорида этилбензол дает главным образом фенилацетальдегид. Хромилацетат окисляет *п*-нитротолуол до *п*-нитробензальдегида с выходом 65%. Реакции 2-метилантрацена (уравнение 195) являются хорошей иллюстрацией к обобщениям, приведенным выше. Применение пиридинийхлорхромата [154] обещает стать ценным нововведением в современные методы окисления первичных и вторичных спиртов в карбонильные соединения. Например, бензгидрол количественно окисляется этим реагентом в бензофенон.



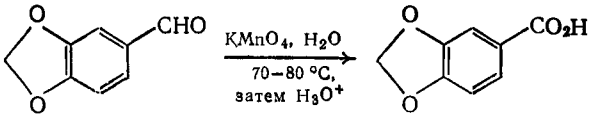
Хромовая кислота не воздействует на боковые цепи, в которых отсутствует α-водород. Однако азотная кислота окисляет такие цепи, как это показано в уравнении (196)



(196)

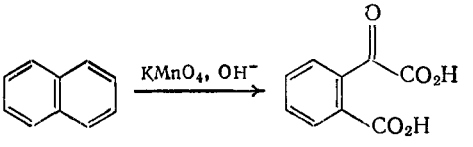
Марганец(VII) представляет собой сильный окисляющий агент для аренов. Перенос пяти электронов в кислой среде приводит к образованию ионов марганца(II). В нейтральной или щелочной среде в результате переноса трех электронов образуется диоксид марганца. Во многих случаях наблюдается некоторая деградация ароматического кольца, в особенности если используется избыток

перманганата. Тщательное соблюдение условий реакции, однако, приводит к интересным синтетическим результатам, как это показано, например, в уравнении (197).

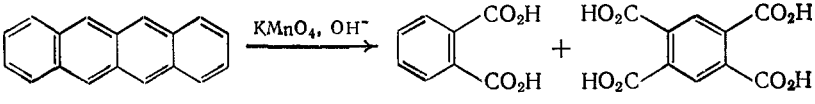


(197)

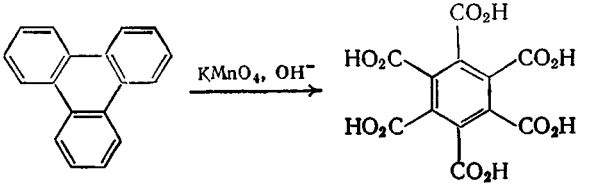
При использовании перманганата в щелочной среде окисляется одно и более колец. Например, нафталин дает фталоновую кислоту (уравнение 198), нафтацен — главным образом фталевую кислоту и некоторые количества пиромеллитовой кислоты (уравнение 199) [128], а трифенилен — только меллитовую кислоту (уравнение 200).



(198)



(199)



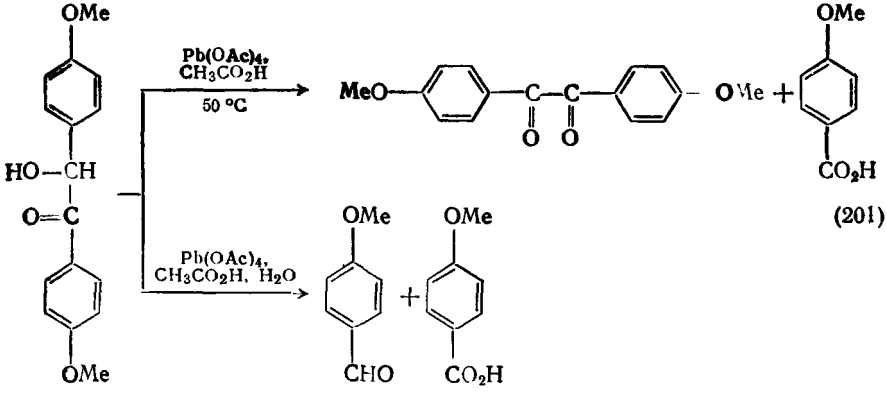
(200)

Тетраацетат свинца(IV) первоначально использовали для окислительного расщепления 1,2-диолов, α-оксикетонов и α-оксикислот. При реакции этого реагента с алкиларенами после гидролиза соответствующих ацетоксисоединений образуются обычно бензиловые спирты. Тетраацетат свинца(IV) реагирует с 4,4′-диметоксибензоином в безводной уксусной кислоте при 50 °C, давая соответствующий бензил с выходом 75% и 4-метоксибензойную кислоту (20%). В водной уксусной кислоте проходит расщепление, возможно, через гидрат бензоина, и образуются 4-метоксибензойная кислота и 4-метоксибензальдегид с выходами 77% и 83%, соответственно (схема уравнений 201). Окисление аценафтена дает бензиловый спирт — аценафтен-7-ол — с хорошим выходом после гидролиза 7-ацетоксинафтена (уравнение 202).

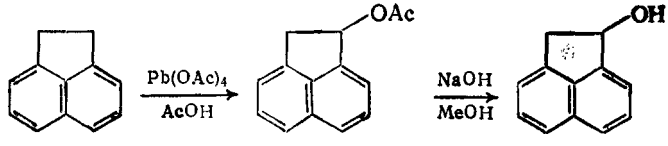
В некоторых случаях, в особенности при наличии водорода у γ-углеродного атома в одноосновном спирте, могут образоваться циклические продукты. Так, 5-фенилпентанол-1 дает 2-бензилтетрагидрофуран с выходом 50% предположительно за счет от-

рыва γ-водорода алкокси-радикалом. Интересно отметить, что возможные продукты за счет отрыва водорода из ε-положения, даже, если в реакции участвовали бензильные радикалы, ни разу не были обнаружены.

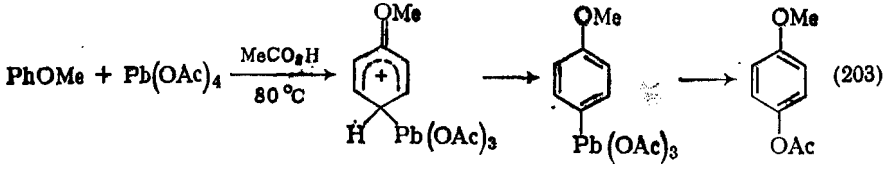
Ацетоксилирование кольцевых углеродных атомов возможно только для производных бензола, содержащих сильные электроноакцепторные заместители, и может проходить путем электрофильного плумбилирования. Как показано в уравнении (203), анизол дает 4-метоксифенилацетат. В этом случае для последней стадии предложен радикальный механизм. Тетраацетат свинца(IV) атакует незамещенные полициклические арены обычно в *мезо*-положение. Например дает 9-ацетоксиантрацен с выходом 70%.



(201)



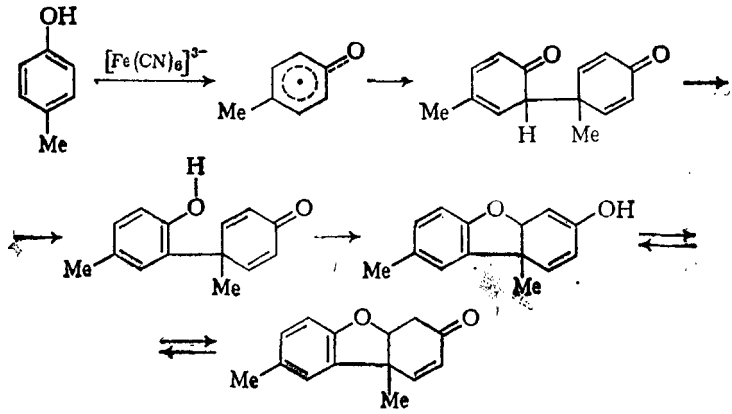
(202)



(203)

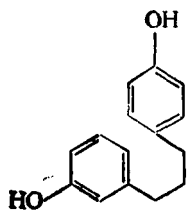
Ароматические кольца фенолов легко реагируют с одноэлектронными окислителями, такими как производные железа(III), поскольку отщепление водорода приводит к делокализованному арилокси-радикалу, судьба которого зависит от его структуры. 2-Нафтол, например, превращается в 2,2′-дигидрокси-1,1′-бинафтил, а *п*-крезол наряду с димером, образующимся за счет 2,2′-конденсации, дает кетон Пуммерера за счет 2,4′-конденсации (уравнение 204). Окислительную конденсацию фенолов широко используют в синтезах in vitro, моделирующих реакции биосинтеза [155].

При этом необходимо применять мягкие одноэлектронные окислители.

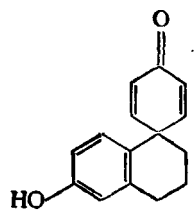


(204)

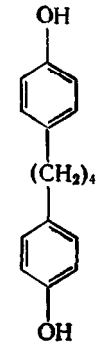
Для внутримолекулярной окислительной конденсации дифенолов, которая приводит иногда к очень хорошим результатам [156], был использован окситрихлорид ванадия. Например, при окислении щелочным феррицианидом бис(фенола) (170) превращается в диенон (171) с выходом всего 4%, а при окислении окситрихлоридом ванадия — с выходом 76%. Возможности этой реакции конденсации иллюстрируются далее окислением дифенола (172) в бисдиенон (173) [157].



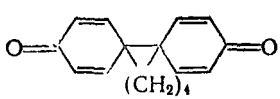
(170)



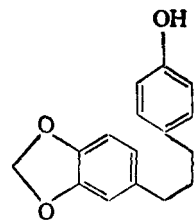
(171)



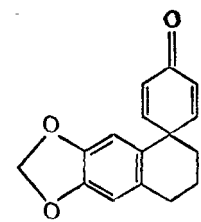
(172)



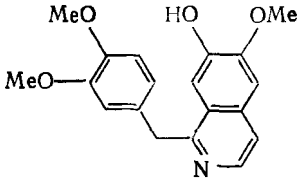
(173)



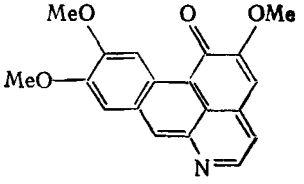
(174)



(175)



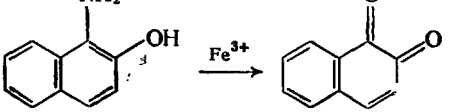
(176)



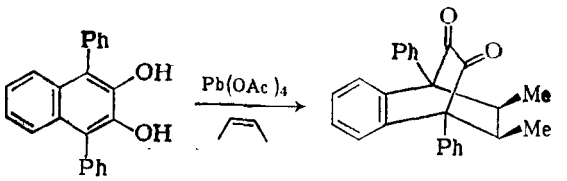
(177)

Имеются сообщения о внутримолекулярной конденсации монофенолов. Так, монофенол (174) окисляется в диенон (175) с выходом 87% под действием трифтороацетата таллия(III) [158]. Конденсация 1-бензил-7-гидроксиизохинолина осуществляется в присутствии разнообразных окислителей: церия(IV), таллия(III), хрома(VI) и др. Особенно успешным оказалось использование окситрифторида ванадия и окситетрахлорида молибдена для превращения 1-бензилизохиинолина (176) в хиноидный оксоапорфин (177) с выходами 59 и 62% соответственно [159].

Как уже отмечалось раньше, ряд полициклических углеводородов можно окислить непосредственно в хиноны. Этот способ применяется, в основном, для получения 1,4-нафтохинона, 9,10-антрахинона и 9,10-фенантренхинона. Соединения типа бензохинонов или 1,2-нафтохинона получают обычно окислением соответствующих фенолов или аминов. Так, гидрохлорид 1-амино-2-нафтола окисляется хлоридом железа(III) в водной хлористоводородной кислоте и дает 1,2-нафтохинон примерно с 95%-ным выходом (уравнение 205). *п*-Бензохинон получают в промышленном масштабе окислением анилина диоксидом марганца в серной кислоте. Окисление фенола надуксусной кислотой проходит через стадию *о*- и *п*-гидроксилирования, однако если *п*-дигидроксибензол дает *п*-бензохинон, то пирокатехин (*о*-дигидроксибензол) окисляется в гексадиен-2,4-овую кислоту [160].



(205)

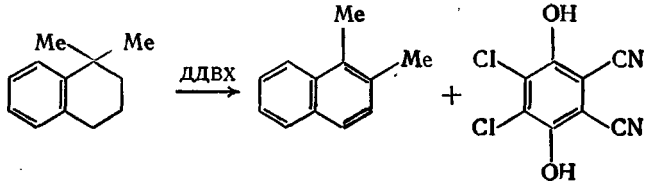


(206)

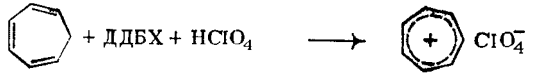
Окисление пирокатехина в *о*-бензохинон требует тщательного выполнения условий. Наиболее часто используют оксид серебра(I),

суспендированный в эфире вместе с осушителем, хотя применялись и другие окислители, такие как периодат. 2,3-Нафтохинон и его производные представляют значительный интерес, однако выделить их не удается. Окисление 2,3-дигидрокси-1,4-дифенилнафталина тетраацетатом свинца(IV) приводит к образованию тримеров ожидаемого хинона. С другой стороны, окисление при низкой температуре в присутствии ловушек, таких как *цис*-бутен-2 (уравнение 206) привело к выделению ожидаемого аддукта образовавшегося 2,3-нафтохинона [161].

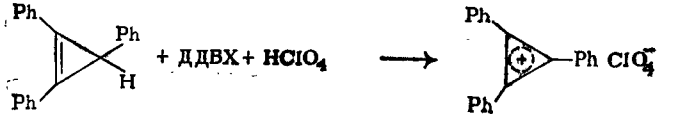
Бензохиноны являются окислителями, и они особенно активны, когда в них присутствуют электроноакцепторные заместители, повышающие потенциал. В этой связи нашли применение тетрахлор-*о*- и тетрахлор-*п*-бензохинон. 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (ДДБХ) часто используется как дегидрирующий реагент, как это показано в уравнениях (207)—(209).



(207)



(208)

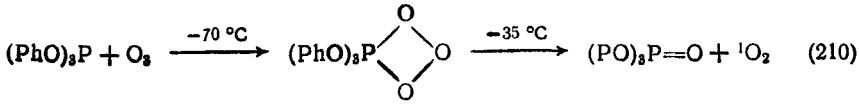


(209)

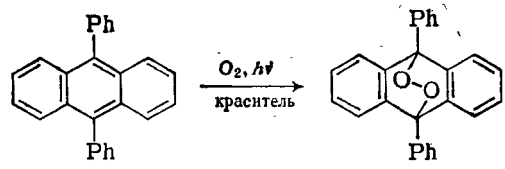
2.5.12. РЕАКЦИИ АРЕНОВ С СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ [162]

Ацены реагируют с синглетным кислородом, образуя 1,4-циклоаддукты типа аддуктов Дильса — Альдера. Реакция проходит исключительно в *мезо*-положение, однако, например, с нафталином и фенантреном никакой реакции не наблюдается. Классический фотохимический метод генерирования синглетного кислорода включает использование красителей как сенсибилизаторов. Краситель, поглощая свет, переходит в возбужденное синглетное состояние и затем осуществляется межсистемный переход в возбужденный триплет. В таком состоянии краситель передает далее энергию молекулярному кислороду в осиовном состоянии (триплет), и возникает возбужденный синглетный кислород ($^1O_2$). Синглетный кислород можно генерировать также путем разложения аддукта трифенилфосфита с озоном при —35 °С (уравнение

210). Аналогично для термического генерирования синглетного кислорода можно использовать аддукт синглетного кислорода с 9,10-дифенилантраценом.



(210)

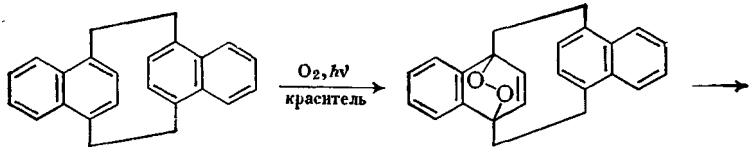


(211)



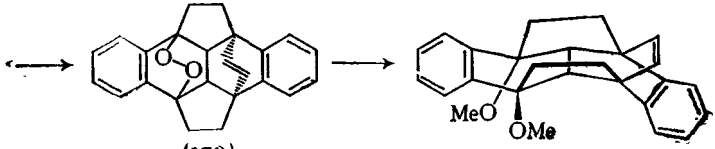
(212)

Имеется очень много работ по фотоперокислению производных антрацена и нафтацена. Все эти реакции относятся к типу, приведенному в уравнениях (211) и (212) для 9,10-дифенилантрацена и рубрена, соответственно. *анти*-[2,2]Парациклонафтан реагирует с синглетным кислородом в метаноле (уравнение 213) [163]. Полагают, что реакция проходит как внутримолекулярная конденсация Дильса — Альдера *транс*-аннулярного пероксида **(178)** с образованием **(179)**, который затем подвергается сольволизу и превращается в конечный продукт.



(178)

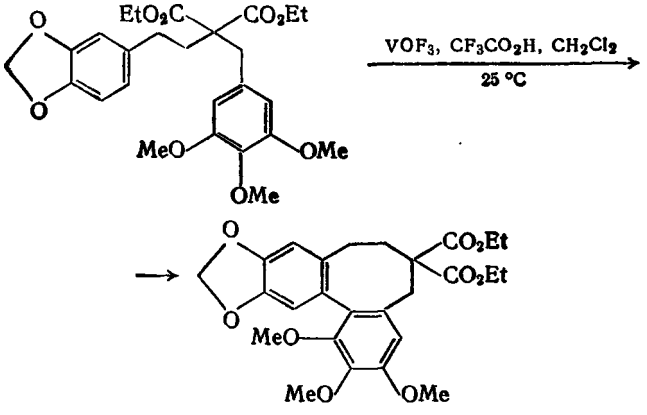
(213)



(179)

2.5.13. ПРИГОТОВЛЕНИЕ БИ- И ПОЛИАРИЛОВ

Ранее уже упоминались некоторые реакции, приводящие к образованию биарилов. Так, в разд. 2.5.11 обсуждалась окислительная конденсация фенолов. Недавние работы, направленные на разработку окислительной конденсации нефенольных аренов, завершились успешно. Отметим два подхода. Было показано, что очень удобным для препаративных целей является электрохимическое окисление [164]. Так, окисление (±)-лауданозина на платине в ацетонитриле в присутствии карбоната натрия в ячейке с тремя отделениями при 1,1 В дает О-метилфлавинантин с выходом 52%. Выход повышается до 62% в присутствии бис(ацетонитрил)палладийхлорида. Успехи, достигнутые в окислительном сочетании одноатомных фенолов с использованием $VOCl_3$, побудили применить его в качестве окислителя при внутримолекулярной конденсации нефенольных арильных остатков. На примере того же (±)-лауданозина было показано, что после проведения сочетания при —30 °С в метиленхлориде, содержащем фторсерную кислоту и трифторуксусную кислоту [165], можно выделить (±)-глауцин с выходом 43%. Этот метод был использован на ключевой стадии (уравнение 214) при синтезе стеганона — предшественника бифенильного лигнанового лактона, обладающего противолейкемическим действием [166].



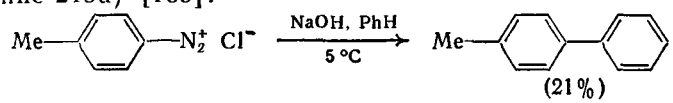
(214)

Для синтеза биарилов имеется в распоряжении ряд классических методов. Ниже приведен краткий обзор этих методов, причем особое внимание уделено вариантам, разработанным недавно. Считается, что симметричные биарилы легко получаются по реакции Ульмана, а несимметричные арилы — по реакции Гомберга — Бахманна — Хея, однако это не совсем оправдано.

Замещение диазониевой группы в арендиазониевых солях на арильный остаток в щелочных условиях известна как реакция Гомберга — Бахманна — Хея [167]. Внутримолекулярный вариант

этой реакции известен как реакция Пшорра [168]. Механизм этой реакции подробно обсуждается в гл. 2.8.

Диазотирование ариламина можно провести обычным путем (см. гл. 6.3 и гл. 6.5), за исключением того, что следует использовать минимальное количество воды. Раствор подщелачивают, используя гидроксид натрия и/или ацетат натрия, и холодный концентрированный раствор интенсивно перемешивают с жидким ароматическим соединением. При этом часто получают довольно плохие выходы продуктов (уравнение 215), однако, поскольку ариламины обычно доступны в больших количествах, то эта реакция нашла широкое распространение. Обычная реакция идет через стадию образования *n*-метилфенильного радикала из ангидрида (178) (уравнение 215а) [169].

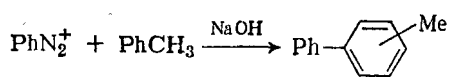


(21%) (215)

$$Ar{-}N{=}N{-}O{-}N{=}N{-}Ar \longrightarrow Ar\bullet + N_2 + \bullet O{-}N{=}N{-}Ar \qquad (215а)$$

Удобный вариант представляет апротонное диазотирование ариламина с использованием алкилнитрита, такого как пентилнитрит (амилнитрит), а в качестве растворителя — арена, который предполагается арилировать [170]. Таким путем был получен 4-метоксибифенил с выходом 33%. В качестве предшественников арилрадикалов используют другие соединения, содержащие связи N—N, например, триазены, азосоединения и N-нитрозоамиды. В последнем случае реакции иногда проходят сложно (см. гл. 2.8) [171] и могут привести к продуктам, получающимся из арилрадикалов и аринов. В этом случае предполагают также участие арилкатионов в реакции [172].

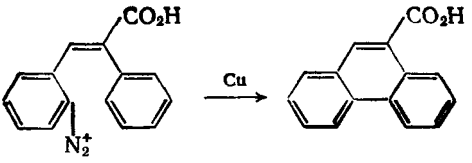
Поскольку в реакции участвуют обычно арилрадикалы, то влияние присутствующих в арене заместителей на место введения арильного заместителя будет иным, чем об этом говорилось в разд. 2.5.7. Почти все заместители способствуют ориентации в *орто-* и *пара*-положения. Именно потому, что неизменно образуется смесь продуктов (уравнение 216), необходимо, чтобы арен, в который вводится заместитель, имел возможно более простое строение. Очевидно, что можно использовать «симметрично» замещенные арены.



(216)

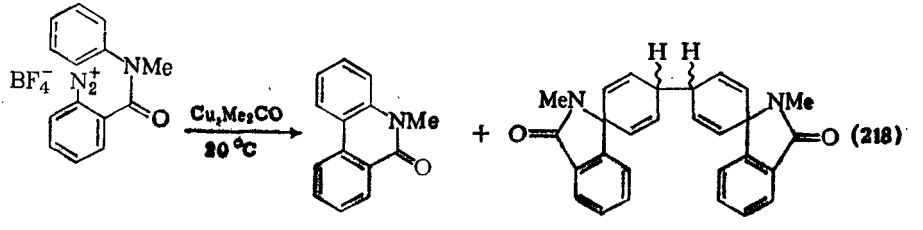
o-, 66%; *м*-, 19%; *n*-, 14%,

Реакция Пшорра в своем первоначальном варианте применялась для синтеза производных фенантрена, ключевой стадией которого была стадия, приведенная в уравнении (217). Далее она была распространена, например, на синтез флуоренона и его производных и на приготовление N-алкилфенантридонов (уравнение 218).

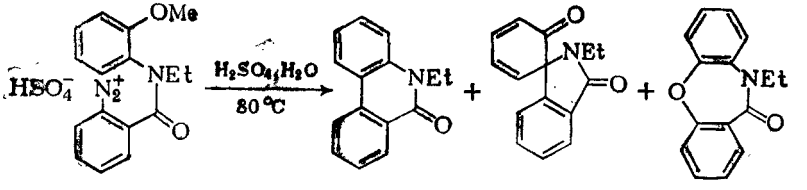


(217)

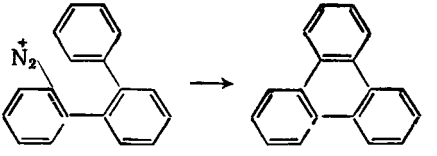
Были получены интересные результаты относительно спиродиенильных радикалов [173]. Природа продуктов, образующихся при диазотировании аминов, часто зависит от соблюдения точных условий реакции. Результаты, полученные при использовании 2-аминоалкилбензанилидов, не составляют исключения в этом отношении. Продукты термического разложения при 80 °С водного раствора диазонийсульфата, приготовленного из 2-амино-2-метокси-N-этилбензанилида, показаны в уравнении (219). Эти условия благоприятствуют гетеролитическому механизму. С другой стороны, разложение диазониевой соли в присутствии порошка меди в ацетоне при 20 °С благоприятствует гомолитическому механизму и приводит к двум главным продуктам (уравнение 218). Разложение диазониевой соли из 2-амино-*о*-терфенила приводит к трифенилену с хорошим выходом (уравнение 220). Наилучший выход (94%) был достигнут при проведении реакции в кислой среде, что указывает на промежуточное образование арил-катиона [174].



(218)



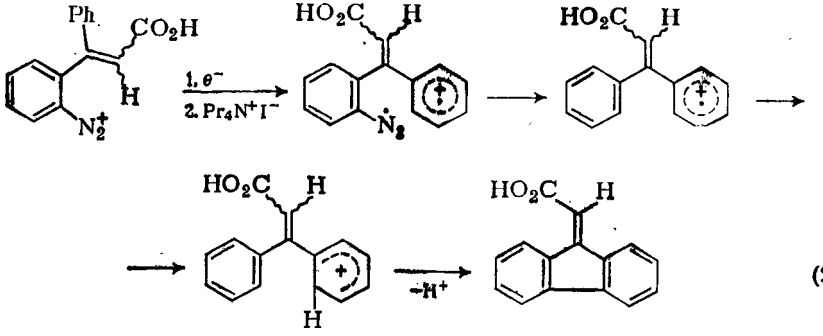
(219)



(220)

Был изучен также фотохимический вариант циклизации по Пшорру с использованием N-алкил-2-иодбензанилидов, который оказался в широком смысле слова подобным процессу, представленному в уравнении (218). Опять-таки для объяснения реакции

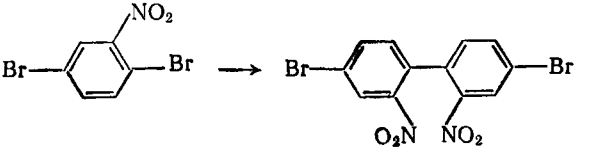
Пшорра были привлечены два основных механизма — один с участием арилкатионов, а другой — арилрадикалов. Недавно [175] в качестве альтернативы был предложен межмолекулярный одноэлектронный окислительно-восстановительный механизм. Так, например, электролитическое восстановление диазониевых солей позволяет лучше понять эту проблему. Разложение диазониевой соли из 2-аминобензофенона в присутствии иодид-ионов приводит главным образом (95%) к 2-иодбензофенону; одновременно образуется немного флуоренона. С другой стороны, в пространственно более благоприятном случае (схема уравнений 221) основным продуктом (90%) является производное флуорена.



(221)

Реакция Ульмана, при которой две молекулы арилгалогенида реагируют с мелко раздробленной медью с образованием биарилов и галогенида меди(II), была использована для приготовления симметричных и несимметричных биарилов, для проведения циклизации и получения олигофениленов [176]. Метод, очевидно, родственен ряду реакций, при которых медь используют как катализатор или при которых в качестве интермедиатов образуются (или предполагают, что образуются) медьорганические соединения.

Сильные электроноакцепторные группы, такие как нитрогруппы или метоксикарбонильные, в особенности если они находятся в *орто*-положении, заметно активируют арилгалогениды в реакции Ульмана. Так, например, 2,2′-динитробифенил можно получить с хорошим выходом из о-хлорнитробензола, а 2,5-дибромнитробензол реагирует с медью в N,N-диметилформамиде, давая 4,4′-дибром-2,2′-динитробифенил с выходом 76% (уравнение 222).

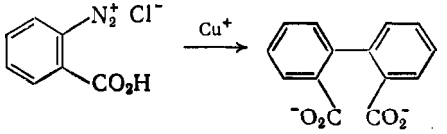


(222)

Присутствие заместителей типа гидрокси-, амино- и карбоксигрупп, а также объемистых заместителей в *орто*-положении к галогену тормозит или препятствует прохождению реакции нормальным путем. Защита гидрокси- и карбоксигрупп этерификацией (в виде

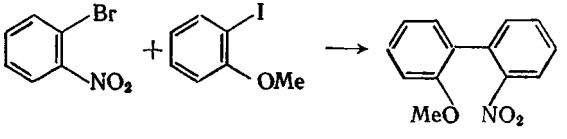
простых или сложных метиловых эфиров, соответственно) не представляет особой проблемы, поскольку защитные группы можно удалить.

Интересно отметить, что восстановление водного раствора гидрохлорида бензолдиазоний-2-карбоксилата медью(I) в водном аммиаке (уравнение 223) дает бифенилкарбоновую-2,2′ кислоту с выходом около 80%. Эта реакция эффективно проходит и для ряда других ариламинов.



(223)

Анализ результатов, полученных при многочисленных попытках синтеза несимметричных биарилов, приводит к заключению, что наилучшие выходы достигаются, когда один из арилгалогенидов активирован, а другой относительно малореакционноспособен. Хорошо известно, что при реакциях Ульмана особенно трудно воспроизвести выходы. Главная проблема связана, по-видимому, с эффективностью перемешивания в двухфазных реакциях. 2-Метокси-2-нитробифенил, который используется как промежуточный продукт для приготовления *о*-метилдибензофуранийборофторида (реагента Меервейна) [177], получают из о-бромнитробензола и поданизола с выходом 58% (уравнение 224) [178]. При использовании медной мешалки, которая охватывала весь объем реакционного сосуда [179], в этой реакции были достигнуты выходы до 80%.

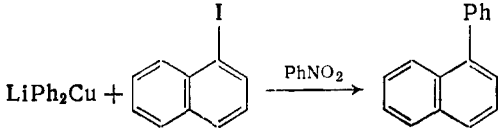


(224)

Хотя для объяснения результатов, полученных при реакциях Ульмана, был постулирован механизм с образованием радикалов на поверхности металла, по современным представлениям реакция Ульмана включает стадию образования медьорганических соединений [180]. В медленной стадии реакции происходит обычно замещение галогена во второй молекуле арилгалогенида. Это наводит на мысль, что для проведения смешанной реакции Ульмана наилучший вариант — получать медьорганические соединения каким-либо иным способом и затем проводить реакцию с арилгалогенидами. Экспериментальные факты до известной степени подтверждают это предположение, однако быстрый межмолекулярный обмен галоген — металл в некоторых случаях осложняет картину. Пентафторофенилмедь можно получить реакцией бромида меди(I) с пентафторфенилмагнийбромидом, образовавшееся медьорганическое соединение после реакции с иодбензолом дает 2,3,4,5,6-пентафторбифенил с выходом 87% (уравнение 225) [181]. С другой стороны, реакция фенилмеди с [4-^{2}H]иодбензолом приводит к

статистическому распределению дейтерия в образующемся бифениле. Эти результаты свидетельствуют, что, как и в случае литийорганических соединений, истинное положение равновесия между двумя возможными арилмедными соединениями и двумя арилгалогенидами зависит от разности электроотрицательностей арильных остатков.

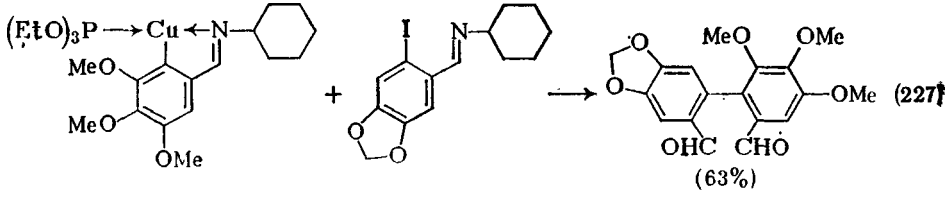
$$C_6F_5Cu + C_6H_5I \longrightarrow C_6F_5{-}C_6H_5 \qquad (225)$$



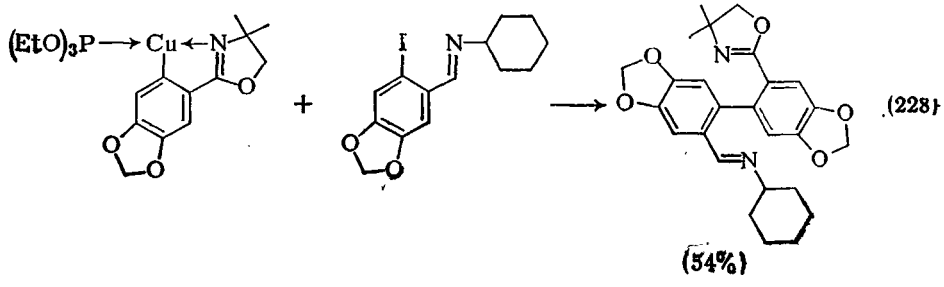
(226)

Диарилкупраты лития также реагируют с арилиодидами в эфире путем конкурентного обмена металл — галоген и конденсации. Высокие выходы продуктов конденсации можно получить, окисляя равновесную смесь кислородом или нитробензолом. Дифенилкупрат лития дает 1-фенилнафталин с выходом 90%, как показано в уравнении (226) [182].

Биарилы можно также получить с хорошим выходом замещением метоксигруппы в 2-(*о*-метоксифенил)оксазолинах с помощью гриньяровых и литийорганических реагентов [183]; этот метод был распространен на реакции с участием арилмедных производных и с замещением галогена [184]. Альдиминогруппу в *орто*-положении к меди можно заменить на оксазолинильный остаток и, таким образом, получить биарилы с защищенными альдегидной, сложноэфирной или карбоксильной группами. Два приведенных примера (уравнениями 227 и 228) очерчивают область применения метода.



(63%) (227)



(54%) (228)

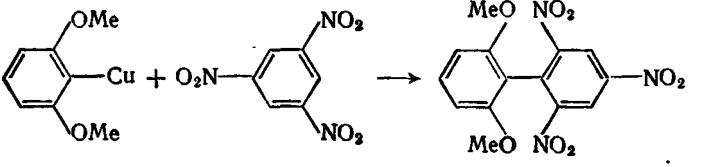
В ранних работах по получению бифенилена и его производных из 2,2′-дииодбифенила или бифенил-2,2′-илиодонийиодида предполагалось, что необходимым реагентом является оксид меди(I) и

что эта реакция отличается по механизму и по области применения от реакции Ульмана. В настоящее время известно, что можно использовать также и металлическую медь и что в некоторых случаях при этом получаются лучшие выходы (уравнение 229) [186].

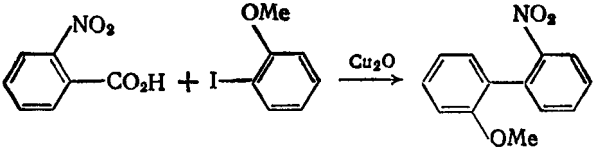


(229)

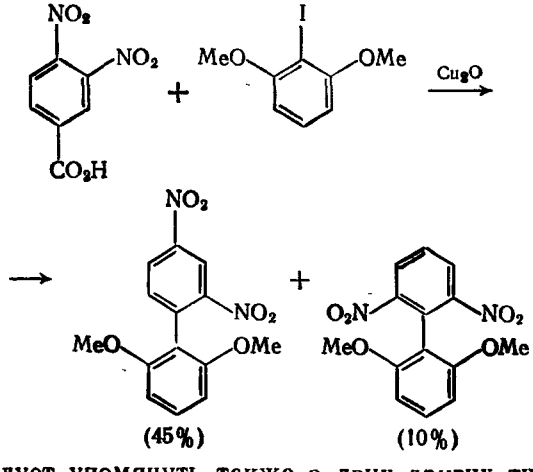
Довольно подробно было изучено арилирование, промотированное медью, например уравнение (230), которое иногда оказывается более удобным, чем традиционная реакция Ульмана [187]. Родственной реакцией является, очевидно, конденсация при декарбоксилировании в присутствии оксида меди(I) (уравнения 231 и 232), однако следует отметить, что биарилы могут образоваться не только за счет связывания с положением, из которого уходит карбоксильная группа [188].



(46%) (230)



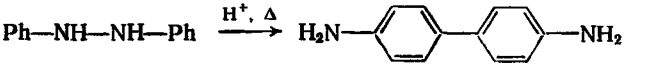
(50%) (231)



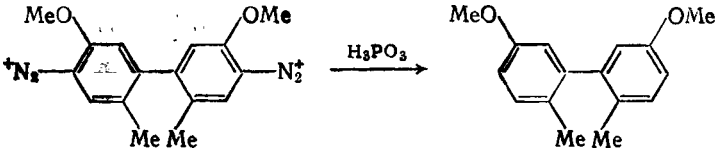
(232)

Здесь следует упомянуть также о двух других типах реакций, приводящих к образованию связи арил—арил. Первая из них — бензидиновая перегруппировка (см. гл. 6.5) [189]. Преимуществом

этой реакции (уравнение 233) является то, что аминогруппы, которые вводятся в 4,4′-положения бифенила, можно заменить на другие функциональные группы через тетразониевые соли. Аминогруппы можно, естественно, и удалить (уравнение 234).

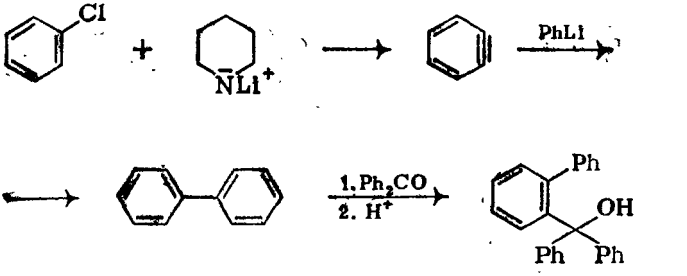


(233)

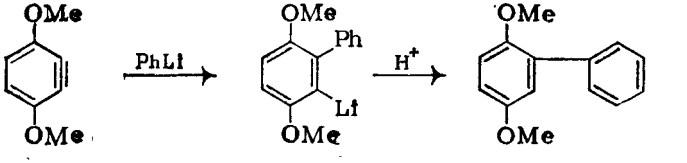


(234)

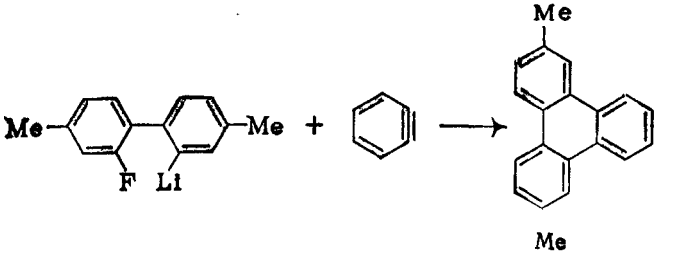
Второй тип реакции включает формальное присоединение арилкарбаниона (обычно гриньяровского или литийорганического реагента) к арину (см. гл. 2.8) [116а]. Когда дегидробензол получают из арилгалогенида с использованием фениллития, подавить полностью присоединение последнего к арилу путем введения в реакцию других нуклеофилов не удается. Первоначальный продукт, 2-литийбифенил, можно «перехватить» электрофилами (уравнения 235 и 236). Реакцию с ариллитием можно использовать для синтезов, например в синтезе трифенилена (уравнение 237).



(235)



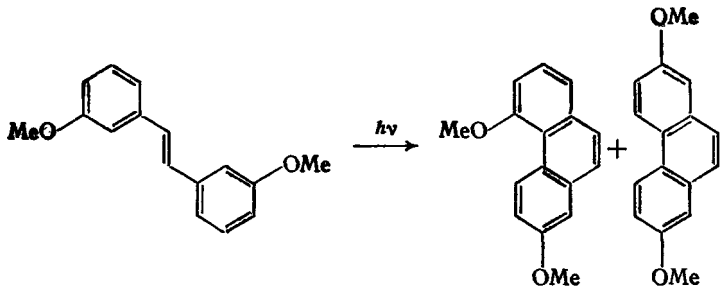
(236)



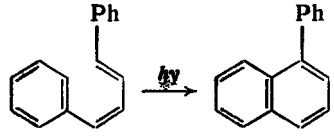
(237)

2.5.14. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ, ПРИВОДЯЩАЯ К ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМ АРЕНАМ [144a, 190]

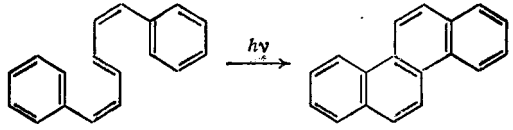
Фотоциклодегидрогенизация *цис*-стильбена, приводящая к фенантрену, известна уже более 40 лет. Фотоизомеризация *транс*-стильбенов в *цис*-стильбены и обратно приводит к равновесной смеси и поэтому удовлетворительным предшественником фенантрена для осуществления фотоциклизации является любой изомер. Важное значение имеют пространственные факторы, как видно из результатов, полученных при использовании 3,3′-диметоксистильбена (уравнение 238), когда в продуктах реакции отсутствует 4,5-диметоксифенантрен. Аналоги стильбена, которые имеют низкие индексы свободной валентности для первого возбужденного состояния атомов, между которыми при циклизации должна образоваться новая связь, не подвергаются фотоциклизации. Величина ΣF^* должна быть больше единицы. Аналогично, заместители, такие как ацетил или нитрогруппа, которые способствуют высокой степени межсистемных переходов, также препятствуют фотоциклизации. Этот тип циклизации был распространен на образование других циклических систем. Например, облучение 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 дает 1-фенилнафталин (уравнение 239) и хризен (уравнение 240) соответственно.



(238)



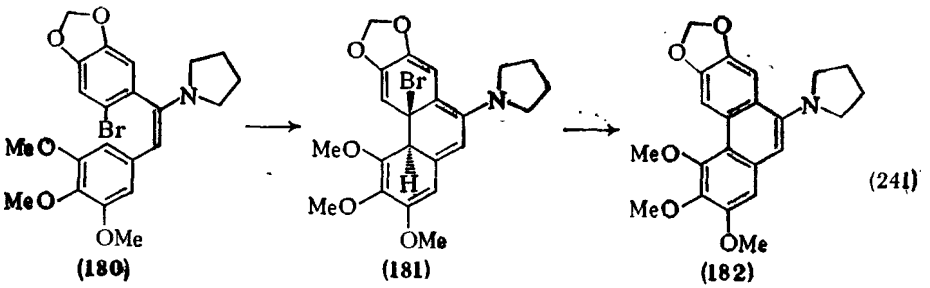
(239)



(240)

В разд. 2.5.12 в связи с приготовлением фенантридонов был упомянут фотохимический вариант циклизации по Пшорру. 2-Иодстильбены фотоциклизуются до фенантренов, однако легкость фо-

толиза связи углерод—иод наводит на мысль, что эта реакция не родственна по механизму рассматриваемым здесь реакциям. С другой стороны, фотоциклизация 2-бромстильбенов может быть близкой по механизму к обсуждаемым превращениям, поскольку связь C—Br более прочна. Так, фотолиз производного стильбена (180) дает фенантрен (182) за счет элиминирования бромистого водорода из предполагаемого интермедиата (181) (уравнение 241) [191].

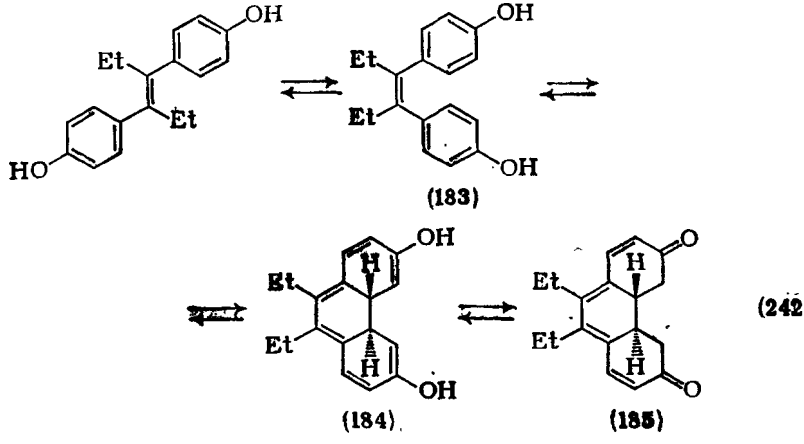


(241)

Хотя стереохимия енамина не определялась, вполне очевидно, что в реакции участвовал (*E*)-диастереомер, приведенный на формуле (180). В этом месте мы прервем дальнейшее обсуждение, чтобы изложить стереохимическое правило, которое позволяет отнести (180) к *E*-типу (от немецкого *entgegen*, напротив) и применимо для *транс*-последовательности (сек-транс-изомеры). Стереоизомеры, которые не соотносятся друг с другом как предмет и его зеркальное изображение, очевидно, не являются энантиомерами, а представляют собой диастереомеры (см. Часть I). Правило последовательности [192] применимо к диастереомерам совершенно так же, как и к энантиомерам. Атом углерода на одном конце двойной связи в (180) содержит в качестве заместителей атом водорода и арильный остаток: при этом арильная группа главенствует. Атом углерода на другом конце двойной связи содержит аминогруппу и арильный остаток: в этом случае главенствует аминогруппа. Поэтому заместители в диастереомере (180) следуют в *транс*-порядке (сек-транс-изомер). В другом диастереомере (не показанном формулой) заместители располагаются в *цис*-последовательности (сек-цис), и для него используют символ *Z* (от немецкого *zusammen*, вместе).

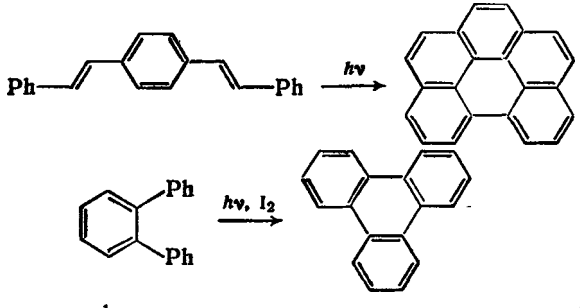
Хотя предполагают, что превращение стильбена в фенантрен протекает как конротаторная циклизация с первоначальным образованием *транс*-4*a*,4*в*-дигидрофенантрена, интермедиат не был выделен. Поскольку элиминирования водорода не происходит, в системе должен присутствовать окислитель. К используемым окислителям относятся кислород, сера и иод. Фотоциклизация (*Z*)-α,α-диэтилстильбендиола-4,4′ (183) дает дигидропроизводное (184),

которое не подвергается окислению вследствие особой устойчивости дикетона (185) (уравнение 242) [193].



(242)

Фотоциклизация трех изомерных дистирилбензолов протекает как следует ожидать. Так, 1,4-дистирилбензол дает при облучении бензо[*g*, *h*, *i*]перилен (уравнение 243). Этиленовый фрагмент стильбена может стать, например, частью бензольного кольца, как это имеет место в случае превращения о-терфенила в трифенилен (см., например, уравнение 244), в присутствии иода.



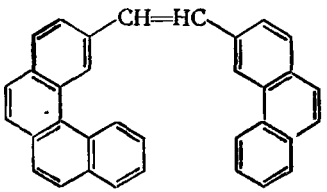
(243)

(244)

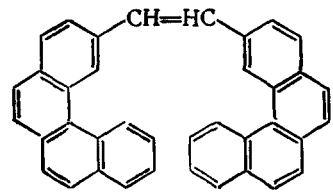
Использование фотоциклизации для аналогов стильбена в синтезе гелиценов подтверждает синтетические возможности этой общей реакции [194]. Термин «гелицен» используют для описания бензологов фенантрена, в которых введение дополнительных *орто*-конденсированных колец приводит к возникновению цилиндрической спирали, поскольку пространственное «нагромождение» делает невозможным плоскую структуру, как, например, в случае октагелицена (188). Первый гелицен — гексагелицен — был получен свыше 20 лет назад классическим 12-ти стадийным синтезом, исходя из 1-нафтальдегида [195]. Наиболее значительным достижением в синтезе гелиценов является использование в качестве удобных исходных веществ 1,2-диарилэтиленов. Работы последних десяти лет показали, что этим методом можно синтезировать

гепта-, окта- (188) и нонагелицены. Для последних трех соединений используют также названия [7]-, [8]- и [9]гелицены.

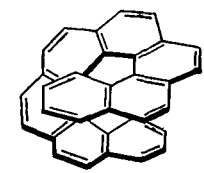
При помощи фотоциклизации можно приготовить двойные гелицены, которые четко разделяются на два типа. Они могут обладать одинаковой или противоположной спиральной асимметрией. В большинстве случаев гелицен является единственным циклическим продуктом. Фотоциклизация соединения (186) дает [8]гелицен (188), а из соединения (187) был получен [9]гелицен. Редким исключением является пример, приведенный в уравнении (245), когда олефин (189) дал полициклический арен (190) с выходом 67% наряду с [7]гелиценом (20%).



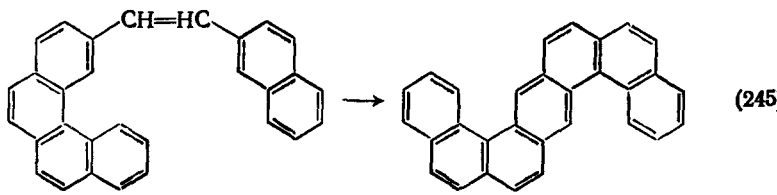
(186)



(187)



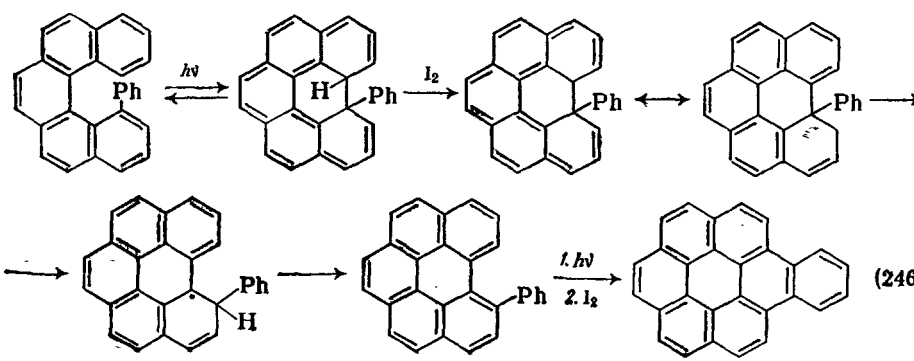
(188)



(245)

(189) (190)

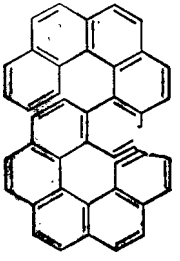
Аналогично фотоциклизация 8-фенилди-β-нафтилэтилена приводит сначала к 1-фенил[5]гелицену и 10-фенилнафто[1,2-*a*]антрацену. Третий продукт — бензокоронен (191) был выделен с выходом 42%, он образуется за счет фотоциклизации 1-фенил[5]гелицена, которая включает перегруппировку фенильной группы, показанную схемой уравнений (246).



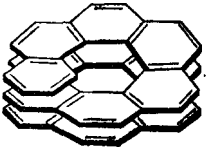
(246)

(191)

Двойной гелицен (192) был приготовлен *бис*-фотоциклизацией 2,6-бис(3-фенатрилэтенил)нафталина, а [13]гелицен (193) — из 3,6-бис(3-бензо[*g*]фенантрилэтенил)фенантрена. Был получен также [14]гелицен.



(192)



(193)

Реакции фотоциклизации 1,2-диарилэтиленов могут, в принципе, привести к ряду структурных изомеров (см., например, уравнение 245). Двойная циклизация проходит более сложно. Фотоциклизация, используемая для приготовления [13]гелицена, может дать десять изомеров. В определении структуры продуктов фотоциклизации особенно важную роль играет спектроскопия ЯМР ^{1}H.

Двойной гелицен (192) может существовать в *мезо*-форме (194) и в виде (+)- и (—)-оптически активных форм (195) и (196). Спиральная асимметрия является особым случаем хиральности [192]. Незамещенные «полностью бензольные гелицены» обладают хиральностью, причем право- и левоориентированные спирали ассоциируются со скручиванием молекулы по часовой или против часовой стрелки вокруг оси в направлении от наблюдателя. Незамещенные «полностью бензольные гелицены» являются также палиндромами («перевертнями»). Если спираль левоориентирована, то ее обозначают «минусом» (сокращенно *М*); для правоориентированной спирали используют «плюс» (сокращенно *П*).

Определение абсолютной конфигурации для ряда гелиценов было проведено как с помощью химических корреляций, так и с использованием физических методов, таких как дифракция рентгеновских лучей или определение оптической активности в длинноволновой области спектра. Все исследования привели к заключению, что (—)-вращающие изомеры принадлежат к ряду *М*. Та же относительная ориентация спирали была установлена на основании изучения дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма.



(194)



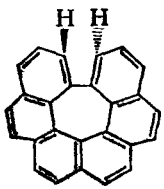
(195)



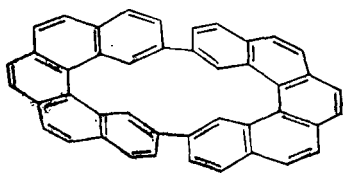
(196)

[7]Гелицен был получен в оптически активной форме при спонтанном разделении энантиомеров. Один из оптически чистых кристаллов имел удельное вращение $\{[\alpha]^{20} = 6200 \pm 200°\}$! Для быстрого и полного разделения гелиценов была использована высокоэффективная хроматография на колонках, содержащих оптически активные агенты с переносом заряда, такие как 2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиденаминоокси)пропионовая кислота [197]. Использование циркулярно-поляризованного света и предшественников с хиральными заместителями позволило осуществить асимметрический синтез гелиценов. Получены кинетические данные для термической рацемизации ряда гелиценов. Полагают, что термическая рацемизация представляет собою конформационный процесс, и это привело к заключению, что гелицены значительно более гибки, чем считалось. Расчеты силовых полей по методу π-ССП согласуются с этими данными [198].

Недавно были приготовлены два интересных соединения, родственных гелиценам. Это 1,16-дидегидро[6]гелицен (**197**), который, вероятно, имеет форму седла [199], и бис-2,13-дидегидро[5]гелицен (пропеллицен **198**), который по форме напоминает двухлопастный пропеллер [200].



(197)



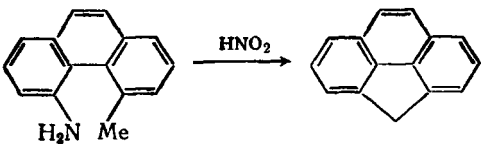
(198)

2.5.15. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ

Значительные пространственные взаимодействия между близко расположенными заместителями в положениях 2,2′ в биарилах делают возможными разнообразные реакции [201]. Некоторые из этих реакций уже упоминались, другие, приводящие к образованию гетероциклических колец, здесь не рассматриваются. Наше внимание будет сконцентрировано на реакции Маскарелли, в которой 2-алкилбифенил-2′-илдиазонневые соли превращаются в производные флуорена, и на реакциях внутримолекулярной циклизации арилацетиленов.

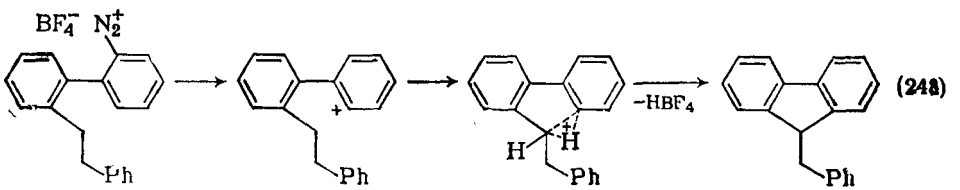
Реакция Маскарелли приводит к хорошим выходам производных флуорена и для многих алкилбифенил-2′-илдиазониевых солей [201, 202]. Реакция проходит особенно успешно при отсутствии алкильных групп в положениях 6,6′; с трудом — для 6-монозамещенных соединений и не идет с 6,6′-дизамещенными 2-алкилбифенил-2′-илдиазониевыми солями. Очевидно, что реакция идет

через образование плоского интермедиата или плоского переходного состояния. Это предположение подтверждается образованием 4,5-метанофенантрена из 4-метил-5-аминофеиантрена с выходом 50% (уравнение 247) [203].



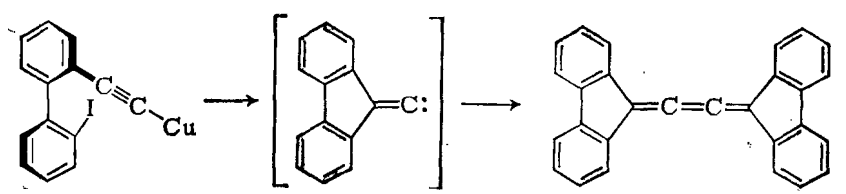
(247)

Было предложено несколько механизмов для объяснения этой реакции, в том числе механизмы с участием арилкарбенов и бензилкатионов, образующихся за счет 1,5-гидридного сдвига. Интересно отметить, что 2-β-фенилэтилбифенил-2′-илдиазониевая соль дает при циклизации исключительно 9-бензилфлуорен (схема уравнений 248) [33], а 9-фенил-9,10-дигидрофенантрен не образуется. По мнению автора, наиболее вероятный механизм предполагает образование пентакоординированного карбокатиона (уравнение 248).



(248)

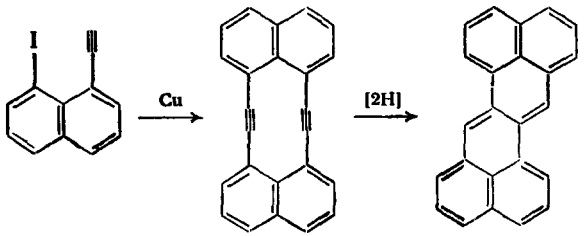
Внутримолекулярные реакции арилацетиленов привлекли внимание в последние годы. Так, 2-этинил-2′-иодбифенил дает соль меди(I), которая элиминирует иодид меди(I) с образованием кумулена (уравнение 249) предположительно через карбен [204]. Диэтинилбифенил реагирует с бромистым водородом, образуя 9,10-бис(бромметил)фенантрен.



(249)

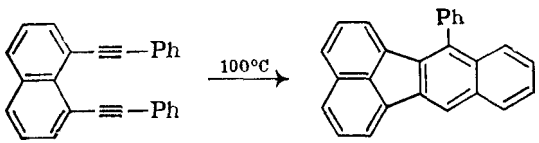
Более интересную реакцию представляет образование полициклического арена (зетрина) при взаимодействии 1-этинил-8-иоднафталина с медью (уравнение 250) [205]. Тот же продукт образуется при реакции 1,8-дииоднафталина и 1,8-диэтинилнафталина

с медью. Обе эти реакции, по-видимому, включают восстановительную циклизацию диацетилена (уравнение 250).



(250)

Сходная с этой последней реакцией перегруппировка 1,8-бис(фенилэтинил)нафталина при 100°С приводит к 7-фенилбензо[*k*]флуорантену (уравнение 251) [206].

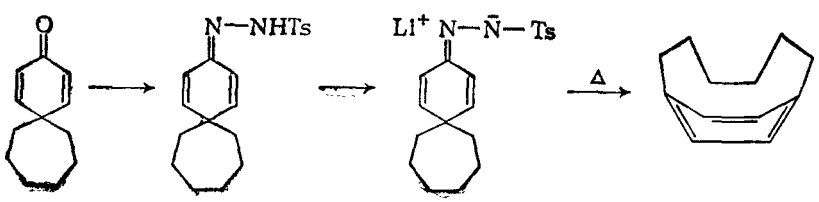


(251)

2.5.16. ЦИКЛОФАНЫ

Бензольное кольцо плоское, и его необычная устойчивость связана с перекрыванием шести *p*-орбиталей. Однако в разд. 2.5.13 было отмечено, что термическая рацемизация гелиценов представляет собой конформационный процесс, и поэтому естественно предположить, что бензольные кольца являются гибкими. Насколько же может искажаться бензольное кольцо, не теряя ароматического характера? Наиболее успешный экспериментальный подход к решению этого вопроса связан с получением мета- и парациклофанов. Ниже будут рассмотрены [*m*]мета- и парациклофаны и [*m*,*n*]мета- и парациклофаны. Все три серии соединений изучались длительное время.

Успешный подход к приготовлению [*m*]парациклофана, где *m* — небольшое число, был разработан на основе наблюдения, что 4,4-диметилциклогексадиенилиден при генерировании в газовой фазе перегруппируется в *n*-ксилол. Этот метод был использован для получения [7]парациклофана [207] и [6]парациклофана (уравнение 252) [208] (Ts — тозил); выход каждого из них составляет примерно 10%. Последнее соединение содержит самый маленький пара-мостик, известный в настоящее время.

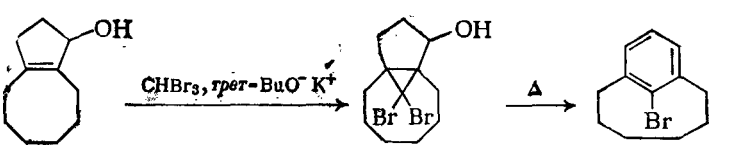


(252)

В УФ-спектрах обоих [7]- и [6]парациклофанов были обнаружены ожидаемые гипсохромные сдвиги полос поглощения бензола, которые отражают отклонения бензольных колец от плоскости. Спектры ЯМР ^{1}H показывают, что диамагнитные эффекты кольцевого тока все еще играют важную роль в обоих [7]- и [6]парациклофанах. В последнем соединении наблюдались мультиплеты (4H) при $\delta = 0{,}33$; 1,15; 2,49 и 7,17 м. д. [7]Парациклофанкарбоновая-3 кислота была приготовлена из [8]парациклофанкарбоновой-3 кислоты [209]. По спектрам ЯМР ^{1}H первого соединения видно, что один из водородов находится в непосредственной близости к π-электронам бензольного кольца; он наблюдался в очень сильных полях ($\delta = -1{,}4$ м. д.). Структура [7]парациклофанкарбоновой-3 кислоты была определена также рентгенографическим методом. *пара*-Углероды бензольного кольца оказались выведенными на 17° из плоскости бензольного кольца, в то время как бензильные углероды отклонялись на 24° от той же плоскости.

Приготовление [*m*]метациклофанов, где *m* — небольшое число, также привлекает внимание в последнее время. [6]Метациклофан и [7]-гомолог были приготовлены способом, приведенным (уравнение 253) для первого соединения [210].

Различные производные циклофанов доступны путем использования замещения галоген — металл для получения литиевых соединений.



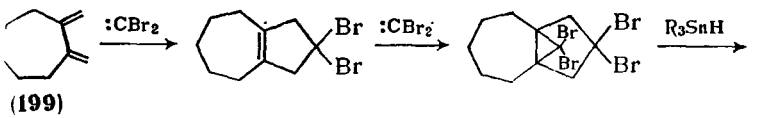
(253)

Сообщалось о синтезе даже [5]метациклофана (схема уравнений 254) [211]. При синтезе мостиковых бициклопропенилов диен (**199**) был введен в реакцию с дибромкарбеном для построения двух циклопропановых колец. Очевидно, что первоначально проходит 1,4-циклоприсоединение дибромкарбена; последующие стадии приводят к синтезу [5]метациклофана! Выход продукта составляет 5%.

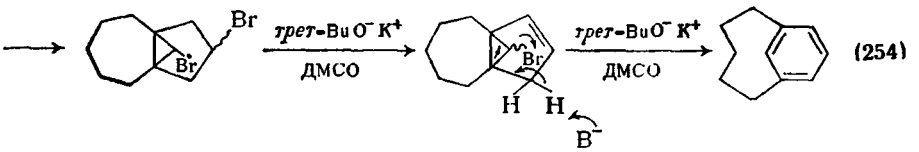
Необычно высокая напряженность [5]метациклофана отражается на его УФ-спектре, в котором проявляется хромофор искаженного бензола, и на спектре ЯМР ^{1}H, в котором проявляется один ароматический протон при $\delta = 7{,}85$ и по одному протону от каждой из двух β-метиленовых групп при $\delta = 0{,}04 \div 0{,}54$ м. д. [5]Метациклофан неустойчив также термически и перегруппировывается примерно при 150 °C в *орто*-изомер, возможно, через бензвален, как это показано в уравнении (255).

Химия [*n*,*m*]циклофана была несколько раз рассмотрена [212]. В случае двух ареновых остатков возможны три серии: пара-пара-,

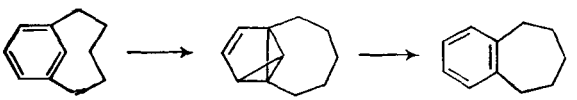
мета-мета- и мета-парациклофаны. Все три серии известны, например (200)—(202). Известны также складчатые (*stacked*) циклофаны (см. разд. 2.5.5).



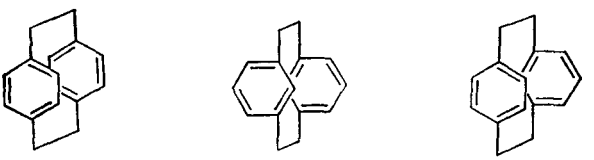
(199)



(254)



(255)

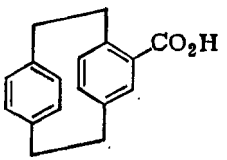


(200) (201) (202)

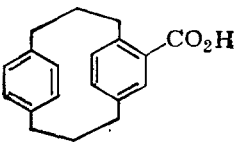
[2,2]Парациклофан был выделен впервые как минорный компонент при пиролизе (около 950 °C) *n*-ксилола. В настоящее время он используется как мономер в производстве поли-*n*-ксилола. Рациональный синтез этого парациклофана включает генерирование *n*-хинодиметана (*n*-ксилилена) путем 1,6-элиминирования по Гофману с использованием 4-метилбензилтриметиламмонийбромида [213]. [2,2]Парациклофан был получен также фотохимически — отщеплением диоксида углерода от *n*-ксилилен-1,4-бензолдиацетата [214]. Этот метод обещает стать полезным дополнением к имеющимся синтетическим методам. С помощью структурного анализа обнаружено, что [2,2]парациклофан, в котором оба мостика представляют собой этеновые остатки, имеет жесткую геометрию «лицо-к-лицу».

Была изучена возможность вращения колец, поскольку если бы энергетический барьер вращения оказался достаточно высоким, то монозамещенный [*n*,*m*]парациклофан должен был быть хиральным. Карбоновые кислоты **(203)**, **(204)** и **(205)** были разделены на оптические изомеры, а кислота **(206)** оказалась не разделимой.

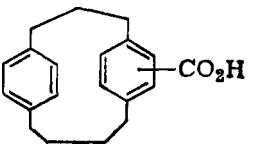
Спектр ЯМР ^1H диацетил[4,4]парациклофана (207) обнаружил температурную зависимость, что позволило оценить энергетический барьер вращения циклов примерно в 63 кДж/моль.



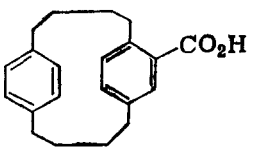
(203)
(+)-(*S*)



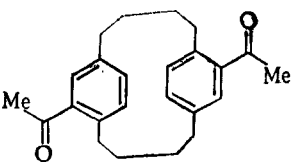
(204)



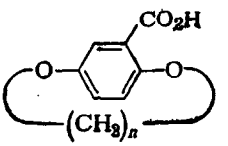
(205)



(206)



(207)



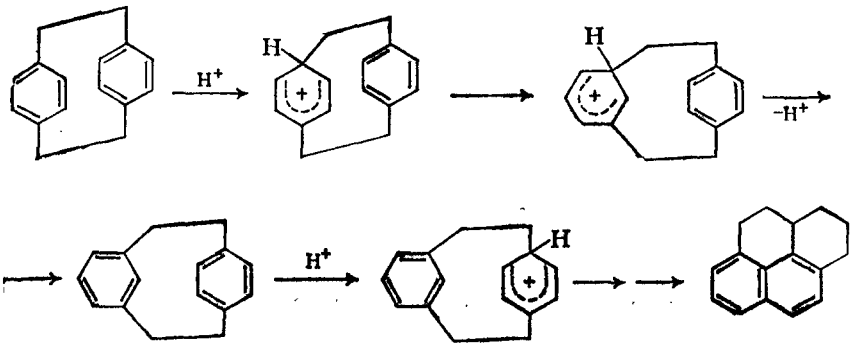
(208)

Оптическая устойчивость *анса*-соединений ([*m*]парациклофанов) типа (208) также зависит от величины *m*.

[2,2]Метациклофан (201) не подвергается инверсии вплоть до 180 °С; это означает, что энергия активации такого процесса составляет более 113 Дж/моль. Вращение колец в [2,2]мета-парациклофане (202) осложнено возможностью вращения каждого из колец относительно другого кольца. Для изучения этой проблемы было использовано сочетание метода ЯМР и оптической спектроскопии. Вращения *п*-кольца не было обнаружено, а энергия активации вращения *м*-кольца в соединении (202) составила 86,1 кДж/моль.

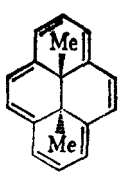
Ранее уже обсуждались некоторые реакции, которые протекают легко за счет напряженности [2,2]парациклофановых систем (см., например, разд. 2.5.9.4 и 2.5.12). Известен ряд других интересных реакций, но мы ограничимся реакциями интерконверсии. Энергия напряжения для [2,2]парациклофана составляет 129,6 кДж/моль, а для (202) и (201) — 32,4 и 14,3 кДж/моль, соответственно. Поэтому неудивительно, что в сильно кислой среде [2,2]парациклофан перегруппируется в [2,2]мета-парациклофан (выход 44%), который образуется наряду с 1,2,3,3*a*,4,5-гексагидропиреном (выход 10%) (схема уравнений 256). Снижение напряжения в [2,2]парациклофане при *ипсо*-протонировании проявляется в том, что образующийся ион легко наблюдается в спектре ЯМР ^1H, снятом в $HF—SbF_5—SO_2ClF$ при —78 °С, и устойчив при температурах примерно —10 °С. В бензольном растворе при 60 °С в при-

сутствии иода проходит количественная перегруппировка [2,2]метациклофана в 1,2,3,3*a*,4,5-гексагидропирен [215].

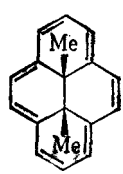


(256)

Реакция 2,6-бис(бромметил)толуола с 2,6-бис(метилтио)толуолом дает смесь *син-* и *анти*-9,19-диметил-2,11-дитиа[3,3]метациклофанов. Каждое из этих соединений было превращено в биссульфониевую соль; после перегруппировки Стивенса и последующего элиминирования по Гофману эти соли дали соответствующие *син-* и *анти*-[2,2]метациклофандиены-1,9 [216]. *анти*-Изомер не способен к спонтанной валентной изомеризации, однако он превращается в *транс*-15,16-диметилдигидропирен (209) после хроматографии на силикагеле, облучения или нагревания. С другой стороны, попытки получить *син*-диен привели непосредственно к *цис*-15,16-диметилдигидропирену (210).



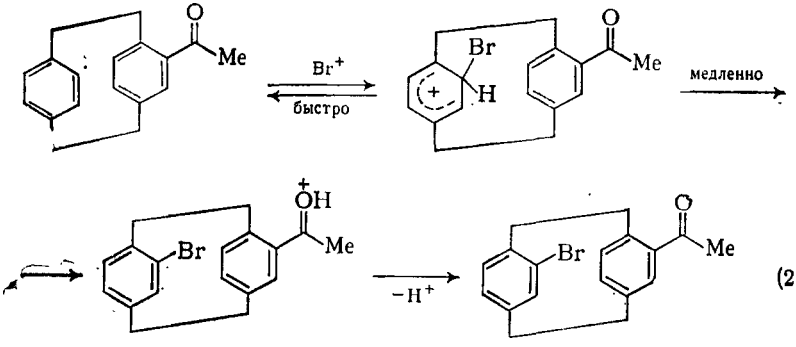
(209)



(210)

При проведении электрофильных реакций присоединения—элиминирования с [*n*,*m*]парациклофанами проявляется ряд интересных эффектов. Особенно необычным является ориентирующее влияние заместителя в одном из колец на место атаки во втором кольце. Например, бромирование как ацетил-, так и нитро-[2,2]парациклофана приводит исключительно к псевдогеминальному замещенному продукту. Это свидетельствует о псевдогеминальной атаке по наиболее основному положению или заместителю, уже присутствующему в замещенном кольце. На лимитирующей стадии происходит перенос протона к акцептору в уже замещенном кольце (см., например, уравнение 257). Цианогруппа не обладает небходимой геометрией, чтобы функционировать как акцептор протона, и в этом случае псевдогеминальный продукт не образуется.

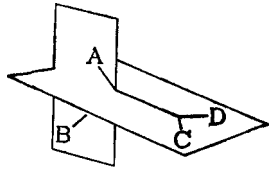
Этот механизм объясняет также перенос дейтерия из *пара*-положения в псевдо-*пара*-положение при бромировании 4-метил-[7—^{2}H] [2,2]парациклофана. Продукт реакции — 4-бром-7-метил [2,2]парациклофан удерживает свыше 50% дейтерия в положении 12. Наблюдался кинетический изотопный эффект $k_{1H}/k_{2H} = 3{,}7$.



(257)

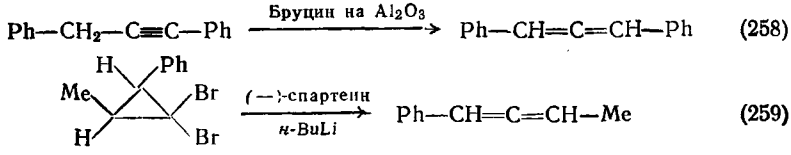
2.5.17. КОНФОРМАЦИЯ И ХИРАЛЬНОСТЬ АРЕНОВ

Вант Гофф в своей классической работе, опубликованной в 1874 г., предсказал существование несимметричных молекул, которые не содержат центров асимметрии, связанных с отдельными атомами. Ограниченное вращение может привести к двум перпендикулярным асимметричным плоскостям, и соединения, содержащие две асимметричные плоскости, являются хиральными. Группы A и B должны быть различными как и группы C и D. Группы C и D могут быть такими же, как A и B. Во всех таких соединениях присутствует хиральная ось (см. часть 1). Перемена положений групп C и D приводит к энантиомеру с противоположной конфигурацией. Равным образом можно сказать, что эти две формы различаются по конформации, если учесть, что субструктуры связаны между собой ординарной связью. Этот тип изомерии был известен также под термином «атропоизомерия».

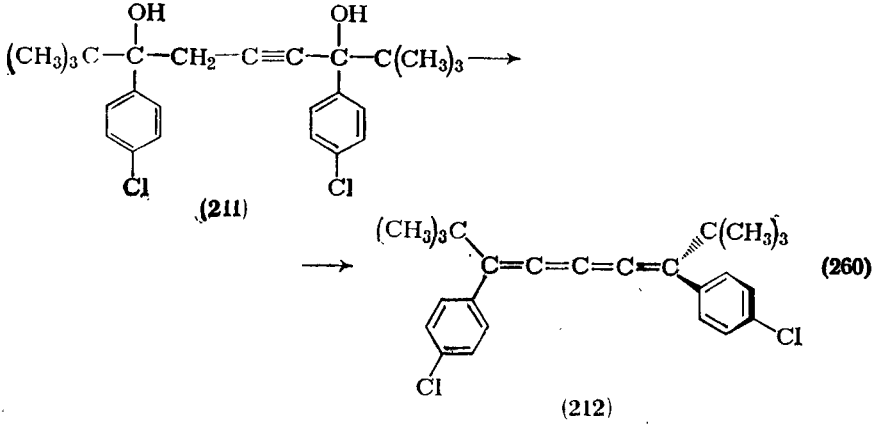


К двум главным классам соединений, содержащим хиральную ось, о которых пойдет здесь речь, относятся биарилы (217) и аллены (218). Выше уже упоминалось о хиральных спиралях (см. раздел 2.5.14). Известно большое количество хиральных 1,3-диарилалленов (1,3-диарилпропадиены-1,2), для приготовления которых, как правило, используют частичный асимметрический синтез. Так, бензилфенилацетилен был превращен в оптически

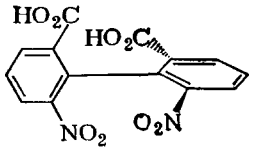
активный 1,3-дифенилаллен прототропной перегруппировкой (уравнение 258), а 1,1-дибром-2-метил-*транс*-3-фенилциклопропан был превращен в оптически активный 1-метил-3-фенилаллен с использованием *н*-бутиллития в присутствии (—)-спартеина (уравнение 259)



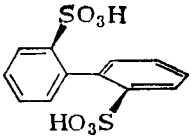
Если в молекуле имеется четное число кумулированных двойных связей, то система уподобляется алленам, и в молекуле может существовать хиральная ось. Так, ацетиленовый диол (211) дегидратируется в присутствии (+)-бромкамфорсульфоновой кислоты, образуя хиральный пентатетраен (212) (уравнение 260).



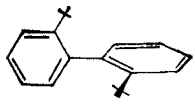
Бифенил может существовать в виде нескольких различных конформаций, которые возникают при вращении двух фенильных групп относительно соединяющей их связи. В биарилах, содержащих четыре объемистых заместителя в *орто*-положениях, свободное вращение вокруг центральной связи отсутствует вследствие пространственных затруднений. В этом случае также возможна хиральная ось. Первым биарилом, разделенным на антиподы, был 2,2′-дикарбокси-6,6′-динитробифенил (213). Для того чтобы затруднить вращение в такой степени, чтобы стало возможным выделение энантиомеров, вовсе необязательно присутствие четырех больших групп. Так, бифенилдисульфоновая-2,2′ кислота (214) была разделена на антиподы еще 45 лет назад, она быстро рацемизуется при нагревании. С другой стороны энантиомеры 2,2′-ди-*трет*-бутилбифенила (215), которые были приготовлены из соответствующей оптически активной 6,6′-ди-*трет*-бутилбифенил-3,3′-дикарбоновой кислоты, обнаружили высокую оптическую устойчивость.



(213)



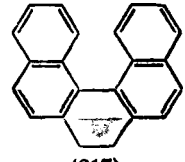
(214)


(215)

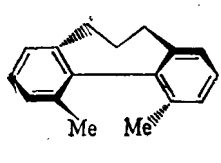
1,1′-Бинафтил также возможно разделить на антиподы. Впервые он был получен в оптически активной форме дезаминированием (+)-4,4′-диамино-1,1′-бинафтила. Недавно было показано, что при нагревании до 105—150 °С в твердом состоянии рацемический 1,1′-бинафтил спонтанно разделяется на антиподы [219].

Если два кольца в бифиле связаны мостиком, то вращение невозможно. Если мостик содержит только один атом, то молекула является плоской и поэтому ахиральной. Однако в присутствии больших мостиков вновь появляется возможность конформационной изомерии или атропоизомерии [220]. Так, 4,5-диметил-9,10-дигидрофенантрен (**216**) и 9,10-дигидродибензо[*c*,*g*]фенантрен (**217**) были получены в оптически активной форме. Последнее соединение имеет более высокую оптическую устойчивость. Скошенные бифенилы являются от природы диссимметричными хромофорами. Электронные переходы, которые приводят к появлению в УФ-спектре так называемых полос сопряжения, являются оптически высоко активными. Знак соответствующего эффекта Коттона связан с хиральностью бифенила. Бифенил (**218**), структура которого отражена с учетом направления связей и поворота колец друг относительно друга, имеет отрицательный эффект Коттона, характеризующийся большой вращательной силой в области полосы сопряжения. Хиральное бинафтильное производное (**219**) легко разделяется и было использовано для разделения оснований, которые обычно разделить трудно.

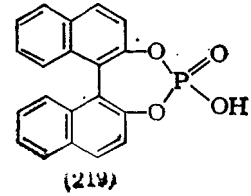

(216)


(217)

Чтобы придать конфигурационный символ (ср. часть 1), следует расположить биарил вдоль хиральной оси и спроектировать на



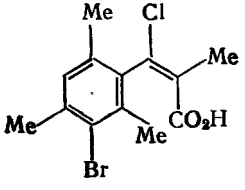
(218)



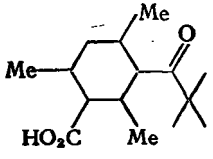
(219)

плоскость четыре заместителя под прямыми углами к оси [192]. Чтобы эту проекцию можно было рассматривать как в случае молекулы с асимметрическим атомом, считают, что ближние группы обладают старшинством перед удаленными группами. Не имеет значения, какой из концов хиральной оси принять за начало, однако, следует помнить: чтобы нарисовать фишеровскую проекцию, ближние группы должны занимать горизонтальное положение. Так, формула (213) представляет собой (*R*)-2,2′-дикарбокси-6,6′-динитробифенил, а (218)—(*S*)-энантиомер.

Затрудненное вращение в других пространственно затрудненных молекулах приводит к изомерии, родственной атропоизомерии в биарилах. Примерами являются стирол (220) и пивалофенон (221) [221].

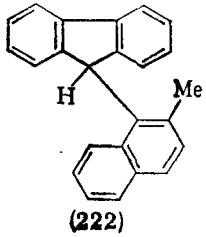


(220)

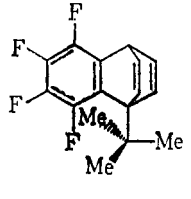


(221)

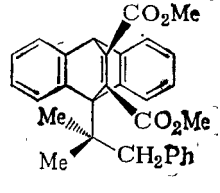
Благодаря применению спектроскопии ЯМР при различных температурах повысился интерес к динамическим конформационным процессам. За прошлое десятилетие достаточно подробно были изучены необычно высокие барьеры вращения с участием sp^2-гибридизованных атомов углерода [222]. Во многих примерах такие молекулы содержат арильные остатки. Например, для 9-арилфлуорена был проведен анализ формы сигналов. Для соединения (222) энергетический барьер составил 124,6 кДж/моль [223]. Впервые затрудненное вращение вокруг sp^3—sp^3-связи, приводящее к появлению высокого энергетического барьера вращения (примерно 83,5 кДж/моль), было обнаружено у соединения (223) [116б]. Для выделения устойчивых ротамеров необходимо, чтобы заместитель был объемистым не менее, чем *трет*-бутильная группа, однако он не должен обладать локальной осью третьего порядка. Таким является соединение (224), и для него были получены доказательства существования *мезо*-формы и рацемической формы.



(222)

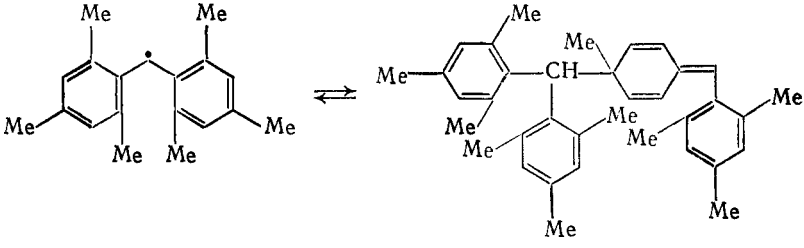


(223)

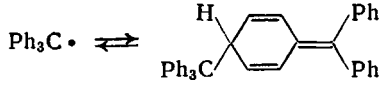


(224)

Был изучен механизм взаимного превращения энантиомеров и диастереомеров в триарилметильных катионах с использованием *м*-дифторметильной группы как диастереотопной метки. Тритильные пропеллерные конформации преобразуются через двухпетельное переходное состояние [224]. Здесь следует отметить, что хотя плоские триарилметильные катионы должны быть максимально стабилизованы за счет делокализации заряда, пространственные взаимодействия, очевидно, могут этому препятствовать. Пространственные эффекты проявляются также в бензильных радикалах. Хорошо известная димеризация трифенилметильного радикала не приводит к гексафенилэтану, поскольку такая молекула была бы очень пространственно затрудненной [225]. Такие этановые производные, которые, как предполагалось ранее, получаются из диарилметильных и триарилметильных радикалов и легко дают радикалы в растворе, представляют собой в действительности производные метиленциклогексадиена-1,4 (уравнения 261 и 262).

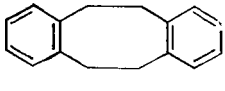


(261)

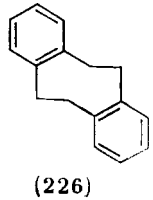


(262)

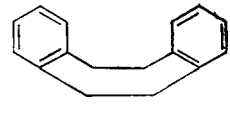
Конформационное поведение некоторых циклических систем со средними размерами циклов было также исследовано довольно подробно с использованием методов анализа формы сигналов в ЯМР-спектрах [226]. Так, в ЯМР-спектре 5,6,11,12-тетрагидробензо[*a*,*e*]циклооктена (225) обнаружено при низких температурах две группы сигналов ароматических протонов и две группы сигналов метиленовых протонов. Эти группы сигналов относятся к двум конформациям, присутствующим в отношении примерно 1 : 1. Одна из конформаций является жестким креслом (226), а другая конформация является гибкой и состоит из набора ванн (например, 227). Подобный анализ был проведен с аналогами — дибензо[*a*, *e*]-циклооктеном и 5,6-дигидробензо[*a*, *e*] циклооктеном.



(225)



(226)



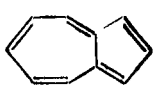
(227)

Были исследованы и иные относительные положения двух бензогрупп, а также соединения, в которых некоторые из метиленовых групп были заменены на гетероатомы. Работа была распространена на системы с большими циклами; при этом использовались преимущества принципа неподвижных групп, который основан на том факте, что торсионно неподвижные группы, такие, как остатки *орто*-замещенных бензолов, облегчают образование средних и больших колец из ациклических предшественников.

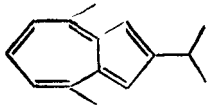
2.5.18. АЗУЛЕНЫ И НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРЕНЫ [227]

Азулен (24) является изомером нафталина. Энергия стабилизации ароматической системы азулена достаточно высока (72 кДж/моль), хотя значительно ниже, чем у нафталина (133 кДж/моль). Частично причиной этого является, несомненно, напряжение в σ-скелете азулена, которое отсутствует в нафталине. Некоторые производные азулена получают в больших количествах дегидрогенизацией сесквитерпенов. Так, 4,8-диметил-2-изопропилазулен (228) получают из β-ветивона (229), который является компонентом ветиверового масла из *Vetiveria zizanoides*.

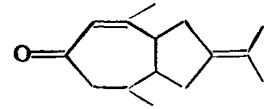
Недавно было опубликовано много интересных работ по синтезу и свойствам азулена и родственных соединений [228]. Так, термолиз фульвена (230) в присутствии основания дает азулен (уравнение 263). Аценафтилен (232) можно получить аналогичным путем (уравнение 264) из диенамина (231).



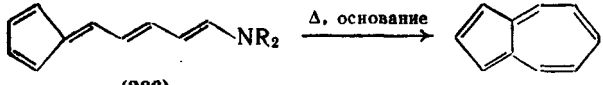
(24)



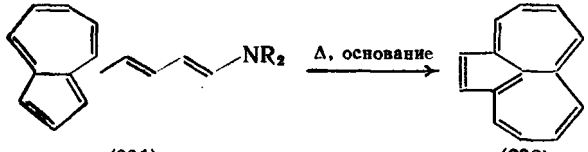
(228)



(229)



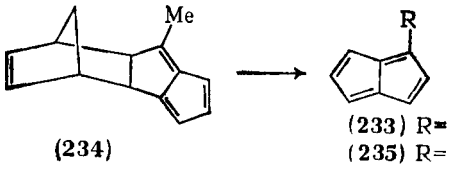
(230) (263)



(231) (232) (264)

Многие попытки получить пентален (233) — бициклический аналог циклооктатетраена — были неудачными. Это, однако, не удивительно, поскольку плоская 8π-электронная структура должна быть в лучшем случае слабоароматической или неароматической, а в худшем — антиароматической. Следует отметить два успешных синтеза. Так, флеш-термолиз в вакууме производного фульвена (234) при 600 °С (продукты реакции собирали при —196 °С) привел к образованию метилпенталена (235) (уравнение 265) [229]. Диметилпентален, показанный в уравнении (266), образовался при

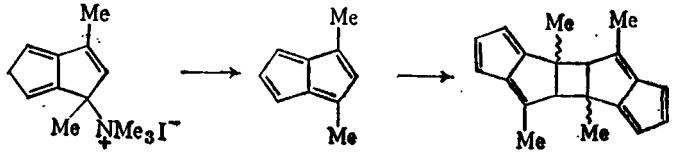
25 °C из четвертичного иодметилата; очевидно, что он имеет короткое время жизни, поскольку из реакционной смеси был выделен только димер (236) [228б].



(234)

(233) R= H
(235) R= Me

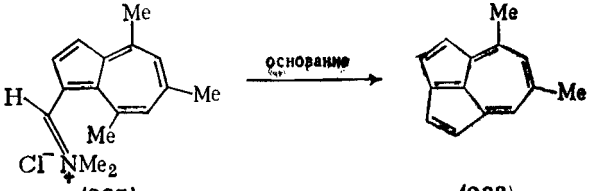
(265)



(236)

(266)

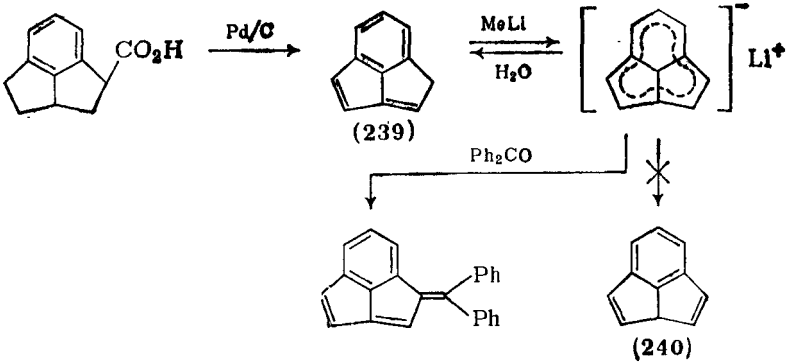
Циклопент[*c*, *d*]азулен (238) был также приготовлен элегантным синтезом (уравнение 267) с использованием альдиминовой соли (237). Трициклическое соединение (239) представляет собою значительный интерес как таутомер сильно кислого флуорадена (240). Соединение (239) было получено путем, показанным в уравнении (268), и было депротонировано действием метиллития. За счет репротонирования регенерируется исходное соединение, а реакции конденсации аниона, например, с бензофеноном, проходят в положение 1.



(237)

(238)

(267)



(239)

(240)

(268)

Известны многие интересные примеры реакций небензоидных ароматических соединений; рекомендуем читателю обратиться к многим превосходным обзорам по этому вопросу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. A. Tilden*, «A Short History of the Progress of Scientific Chemistry», Longmans, London, 1899, p. 136.
2. *A. D. Wurtz*, «Dictionnaire de Chimie». Hachette, Paris, 1874, vol. 1, p. 386.
3 «Handbook for Chemical Society Authors», Chemical Society Special Publications, 1960, No. 14; «Nomenclature of Organic Chemistry, Section A, B and C», 3rd edn., Butterworths, London, 1971.
3а. American Petroleum Institute, Project 44;
3б. Organic Electronic Spectral Data' Interscience, New York, 1960, 1966, v. I—III.
3в. Beilstein.
3г. Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry, Elsevier, New York, 1946, v. 13.
4. *R. A. Friedel and M. Orchin*, «Ultraviolet Specrta of Aromatic Compounds», Wiley, New York, 1951; *A. I. Scott*, «Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products», Pergamon, Oxford, 1964.
5. *E. P. Clar*, «Aromatische Kohlenwasserstoffe», Springer Verlag, Berlin, 1952.
6. *L. J. Bellamy*, «The Infra-red Spectra of Complex Molecules», Chapman and Hall, London, 1975. [*Л. Дж. Беллами.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. М., Мир, 1978].
7. *G. C. Levy and G. L. Nelson*, «Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley — Interscience, New York, 1972; *J. B. Stothers*, «Carbon-13 N. M. R. Spectroscopy», Academic, New York, 1972; *L. F. Johncon and W. C. Jankowski*, «Carbon-13 N. M. R. Spectra», Wiley-Interscience, New York, 1972.
8. (а) *L. M. Jackman and S. Sternhell*, «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry», Pergamon, Oxford, 1969; (б) *C. J. Pouchert and J. R. Campbell*, «The Aldrich Library of N. M. R. Spectra», Aldrich, Milwaukee, 1974, vol. 4.
9. *T. Amemiya and E. Nakamura*, Proc. Eighth World Petroleum Congress, 1971, 4, 269; «Modern Petroleum Technology», 4th edn., ed. G. D. Hobson, Applied Science, Barking, 1973.
10. *J. J. McKetta, R. W. Scott, D. E. Lambert, T. C. Ponder, H. L. Hoffman, and J. D. Wall*, Proc. Ninth World Petroleum Congress, 1975, 5, 1.
11. *M. Berthelot*, Compt. rend., 1866, 62, 905; *G. M. Badger, G. E. Lewis, and I. M. Napier*, J. Chem. Soc., 1960, 2825.
12. *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, and T. Toepel*, Annalen, 1948, 560, 1; *W. Reppe and W. J. Sweckendick*, ibid., 1948, 560, 105.
13. *F. L. Bowden and A. B. P. Lever*, Orgamometallic Chem. Rev., (A), 1968, 3, 227.
14. (а) *K. P. C. Vollhardt*, Accounts Chem. Res., 1977, 10, 1; (б) *R. L. Funk and K. P. C. Vollhardt*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 5483.
15. *J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, and K. Schofield*, «Nitration and Aromatic Reactivity», Cambridge University Press, 1971.
16. (а) *G. A. Olah*, Accounts Chem. Res., 1971, 4, 240; (б) *P. Rys, P. Skrabal, and H. Zollinger*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, 11, 874.
17. *J. H. Ridd*, Accounts Chem. Res., 1971, 4, 248; *G. A. Olah*, in «Industrial and Laboratory Nitrations», A. C. S. Symposium Series, No. 22, ed. L. F. Albright and C. Hanson, American Chemical Society, Washington, 1976; *L. M. Stock*, Progr. Phys. Org. Chem., 1976, 12, 21.

17а. *M. L. Bird and C. K. Ingold*, J. Chem. Soc., 1938, 920.

17б. *H. Cohn, E. D. Hughes, M. H. Jones, and M. G. Peeling*, Nature, 1952, 169, 291.

17в. *G. A. Olah, S. J. Kuhn, and S. H. Flood.* J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 4571.
17г. *G. A. Olah, S. J. Kuhn, and S. H. Flood,* J. Amer, Chem. Soc., 1961, **83**, 4581.
18. *R. Taylor,* in «Comprehensive Chemical Kinetics», ed. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1972, vol. 13, chapter 1; *R. Taylor,* in «M. T. P. International Review of Science, Organic Chemistry Series One», Butterworths, London, 1973, vol. 3 (ed. H. Zollinger), chapter 1.
19. *R. B. Moodie and K. Schofield,* Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 287; S. R. Hartshorn, Chem. Soc. Rev., 1974, **3**, 167; *T. Banwell, C. S. Morse, P. C. Myhre,* and A. Vollmar, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 3042.
20. *D. V. Nightingale,* Chem. Rev., 1947, **40**, 117.
21. «Isotope Effects in Chemical Reactions», ed. C. J. Collins and N. S. Bowman, A. C. S. Monograph 167, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970; «Isotopes in Organic Chemistry», ed. E. Buncel and C. C. Lee, Elsevier, Amsterdam, 1976, vol. 2; *C. D. Ritchie,* «Physical Organic Chemistry», Dekker, New York, 1975; *W. H. Saunders,* in «Techniques of Chemistry», ed. E. S. Lewis, Wiley-Interscience, New York, 1974, part I, chapter V.
22. (а) *G. A. Olah,* J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 1103; (б) *G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, and G. D. Mateescu.* ibid., 1972, **94**, 2034.
23. (а) *C. Eaborn,* J. Organometallic Chem., 1975, **100**, 43; (б) *R. W. Bott, C. Eaborn, and P. M. Greasley,* J. Chem. Soc., 1964, 4804.
24. (а) *E. C. Taylor and A. McKillop,* Accounts Chem. Res., 1970, **3**, 338; (б) *B. Davies and C. B. Thomas,* J. C. S. Perkin I, 1975, 65.
25. (а) «Friedel-Crafts and Related Reactions», ed. G. A. Olah, Wiley — Interscience, New York, 1963—1965; (б) *R. Miethchen and C.-F. Kröger,* Z. Chem., 1975, **15**, 135.
26. *G. A. Russell,* J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 4834.
27. *H. Gilman and R. N. Meals,* J. Org. Chem., 1943, **8**, 126.
28. *A. Natsubori and R. Nakane,* J. Org. Chem., 1970, **35**, 3372.
29. *C. C. Lee and D. J. Woodcock,* Canad. J. Chem., 1970, **48**, 858.
30. *P. C. Myhre, T. Rieger, and J. T. Stone,* J. Org. Chem., 1966, **31**, 3425.
31. *W. M. Harms and E. J. Eisenbraun,* Org. Prep. Proc. Internat., 1971, **3**, 239.
32. *C. K. Bradsher,* Chem. Rev., 1946, **38**, 447.
33. *A. S. Daud — pota and H. Heaney,* неопубликованные результаты.
34. *G. Chuchani,* J. Chem. Soc., 1960, 325.
35. *M. Takaku, M. Taniguchi, and Y. Inamoto,* Synth. Comm., 1971, **1**, 141.
36. *D. Bryce-Smith and N. A. Perkins,* J. Chem. Soc., 1962, 5295.
37. *T. Nakajima, S. Suga, T. Sugita, and K. Ichikawa,* Tetrahedron, 1969, 25, 1807.
38. *P. Beak,* Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 230.
39. *R. C. Fort,* in «Carbonium Ions», ed. G. A. Olah and P. v. R. Schleyer, Wiley — Interscience, New York, 1973, vol. IV, p. 1783.
40. *D. N. Kevill and F. L. Weitl,* J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 6416.
41. *P. Beak and B. R. Harris,* J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 6363.
42. *M. W. Miller, R. W. Amidon, and P. O. Tawney,* J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 2845.
43. *J. E. T. Corrie, G. W. Kirby, and R. P. Sharma,* J. C. S. Chem. Comm., 1975, 915.
44. *M. Miocque and J. Vierfond,* Bull. Soc. chim. France, 1970, 1896, 1901, 1907.
45. *N. L. Holy and Y. E. Wang,* J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 944; *A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan, and P. Potier,* Bull. Soc. chim. France, 1970, 2707.
46. *F. Effenberger and G. Epple,* Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 299, 300.
47. *P. H. Gore, J. A. Hoskins, and S. Thorburn,* J. Chem. Soc. (B), 1970, 1343.
48. *L. I. Belenkii. A. P. Yakubov, and Ya La Goldfarb, J.* Org. Chem. (U. S. S. R), 1970, **6**, 2531.
49. *G. A. Olah, H. C. Lin, and A. Germain,* Synthesis, 1974, 895.
50. *G. A. Olah and S. J. Kuhn,* J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2380.
51. *H. H Bosshard and H. Zollinger,* Helv. Chim. Acta, 1959, **42**, 1659.
52. *J. G. Dingwall, D. H. Reid, and K. Wade,* J. Chem. Soc. (C), 1969, 913.

53. *G. J. Martin and S. Poignant*, J. C. S. Perkin II, 1972, 1964.
54. *I. M. Downie, H. Heaney, and G. Kemp*, Tetrahedron Letters, 1975, 3951.
55. *H. Wynberg*, Chem. Rev., 1960, **60**, 169.
56. *R. O. C. Norman and R. Taylor*, «Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds», Elsevier, Amsterdam, 1965.
57. *E. H. Bartlett, C. Eaborn, and D. R. M. Walton*, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1717.
58. *B. C. Challis and A. J. Lawson*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 770; *B. C. Challis, R. J. Higgins, and A. J. Lawson*, J. C. S. Perkin II, 1972, 1831; *B. C. Challis and R. J. Higgins*, ibid., p. 2365.
59. *H. Zollinger*, «Azo and Diazo Chemistry», Interscience, New York, 1961.
60. *F. Snykers and H. Zollinger*, Tetrahedron Letters, 1970, 2759; Helv. Chim. Acta, 1970, **53**, 1294.
61. *R. Curci and J. O. Edwards*, Org. Peroxides, 1970, **1**, 213.
62. *J. A. Vesely and L. Schmerling*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 4028.
63. *A. J. Davidson and R. O. C Norman*, J. Chem. Soc., 1964, 5404.
64. *M. E. Kurz and G. J. Johnson*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 3184.
65. *H. Hart*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 337.
66. *S. Hashimoto and W. Koike*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, **43**, 293.
67. (а) *A. F. Holleman*, Chem. Rev., 1925, **1**, 187; (б) *C. M. Suter and A. W. Weston*, Org. Reactions, 1946, **3**, 141; (в) *E. E. Gilbert*, «Sulphonation and Related Reactions», Interscience, New York, 1965; (г) *H. Cerfontain*, «Mechanistic Aspects in Aromatic Sulphonation and Desulphonation», Interscience, New York, 1968. [*Э. Э. Джильберт*. Сульфирование и родственные реакции. Пер. с англ. М., Мир, 1968]; (д) *H. Cerfontain and C. W. F. Kort*, Internat. J. Sulfur Chem. (C), 1971, **6**, 123.
68. *A. Koeberg-Telder and H. Cerfontain*, J. C. S. Perkin II, 1973, 633, и приведенные там ссылки.
69. *J. K. Bosscher and H. Cerfontain*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1524.
70. *A. Koeberg-Telder and H. Cerfontain*, Rec. Trav. chim., 1972, **91**, 22.
71. *H. Crefontain, A. Koeberg-Telder, C. Ris, and C. Schenk*, J. C. S. Perkin II, 1975, 966.
72. *V. Grakauskas*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 723.
73. *M. J. Shaw, H. H. Hyman, and R. Filler*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 1563.
74. *D. H. R. Barton, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, S. N. Loo, and M. M. Pechet*, Chem. Comm., 1968, 806; *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, M. M. Pechet, and H. T. Toh*, J. C. S. Perkin I, 1974, 732.
75. *J. Kollonitsch, L. Barash, and G. A. Doldouras*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 7494.
76. *E. Berliner*, J. Chem. Educ., 1966, **43**, 124.
77. *A. Gastaminza, H. M. Gilow, and J. H. Ridd*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 130; *H. M. Gilow and J. H. Ridd*, J. C. S. Perkin II, 1973, 1321.
78. *P. B. D. de la Mare and L. Main*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 90.
79. *W. Gottardi*, Monatsh., 1967, **98**, 507.
80 *W. Gottardi*, Monatsh., 1968, **99**, 815; 1969, **100**, 42.
81. *P. B. D. de la Mare and A. Singh*, J. C. S. Perkin II, 1972, 1801.
82. *V. Caló, F. Ciminale, L. Lopez, and P. E. Todesco*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 3652.
83. *P. B. D. de la Mare*, Accounts Chem. Res., 1974, **7**, 361.
84. *E. Baciocchi, A. Ciana, G. Illuminati, and C. Pasini*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 3953.
85. *P. C. Myhre, G. S. Owen, and L. L. James*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2115
86. *P. B. D. de la Mare, A. Singh, E. A. Johnson, R. Koenigsberger, J. S. Lomas, V. Sanchez del Olmo, and A. M. Sexton*, J. Chem. Soc. (B). 1969, 717, и приведенные там ссылки.
87. *Y. Ogata and K. Nakajima*, Tetrahedron, 1964, **20**, 2751; *Y. Ogata and I. Urasaki*, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1689.
88. *C. L. Perrin and G. A. Skinner*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3389.
89. *V. Gold and M. Whittaker*, J. Chem. Soc., 1951, 1184.

90. *A. R. Butler*, J. Chem. Educ., 1971, 48, 508.
91. *J. Arotsky, R. Butler, and A. C. Darby*, J. Chem. Soc. (C), **1970**, 1480.
92. *L. M. Stock*. «Aromatic Substitution Reactions», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1968, chapter 2 and 3.
93. *L. M. Stock and H. C. Brown*, Adv. Org. Chem., 1963, **1**, 35.
94. *R. S. Cook, R. Phillips, and J. H. Ridd*, J. C. S. Perkin II, 1974, 1166.
95. *M. Godfrey*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 1545.
96. *M. L. Poutsma*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. 2, chapter **14**.
97. *G. A. Russell*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. 1, chapter **7**.
98. *A. M. Tarr, J. W. Coomber, and E. Whittle*, Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, 1182; *J. C. Polanyi*, Discuss. Faraday Soc., 1967, **44**, 293.
99. *R. L. Augustine*, «Catalytic Hydrogenation», Arnold, London. 1965; *J. E. Germain*, «Catalytic Conversion of Hydrocarbons», Academic, London, 1969 [*Ж. Е. Жермен*. Каталитические превращения углеводородов Пер. с англ. М., Мир, 1972].
100. *B. R. James*, «Homogeneous Hydrogenation», Wiley, New York, 1973.
101. *E. L. Muetterties and F. J. Hirsekorn*, J. Amer. Chem., Soc., 1974, **96**, 4063; *F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski, and E. L. Muetterties*, ibid., 1975, **97**, 237.
102. *T. Kaufmann, C. Kosel, and W. Shoeneck*, Chem. Ber., 1963, **96**, 999.
103. (а) *A. J. Birch and G. Subba Rao*, Adv. Org. Chem., **1972**, 8, 1; (б) *H. Smith*, «Organic Reactions in Liquid Ammonia», Wiley, New York, 1963; (в) *H. O. House*, «Modern Synthetic Reactions», Benjamin, Menlo Park, California, **1972**, chapter 3; (г) *R. G. Harvery*, Synthesis, 1970, 161; (д) *O. M. Kaiser*, ibid., 1972, 391.
104. *H. Normant*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1967, **6**, 1046.
105. *D. F. De Tar and R. A. J. Long*, J. Amer. Chem. Soc., **1958**, **80**, 4742.
106. *J. Hine*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 1236; *O. S. Tee*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 7144; см. также: *R. G. Harvey and K. Urberg*, J. Org. Chem., 1968, **33**, 2206.
107. *E. Vogel, W. Klug, and A. Breuer*, Org. Synth., 1974, **54**, 11.
108. *E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland, and J. Eimer*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 603.
109. *E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler, and W. Sturm*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1970, **9**, 514.
110. *E. Vogel, U. Haberland, and J. Ick*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1970, **9**, 517.
111. (а) *A. S. Onishchenko*, «Diene Synthesis» [*Онищенко*. Диеновый синтез. М., Изд-во АН СССР, 1962]; Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1964; (б) *H. Wollweber*, «Diels-Alder-Reaktion», Thieme, Stuttgart, 1972.
112. *R. S. Liu*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 215.
113. *C. G. Krespan, B. C. McKusick, and T. L. Cairns*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 1515.
114. *R. C. Cookson and J. Dance*, Tetrahedron Letters, 1962, 879; *C. D. Weis*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 74.
115. *E. Ciganek*, Tetrahedron Letters, 1967, 3321.
116. (а) *R. W. Hoffman*, «Dehydrobenzene and Cycloalkynes», Academic, New York, 1967; (б) *H. Heaney*, Fortschr. Chem. Forsch., 1970, **16**, 35.
117. *N. J. Hales, H. Heaney, and J. H. Hollinshead*, Synthesis, 1975, 707.
118. *H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, and M. G. Steinmetz*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 7680.
119. *H. Plieninger and W. Lehnert*, Chem. Ber., 1967, **100**, 2427.
120. *R. C. Cookson and N. S. Wariyar*, J. Chem. Soc., 1956, 2303.
121. *E. Ciganek*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 1923.
122. *C. W. Rees and R. C. Storr*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 760.
123. *R. W. Hoffmann, G. Guhn, M. Preiss, and B. Dittrich*, J. Chem. Soc. (C). 1969, 769.
124. *W. Kirmse*, «Carbene Chemistry», 2nd edn., Academic, New York, 1971, chapter 10. [*В. Кирмсе*. Химия карбенов. Пер. с англ. М., Мир, 1973].

125. «Nitrenes», ed. W. Lwowski, Interscience, New York, 1970
126. (а) *D. Bryce-Smith*, Pure Appl. Chem., 1973, **34**, 193; (б) *D. Bryce-Smith* and A. Gilbert, Tetrahedron, 1976, **32**, 1309; (в) ibid., 1977, **33**, 2459.
127. *H. J. F. Angus and D. Bryce-Smith*, Proc. Chem. Soc., 1959, 326.
128. *P. Yates and P. Eaton*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 4436.
129. *W. Hartmann, H. G. Heine, and L. Schrader*, Tetrahedron Letters, 1974, 883.
130. *W. Hartmann, H. G. Heine, and L. Schrader*, Tetrahedron Letters, 1974, 3101.
131. *B. E. Job and J. D. Littlehalles*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 886.
132. *K. E. Wilzbach and L. Kaplan*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2066; *D. Bryce-Smith, A. Gilbert, and B. H. Orger*, Chem. Comm., 1966, 512.
133. *D. Bryce-Smith*, Chem. Comm., 1969, 806.
134. (а) *A. Gilbert and M. W. bin Samsudin*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 552; (б) *A. Gilbert and G. Taylor*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 242; (в) *H. G. Heine and W. Hartmann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 698.
135. *C. S. Angadiyavar, J. Cornelisse, V. Y. Merritt, and R. Srinivasan*, Tetrahedron Letters, 1973, 4407.
136. *R. Srinivasan*, J. Amer. Chem. Soc., **1972**, **94**, 8117.
137. *D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, and A. Gilbert*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 664.
138. *K. E. Wilzbach and L. Kaplan*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2073; *D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, A. Gilbert, and P. J. Twitchett*, Chem. Comm., 1971, 794; *D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. Orger, and H. Tyrrell*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 334.
139. *D. O. Cowan and R. L. Drisko*, «Elements of Organic Photochemistry», Plenum, New York, 1976, chapter 2.
140. *H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, A. Castellan, A. Nourmamode, and E. A. Chandross*, Z. phys. Chem. (Wiesbaden), 1976, **101**, 39.
141. *T. W. Mattingly, J. E. Lancaster, and A. Zweig*, Chem. Comm., 1971, 595.
142. *R. S. Davidson and T. D. Whelan*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 361.
143. *H. H. Wassermann and P. M. Keehn*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2770; 1969, **91**, 2374.
144. (а) *D. Bryce-Smith and A. Gilbert*, in «M. T. P. International Review of Science, Organic Chemistry Series One», Butterworths, London, 1973, vol. 3 (ed. H. Zollinger), chapter 4; (б) см. также: *A. Gilbert* in «Photochemistry», ed. D. Bryce-Smith, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, 1970—1977, vols. 1—8.
145. *T. Teitei, D. Wells, and W. H. F. Sasse*, Austral. J. Chem., 1975, 28, 571.
146. *S. Farid, S. E. Hartman, J. C. Doty, and J. L. R. Williams*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 3697.
147. *R. M. Bowman, T. R. Chamberlain, C.-W. Huang, and J. J. McCullough*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 692.
148. *N. C. Yang, C. V. Neywick, and K. Srinivasachar*, Tetrahedron Letters, 1975, 4313.
149. *T. J. Katz, E. J. Wang, and N. Acton*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 3782.
150. *J. A. Barltrop and A. C. Day*, J C. S. Chem. Comm., 1975, 177; *J. A. Barltrop, R. Cader, A. C. Day, J. R. Harding, and C. Samuel*, ibid., p. 729.
151. *E. E. van Tamelen and S. P. Pappas*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3789; *I. E. Den Besten, L. Kaplan, and K. E. Wilzbach*, ibid., 1968, **90**, 5868.
152. *W. L. Mandella and R. W. Franck*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 971.
153. Ref. 103 (c), chapters 5 and 7.
154. *E. J. Corey and J. W. Suggs*, Tetrahedron Letters, 1975, 2647.
155. *D. H. R. Barton and T. Cohen*, in «Festschrift A. Stoll», Birkhauser, Basel, 1957, pp. 117—143; *D. H. R. Barton*, Proc. Chem. Soc., 1963, 293; «Oxidative Coupling of Phenols», ed. W. I. Taylor and A. R. Battersby, Arnold, London, 1967; *T. Kametani and K. Fukumoto*, Synthesis, 1972, 657.
156. *M. A. Schwartz, R. A Holton, and S. W. Scott*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 2800.
157. *M. N. Afzal, A. D. Allbutt, A. Jordaan, and G. W. Kirby*, Chem. Comm., 1969, 996.

158. *M. A. Schwartz, B. F. Rose, and B. Vishnuvajjala*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 612.
159. *S. M. Kupchan and A. J. Liepa*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 4062.
160. *R. A. G. Marshall and R. Naylor*, J. C. S. Perkin II, 1974, 1242.
161. *D. W. Jones and R. L. Wife*, J. C. S. Perkin I, 1974, 1.
162. *W. R. Adams*, in «Oxidation», ed. R. L. Augustine and D. J. Trecker, Dekker, New York, 1971, vol. 2, chapter 2.
163. *H. H. Wassermann and P. M. Keehn*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 4522.
164. *L. L. Miller, F. R Stermitz, and J. R. Falck*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 2651.
165. *S. M. Kupchan, A. J. Liepa, V. Kameswaran, and R. F. Bryan*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6861.
166. *A. S. Kende and L. S. Liebeskind*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 267.
167. *D. H. Hey*, Adv. Free-Radical Chem., 1966, **2**, 47.
168. *R. A. Abramovitch*, Adv. Free Radical Chem., 1966, **2**, 87.
169. *C. Rüchardt and E. Merz*, Tetrahedron Letters, 1964, 2431.
170. *J. I. G. Cadogan*, J. Chem. Soc., 1962, 4257.
171. *J. I. G. Cadogan*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 186.
172. *H. Zollinger*, Accounts Chem. Res., 1973, **6**, 335.
173. *D. H. Hey*, Quart. Rev., 1971, **25**, 483.
174. *D F. DeTar and C.-C. Chu*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 4969.
175. *F. F. Gadallah, A. A. Cantu, and R. M. Elofson*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 2386.
176. *P. E. Fanta*, Synthesis, 1974, 9, и другие приведенные там обзоры.
177. *A. J. Copson, H. Heaney, A. A. Logun, and R. P. Sharma*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 315.
178. *G. Smolinsky*, J Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, 2489.
179. *G. Kemp, Ph. D. Thesis*, Loughborough University of Technology, 1976.
180. *T. Cohen and I. Cristea*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 748, и приведенные там ссылки.
181. *A. Cairncross and W. A. Sheppard*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2186.
182. *G. M. Whitesides, W F. Fischer, J. S. Filippo, R. W. Bashe, and H. O. House*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4871.
183. *A. I. Meyers and E. D. Mihelich*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 7383.
184. *F. E. Ziegler, K. W. Fowler, and S. Kanfer*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 8282.
185. *M. P. Cava and M. J. Mitchell*, «Cyclobutadiene and Related Compounds», Academic, New York, 1967.
186. *J. C. Salfeld and E. Baume*, Tetrahedron Letters, 1966, 3365.
187. *C. Bjorklund, M. Nilsson, and D. Wennerström*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, 3599.
188. *M. Nilsson*, Acta Chem. Scand., 1966, **20**, 423; *C. Bjorklund and M. Nilsson*, ibid., 1968, **22**, 2585.
189. *D. V. Banthorpe*, Topics Carbocyclic Chem., 1969, **1**, 1.
190. *E. V. Blackburn and C. J. Timmons*, Quart. Rev., 1969, **23**, 482.
191. *L. R. Hughes and R. A. Raphael*, Tetrahedron Letters, 1976, 1543.
192. *R. S. Cahn, C. Ingold, and V. Prelog*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 385, а также приведенные там ссылки 4 и 5.
193. *T. D. Doyle, W. R. Benson, and N. Filipescu*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 3262.
194. *R. H. Martin*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 649; *R. H. Martin and M. Baes*, Tetrahedron, 1975, **31**, 2135.
195. *M. S. Newman and D. Lednicer*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 4765.
196. *A. H. A. Tinnemans and W. H. Laarhoven*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4611.
197. *F. Mikeš, G. Boshart, and E. Gil-Av*, J. C. S. Chem. Comm., 1976, 99.
198. *H. J. Lindner*, Tetrahedron, 1975, **31**, 281.
199. *P. J. Jessup and J. A. Reiss*, Tetrahedron Letters, 1975, 1453.
200. *B. Thulin and O. Wennerström*, Acta Chem. Scand. (B), 1976, **30**, 688.
201. *R. E. Buntrock and E. C. Taylor*, Chem Rev., 1968, **68**, 209.
202. *I. Puskas and E. K. Fields*, J. Org. Chem., 1968, **33**, 4237.

203. *D. H. R. Barton, P. G. Sammes, and G. G. Weingarton*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 729.
204. *H. A. Staab, H. Mack, and E. Wehinger*, Tetrahedron Letters, 1968, 1465.
205. *H. A. Staab, A. Nissen and J. Ipaktschi*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, 7, 226.
206. *B. Bossenbroek and H. Shechter*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 7111.
207. *A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin, and M. Jones*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 1680; см. также *N. L Allinger and T. J. Walter*, ibid., 1972, **94**, 9267.
208. *V. V. Kane, A. D. Wolf, and M. Jones*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 2643.
209 *N. L. Allinger, T. J. Walter, and M. G. Newton*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4588.
210. *S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita, and H. Nozaki*, Tetrahedron, 1975. **31**, 2219.
211. *J W. van Straten, W. H. de Wolf, and F. Bickelhaupt*, Tetrahedron Letters, 1977, 4667.
212. *B. H. Smith*, «Bridges Aromatic Compounds», Academic, New York. 1964; *D. J. Cram and J. M. Cram*, Accounts Chem. Res., 1971, 4, 204; *F. Vögtle and P. Neumann*, Synthesis, 1973, 85; *F. Vögtle and P. Neumann*, Forschr. Chem. Forsch., 1974, 48, 67.
213. *H. E. Winberg and F. S. Fawcett*, Org. Synth. Coll. Vol. 5, 1973, 883.
214. *M. L. Kaplan and E. A. Truesdale*, Tetrahedron Letters, 1976, 3665.
215. *T Sato and K Nishiyama*, J. Org Chem., 1972, 37, 3254.
216. *R. H Nitchell and V. Boekelheide*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 1547.
217. *E. L. Eliel*, «Stereochemistry of Carbon Compounds», McGraw-Hill, 1962; *K. Mislow*, «Introduction to Stereochemistry», Benjamin, New York, 1965. [*Э. Л. Илиел.* Стереохимия соединений углерода. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1965].
218. *R. Rossi and P. Diversi*, Synthesis, 1973, 25.
219. *R. E. Pincock and K. R. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 1291.
220. *D. M. Hall*, Progr. Stereochem., 1969, 4, 1.
221. *A. G Pinkus, J. I. Riggs, and S. M. Broughton*, J. Amer. Chem. Soc. 1968, **90**, 5043.
222. *H. Kessler*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1970, **9**, 219; *M. Oki*, ibid., 1976, **15**, 87.
223. *T. H. Siddall and W. E. Stewart*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 233.
224. *J. W. Rakshys, S. V. McKinley, and H. H. Freedman*, J. Amer. Chem. Soc., 1970. **92**, 3518.
225. *H. Lankamp, W. Th Nauta, and C MacLean*, Tetrahedron Letters. 1968, 249.
226. *W. D. Ollis, J. F. Stoddart, and I. O. Sutherland*, Tetrahedron, 1974, **30**, 1903.
227. «Non-Benzenoid Aromatic Compounds», ed. D. Ginsberg, Interscience, New York, 1959.
228. (а) *K. Hafner*, in «The Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds», ed. M. Oki, Butterworths, London. 1971; (б) *K. Hafner*, in «23rd International Congress of Pure and Applied Chemistry», Butterworths, London, 1971, vol. 2.
229. *R. Bloch, R. A. Marty, and P de Mayo*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3071.

2.6. АННУЛЕНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СИСТЕМЫ

П. ДЖ. ГАРРАТ (*University College London*)

2.6.1. ВВЕДЕНИЕ

Моноциклические сопряженные системы с общей формулой $(CH)_{2m}$ были названы аннуленами [1]. Число атомов углерода в кольце обозначается стоящим впереди цифровым индексом в квадратной скобке. По этой системе номенклатуры бензол является [6] аннуленом.

Как указывалось в разделе 2.4.2, аннулены можно разделить на две группы. В первую входят те, для которых m — нечетное число; у таких аннуленов число π-электронов равно $4n + 2$. Во вторую входят аннулены, для которых m — четное число; у них число π-электронов равно $4n$ [2]. После того, как предложенная Кекуле формула бензола получила всеобщее признание, химики обратили внимание на два соседние члена ряда: циклобутадиен (1), где $m = 2$ и циклооктатетраен (2), где $m = 4$.



(1)



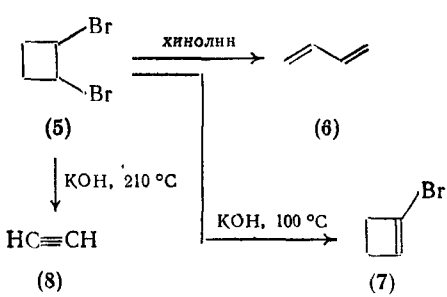
(2)

В минувшем столетии были получены многочисленные соединения, которые, как полагали, содержат в молекуле фрагмент циклобутадиена, но все предложенные для них структуры, как было позже показано, оказались неправильными [3]. Были сделаны также попытки синтезировать циклобутадиен (1) [схемы (1) и (2)]. Перкин обрабатывал 1,2-дибромциклобутан-1,2-дикарбоновую кислоту (3) различными основаниями, но вместо (1) получил только 2-бромциклобутенкарбоновую кислоту (4). Вильштеттер и Шнедель с той же целью действовали основанием на 1,2-дибромциклобутан (5), но вместо (1) они получали только бутадиен (6) или 1-бромциклобутен (7). Кроме того, соединение (5) при обработке порошкообразным КОН при 210 °С дает ацетилен (8).



(1)

(3) (4)



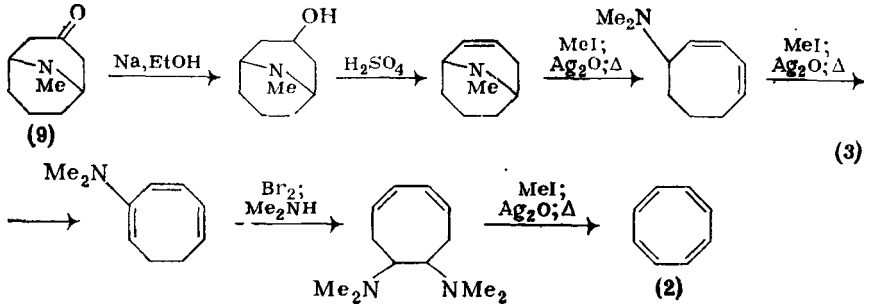
(5) (6)

(2)

(8) (7)

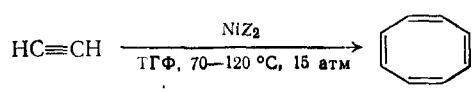
Вильштеттер также предпринял попытку синтеза циклооктатетраена (2). В этом случае он добился большего успеха, и полу

чение (2) из псевдопельтьерина было описано им в 1911 г. [схема (3)].

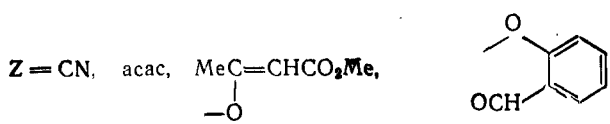


Синтез включал ряд последовательных отщеплений по Гофману, и таким путем было получено лишь небольшое количество (2). Тем не менее полученного светло-желтого масла оказалось достаточно для характеристики его свойств и для доказательства неароматического, олефинового характера циклооктатетраена [5]. Хотя правильность этого синтеза одно время ставилась под сомнение, при его позднейшем повторении он был полностью подтвержден.

Настоящее развитие химии циклооктатетраена началось только с появлением его одностадийного синтеза, описанного Реппе [6]. Синтез осуществляется путем катализируемой никелем(II) тетрамеризации ацетилена в ТГФ при 70—120 °С под давлением [уравнение (4)].



(4)

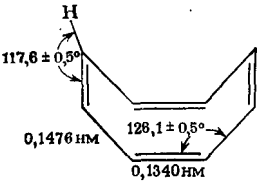


Реакцию можно применять и для синтеза замещенных циклооктатетраенов, и она послужила основой для быстрого прогресса в химии циклооктатетраена после 1948 г.

Использование никелевого катализатора явилось также стимулом для оживления интереса к переходным металлам в качестве реагентов в органических синтезах [7]. В дальнейшем стали известны и другие способы получения циклооктатетраена и его производных [5].

Циклооктатетраен (2) является неплоской молекулой, имеющей похожую на ванну конформацию D_{2d}. Молекула содержит чередующиеся двойные и одинарные связи; приведенные значения

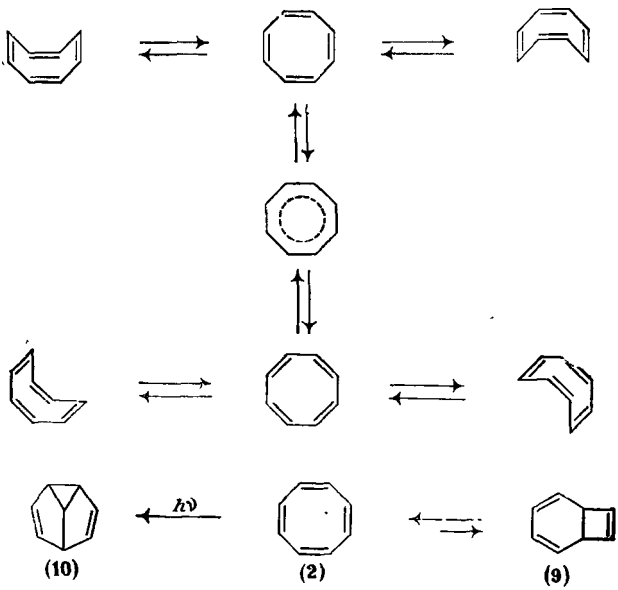
структурных параметров были получены с помощью различных методов.



(2)

Кроме обычных молекулярных колебаний, циклооктатетраен претерпевает также медленные флуктуационные изменения, которые можно наблюдать во временной шкале ^{1}H-ЯМР (10^{-2} — 10^{-4} с).

Как показано на схеме (5), при этом имеют место как инверсия, так и перемещение связей.



(5)

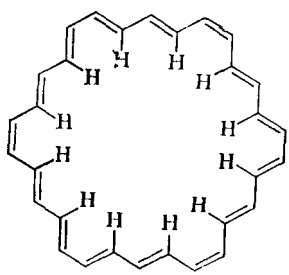
(6)

Можно считать, что инверсия происходит в плоских структурах с локализованными связями, тогда как перемещение связи требует участия плоской делокализованной структуры. Смещение связи имеет более высокую энергию активации, чем инверсия (инв.) ($\Delta G^{\neq}_{\text{инв}} = 39{,}7$ кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G^{\neq}_{\text{см.с}} = 55{,}6$ кДж/моль$^{-1}$), эту разность (15,9 кДж·моль$^{-1}$) можно рассматривать как результат дестабилизации, возникающей при делокализации.

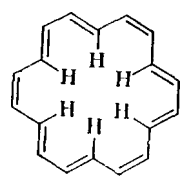
Циклооктатетраен находится также в равновесии с небольшим количеством своего валентного таутомера, бицикло[4.2.0]октатриена-2,4,7 (9) [8], и ряд реакций протекает через эту форму [схема (6)].

Так, циклооктатетраен вступает в реакцию Дильса — Альдера, образуя аддукты, соответствующие присоединению к диеновой группировке изомера (9). Фогель с сотр. [9] синтезировали (9) и показали, что он примерно на 29 кДж/моль$^{-1}$ богаче энергией, чем 2. Фотооблучение (2) дает семибульвален (10) с низким выходом [схема (6)].

Свойства бензола и циклооктатетраена удивительно различны и демонстрируют предсказательную силу теории Хюккеля. Однако различие свойств может возникнуть просто вследствие напряжения валентного угла в циклооктатетраене, который в случае плоской формы (2) был бы равен 135°. Поэтому представлял интерес синтез высших членов ряда аннуленов, поскольку напряжение валентного угла можно уменьшить, вводя *транс*-двойные связи, хотя в этом случае некоторые атомы водорода должны оказаться внутри кольца. Мислоу [10] предположил, что [30]аннулен (11) должен быть наименьшей макроциклической плоскостной системой, в которой напряжение валентного угла и несвязанные взаимодействия должны быть достаточно малы, чтобы синтез такой системы стал возможен. Однако другие авторы считали, что уже [18]аннулен (12) способен существовать в плоской форме.



(11)

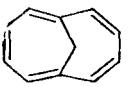


(12)

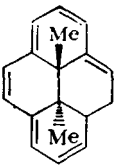
Этот [18]аннулен оказался первым макроциклическим аннуленом, полученным Зондхеймером с сотр. [1]. Это твердое кристаллическое вещество кирпично-красного цвета, обладающее диамагнитными свойствами; в специфических условиях оно подобно бензолу может подвергаться ацетилированию и нитрованию.

Синтез и свойства (12) послужили хорошим подтверждением предсказаний Хюккеля и стимулировали продолжительную активность химиков-органиков в этой области.

Фогель и Рот [11] получили 1,6-метано[10]аннулен (13) — систему, в которой мостик, содержащий один атом углерода, заменял два атома водорода в аннулене. Это соединение является диатропным и способно к реакциям замещения. Бекельхейде и Филлипс [12] получили 15,16-диметил-15,16-дигидропирен (14), который имеет систему с четырнадцатью периферическими π-электронами и является ароматическим.



(13)



(14)

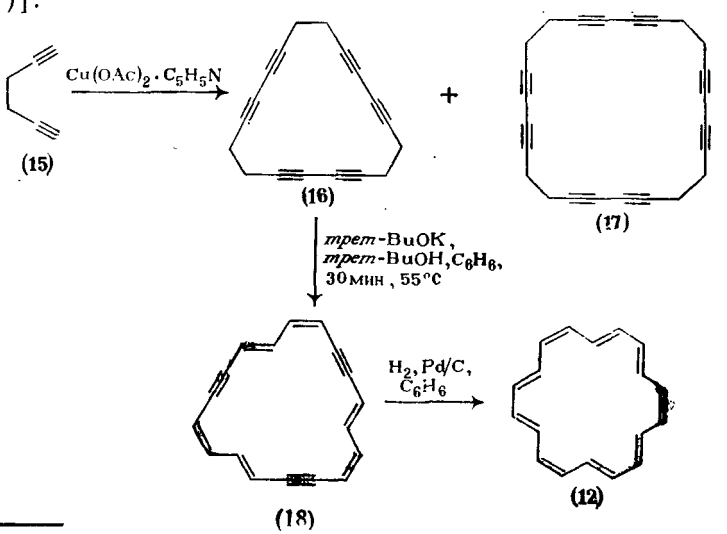
Как (13), так и (14), являются жесткими системами, форма которых фиксирована σ-связями каркаса, тогда как молекула (12) способна принимать конформацию, соответствующую минимуму энергии.

Синтезировано большое количество макроциклических аннуленов и аннуленов, закрепленных мостиками. Общие методы синтеза приведены в следующем разделе.

2.6.2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА *

2.6.2.1. Окислительное сочетание терминальных ацетиленов (метод Зондхеймера)

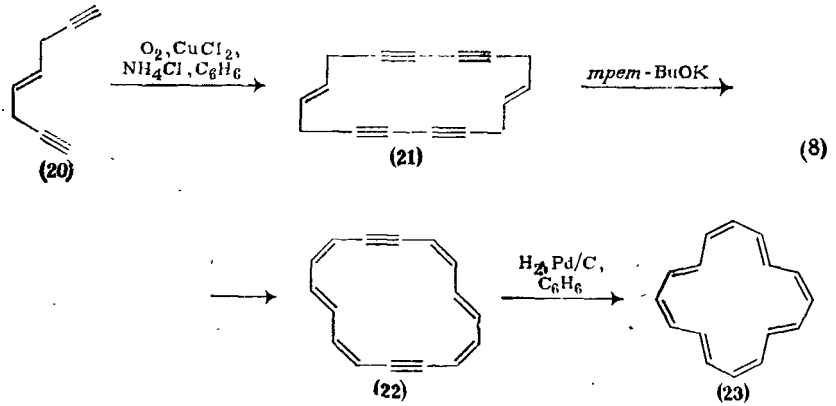
Синтез [18]аннулена (12) приведен на схеме (7) [14]. Гексадиин-1,5 (15) вводили в реакцию окислительной конденсации по методу Эллингтона (ацетат меди в пиридине) и получали смесь полиинов (16) и (17), а также макроциклических систем с большими циклами и линейных соединений. Макроциклические полиины были выделены хроматографией, и гексаин (16) изомеризовали в присутствии *трет*-бутилата калия в 1,7,13-трисдегидро[18]аннулен (18), который при частичном гидрировании дал (12) [схема (7)].



(7)

* См. [13].

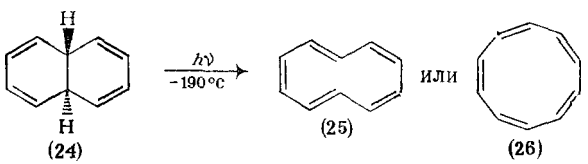
Такой путь синтеза имеет общий характер и, подбирая соответствующие исходные соединения, удалось получить аннулены с числом атомов углерода от 14 до 30 [15]. Возможны вариации стадии окислительной конденсации. Например, при окислительной димеризации октен-4-диина-1,7 (20) в присутствии хлорида меди(II) и кислорода (метод Глазера) получали главным образом (21), который далее изомеризовали в (22); последний затем селективно гидрировали до [16]аннулена (23) [схема (8)].



(8)

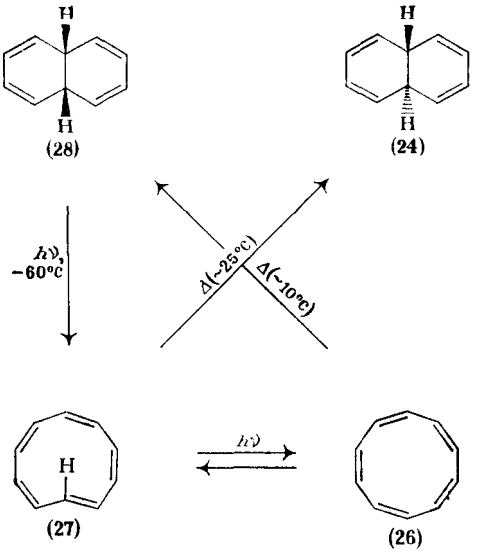
2.6.2.2. Фотооблучение полициклических валентных таутомеров

Фотохимическое раскрытие кольца полициклических валентных таутомеров применяется на последней стадии синтеза аннуленов. Метод особенно пригоден для неустойчивых молекул, поскольку образование аннуленовой системы может происходить при низкой температуре в отсутствие каких-либо реагентов [16]. Фотохимический путь был избран ван-Тамеленом и Баркотом [17] при попытке синтезировать [10]аннулен. При облучении *транс*-9,10-дигидронафталина (24) должны были образоваться ди-*транс*- (25) или полностью-*цис*- (26) изомеры [10]аннулена [уравнение (9)].



(9)

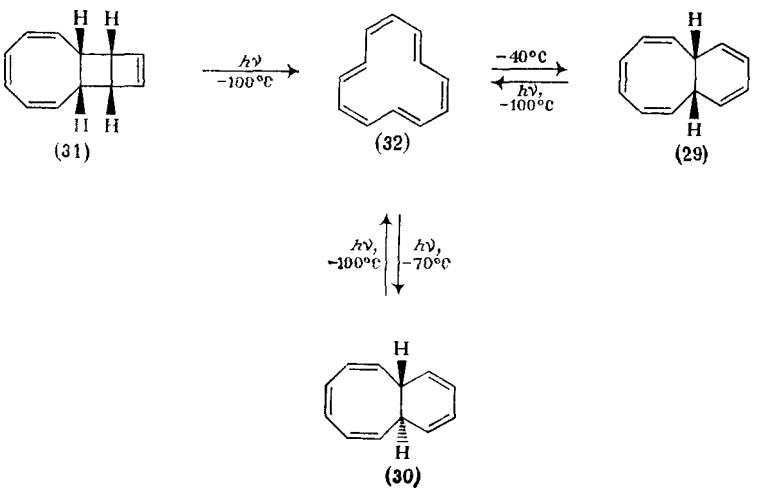
В этой работе были приведены некоторые доказательства образования [10]аннулена, в частности при гидрировании продуктов фотолиза был получен циклодекан. Однако более подробно метод был исследован в работе [18], где были выделены полностью *-цис-* (26) и моно-*транс-* (27) изомеры [10]аннулена с помощью реакций, показанных на схеме (10).



(10)

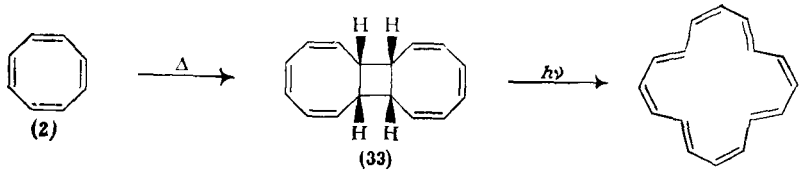
Облучение (28) при температуре от —50 до —60 °С дало смесь [10]аннуленов (26) и (27) вместе с полициклическими валентными таутомерами. Аннулены очищали низкотемпературной хроматографией. Оба изомера термически неустойчивы и превращаются в соответствующие стереоизомерные 9,10-дигидронафталины в соответствии с правилом Вудварда — Гофмана.

[12]Аннулен (32) был получен [схема (11)] при низкотемпературном фотооблучении *цис-* (29) или *транс*-бицикло[6.4.0]додекапентаена (30) или из трициклического соединения (31), приготовленного из циклооктатетраена (2) [19а].



(11)

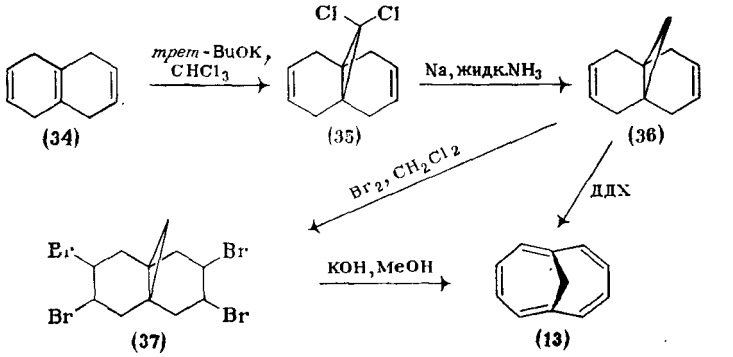
При —40 °С [12]аннулен (**32**) перегруппировывается в бициклический изомер (**29**). Циклооктатетраен (**2**) можно превратить всего в две стадии в [16]аннулен (**23**) путем фотолиза его полностью-*цис*-димера (**33**) [19б]. Этот синтез [схема (12)] более эффективен, чем синтез по Зондхеймеру.



(2) (33) (23) (12)

2.6.2.3. Валентная таутомерия типа норкарадиен — циклогептатриен (метод Фогеля) *

Фогель с сотрудниками синтезировали многочисленные мостиковые [10]- и [14]аннулены, используя в качестве конечной стадии синтеза норкарадиен-циклогептатриеновую валентную таутомеризацию. Так, 1,6-метано[10]аннулен (**13**) был приготовлен способом, приведенным на схеме (13) [21].



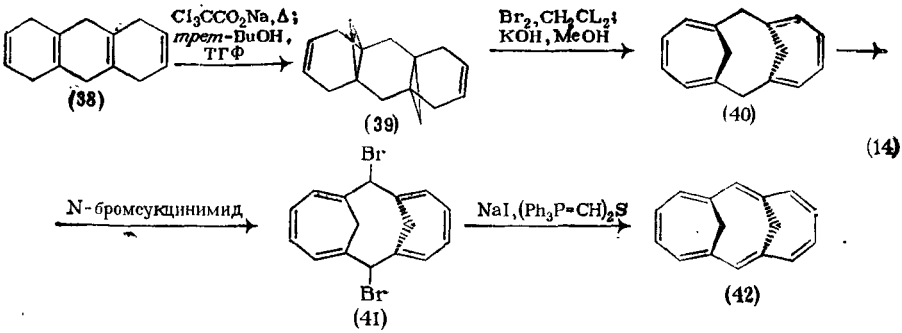
(34) (35) (36) (37) (13) (13)

Изотетралин (**34**), приготовленный восстановлением нафталина по Бёрчу, был обработан хлороформом и *трет*-бутилатом калия, и полученный продукт присоединения дихлоркарбена (**35**) далее дехлорировали натрием в жидком аммиаке, что дало (**36**). Бромирование (**36**) привело к тетрабромиду (**37**), который при дебромировании спиртовым едким кали был превращен в (**13**) — по-видимому, через его норкарадиеновый таутомер. Стадию бромирования — дебромирования можно с успехом заменить прямым окислением (**36**) до (**13**) с помощью дихлордицианохинона (ДДХ). 1,6-Оксидо- и 1,6-имино[10]аннулены могут быть получены при использовании различных вариантов этого способа.

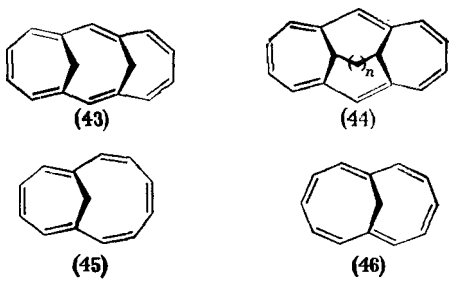
---

* См. [20].

анти-1,6 : 8,13-бисметано[14]аннулен (42) был синтезирован аналогичным образом из гексагидроантрацена (38), как показано на схеме [14].



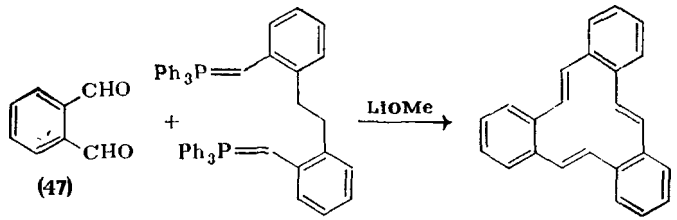
Бискарбеновый аддукт (39) был превращен в (40) бромированием — дегидробромированием, а затем (40) бромировался N-бромсукцинимидом в (41). Дебромирование (41) иодидом натрия в ацетоне дало (42). Та же схема синтеза оказалась неудачной при попытке получения *син*-1,6 : 8,13-бисметано[14]аннулена (43), но пропано[14]аннулен (44, $n = 1$) и ряд родственных систем были получены при соответствующей модификации метода. Метод был распространен на синтез 12π-электронных 4*n*-систем, а именно 1,6-(45) и 1,7-метано[12]аннулена (46), полученных присоединением карбена к (36), с последующим расширением кольца и дегидрированием [22].



В принципе метод Фогеля можно распространить на все линейные аннулены, закрепленные метиленовымн мостиками, но синтез более крупных членов ряда ограничен доступностью исходных ароматических соединнений и возрастанием числа стереоизомерных карбеновых аддуктов. Однако последняя проблема была недавно решена благодаря разработке новых методов синтеза, описанных в следующем разделе.

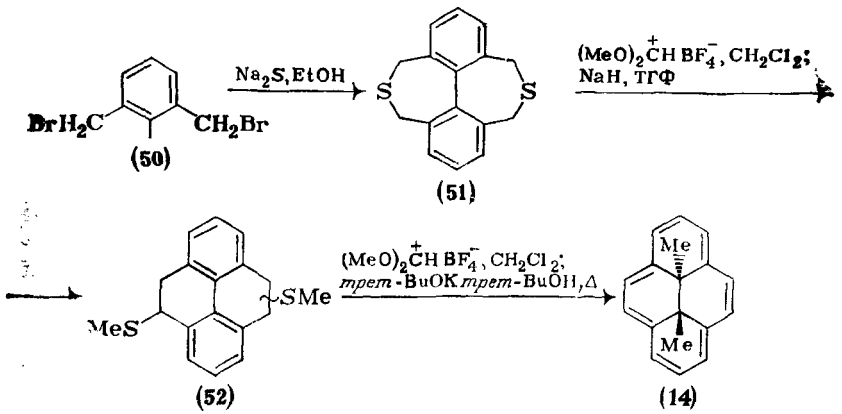
2.6.2.4. Прочие методы

Для получения отдельных конкретных аннуленов был использован ряд других методов синтеза. Так, для получения бензоаннуленов была применена двойная реакция Виттига [23]. Примером может служить синтез 1,2:5,6:9,10-трибензо[12]аннулена (**49**) [24] из *о*-фталевого альдегида (**47**) и бис(илида) (**48**) [схема (15)].



(15)

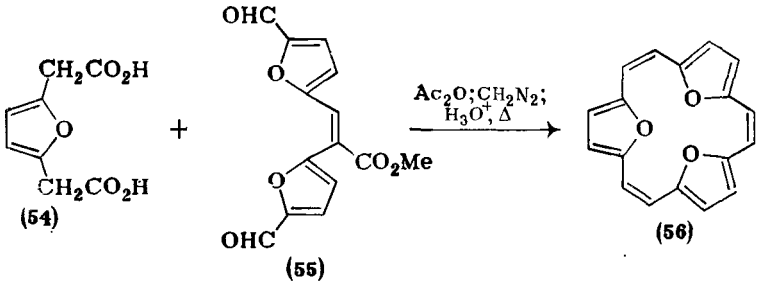
Многократно применялся также метод, основанный на удалении атома серы при одновременном образовании связи углерод—углерод; необходимые циклические сульфиды могут быть получены с высоким выходом. Этот метод является предпочтительным для синтеза 15,16-диметил-15,16-дигидропирена (**14**) [25]. Дибромид (**50**) обрабатывали сульфидом натрия для получения циклического дитиоэфира (**51**), который при метилировании и последующем элиминировании дает дисульфид (**52**). Дальнейшее метилирование и элиминирование приводят к (**14**) [схема (16)].



(16)

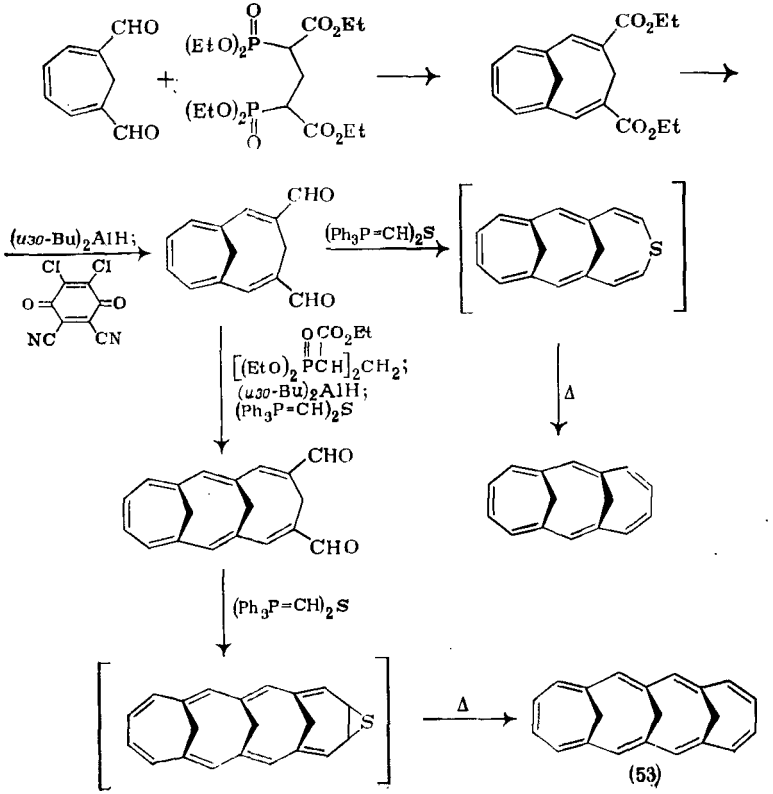
Ряд 1,4:7,10:13,16-трехмостиковых [18]аннуленов получен с использованием конденсации Перкина 2,5-дизамещенных пятичленных гетероциклов и соответствующих диальдегидов [26]. Так, обработка 2,5-дизамещенного фурана (**54**) диальдегидом (55)

последующим декарбоксилированием дает триоксид [18]аннулена (56) [схема (17)].



(17)

Фогель и сотр. [22] использовали комбинацию реакции Виттига — Хорнера с реакцией удаления серы для получения ряда аннуленов с *син*-ориентированными метиленовыми мостиками, включая [18]аннулен с тремя такими мостиками (53), что показано на схеме (18).



(18)

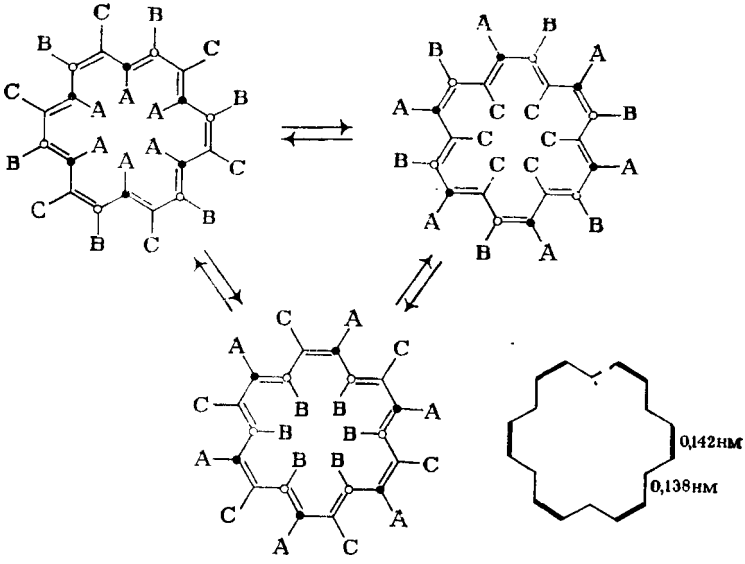
Этот путь заключается в синтезе ряда гомологичных диальдегидов с использованием бифункционального реактива Виттига — Хорнера. Эти диальдегиды путем двойной реакции Виттига с илидом, получаемым из α-дихлорметилсульфида, переводят в бисвинилсульфиды, которые после термического элиминирования серы превращаются в метаноаннулены. Для превращения диальдегидов в соответствующие метаноаннулены применялись и другие методы. Например, диальдегиды превращали в бисметиленовые производные, которые затем превращали в аннулены в результате реакции Дильса — Альдера.

Ряд методов, специфичных для построения отдельных аннуленов, будет описан ниже. Методы, приводящие к образованию дегидроаннуленов, будут обсуждены в разд. 2.6.5.

2.6.3. СВОЙСТВА $4n + 2$-АННУЛЕНОВ

Свойства бензола, самой типичной ароматической системы детально описаны в гл. 2.5. Как соотносятся свойства большой группы аннуленов с $4n + 2\pi$-электронами со свойствами бензола? Исторически первым макроциклическим аннуленом оказался [18]аннулен (12). В кристаллическом состоянии он устойчив, но разлагается в растворе при комнатной температуре, по-видимому, в результате окисления. Он имеет широкий электронный спектр с основным максимумом при 369 нм (ε 303 000) [13]. Спектр ^{1}H-ЯМР зависит от температуры: при —70 °С в спектре видны два сигнала: мультиплет при δ 9,28 (12 Н) и триплет при δ —2,99 млн$^{-1}$ (6 Н), которые при нагревании расширяются, сливаются и, в конце концов, при 110 °С дают острый синглет при δ 5,45 млн$^{-1}$ [27]. Низкотемпературный спектр, как и следовало ожидать для соединения (12), соответствует двенадцати внешним, неэкранированным протонам и шести внутренним, экранированным протонам. Изменение спектра при повышении температуры указывает, что обмен протонов между внутренним и внешним положением происходит во временной шкале ЯМР достаточно быстро. Такое поведение можно интерпретировать как следствие инверсии трех эквивалентных структур, показанных на схеме (19). Установлено, что способность к флуктуациям структуры является общим свойством макроциклических аннуленов. Химические сдвиги внешних и внутренних протонов в низкотемпературном спектре [18]аннулена указывают на то, что это диатропная молекула.

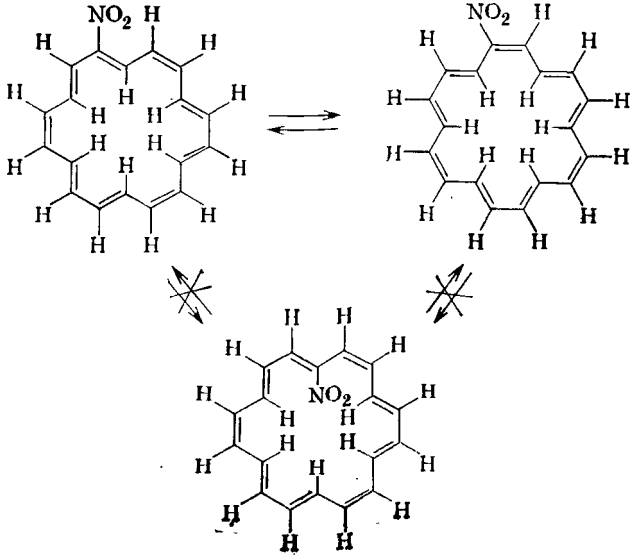
Спектр ^{13}C-ЯМР с широкополосной развязкой от протонов также зависит от температуры. При —70 °С в нем содержатся два сигнала с δ 128 и 121 млн$^{-1}$, а при 60 °С — только один сигнал с δ 126 млн$^{-1}$. Такое поведение возникает вследствие смены атомами углерода двух возможных положений [см. схему (19) на с. 468]. Трехмерный рентгенографический анализ кристаллической структуры [18]аннулена показал, что это почти плоская молекула с неальтернирующими связями двух типов: шестью «цисоидными» (0,142 нм) и двенадцатью «трансоидными» (0,138 нм) [28].



(19)

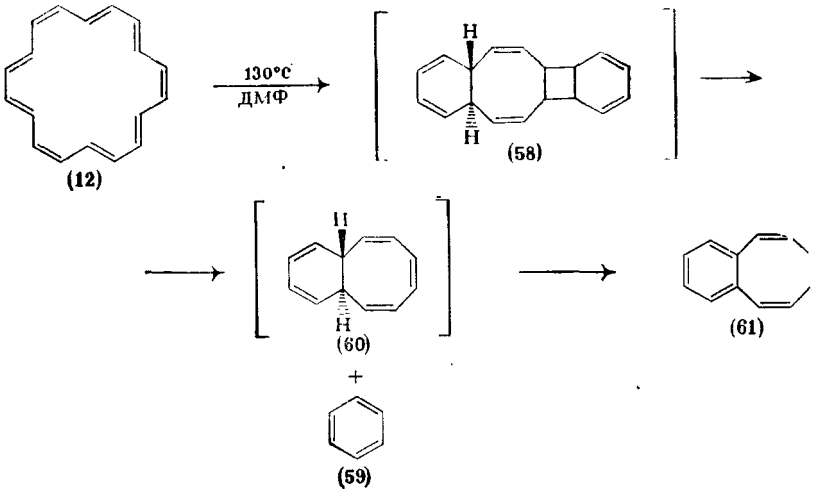
По последним данным, полученным при изучении термохимического разложения (12) до бензола и дегидробезоциклооктена [29] энергия делокализации равна 155 ± 25 кДж·моль$^{-1}$.

[18]Аннулен можно ацетилировать, нитровать, формилировать и бромировать до ацетил- (57а), нитро- (57б), формил- (57в) и бром[18]аннулена (57г) соответственно. Остается неизвестным, протекают ли эти реакции по механизму электрофильного замещения. Заместители располагаются вне цикла, что совершенно четко обнаруживается по температурной зависимости ^{1}H-ЯМР спектров, поскольку шесть ассоциированных водородов остаются постоянно в положении внутри цикла [схема (20)].



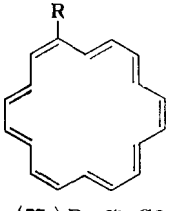
(20)

[18]Аннулен (12) в ДМФА при 130 °С разлагается до бензола (59) и дигидробензоциклооктена (61) [30]. Эта реакция, по-видимому, протекает путем конверсии (12) *до смеси* валентных таутомеров [например, (58)]. Последние термически расщепляются, образуя бензол и *транс*-бицикло[6,4,0]додекапентаен-2,4,9,11 (60), который претерпевает два 1,5-гидридных сдвига с образованием (61) [схема (21)].

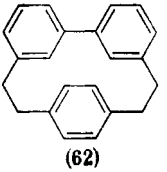


(21)

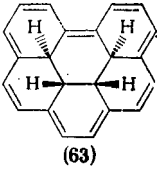
Мостиковый [18]аннулен (63) был получен [31] при фотолизе циклофана (62), приготовленного через сульфид. Сигналы внутренних протонов резонирующих при δ —2,5 и —2,86 млн$^{-1}$ в спектре ^{1}H-ЯМР, указывают на то, что соединение (63) сильно диатропно. Однако оно менее диатропно, чем родственный ему мостиковый [18]аннулен (64), в котором внутренние протоны резонируют при δ —6,44, —6,82 и —7,88 млн$^{-1}$. Различие в диатропности может быть обусловлено различием в геометрии периметра молекулы: инверсия в кольце (63) создает местный кольцевой ток, противоположный по направлению основному току кольца.



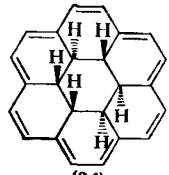
(57а) R = CH_3CO
(57б) R = NO_2
(57в) R = CHO
(57г) R = Br



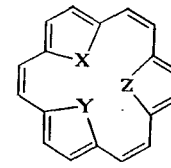
(62)



(63)



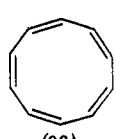
(64)



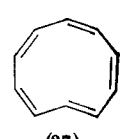
(65а) X = Y = O, Z = S
(65б) X = O, Y = Z = S
(65в) X = Y = Z = S

Спектр ^{1}H-ЯМР триоксида [18]аннулена (**56**) обнаруживает только сигналы в слабом поле ($\approx$8,7 млн$^{-1}$), и молекула явно диатропна. Если атомы кислорода последовательно замещать атомами серы, то в ряду соединений (**65а—в**) обнаруживаются изменения в спектрах ^{1}H-ЯМР: молекула с двумя атомами кислорода и одним атомом серы (**65а**) еще диатропна, а молекула с двумя атомами серы и одним атомом кислорода (**65б**) и трисульфид (**65в**) — атропны. Уменьшение циклической делокализации может быть вызвано, во-первых, увеличением объема гетероатома и, во-вторых, склонностью тиофеновых систем к сохранению присущей им конъюгационной делокализации.

В отличие от [18]аннулена (**12**), полностью-*цис*- (**26**) и монотранс-[10]-аннулен (**27**) не проявляют никаких ароматических свойств и устойчивы только при низкой температуре [17]. К термической интерконверсии эти изомеры не способны, но их можно превратить друг в друга фотохимическим путем.



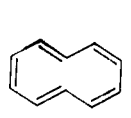
(26)



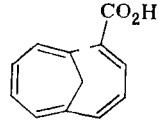
(27)

В спектре ^{1}H-ЯМР соединения (**26**) виден только один синглет при δ 5,47 млн$^{-1}$, и в спектре ^{13}C-ЯМР с широкополосной развязкой также наблюдается только один пик при δ 130,4 млн$^{-1}$; оба спектра не зависят от температуры. Электронный спектр поглощения содержит малоинтенсивные максимумы при 256 (ε 2000) и 265 нм. При —14 °C (**26**) претерпевает термическую изомеризацию в *цис*-9,10-дигидронафталин (**28**). Спектр ^{1}H-ЯМР соединения (**27**) зависит от температуры: при —100 °C в нем видны два сигнала, а при —40 °C — только синглет при δ 5,86 млн$^{-1}$. Это свидетельствует о перемещении *транс*-двойной связи по кольцу. В УФ-спектре (**27**) наблюдаются максимумы при 257 (ε 29 000) и 265 (ε 20 000) нм, от которых идет долгий спуск в длинноволновую область. При —40 °C соединение (**27**) изомеризуется в *транс*-9,10-дигидронафталин (**24**) [см. схему (**8**)]. Как (**26**), так и (**27**) являются неплоскими молекулами.

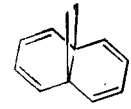
Если в неизвестном до сих пор ди-*транс*-[10]аннулене (**66**) заменить два пространственно сближенных атома водорода на CH_2-звено, то в соответствующем 1,6-метано[10]аннулене (**13**) это трансаннулярное взаимодействие будет устранено. В спектре ^{1}H-ЯМР соединения (**13**) протоны кольца проявляются в слабом поле как AA'BB'-система [δ 7,27 (4H) и 6,95 (4H) млн$^{-1}$], а протоны метиленового мостика дают синглет в сильном поле (δ — 0,52 млн$^{-1}$). Отсюда следует, что молекула (**13**) диатропна. Этот вывод подтверждается высокой диамагнитной экзальтацией (Λ = 36,8) [32]. Спектр ^{13}C-ЯМР с широкополосной развязкой содержит четыре пика, из которых три находятся в слабом поле (C-1, δ 114,6; C-2, δ 128,7; C-3, δ 126,1 млн$^{-1}$), а четвертый, соответствующий углероду метиленового мостика, проявляется в более сильном поле (δ 34,8). Максимум в электронном спектре поглощения наблюдается при 256 нм (ε 68 000). Рентгеноструктурный анализ кристаллов 1,6-метано[10]аннулен-2-карбоновой кислоты (**67**) показывает, что периметр 10-членного кольца похож на уплощенный бокал, а длины связей C—C в молекуле (**67**) находятся в пределах 0,138—0,142 нм [33].



(66)

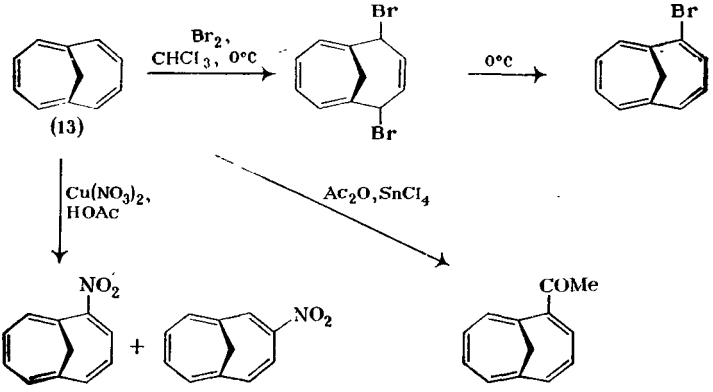


(67)



(68)

1,6-Метано[10]аннулен (**13**) можно ацетилировать, нитровать и бромировать; бромирование (**13**) протекает по схеме присоединения-отщепления {схема (22)} [20].

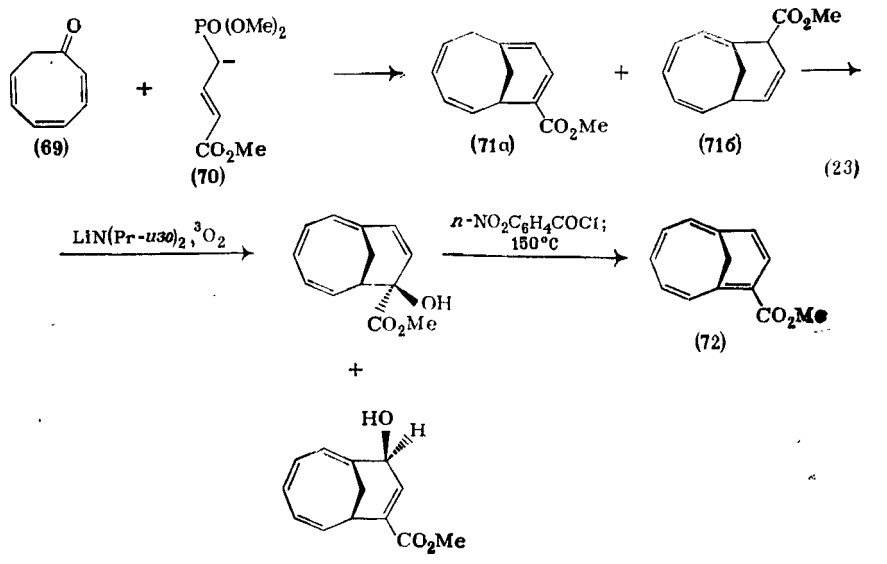


(22)

Замена двух направленных внутрь кольца атомов водорода на метиленовый мостик приводит к исчезновению несвязных взаимодействий; при этом не происходит настолько серьезного искажения

остова молекулы, чтобы делокализация 10 π-электронов стала невозможной. Если же вместо метиленового мостика в систему (66) ввести мостик, содержащий два атома углерода — что должно было бы привести к 1,6-этано[10]аннулену, то вместо этого соединения образуется его валентный изомер (68) со структурой дигидронафталина [34]. Предпочтительность структуры (68) по сравнению со структурой таутомерного [10]аннулена может быть обусловлена возрастанием пространственного напряжения при введении двухуглеродного мостика в моноциклическую структуру. Однако возможно, что наблюдаемый эффект объясняется отчасти и тем, что циклопропан и циклобутан имеют разную электронную структуру.

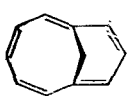
Недавно Масамуне с сотр. [35] получили, хотя и не в чистом виде, второй мостиковый [10]аннулен — 1,5-метано[10]аннулен. Вещество надежно охарактеризовано рядом производных; метод его получения приведен на схеме (23). Ключевой стадией синтеза является присоединение фосфоната (70) к циклооктатриенону (69), приводящее к напряженному дигидро[10]аннулену (71). Метиловый эфир 1,5-метано[10]аннулен-8-карбоновой кислоты (72) в спектре ^{1}H-ЯМР обнаруживает сигналы кольцевых протонов при δ 8,78; 8,14 и 7,50 млн$^{-1}$ и сигналы протонов метиленового мостика при δ —0,34 и —1,27 млн$^{-1}$. В спектре ^{1}H-ЯМР соответствующего углеводорода (73) протоны метиленового мостика резонируют при δ —0,45 и —0,96 млн$^{-1}$. Ясно, что это диатропные системы.



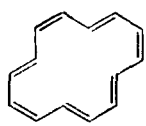
В спектре ^{13}C-ЯМР эфира (72) с широкополосной развязкой от протонов метиленовый атом углерода появляется при δ 35,3 млн$^{-1}$,

а атомы углерода, входящие в цикл, резонируют в интервале δ 126,9—158,5 млн$^{-1}$. Спектры ЯМР (как ^{1}H, так и ^{13}C) вплоть до температуры —90 °С не зависят от температуры, и если перемещение связей в цикле происходит, то оно должно быть очень быстрым. В электронном спектре максимумы приходятся на λ 266 (ε 16 000), 295 (ε 25 000), 364 (ε 9000) и 480 (ε 600) нм. Смещение полос поглощения в длинноволновую область по сравнению со спектрами поглощения 1,6-метано[10]аннуленов напоминает различие в спектральных свойствах нафталина и азулена.

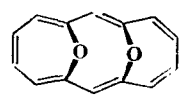
[14]Аннулен (74) был получен Зондхеймером и сотр. из тетрадекадиен-4,10-триина-1,7,13 по схеме, включавшей последовательно стадии окислительной конденсации, прототропной перегруппировки и частичного гидрирования. Это соединение существует в виде смеси двух конфигурационных изомеров. Для кристаллического компонента этой смеси методом рентгеноструктурного анализа была доказана конфигурация (74). Молекула значительно отклоняется от планарности, а длины связей С—С лежат в интервале 0,135—0,147 нм [36]. Вид спектра ^{1}H-ЯМР изомера (74) зависит от температуры. Наблюдаемые при —60 °С два сигнала с δ 7,6 (10 Н) и 0,0 (4Н) млн$^{-1}$) при комнатной температуре сливаются, образуя синглет с δ 5,58 млн$^{-1}$. В спектре другого изомера появление двух сигналов наблюдается при гораздо более низкой температуре. [14]Аииулен не так устойчив, как [18]аннулен, и для него получить продукты замещения не удается [15].



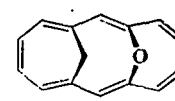
(73)



(74)



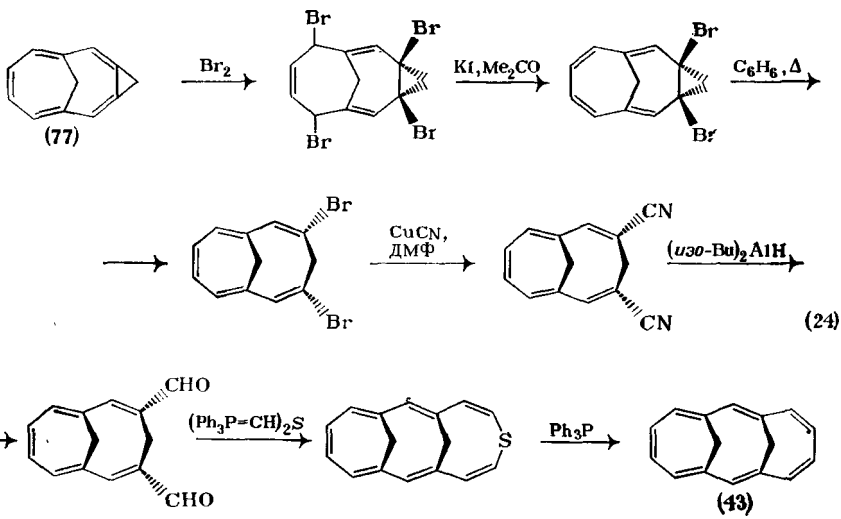
(75)



(76)

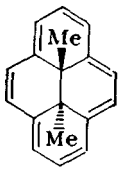
Описано получение различных [14]аннуленов с двумя мостиками в положениях 1,6 и 8,13, содержащими как углерод, так и гетероатом. Например, *син*-1,6:8,13-бисоксидо[14]аннулен (75) представляет собой термически устойчивое кристаллическое вещество красного цвета, которое, судя по спектру ^{1}H-ЯМР, диатропно. Рентгеноструктурный анализ показывает, что периферические связи С—С лежат приблизительно в одной плоскости и имеют примерно одинаковую длину (0,139 нм). Диатропна и система *син*-1,6-метано-8,13-оксидо[14]аннулена (76). В противоположность этому *анти*-1,6:8,13-бисметано[14]аннулен (42) чрезвычайно реакционноспособный и атропный полиолефин желтого цвета. По-видимому, метиленовые мостики так искривляют σ-остов молекулы (42), что перекрывание π-орбиталей становится невозможным. Хотя *син*-1,6:8,13-бисметано[14]аннулен (43) не удалось синтезировать с помощью изомеризации типа норкарадиен-циклогептатриен, это

соединение недавно было получено из 1,6-метано[10]аннуле-но[*b*]циклопропена (**77**) по схеме (24) [37], а также по схеме (17). В спектре ^{1}H-ЯМР соединения (**43**) кольцевые протоны резонируют при δ 7,9 — 7,4 млн$^{-1}$, а протоны метиленового мостика — при δ 0,9 и —1,2; это указывает на диатропный характер молекулы (**43**). Несмотря на взаимное отталкивание атомов водорода в *син*-метиленовых мостиках, молекула (**43**) достаточно уплощена для того, чтобы могла иметь место делокализация π-электронов. Ранее с помощью стандартного метода был получен ряд соединений, у которых *син*-метиленовые мостики в свою очередь связаны мостиком. Анализ спектров ^{1}H-ЯМР соединений типа (**44**) показал, что делокализация π-электронного облака на периферии молекулы сколько-нибудь заметно не уменьшается при увеличении числа звеньев в срединном мостике от $n = 1$ до $n = 3$ [38].

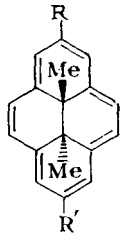


Молекула *транс*-15,16-диметил-15,16-дигидропирена (**14**) имеет на периферии 14π-электронов и диатропна. В спектре ^{1}H-ЯМР метильные группы (**14**) резонируют при δ —4,25 млн$^{-1}$, и молекула обнаруживает сильную диамагнитную экзальтацию ($\Lambda = 81$). Соединение (**14**) легко вступает в реакции электрофильного замещения и образует 2-ацетил- (**78а**), 2-нитро- (**78б**) и 2,7-дибромпроизводное (**78в**). При фотолизе (**14**) происходит электроциклическая изомеризация в метациклофан (**79**), который термическим путем превращается обратно в (**14**). Простейший представитель соединений типа (**14**), незамещенный *транс*-15,16-дигидропирен (**80**) также был синтезирован и оказался диатропным, но он легко окисляется до пирена. Менее диатропным, чем (**14**), является *цис*-15,16-диметил-15,16-дигидропирен (**81**), у которого сигнал метильных

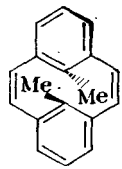
групп в спектре ^{1}H-ЯМР наблюдается при δ —2,06 млн$^{-1}$. Введение различных заместителей в положения 15 и 16 позволило проследить изменение магнитного поля внутри циклической системы [39].



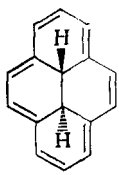
(14)



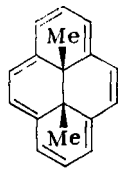
(78а) R=COMe, R′=H
(78б) R=NO_2, R′=H
(78в) R=R′=Br



(79)

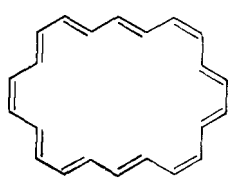


(80)



(81)

Синтезированный по методу Зондхеймера [22]аннулен (82) представляет собой неустойчивое кристаллическое вещество темно-пурпурного цвета [40]. Его спектр ^{1}H-ЯМР зависит от температуры: две полосы с δ 9,65—9,3 млн$^{-1}$ и с δ от —0,4 до 1,2 млн$^{-1}$, наблюдаемые при —90 °С, при 65 °С сливаются в одну полосу с δ 5,65 млн$^{-1}$. Сложная структура полосы, проявляющейся при —90 °С в слабом поле, свидетельствует о том, что [22]аннулен (82) является смесью изомеров. Его электронный спектр поглощения имеет максимум при 400 нм (ε 141 000).



(82)

Все $4n + 2$ аннулены, содержащие в кольце от 14 до 22 атомов углерода, являются диатропными системами, но в отличие от бен-

зола эти системы флуктуируют и для них характерны конформационные переходы с низкими барьерами инверсии для обмена протонами [40а].

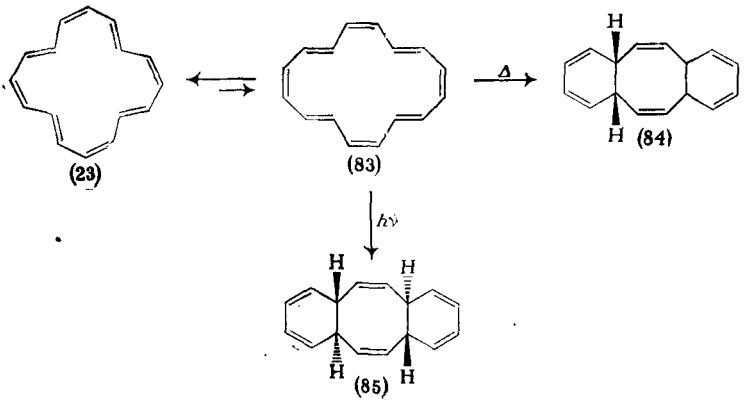
Аннулен	$\Delta G^{\neq}$, кДж·моль$^{-1}$	Литература	Аннулен	$\Delta G^{\neq}$, кДж·моль$^{-1}$	Литература
[12]	23,0	[40*а*]	[20]	41,0	[40*в*]
[14]	42,43; 45,2	[40*а*, 40*б*]	[22]	53,6	[40*б*]
[16]	36,2; 36,0	[40*а*, 40*б*]	[24]	46,0	[40*б*]
[18]	61,50. 56,1	[40*а*, 40*б*]			

Термодинамические характеристики известны только для [18]аннулена. По последним оценкам энергии резонанса в [18]аннулене, величина РЭНЭ (резонансная энергия на 1π-электрон) составляет здесь одну треть от соответствующей величины для бензола. [10]Аннулен явно не является ароматической системой, поскольку как полностью *цис-* (26), так и моно-*транс-* (27) формы принимают непланарные конформации. Введение мостиков приводит к большей устойчивости структур. В получающихся молекулах число несвязных взаимодействий уменьшается — но такие системы уже не являются больше макроциклическими.

2.6.4. СВОЙСТВА 4*n*-АННУЛЕНОВ

В иерархическом ряду 4*n*-аннуленов [16]аннулен (23) занимает такое же положение, что и [18]аннулен (12) в ряду $4n+2$ аннуленов. Это устойчивое кристаллическое вещество с протяженным электронным спектром поглощения, в котором главный максимум наблюдается при 284 нм (ε 77000). Спектр ^{1}H-ЯМР изменяется с температурой: при —110 °С в нем видны две полосы с δ 10,43 (4Н) и 5,4 (12 Н) млн$^{-1}$, которые при нагревании образца до 30 °С сливаются в синглет с δ 6,71 млн$^{-1}$. Очевидно, здесь происходят те же процессы, что и в ряду $4n+2$ аннуленов, следствием чего является обмен внешних и внутренних протонов. Однако в низкотемпературном спектре (23) в сильном поле оказываются внешние протоны, а в слабом поле — внутренние. Таким образом, [16]аннулен является паратропной системой. Это подтверждается величиной диамагнитной экзальтации ($\Lambda = -5$) [32]. Рентгеновский кристаллографический анализ показывает, что молекула (23) содержит альтернирующие простые и двойные связи и молекула непланарна, хотя отклонение от планарности невелико [41]. Этот аннулен представляет собой смесь конфигурационных изомеров, в которой преобладающий изомер (23) находится в равновесии с

изомером (83) [схема (25)]. При термолизе [16]аннулен реагирует в форме (83), образуя трициклический *цис-транс-цис*-таутомер (84). При фотолизе аннулена получается *транс-транс-транс*-таутомер (85), также, по-видимому, через образование формы (83) [42].



(25)

Циклобутадиен (**1**) свыше ста лет оставался целью как для синтетиков, так и для химиков-теоретиков. Для него были предсказаны, казалось бы, все возможные (и невозможные!) состояния. Категорически утверждалось, а затем столь же категорически отвергалось, что циклобутадиен должен распадаться на две молекулы ацетилена. Было высказано предположение, что тетраэдран (**86**) представляет собой энергетически предпочтительную альтернативу этому диену, а в качестве конфигурации для основного состояния предлагались как прямоугольная, так и плоская квадратная форма. Простая теория Хюккеля предсказывает, что для (**1**) энергия резонанса должна быть равна нулю, тогда как из более поздних расчетов следует, что энергия резонанса отрицательна и, следовательно, циклобутадиен является антиароматическим.

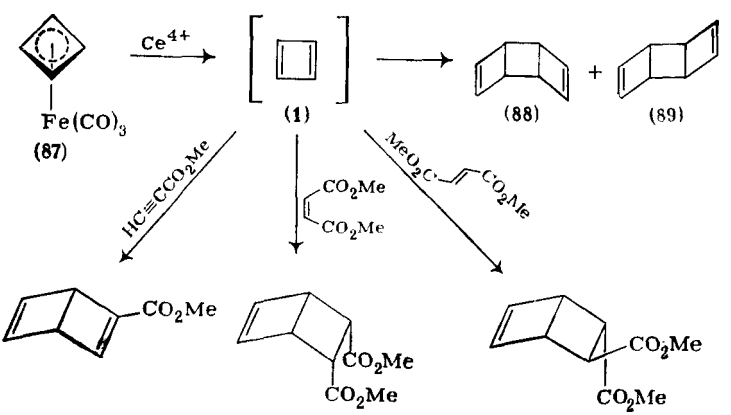


(86)

Первое убедительное доказательство промежуточного образования циклобутадиена в химических реакциях было получено при изучении окисления комплекса циклобутадиена с трикарбонилом железа [43]. Этот комплекс (**87**) окисляется с образованием смеси

син- (88) и *анти*-трицикло[4.2.0.0.^{2,5}]октадиена (89); в присутствии диенофилов окисление (87) приводит к образованию аддуктов с циклобутадиеном [схема (26)]. Аддукты с диметилфумаратом и с диметилмалеатом образуются стереоспецифично, так что (1) ведет себя по отношению к диенофилам как диен-1,3. Было убедительно показано, что образование (88), (89) и аддуктов с диенофилами происходит не из комплекса (87) или из какого-либо другого металлорганического производного, а что в этих реакциях участвует «свободный» циклобутадиен.

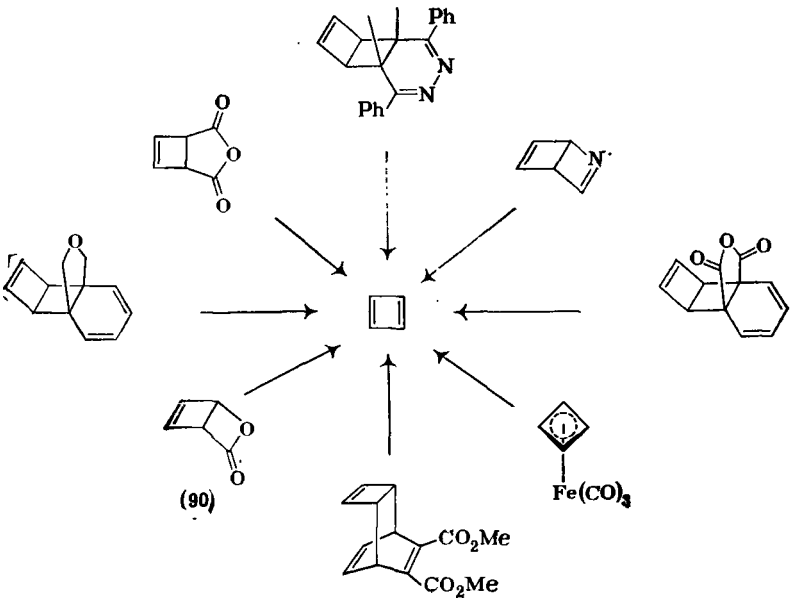
Недавно циклобутадиен был охарактеризован методами спектроскопии как дискретная химическая частица, образующаяся при низкотемпературном ($\approx$ 8—20 °К) фотолизе в твердых матрицах. Лин и Крантц [44], а также Чапмен и сотр. [45] установили, что при фотолизе фото-α-пирона (90) в аргоновой матрице образуется вещество с очень простым ИК-спектром, которое они идентифицировали как циклобутадиен. Недавно группе Майера [46] удалось выяснить причину расхождений между спектром, наблюдавшимся в работах вышеназванных авторов и спектрами, полученными позднее другими исследователями. Майер и сотр. показали, что некоторые полосы в спектре обусловлены образованием комплексов с переносом заряда между (1) и другими продуктами фотофрагментации, а ИК-спектр самого (1) содержит только полосы при 1240 и 570 см$^{-1}$. В электронном спектре поглощения не наблюдается полос с $\lambda > 290$ нм, а ниже 290 нм тянется полоса концевого поглощения [46]; остальные, наблюдавшиеся ранее полосы поглощения опять-таки связаны с образованием комплексов с переносом заряда.



(26)

Образование циклобутадиена происходит и при низкотемпературном фотолизе целого ряда других предшественников в твердых матрицах {схема (27)} [47]. Если разморозить матрицу, то (1)

димеризуется исключительно с образованием *син*-димера (88), а в присутствии диенофилов превращается в циклоаддукты.



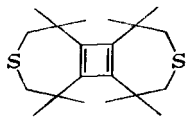
(27)

Был синтезирован ряд замещенных циклобутадиенов, которые оказались более устойчивыми, чем сам (1). Первыми выделенными в индивидуальном состоянии циклобутадиенами оказались соединения типа (91), стабилизованные пушпульным (челночным) сопряжением, одновременно несущие электронодонорные и электроноакцепторные заместители [48]. Трициклическое соединение (92), полученное Кимлингом и Кребсом [49], является первым примером циклобутадиеновой системы, стабилизованной за счет только пространственных факторов. Рентгенографическое изучение кристаллической структуры (92) показало, что циклобутадиеновый цикл имеет форму прямоугольника [50]. Фотоэлектронный спектр показывает, что атомы серы не взаимодействуют с циклобутадиеновой системой [51]. Метиловый эфир три-*трет*-бутилциклобутадиенкарбоновой кислоты (93) также был изучен рентгеноструктурным методом, показавшим, что цикл в нем близок по форме к прямоугольнику с двумя длинными (1,51 и 1,54 Å) и двумя короткими (1,41 и 1,38 Å) сторонами [52]. В спектре ^{1}H-ЯМР три-*трет*-бутилциклобутадиена (94) содержатся три сигнала с δ 5,35 (1H), 1,14 (9 H) и 1,05 (18 H) млн$^{-1}$. Сигнал с δ 5,35 млн$^{-1}$, относящийся к протону в цикле, появляется в более сильном поле, чем это можно

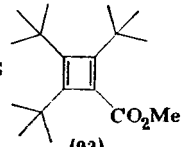
было ожидать для олефинового протона; указывая на то, что молекула (94) паратропна [53].



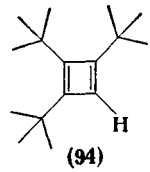
(91)



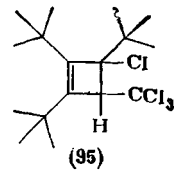
(92)



(93)



(94)

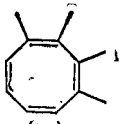


(95)

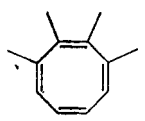
Хотя все исследованные на сегодня замещенные циклобутадиены в основном состоянии имеют прямоугольную форму цикла (по крайней мере, в кристаллическом виде), ИК-спектр самого циклобутадиена (1), полученного при фотолизе в матрицах, говорит о том, что эта молекула квадратна. Для объяснения этого факта были предложены две гипотезы. Дьюар и Колмар [54] предположили, что полученный таким путем циклобутадиен находится в возбужденном триплетном состоянии, превращению которого в прямоугольное основное состояние препятствует небольшой активационный барьер. С другой стороны, Борден [55] считает, что вопреки всем предыдущим предсказаниям молекула циклобутадиена в основном состоянии может быть либо квадратной, либо эффективно-квадратной. Майер и Зауэр [56] показали, что три-*трет*-бутилциклобутадиен (94), которому была приписана прямоугольная структура, вступает в реакции, характерные для триплетного состояния. Так, при взаимодействии (94) с тетрахлоридом углерода образуется аддукт (95). В случае циклобутадиена тот или иной характер реакционной способности зависит, возможно, не столько от электронного состояния циклобутадиена, сколько от требований, предъявляемых к нему молекулой реагента.

Синтез и некоторые свойства циклооктатетраена (2) уже обсуждались ранее. Было показано, что по своим свойствам он представляет собой полиолефин. Пакетт и сотр. [57] весьма наглядным образом продемонстрировали разницу между циклооктатетраеном и бензолом, выделив и охарактеризовав два структурных изомера вицинального тетраметилциклооктатетраена: 1,2,3,4-тетраметилциклооктатетраен (96) и 1,2,3,8-тетраметилциклооктатетраен (97). Кроме того, были получены энантиомеры 1,2,3-триметилциклооктатетраена (98), в частности правовращающий энантиомер с $[\alpha]_D^{25} + 20{,}2°$ рацемизуется по реакции первого порядка [58]. Ясно, что в этом случае смещение двойных связей и инверсия кольца в циклооктатетраене, показанные на схеме (5), подавляются присутствием трех вицинальных метильных групп, еще больше дестабилизующих планарную форму. Для процесса перемещения

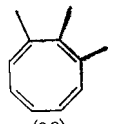
связей минимальная необходимая энергия составляет здесь 113 кДж·моль$^{-1}$, а для инверсии цикла 132,5 кДж·моль$^{-1}$.



(96)

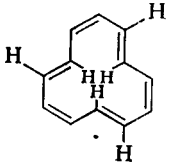


(97)

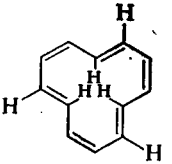


(98)

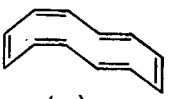
[12]Аннулен (**32**) термически неустойчив и при —40 °С перегруппировывается в *цис*-бицикло[6.4.0]додекапентаен (**29**) [см. схему (11)]. Спектр ^{1}Н-ЯМР зависит от температуры: при —80,2 °С в нем видны две полосы равной интенсивности (δ 6,88 и 5,97 млн$^{-1}$), а при снижении температуры до —170 °С наблюдаются две других полосы (δ 7,83 и 5,88 млн$^{-1}$) в соотношении 1 : 3. При низкой температуре три протона, относящиеся к трем *транс*-замещенным двойным связям, находятся вместе с шестью протонами трех *цис*-двойных связей на внешней стороне цикла, а еще три протона лежат внутри цикла. При повышении температуры все шесть протонов, относящихся к *транс*-двойным связям, обмениваются положениями, т. е. устанавливается равновесие между формами (**32**) и (**32а**). Величины химических сдвигов подсказывают, что молекула (**32**) слегка паратропна. При фотооблучении при —70 °С происходит превращение (**32**) в *транс*-бицикло[6.4.0]додекапентаен (**30**), по-видимому с промежуточным образованием ди-*транс*-изомера (**99**).



(32)



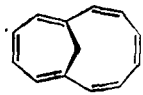
(32a)



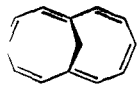
(99)

Недавно [22] из соединения (**36**) были синтезированы два мостиковых [12]аннулена [см. схему (13)]: 1,6-метано[12]аннулен (**100**) и 1,7-метано[12]аннулен (**101**). Они образуются при расширении соответственно одного или обоих циклогексеновых циклов в молекуле (**36**). Спектр ^{1}Н-ЯМР соединения (**101**) содержит два мультиплета при δ 5,5 и 5,2, соответствующих протонам кольца, и синглет метиленовых протонов при δ 6,06 млн$^{-1}$. В спектре соединения (**100**) два сигнала мостиковых протонов появляются при δ 7,0 и 2,89 млн$^{-1}$. Сигнал одного из протонов мостика, расположенного над циклогептатриеновым кольцом, проявляется в

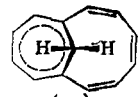
сильном поле. Возможно, это означает, что в случае (100) значительный вклад вносится гомобензольной структурой (102).



(100)



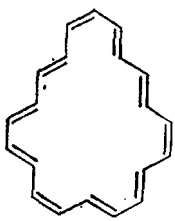
(101)



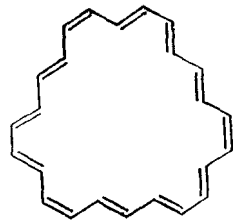
(102)

Полученный по методу Зондхеймера [20]аннулен (103) представляет собой коричнево-красные иглы. В его электронном спектре поглощения имеется максимум при 323 нм (ε 146 000), а спектр ^{1}H-ЯМР зависит от температуры: при —105 °С он содержит два широких мультиплета (δ 13,9—10,9 и δ 6,6—4,1 млн$^{-1}$), которые при 25 °С сливаются в синглет (δ 7,18 млн$^{-1}$). Он паратропен и, скорее всего, существует в виде смеси конфигурационных изомеров.

[24]Аннулен (104) был получен в виде темно-пурпурных кристаллов при прототропной перегруппировке соединения (17) с последующим частичным гидрированием [см. схему (7)]. Его электронный спектр поглощения содержит максимум при 364 нм (ε 201 000), а спектр ^{1}H-ЯМР тоже зависит от температуры: два мультиплета (ε 12,9—11,2 и 4,73 млн$^{-1}$), наблюдаемые при —80 °С, при 30 °С сливаются, образуя синглет (δ 7,25 млн$^{-1}$). Он паратропен и, по-видимому, существует в виде смеси стереоизомеров.



(103)



(104)

За исключением [8]- и [10]аннуленов, остальные члены ряда аннуленов, содержащие от 4 до 24 атомов углерода, обнаруживают

Таблица 2.6.1. Характеристика спектров ^{1}H-ЯМР в ряду аннуленов

Соединение	Характеристика	Соединение	Характеристика
Циклобутадиен	Паратропен (?)	[16]Аннулен	Паратропен
Бензол	Диатропен	[18]Аннулен	Диатропен
Циклооктатетраен	Атропен	[20]Аннулен	Паратропен
[10]Аннулен	Атропен	[22]Аннулен	Диатропен
[12]Аннулен	Паратропен	[24]Аннулен	Паратропен
[14]Аннулен	Диатропен		

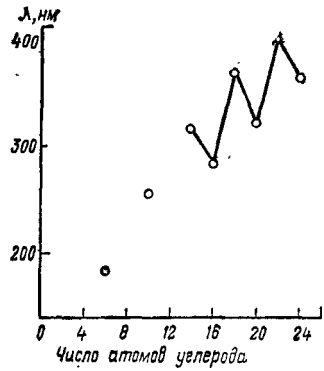


Рис. 2.6.1. Электронные спектры аннуленов. Зависимость положения максимума поглощения от размера цикла.

предсказываемое теорией чередование свойств: представители подгруппы $4n+2$ диатропны, а члены подгруппы $4n$ паратропны (табл. 2.6.1). Хотя синтезированы также аннулены с большим размером цикла — например [30]аннулен, сведения об их спектральных свойствах весьма скудны. Что касается химических различий между представителями этих двух подгрупп, то они невелики, хотя [18]аннулен, в отличие от остальных моноциклических аннуленов, способен вступать в реакции электрофильного замещения.

Хотя электронные спектры поглощения в обеих подгруппах аннуленов сходны, соединения подгруппы $4n+2$, если сравнивать их с ближайшими соседями из подгруппы $4n$, обнаруживают батохромный сдвиг (рис. 2.6.1). Коэффициенты экстинкции возрастают по мере увеличения размера цикла, причем члены подгруппы $4n+2$ характеризуются большей интенсивностью полос поглощения, чем соединения подгруппы $4n$.

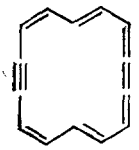
Мостиковые аннулены обнаруживают такое же чередование свойств, как и моноциклические аннулены. Однако в данном случае соединения со средним размером цикла также подчиняются правилу Хюккеля, так как несвязные взаимодействия здесь отсутствуют.

2.6.5. ДЕГИДРОАННУЛЕНЫ

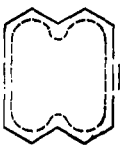
Синтез аннуленов по Зондхеймеру может быть использован и для получения моноциклических сопряженных систем с тройными связями. Такие системы были названы дегидроаннуленами [1], а число тройных связей в них — если оно больше единицы — обозначается соответствующим префиксом: бис, трис, тетракис и так далее [13]. По этой номенклатуре соединение (**105**) следует называть 1,8-бисдегидро[14]аннуленом [см. далее формулу (**105а**)], а соединение (**18**) — 1,7,13-трисдегидро[18]аннуленом. Тройная связь вносит в циклическую π-электронную систему только 2π-электрона; два других π-электрона находятся на ортогональной орбитали и в создании этой системы не участвуют. Следовательно, дегидроаннулены должны принадлежать к тому же хюккелевскому типу, что и соответствующие аннулены.

По своим магнитным свойствам дегидроаннулены очень сходны с аннуленами, но благодаря присутствию тройных связей содержат более жесткий σ-остов. Вследствие этого флуктуационный характер структуры у них выражен слабее, и для дегидро[$4n+2$]аннуленов часто удается уже при комнатной температуре наблюдать

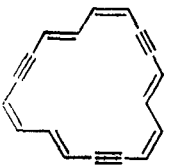
неусредненные спектры ^{1}H-ЯМР. Жесткость кольца в дегидроаннуленах приводит также к тому, что по сравнению с соответствующими аннуленами представители подгруппы $4n+2$ являются более диатропными, а представители подгруппы $4n$ — более паратропными. «Классические» химические свойства дегидро[$4n+2$]аннуленов более сходны с химическими свойствами бензола. Например, 1,8-бисдегидро[14]аннулен (**105**) легко нитруется, ацетилируется и сульфонируется в таких условиях [15], когда [14]аннулен разлагается. Рентгеноструктурный анализ кристаллов (**105**) показывает, что эта молекула имеет центр симметрии, а ее строение лучше всего выражается формулой (**105а**); длина тройной связи составляет в ней 0,1208 нм, а длины остальных связей находятся в интервале 0,1378—0,1403 нм [59].



(105)



(105а)



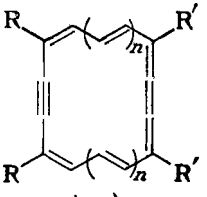
(18)

Недавно Накагава и сотр. [60, 60а] разработали общий метод синтеза дегидроаннуленов, обеспечивающий высокий суммарный выход продуктов. Были синтезированы бисдегидроаннулены (**106**, $n = 0$—4), содержащие 14, 18, 22, 26 и 30 атомов углерода и имеющие одинаковую общую структуру, но отличающиеся по числу двойных связей, разделяющих тройные связи. Можно вводить в цикл различные отличные от водорода заместители, причем возможен как случай $R = R'$, так и случай $R \neq R'$. Аналогичным путем могут быть получены тетракисдегидроаннулены (**107**, $n = 1,2$), которые, судя по спектральным данным, явно представляют собой симметричные делокализованные системы. В случае (**107**, $n = 1$) это было доказано путем синтеза по двум схемам, одна из которых

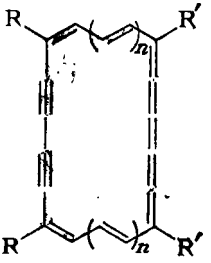
Таблица 2.6.2. Спектры ^{1}H-ЯМР некоторых тетра-трет-бутил-тетракисдегидроаннуленов [60а]

Тетракисдегидроаннулен	Химический сдвиг (δ, млн$^{-1}$)		
	внутренних протонов	внешних протонов	$\Delta\delta = (\delta_{внешн} - \delta_{внутр.})$
[14]	—4,44	9,32	13,76
[18]	—3,42	9,87	13,29
[22]	—0,83	9,16	9,99
[26]	1,95	8,23	6,28
[30]	3,5	7,5	4,0

должна была привести к продукту с R = Ph и R′ = *трет*-Bu, а другая — к продукту с R-*трет*-Bu и R′ = Ph; оба синтеза дали одно и то же вещество. Спектры ^{1}H-ЯМР всех этих соединений показывают, что они диатропны, но диатропичность уменьшается с увеличением размера цикла (табл. 2.6.2).



(106)

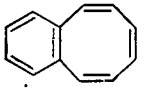


(107)

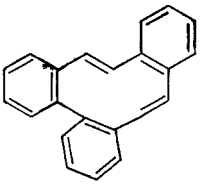
Электронные спектры поглощения также проявляют тенденцию к смещению максимума поглощения в длинноволновую область по мере увеличения размера цикла, полосы поглощения при этом уширяются и нивелируют тонкую структуру. Потеря тонкой структуры, возможно, связана с возрастанием конформационной гибкости у больших молекул. Все соединения этого ряда окрашены, причем глубина окраски возрастает от темно-зеленой до черно-фиолетовой; в случае бисдегидро[26]- и бисдегидро[30]аннуленов спектр поглощения простирается до λ 1000 нм и далее. Устойчивость соединений уменьшается с увеличением размера цикла, что, по-видимому, отражает возрастающую локализацию связей.

2.6.6. АННЕЛИРОВАННЫЕ АННУЛЕНЫ

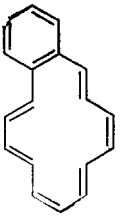
Как в подгруппе с $4n$, так и в подгруппе с $4n + 2$ π-электронами синтезировано большое число бензаннелированных аннуленов, например (**108**) [5], (**109**) [61], (**49**) [62], (**110**) [63], (**111**) [64], (**112**), [65] и (**113**) [66] и бензаннелированных дегидроаннуленов, например (**114**) [67а], (**115**) [67б] и (**116**) [68]. Во всех случаях наблюдается уменьшение диатропного или паратропного характера макроциклического кольца.



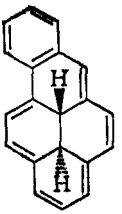
(108)



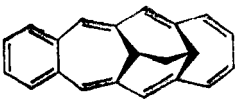
(109)



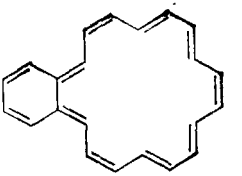
(110)



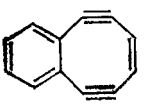
(111)



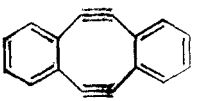
(112)



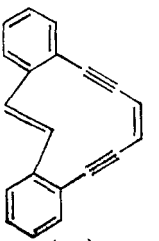
(113)



(114)



(115)

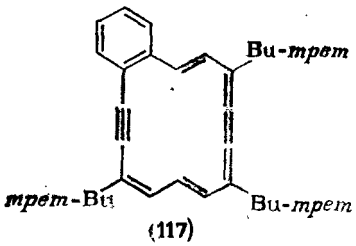


(116)

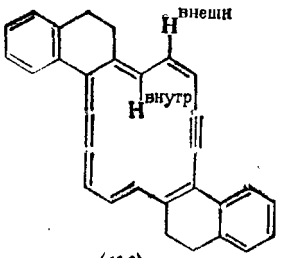
Гюнтер и сотр. [69] рассчитали, что соотношение порядков π-связей в шестичленном кольце бензаннелированного аннулена может быть использовано для предсказания электронных свойств [n]аннуленов в основном состоянии. Правильность такой точки зрения они подтвердили анализом спектров ^{1}H-ЯМР ряда бензаннелированных аннуленов. Для делокализованных $4n+2$ аннуленов величина Q, обозначающая соотношение P_{23}/P_{24} (сочленению циклов соответствуют положения 1 и 6), больше 1,10, а для делокализованных $4n$ аннуленов она меньше 1,04. В то же время для локализованных систем любого из этих двух типов значение Q находится между 1,04 и 1,10. Например, для катиона бензотропилия $Q = 1{,}223$, для бензоциклооктатетраена $Q = 1{,}072$, для дианиона бензоциклооктатетраенила $Q = 1{,}584$ и для соединения (115) $Q = 0{,}96$.

Соединение **(117)** менее диатропно, чем родственный ему 1,8-бисдегидро[14]аннулен **(105)** или чем соответствующий мононафто-1,8-бисдегидро[14]аннулен (см. ниже). Дибензопроизводное очень неустойчиво. Синтезирован ряд нафто- и частично восстановленных нафтобисдегидро[14]аннуленов; данные их спектров ^{1}H-ЯМР [60, 60а] представлены в табл. 2.6.3. В то время как аннелирование системы только одним нафталиновым фрагментом — как в случае соединения **(119)** — уменьшает диатропичность макроцикла, присоединение к ней двух нафталиновых циклов — как в случае соединения **(120)** — увеличивает диатропичность по сравнению с бисдигидронафталиновым аналогом **(118)**. Этот эффект можно объяснить, сравнивая возможные для таких соединений формулы Кекуле. Для соединения **(120)** две возможные структуры, **(120а)** и **(120б)**, эквивалентны, тогда как для соединения **(119)** две формулы Кекуле, **(119)** и **(119б)**, не эквивалентны. В случае **(119)**

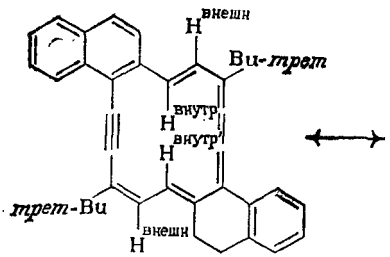
имеется конкуренция между структурой нафталина и структурой макроциклического квазифенантрена, в случае же (120) реализуются две структуры фенантренового типа, и строение этого соединения, возможно, лучше всего описывается формулой (120в).



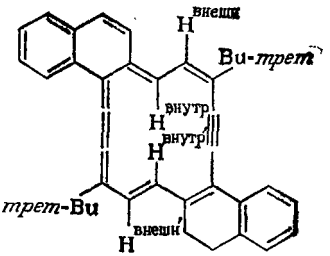
(117)



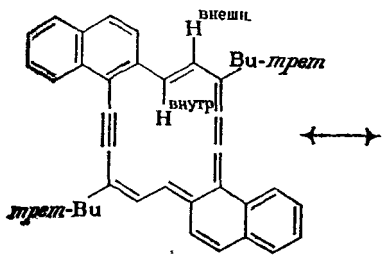
(118)



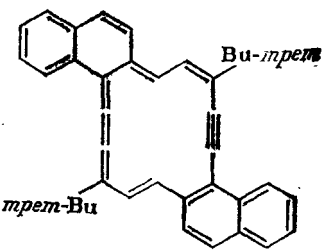
(119а)



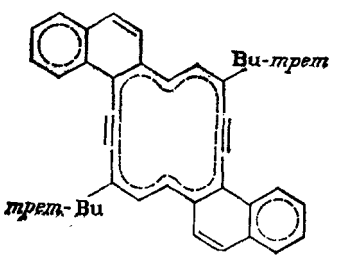
(119б)



(120а)



(120б)

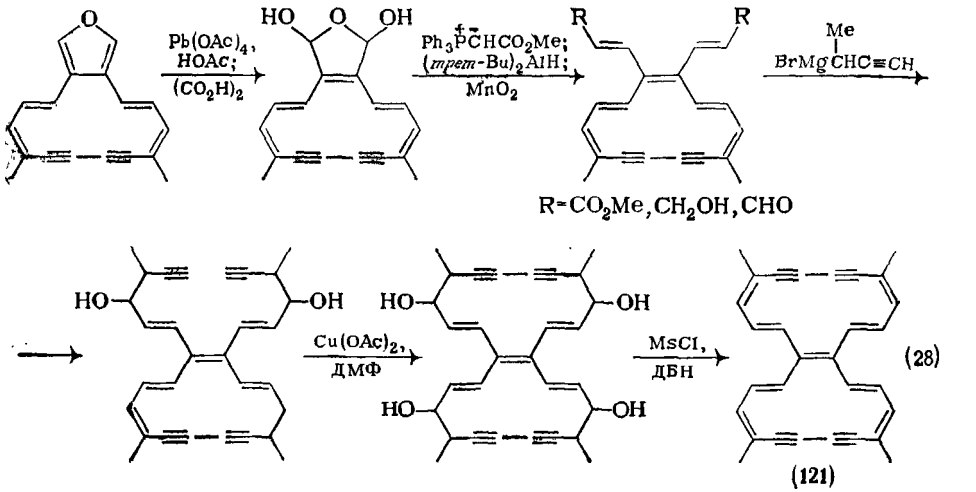


(120в)

Таблица 2.6.3. Химические сдвиги внутренних ($H^{внутр}$) и внешних ($H^{внешн}$) протонов макроциклического кольца в спектрах ^1H-ЯМР соединений (118), (119) и (120)

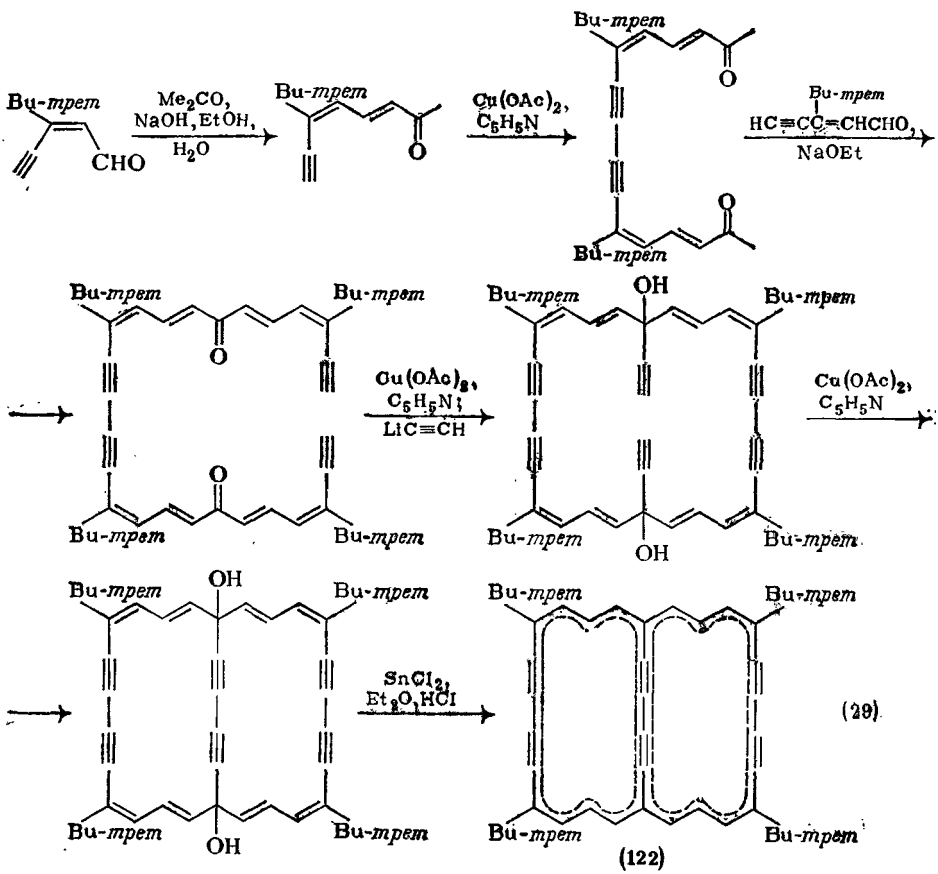
δ, млн$^{-1}$					
для соединения (118)		для соединения (119)		для соединения (120)	
$H^{внешн}$	9,52	$H^{внешн}$	9,80	$H^{внешн}$	−10,22
$H^{внутр}$	−3,47	$H^{внешн'}$	9,17	$H^{внутр}$	−3,45
Δδ	12,99	$H^{внутр}$	−1,22		
($H^{внешн}$ — $H^{внутр}$)		$H^{внутр'}$	−1,53		
		Δδ	10,86	Δδ	13,67
		($H^{внешн}$ — $H^{внутр}$)		($H^{внешн}$ — $H^{внутр}$)	

До сих пор мы рассматривали такие случаи, когда бензольное кольцо сконденсировано с макроциклическим и образует с ним систему, аналогичную нафталину. Но можно представить себе и такие родственные нафталину системы, в которых сконденсированы два макроцикла. Недавно были получены такие системы, макроциклические кольца которых имеют одну или несколько общих связей С—С. До сих пор все известные системы такого рода относятся к числу дегидроаннуленов, и оба предложенных для них метода синтеза включают стадию окислительной конденсации ацетиленов. Кресп и Зондхеймер [70] использовали путь, показанный



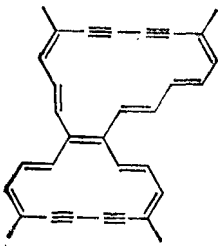
на схеме (28), для получения 5,10,18,23-тетраметил-6,8,19,21-тетракисдегидро[14]аннулено[14]аннулена (**121**); этот путь синтеза сводится к пристройке нового макроцикла к ранее построенному. Группой Накагавы был разработан другой путь [71], представ-

ленный на схеме (29). В этом случае противоположные стороны макроцикла соединяются мостиком как, например, при синтезе 5,10,18,23-тетра-*трет*-бутил-6,8,19,21,27,29-гексакисдегидро[12,12.4]-[18]аннулено[18]аннулена (122). Описание структуры (122) с помощью номенклатуры, принятой для бициклических соединеиий позволяет путем введения индекса [12.12.4] точно указать число общих атомов в месте сочленения циклов.

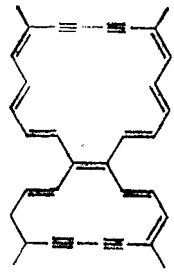


В ряду, включающем соединения (121), (123) и (124), все [14]аннуленовые циклы проявляют диатропные свойства. Судя по величинам химических сдвигов протонов метильных групп, удаленных от аннелирующего цикла, в спектрах ^{1}H-ЯМР, диатропичность уменьшается при уменьшении размера другого цикла, т. е. в порядке (124) > (123) > (121). Оценка химических сдвигов внутренних протонов 14-членного цикла показывает, что в случае (123) соседний 16-членный цикл вносит паратропный вклад, так как

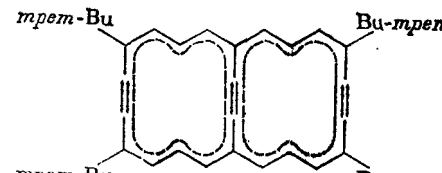
внутренние протоны резонируют в более сильном поле, чем в случае соединений (121) и (124), где аннелирующие циклы вносят диатропный вклад.



(123)



(124)



(125)

Спектр ^{1}H-ЯМР соединения (122) тоже лучше всего можно объяснить, рассматривая это соединение как два аннелированных 18-членных кольца, а не как систему с 26 периферическими π-электронами. Точно так же и характер спектра ^{1}H-ЯМР соединения (125) лучше согласуется со структурой, содержащей два аннелированных 14-членных цикла, чем с системой из 22 периферических π-электронов. В электронных спектрах соединений (122) и (125) наблюдается интенсивное длинноволновое поглощение с максимумами соответственно при 641 (ε 88 900) и 553 нм (ε 39 900) нм. Химические свойства этих макроциклических аналогов нафталина до сих пор мало изучены.

2.6.7. АРОМАТИЧЕСКИЕ И АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ ИОНЫ

Одним из первых успехов теории Хюккеля было объяснение устойчивости аниона циклопентадиенила (126) и правильное предсказание устойчивости циклогептатриенил-катиона (127). Обе эти системы содержат $4n + 2$ π-электронов. По аналогии с нейтральными молекулами теория Хюккеля предсказывает, что ионы,



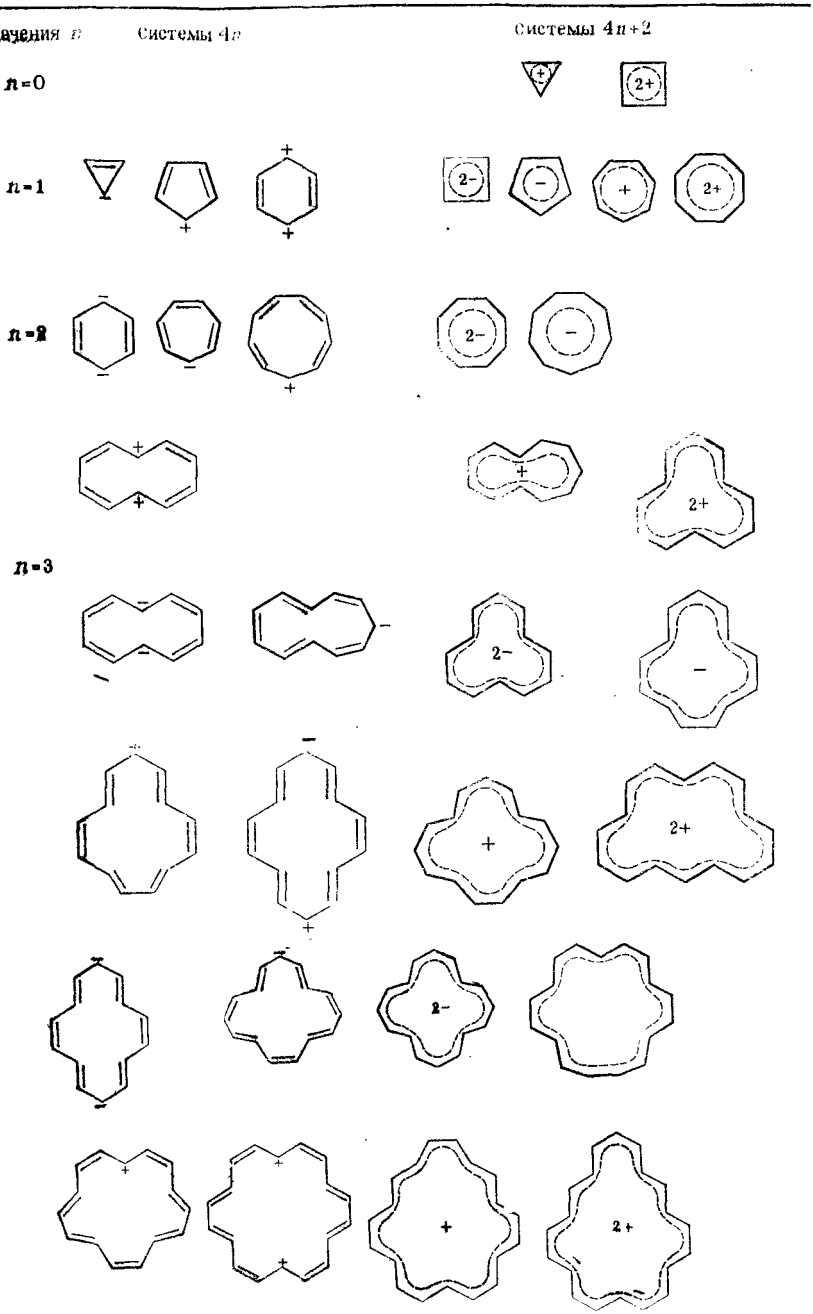
(126)



(127)

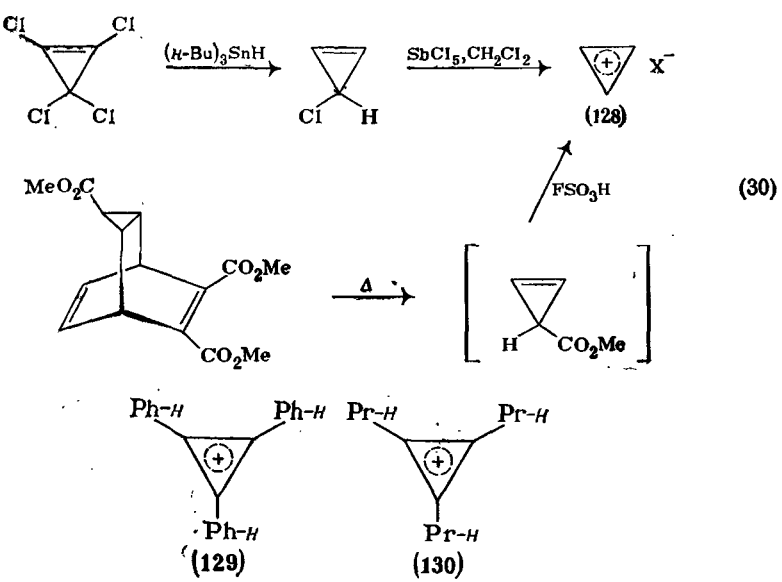
у которых число π-электронов составляет $4n + 2$, должны иметь замкнутую электронную оболочку, а ионы, у которых оно равно $4n$, будут иметь незамкнутую электронную оболочку и вести себя в основном состоянии как триплетный бирадикал. В табл. 2.6.4 показаны моноциклические ионы, для которых $n = 0$—4; те ионы, которые удалось получить и охарактеризовать (в ряде случаев —

Таблица 2.6.4. Моноциклические ароматические и антиароматические ионы



в виде замещенных производных), выделены жирной линией контура [72].

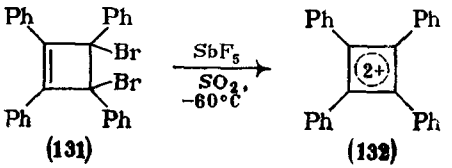
Простейшая 2π-электронная система, циклопропенил-катион (128) была получена в 1967 г. двумя группами исследователей [73, 74] с помощью реакций, показанных на схеме (30). Гексахлороантимонат циклопропенилия при комнатной температуре в отсутствие влаги вполне устойчив, но быстро разлагается водой. В его ИК-спектре содержится только четыре полосы поглощения, как и следовало ожидать для молекулы с симметрией D_{3h}. В спектре ^{1}H-ЯМР наблюдается только один синглет при δ 11,1 млн$^{-1}$. Величина константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C-H (265 Гц) показывает, что связь С—Н в (128) имеет выраженный *s*-характер. Можно построить модель этого катиона, в которой любой из С-атомов имеет одну *sp*-орбиталь для связи с атомом Н, две sp^3-орбитали для образования «изогнутых» связей трехчленного цикла и одну *p*-орбиталь для построения π-системы. Впервые циклопропенил-катион, точнее его трифенилзамещенное производное (129), был описан в 1957 г. в работе Бреслоу [75]. Позднее был синтезирован целый ряд подобных замещенных катионов. Эти системы часто очень устойчивы. Например, *три*-н-пропилциклопропенил-ион (130) имеет величину pK_{R+} равную 7,2, а для ионов (129) и (128) она равна соответственно 3,1 и —7,4. Такая последовательность значений pK_{R+} отражает снижение устойчивости.



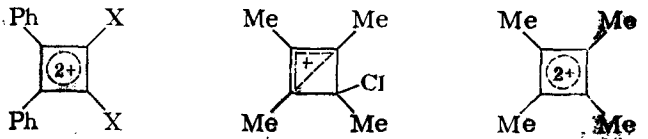
(30)

Хотя незамещенный циклобутадиенил-дикатион не получен, недавно синтезирован ряд его замещенных производных. Для этого применялись реакции в сильно кислых средах [76]. Так, при дейст-

вии на дибромид (131) пентафторидом сурьмы в жидком SO_2 при —60 °С [уравнение (31)] образуется тетрафенилциклобутадиенилдикатион (132). Аналогичным образом были получены дифтордифенил- (133а) и дифенилдикатион (133б). Тетраметильный дикатион (135) был получен из соответствующего циклобутенового дихлорида по методу, включающему промежуточное образование гомоциклопропенил-иона (134), который при —75 °С медленно теряет ион хлора и превращается в (135). В спектрах ^{13}С-ЯМР с широкополосной развязкой химические сдвиги сигналов всех этих ионов хорошо согласуются с величинами, ожидаемыми для делокализованных двухзарядных частиц. Представлены доказательства, что образующиеся продукты представляют собой дикатионы, а не монокатионы с быстро устанавливающимся равновесием между несколькими формами.



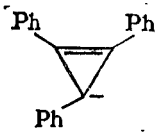
(131) (132) (31)



(133а) X=F
(133б) X=H (134) (135)

Анион циклопропенила неизвестен, но имеются данные, согласно которым его трифенильное производное (136) представляет собой антиароматическую систему, дестабилизованную по сравнению как с трифенилциклопропил-анионом, так и с аллил-анионом. Так, величина pK для трифенилциклопропена равна $\approx$ 51 (определено вольтаметрическим методом), что указывает на низкую кислотность атома водорода в циклопропениле [77].

Катион циклопентадиенила (138) получен при обработке 5-бром- или 5-хлорциклопентадиена (137) пентафторидом сурьмы при 78 К [78]. Его спектр ЭПР показывает, что (138) в основном состоянии представляет собой триплетную частицу; параметры спектра согласуются со структурой плоского пятигранника. Пентахлороциклопентадиенил-катион (139а) также ведет себя в основном состоянии как триплет, тогда как у пентафенильного производного (139б) энергия триплетного состояния примерно на 5,4 кДж/моль$^{-1}$ выше, чем энергия основного состояния. Очевидно, более крупные системы легче изгибаются, а это приводит к снятию триплетного вырождения орбиталей.



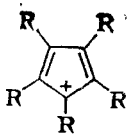
(136)



X=Br,Cl
(137)



(138)



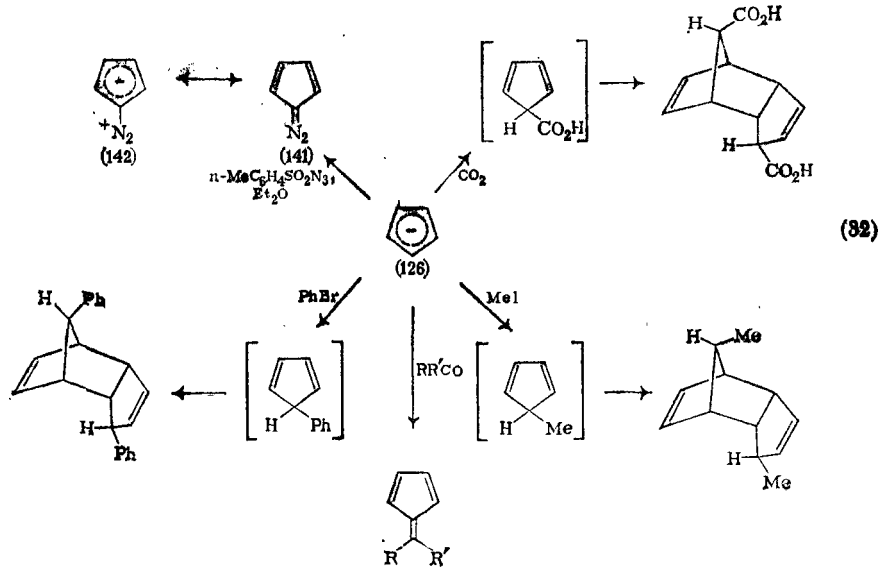
(139а) R=Cl
(139б) R=Ph



(140)

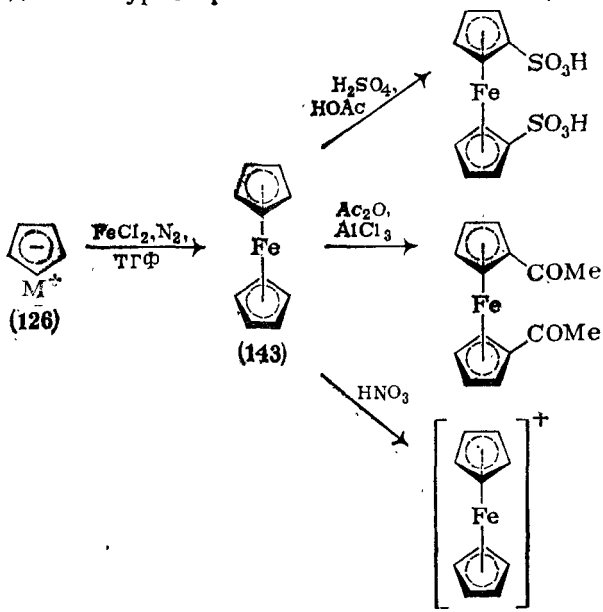
Циклобутадиенил-дианион (**140**), который в принципе должен быть 6π-электронной системой, не был получен в свободном состоянии. Однако свидетельством его существования может считаться тот факт, что при обработке 3,4-дихлорциклобутена нафталидом натрия и улавливании продукта реакции с помощью MeOD образуется 3,4-дидейтероциклобутен [79].

Циклопентадиенил-анион (**126**), первый из ионов, у которого были обнаружены ароматические свойства, был получен Тиле в 1901 г. при взаимодействии циклопентадиена с диспергированным в бензоле натрием. ИК-Спектры и спектры комбинационного рассеяния (**126**) весьма просты, что соответствует симметрии D_{5h}. Спектр ^{1}H-ЯМР содержит одну единственную резонансную линию при δ 5,57 млн$^{-1}$. Циклопентадиенил-анион реагирует с электрофилами, карбоксилируется CO_2 и алкилируется или арилируется соответствующими органическими галогенидами. Во всех случаях образуются димерные дициклопентадиены [схема (32)]. Деринг и Де Пю установили, что циклопентадиениллитий реагирует с *п*-толуолсульфонилгидразидом, образуя илид диазоциклопентадиена (**141**), который стабилизируется за счет вклада диполярной формы (**142**). Позднее был получен целый ряд подобных илидов.



(32)

Циклопентадиенил-анион реагирует с переходными металлами, образуя металлорганические соединения с «сэндвичевой» структурой, так называемые металлоцены. Первым известным соединением этого типа стал ферроцен (**143**), полученный при реакции (**126**) с хлоридом железа(II) [схема (33)]. Вслед за его открытием последовало бурное развитие химии металлоценов [80]*.



(33)

Ферроцен реагирует как ароматическая система, давая продукты ацилирования и сульфирования пятичленных циклов. При его реакции с HNO_3 $Fe^{(II)}$ окисляется до $Fe^{(III)}$ и образуется ион феррициния (**144**).

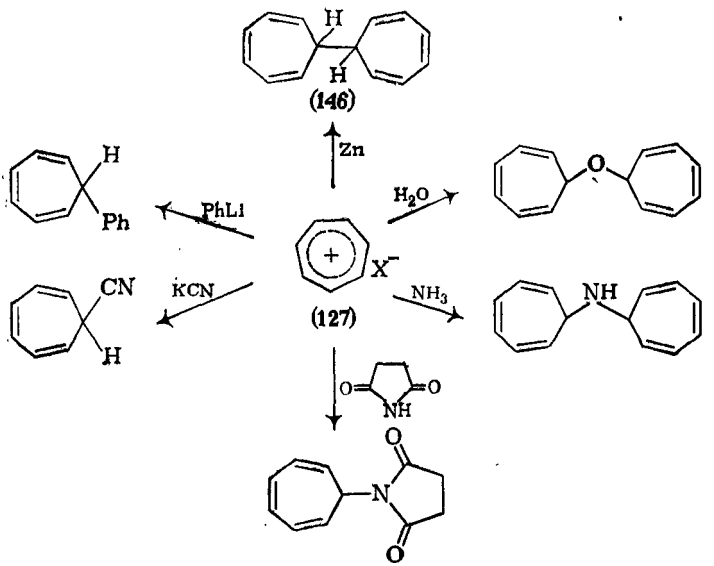
Циклогептатриенильный (тропилиевый) катион (**127**) был впервые получен Дерингом и Ноксом при перегонке продукта, полученного при бромировании циклогептатриена (**145**). Этот опыт был проделан Мерлингом еще в прошлом веке, но структура продукта была неясна. Наилучшие способы получения (**127**) заключаются либо в реакции циклогептатриена с тритил-катионом (способ Добена), либо в обработке циклогептатриена пентахлоридом фосфора (способ Конроу); оба способа показаны на схеме (34).



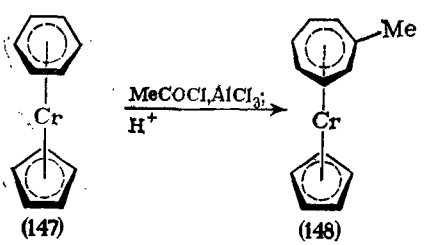
(34)

* Огромное значение для развития химии ферроцена имели исследования А. Н. Несмеянова и сотр. [80а]. — *Прим. ред.*

ИК-Спектр и спектр комбинационного рассеяния тропилий-каиона соответствуют ожидаемым для соединений с симметрией D_{7h}, причем линии в ИК-спектре и в спектре КР не совпадают. В спектре ^{1}H-ЯМР наблюдается один синглет при δ 9,28 млн$^{-1}$, а максимум в электронном спектре поглощения приходится на 275 нм. По своей кислотности (pK_a 4,01) тропилий-катион близок уксусной кислоте. Тропилий-катион реагирует с нуклеофилами, давая различные продукты присоединения [схема (35)]. Под действием цинка он восстанавливается с образованием дитропила (146), хромовой кислотой или оксидом серебра окисляется с перегруппировкой в бензальдегид.



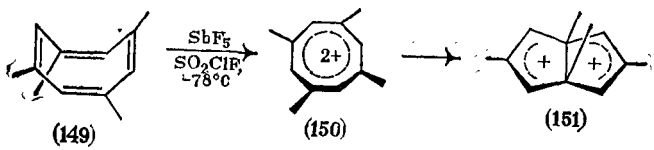
Можно получить металлоцены, содержащие ион тропилия. Так, при действии на комплекс (147) ацетилхлорида и $AlCl_3$ с последующим подкислением образуется хромсодержащая сэндвичевая структура (148) [схема (36)].



(36)

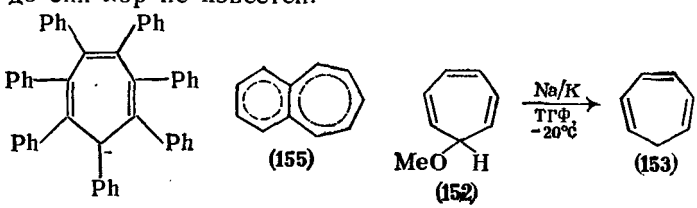
Циклооктатетраен (2) в принципе может быть превращен в систему с $4n+2$ π-электронами как за счет присоединения, так и за

счет удаления двух π-электронов. Циклооктатетраенил-дикатион имеет 6π-электронов на трех связывающих орбиталях, а циклооктатетраенил-дианион 10π-электронов, расположенных на трех связывающих и двух несвязывающих орбиталях. Циклооктатетраен (2) с большей легкостью образует катион гомотропилия, нежели циклооктатетраенил-дикатион. Однако при реакции 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена (149) с SbF_5 в SO_2ClF при —78 °С образуется дикатион (150) {схема (37)} [81]. Спектр ^{1}H-ЯМР содержит сигналы с δ 4,27 и 10,80 млн$^{-1}$, соответствующие протонам метильных групп и кольца. В спектре ^{13}C-ЯМР с широкополосной развязкой атомы углерода, входящие в цикл, резонируют при δ 182,7 (C—CH_3) и 170,0 (C—H) млн $^{-1}$. При повышении температуры до —20 °С дикатион перегруппировывается в бициклический дикатион (151) [см. схему (37)].



(149) (150) (151) (37)

Циклогептатриенил-анион (153), система с восемью π-электронами, был получен Добеном и Рифи [82] действием натрий-калиевого сплава при —20 °С в ТГФ на 7-метоксициклогептатриен (152) [уравнение (38)]. Анион (153) неустойчив и, по-видимому, в основном состоянии представляет собой триплетный бирадикал. Гептафенильное производное (154) более устойчиво и имеет несимметричное синглетное основное состояние [83]. Бензоциклогептатриенил-анион (155) паратропен; в нем заряд в значительной степени делокализован за счет бензольного кольца [84]. Циклононатетраенил-катион — еще одна возможная 8π-электронная система — до сих пор не известен.



(154) (155) (152) (153) (38)

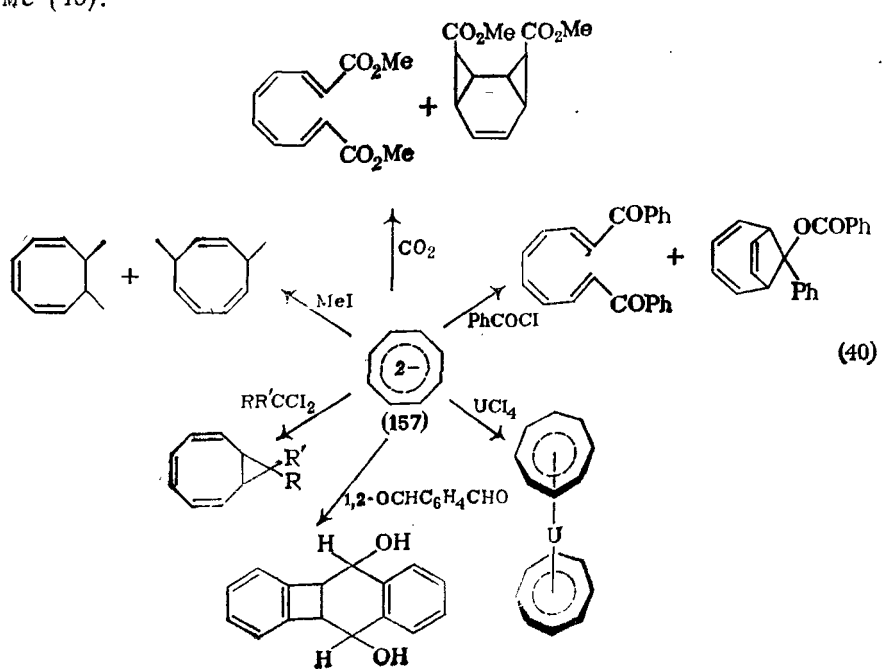
Восстановление циклооктатетраена (2), приводящее сначала к анион-радикалу (156), а затем к дианиону (157), впервые было продемонстрировано Катцем [схема (39)] [85]. Последующие исследования подтвердили, что анион-радикал и дианион представляют собой плоские, делокализованные системы. В спектре ЭПР анион-радикал (156) видны девять линий, биномиальное соотношение которых соответствует восьми эквивалентным протонам, а константы сверхтонкого спин-спинового взаимодействия согласуются с точечной группой симметрии D_{8h}. В спектре ^{1}H-ЯМР дианиона

(157) наблюдается синглет (δ 5,7 млн$^{-1}$), положение которого почти совпадает с положением сигнала от протонов циклооктатетраена; это означает, что диатропичность уравновешивается экранированием двух дополнительных электронов. Первый присоединяющийся к (2) электрон должен попадать на несвязывающую орбиталь, благодаря чему снимается вырожденность триплетного состояния. Второй электрон также попадает на трижды заселенные несвязывающие МО, и таким образом заканчивается построение замкнутой электронной оболочки. В обоих случаях σ-остов молекулы становится плоским. Отсюда можно заключить, что непланарность молекулы циклооктатетраена (2) обусловлена скорее его электронной конфигурацией, нежели угловым напряжением.



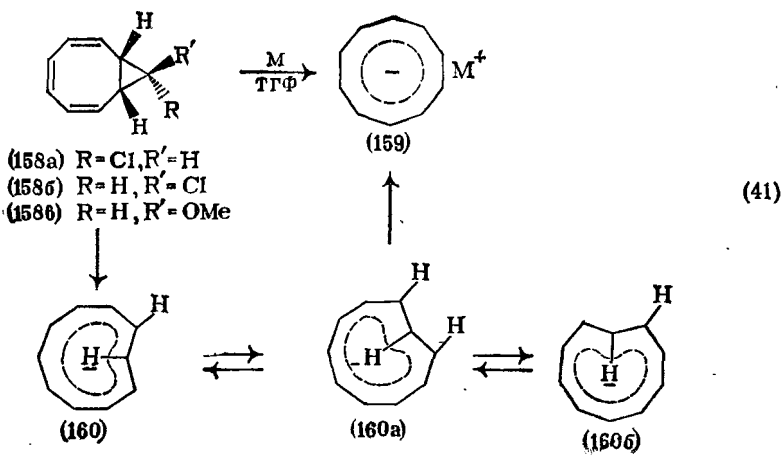
(2) (156) (157) (39)

Дианион (157) легко получается целым рядом способов. С препаративной точки зрения наиболее удобен способ, заключающийся в восстановлении циклооктатетраена (2) щелочными металлами в ТГФ или в жидком аммиаке. Химия дианиона (157) хорошо изучена; некоторые примеры его превращений представлены на схеме (40).



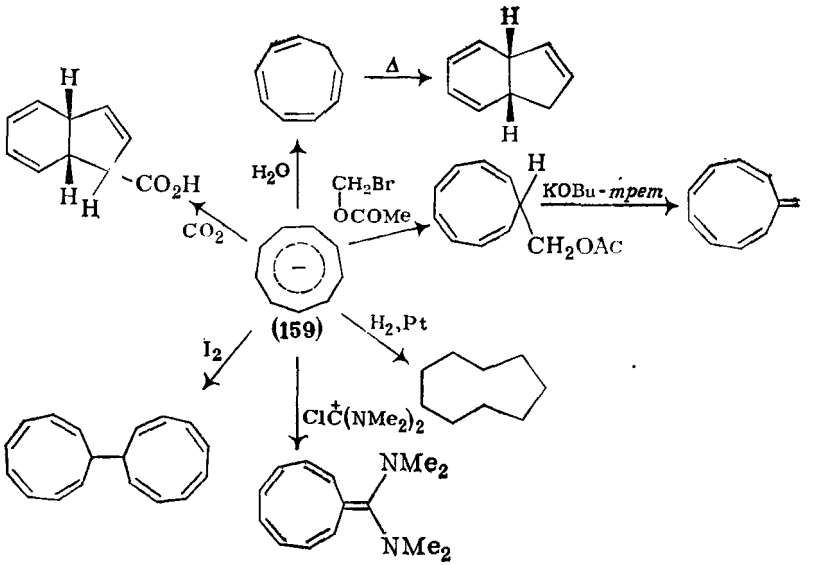
(40)

Циклононатетраенил-анион получен в полностью-*цис*- (**159**) [86] и в моно-*транс*-форме (**160**) [87] {схема (41)}. Реакция 9-хлор- (**158а, б**) или 9-метоксибицикло[6.1.0]нонатриена [**158в**] с щелочными металлами в ТГФ дает анион (**159**). Если обработать *анти*-9-метоксибицикло[6.1.0]нонатриен (**158в**) калием в ТГФ при —80 °С, то образуется моно-*транс*-ион (**160**) — по-видимому, в результате конротаторного раскрытия циклопропильного аниона. При комнатной температуре в присутствии калия анион (**160**) превращается в (**159**). Тем не менее в чистом состоянии анион (**160**) термически устойчив, так что скорость топомеризации [(**160**) ⇄ ⇄ (**160а**) ⇄ (**160б**) и т. д.] для него гораздо выше, чем скорость изомеризации. Спектр ^{1}H-ЯМР аниона (**160**) при —40 °С показывает, что внешние протоны резонируют в слабом поле (δ 7,3—6,4 млн$^{-1}$), а протон, обращенный внутрь — в сильном поле (δ —3,52 млн$^{-1}$).



(41)

В спектре ^{1}H-ЯМР полностью-*цис*-иона (**159**) имеется синглет с δ 7,0 млн$^{-1}$, хотя величина химического сдвига зависит от природы противоиона и растворителя. Электронный спектр поглощения (**159**) содержит интенсивную полосу при 251 нм и более слабый двойной максимум при 320 нм, что соответствует виду спектра, вычисленного для молекулы с симметрией D_{9h}. Анион (**159**) вступает в целый ряд нуклеофильных реакций [схема (42)].

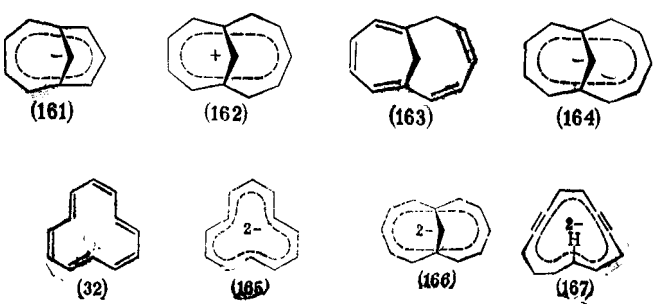


(42)

Синтезирован также диатропный 1,6-метаноциклононатетраенил-анион (**161**); в спектре ^{1}H-ЯМР протоны метиленового мостика резонируют в сильном поле.

В последние несколько лет широко исследовалась химия макроциклических аннуленил-ионов и был получен ряд такого рода систем. Хотя циклоундекапентаенил-катион неизвестен, соответствующий мостиковый ион (**162**) получен в виде борфторида и оказался диатропным [88а]. Данные рентгеноструктурного анализа этого борфторида лучше согласуются с существованием (**162**) в виде делокализованной 10π-электронной системы, нежели со структурой бензогомотропилия. Расстояние между атомами С-1 и С-6 довольно велико (0,2299 нм) [88б].

Анион (**164**), имеющий 12π-электронов, получен при действии на углеводород (**163**) дейтероамидом калия в жидком дейтероаммиаке [89]. Анион отчетливо проявляет паратропные свойства, так как находящиеся внутри протоны метиленового мостика резонируют в очень слабом поле (δ 10,31 и 14,19 млн$^{-1}$).

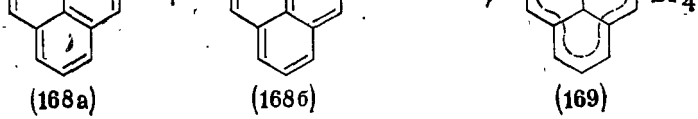


Чрезвычайно неустойчивый [12]аннулен (**32**) может быть полярографически или действием щелочных металлов восстановлен в содержащий 14π-электронов [12]аннуленил-дианион (**165**), представляющий собой устойчивую, диатропную систему [90]. Спектр ^{1}H-ЯМР дианиона содержит три сигнала (δ 6,98; 6,23 и —4,6 млн$^{-1}$) и не зависит от температуры. Это означает, что в дианионе (**165**) не происходит обмена между протонами, находящимися во внешнем и внутреннем положении. Такое поведение контрастирует с поведением [12]аннулена (**32**), где подобный обмен проходит быстро.

Мостиковые [12]аннуленил-дианионы типа (**166**) [91а] или дегидро[12]аннуленил-дианионы типа (**167**) [91б] получены из соответствующих аннуленов. Паратропный характер исходных систем полностью исчезает в сильно диатропных дианионах. В спектрах ^{1}H-ЯМР ионов (**166**) и (**167**) протоны метиленового мостика и протон, направленный внутрь цикла, резонируют соответственно при δ —6,44 и —6,88 млн$^{-1}$.

Реакция *транс*-15,16-диметил-15,16-дигидропирена (**14**) с металлическим калием сначала дает анион-радикал, а затем паратропный дианион с 16π-электронами. В спектре ^{1}H-ЯМР дианиона протоны находящихся внутри кольца метильных групп резонируют в очень слабом поле (δ 21,0 млн$^{-1}$), что чрезвычайно резко отличается от спектра (**14**), где соответствующие протоны CH_3-групп наблюдаются при δ —4,25 млн$^{-1}$ [92а]. Аналогичным образом 1,6,8,13-пропандиилиден[14]аннулен (**44**) превращается в соответствующий паратропный дианион [92б].

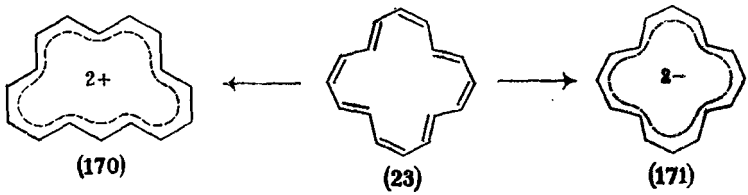
Мостиковый [15]аннуленил-катион (**169**) был получен при отрыве гидрид-иона от смеси углеводородов (**168а, б**) и охарактеризован в виде кристаллического, окрашенного в красно-коричневый цвет борфторида [схема (43)]. Величина pK_{R^+} этого катиона превышает 8,4; похоже, что это самый устойчивый из известных карбениевых ионов. Синтезирован также ряд других мостиковых [15]аннуленил-катионов.



(**168а**) (**168б**) (**169**) (43)

[16]Аннуленил-дикатион (**170**) образуется при действии фторсульфоновой кислоты на раствор [16]аннулена в смеси жидкого SO_2 и CD_2Cl_2 при —80 °С {схема (44)} [94]. Фиолетовый раствор дикатиона обнаруживает диатропные свойства и, судя по спектру ^{1}H-ЯМР, дикатион имеет конфигурацию, передаваемую формулой (**170**). [16]Аннулен (**23**) под действием щелочных металлов может

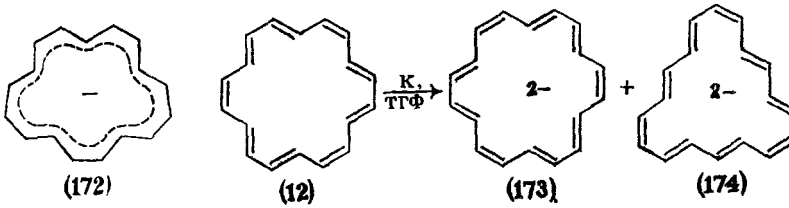
быть также восстановлен до [16]аннуленил-дианиона (171) [схема (44)] [95].



(170) (23) (171) (44)

Дианион (171) представляет собой диатропную 18π-электронную систему, в ^{1}H-ЯМР спектре которой сигналы внутренних протонов появляются при δ −8,17 млн$^{-1}$. Таким образом, и дикатион и дианион по своим свойствам полностью противоположны паратропному [16]аннулену. Дианион (171) имеет отличную от дикатиона (170) конфигурацию, а его спектр не зависит от температуры; это показывает, что в (171) нет обмена положениями между внешними и внутренними протонами. Все вышесказанное еще раз подтверждает важную роль электронной структуры: оба иона, относящиеся к типу $4n + 2$-систем, существуют в единственной конфигурационной форме (хотя конфигурация у них разная), тогда как относящийся к $4n$-подгруппе [16]аннулен (23) представляет собой смесь конфигурационных изомеров.

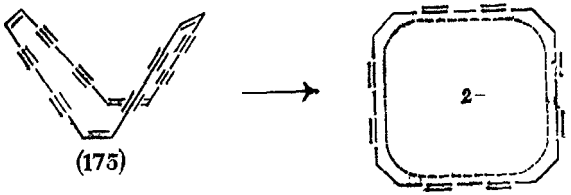
Был синтезирован также [17]аннуленил-анион (172). В его спектре ^{1}H-ЯМР внутренние протоны резонируют при δ −7,97 млн$^{-1}$, а внешние — при δ 9,52 и 8,21 млн$^{-1}$ [96]. Ясно, что этот анион представляет собой сильно диатропную 18π-электронную систему.



(172) (12) (173) (174) (45)

Реакция [18]аннулена (12) с металлическим калием при −80 °С дает [18]аннуленил-дианион, 20π-электронную паратропную систему [уравнение (45)]. В спектре ^{1}H-ЯМР этого дианиона внутренние протоны резонируют при δ 29 млн$^{-1}$, внешние — при δ −1,13 млн$^{-1}$, что согласуется с существованием дианиона в виде смеси конфигурационных изомеров (173) и (174). Единственным более крупным из полученных до сих пор ионов является дианион

(176), полученный из октадегидро[24]аннулена (175) [уравнение (46)]; он, по-видимому, является 26 π-электронной системой.



(175) (176) (46)

В случае аннуленов с большим размером цикла $4n$ системы часто существуют в виде смеси конфигурационных изомеров, тогда как соответствующие $4n+2$-системы имеют только одну конфигурацию. Это наглядно проявляется при переходе от нейтральной $4n$-системы к заряженной системе $4n+2$ [уравнение (46)] или, наоборот, при переходе от нейтральной $4n+2$ системы к заряженной $4n$ системе [см. уравнение (45)]. В ионах типа $4n+2$ барьер интерконверсии для обмена положениями между протонами внутри и снаружи цикла выше, чем в нейтральных $4n+2$-системах. Это, вероятно, является следствием неудобства локализации заряда в непланарном переходном состоянии. И наоборот, можно ожидать, что энергия планарных $4n$-ионов (которые можно рассматривать как переходные состояния между непланарными формами) должна понизиться за счет делокализации заряда.

График зависимости химических сдвигов протонов в спектре ^{1}H-ЯМР от плотности заряда на атомах углерода имеет линейный вид для всех рассмотренных значений n. Различие в линиях можно объяснить усилением кольцевого тока при увеличении n. Углы наклона прямых для значений $n = 1, 2, 4$ приблизительно параллельны, как этого и следовало ожидать для эффекта, зависящего от плотности заряда. В противоположность этому химические сдвиги в спектрах ^{13}C-ЯМР мало зависят от кольцевого тока. Химические сдвиги здесь отражают только изменение плотности заряда на каждом С-атоме, и потому все циклические ионы могут быть описаны одним общим линейным графиком [73б].

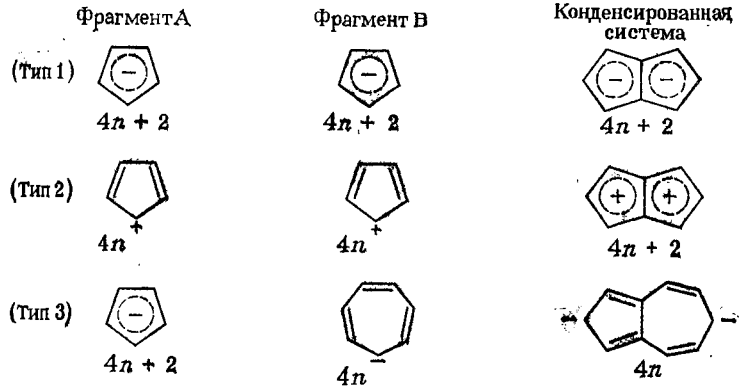
2.6.8. АРОМАТИЧЕСКИЕ И АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ИОНЫ

При переходе к сопряженным полициклическим ионам возникают проблемы, с которыми в ряду моноциклических ионов не приходится встречаться. Так, если в моноциклических ионах электроны делокализованы по всей системе, то полициклические ионы могут вести себя так, как если бы они были составлены из отдельных циклов, а не представляли одну общую систему. Поэтому нельзя правильно предсказать свойства полициклических ионов на

основании одного только подсчета π-электронов и механического использования правила Хюккеля. Эти ионы в зависимости от π-электронного характера составляющих их фрагментов можно подразделить на три группы. К первой группе относятся ионы, состоящие из двух конденсированных $4n+2$ π-электронных фрагментов. Ко второй относятся ионы, полученные комбинацией двух фрагментов $4n$-типа. Наконец, в третью группу входят ионы, построенные из одного фрагмента $4n$-типа и одного фрагмента $4n+2$-типа (табл. 2.6.5). Суммарное число π-электронов в ионах первой и второй группы равно $4n+2$, тогда как в ионах третьей группы оно равно $4n$. Примеры, иллюстрирующие это положение, приведены под таблицей. Общее число π-электронов в полициклических системах определяется по формуле $4m+2x-2y$, где m — сумма всех значений n для каждого из составляющих циклов, x — число колец $4n+2$-типа, y — число сочленений между циклами. Эта формула приложима к ионам, приведенным под табл. 2.6.5.

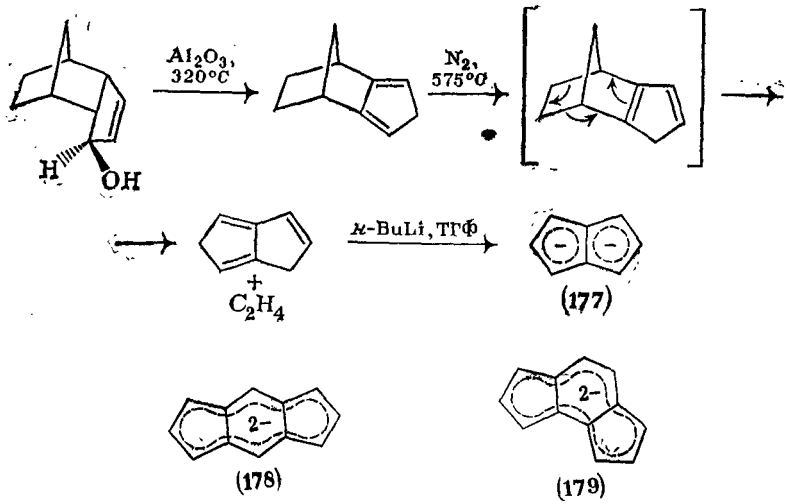
Таблица 2.6.5. Классификация полициклических ионов

Тип	Фрагмент А	Фрагмент В	Общее число π-электронов	π-
1	$4n+2$	$4n+2$	$4n+2$	
2	$4n$	$4n$	$4n+2$	
3	$4n+2$	$4n$	$4n$	



Сегодня известен целый ряд бициклических ионов. Дианион пенталена (**177**) с его десятью π-электронами относится к системам типа 1. Он был получен Катцем и Розенбергером [97] с помощью реакций, представленных на схеме (**47**). Спектр ^{1}H-ЯМР этого дианиона имеет вид AB_2-системы, состоящей из двухпротонного триплета при δ 5,73 и четырехпротонного дублета при τ 4,98 млн$^{-1}$. Величины химических сдвигов близки к величине химического сдвига протонов в циклопентадиенил-анионе (**126**). Пенталенил-дианион (**177**) соотносится с пенталеном точно таким

же образом, как циклооктатетраенил-дианион (157) соотносится с циклооктатетраеном (2). Дианионы *сим*-индаценила (178) [98] и *асим*-индаценила (179) [99] также относятся к дианионам типа 1, так как содержат четырнадцать π-электронов. Оба дианиона были получены в виде чувствительных к кислороду воздуха солей; судя по спектрам ^{1}H-ЯМР, они представляют собой плоские диатропные системы.



(47)

(177)

(178)

(179)

Дианион гептален (181) «составлен» из двух циклогептатриенильных анионов (т. е. из двух $4n$-фрагментов); он относится к системе типа 2 и имеет в сумме четырнадцать π-электронов. Недавно он был получен [100] при восстановлении гептален (180) литием в ТГФ [схема (48)] через промежуточное образование анион-радикала. В его спектре ^{1}H-ЯМР виден дублет четырех протонов при δ 7,65, триплет двух протонов при δ 6,25 и триплет четырех протонов при δ 5,74 млн$^{-1}$, а в спектре ^{13}C-ЯМР с широкополосной развязкой от протонов наблюдаются сигналы от четырех типов атомов углерода. Дианион (181) по всем признакам является делокализованной диатропной 14π-электронной системой, свойства которой заметно отличаются от свойств составляющих ее циклогептатриенильных анионов (153) (см. разд. 2.6.7). Это единственный пример системы типа 2, проявляющий свойства частицы с $4n + 2$ π-электронами вместо свойств, присущих двум $4n$-компонентам. Такое поведение должно быть в значительной степени обусловлено делокализованной формой дианиона, обеспечивающей лучшее рассредоточение избыточной электронной плотности. Дианион гептален (181) также относится к гептален (180), как [12]аннуленилдианион (165) относится к [12]аннулену (32). Попытки получить дикатион гептален, систему типа 1, оказались неудачными. Ничего не известно о попытках получения дикатиона

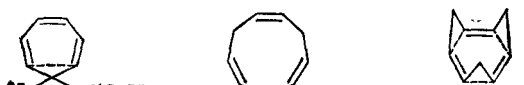
гептален — системы типа 2. Другие дианионы и дикатионы, родственные мостиковым аннуленам с числом атомов углерода в мостике, равном нулю, представляются весьма заманчивым объектом для синтеза.



(180) (181) (48)

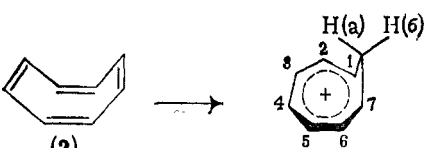
2.6.9. ГОМОАРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ *

Впервые предположение о том, что циклическая делокализация может иметь место в молекулах с нарушенной системой сопряжения, сделал еще Тиле при попытке объяснить низкую кислотность циклогептатриена. Позднее Деринг указал на то, что свойства так называемой кислоты Бухнера (182) согласуются с наличием 1,6-взаимодействия. Недавно Венер и Гюнтер [102] методом спектроскопии ^{13}C-ЯМР показали, что здесь действительно имеется вклад структуры норкарадиена. Термин «гомоароматическая система» был введен Уинстейном, который предположил, что в 1,4,7-циклононатриене (183) может иметь место взаимодействие несопряженных π-связей. Если бы такое взаимодействие действительно имело место, то углеводороду (183) можно было бы приписать структуру трисгомобензола (183а). Однако взаимодействие между двойными связями в молекуле (183) мало.



(182) (183) (183а)

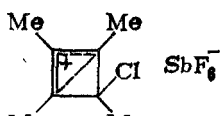
Наиболее убедительные примеры гомоароматического взаимодействия π-орбиталей можно найти в химии карбокатионов и карбанионов. Впервые такое взаимодействие было обнаружено в моногомотропилиевом катионе (184), полученном в 1962 г. Розенбергом и сотр. [103] при действии концентрированной серной кислоты на циклооктатетраен (2) [уравнение (49)].



(2) (184) (49)

* См. [73б, 101].

В спектре ^{1}H-ЯМР катиона (184) протоны при С-2 и С-6 резонируют в слабом поле (δ 8,5 млн$^{-1}$), а соседние с «метиленовым мостиком» протоны при С-1 и С-7 — в несколько более сильном поле (δ 6,6 млн$^{-1}$). Два мостиковых протона сильно различаются по величине химического сдвига: ориентированный в сторону кольца протон Н(а) резонирует в сильном поле (δ —0,6 млн$^{-1}$), а внешний протон Н(б) — в слабом поле (δ 5,2 млн$^{-1}$). Разность значений химических сдвигов для Н(а) и Н(б) соответствует величине, ожидаемой для протонов, находящихся внутри и на периферии диатропной молекулы. Позднее был синтезирован ряд других гомотропилиевых ионов, и все они оказались диатропными системами. Другими хорошо изученными гомоароматическими ионами являются ион тетраметилгомоциклопропения (185) [104], анион бисгомоциклопентадиенила (186) [105] и дианион моногомоциклооктатетраенила (187) [106].



(185)

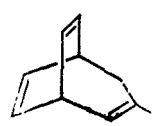

(186)

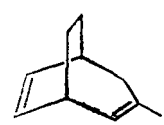


(187)

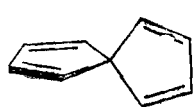
В дополнение к концепции гомоароматичности выдвинута [107] концепция бициклоароматичности, согласно которой признаки ароматического сопряжения можно обнаружить в непланарных молекулах. Считается, что бициклоароматичность может проявляться только у нечетных систем с общим числом π-электронов, равным $4n$; имеются некоторые свидетельства в пользу повышенной устойчивости аниона (188). Катализируемый основаниями дейтероводородный обмен в углеводороде (189) протекает в 750 раз быстрее, чем в углеводороде (190) [108]. Можно предположить, что это обусловлено большей устойчивостью бициклосопряженного иона.

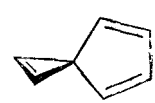

(188)


(189)


(190)

Для непланарных π-систем была предложена также концепция спиросопряжения [109]. Взаимодействие такого рода могло бы, в принципе, иметь место в молекулах типа (191) или (192). Однако до сих пор не имеется серьезных доказательств реальности такой стабилизации.


(191)


(192)

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. Sondheimer and R. Wolovsky*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 260.
2. Для общего обзора см.: P. J. Garratt, 'Aromaticity', McGraw-Hill, New York, 1971, chapters 3, 4, 5.
3. *M. P. Cava and M. J. Mitchell*, 'Cyclobutadiene and Related Compounds', Academic, New York, 1967.
4. *R. Willstätter and E. Waser*, Ber., 1911, **44**, 3423; R. Willstätter and M. Heidelberger, ibid., 1913, **46**, 517.
5. Для обзора по химии циклооктатетраена см. G. Schröder, 'Cyclooctatetraene', Verlag Chemie, Weinheim, 1965; H. Röttele, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', ed. E. Müller, Verlag Chemie, Stuttgart, 1972, vol. 5/1d, p. 417; L. A. Paquette, Tetrahedron, 1975, **31**, 2855; G. I. Fray and R. G. Saxton, 'The Chemistry of Cyclo-octatetraene and its Derivatives', Cambridge U. P., 1978.
6. *W. Reppe, O. Schlichting and H. Meister*, Annalen, 1948, **560**, 93.
7. *C. W. Bird*, 'Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis', Logos, London, 1967.
8. *R. Huisgen and F. Mietzsch*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1964, **3**, 83; *R. Huisgen, W. E. Konz, and G. E. Gream*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 4105.
9. *E. Vogel, H. Kiefer, and W. R. Roth*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1964, **3**, 442.
10. *K. Mislow*, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1489.
11. *E. Vogel and H. D. Roth*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1964, **3**, 228; E. Vogel, in 'Aromaticity', Special Publications, The Chemical Society, London, 1967, No. 21, p. 113.
12. *V. Boekelheide and J. B. Phillips*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 1545.
13. *P. J. Garratt and K. Grohmann*, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', ed. E. Müller, Verlag Chemie, Stuttgart, 1972, vol. 5/1d, p. 527.
14. *K. Stöckel and F. Sondheimer*, Org. Synth., 1974, **54**, 1.
15. *F. Sondheimer*, Pure Appl. Chem., 1963, **7**, 363; Proc. Roy. Soc., 1967, **A297**, 173; 'Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research', XII, 'Organic Synthesis', ed. W. O. Milligan, Houston, Texas, 1969, p. 125; Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 81.
16. *G. Schröder*, Pure Appl. Chem., 1975, **44**, 925.
17. *T. L. Burkoth and E. E. van Tamelen, in* 'Nonbenzenoid Aromatics', ed. J. P. Snyder, Academic, New York, 1969, vol. 1, p. 63; *E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, and R. H. Greeley*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 6120.
18. *S. Masamune, K. Hojo, Kiyomi Hojo, G. Bigam, and D. L. Rabenstein*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 4966.
19. *a. J. F. M. Oth, J. M. Gilles, and G. Schröder*, Tetrahedron Letters, 1970, 67.
19. *b. G. Schröder and J. F. M. Oth*, ibid., 1966, 4083; *G. Schröder, W. Martin, and J. F. M. Oth*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1967, **6**, 870.
20. *E. Vogel*, in 'Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research', XII, 'Organic Synthesis', ed. W. O. Milligan, Houston, Texas, 1969, p. 215; Pure Appl. Chem., 1971, **28**, 355.
21. *E. Vogel, W. Klug, and A. Breuer*, Org. Synth., 1974, **54**, 11.
22. *E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, and J. F. M. Oth*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 281; *E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen, and J. F. M. Oth*, ibid., 1974, **13**, 283.
23. *K. P. C. Vollhardt*, Synthesis, 1975, 765.
24. *H. Staab, F. Graf, and B. Junge*, Tetrahedron Letters, 1966, 743.
25. *R. H. Mitchell and V. Boekelheide*, J. Amer. Soc., 1970, **92**, 3510.
26. *G. M. Badger, G. A. Elix, and G. E. Lewis*, Austral. J. Chem., 1966, **19**, 1221.
27. Сводку по спектрам аннуленов см.: *R. C. Haddon, V. R. Haddon, and L. M., Jackman*, Current Topics Chem. Res., 1971, **16**, 105.
28. *J. Bregman, F. L. Hirshfield, D. Rabinovich, and G. M. J. Schmidt*, Acta Cryst., 1965, **19**, 227; *F. L. Hirschfield and D. Rabinovich*, ibid., 1965, **19**, 235.

29. *J. F. M. Oth, J. C. Buenzli, and Y. de J. de Zélicourt*, Helv. Chim. Acta, 1974, **57**, 2276.
30. *K. Stöckel, P. J. Garratt, F. Sondheimer, Y. de J. de Zélicourt, and J. F. M. Oth*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 8644.
31. *R. B. DuVernet, T. Otsubo, J. A. Lawson, and V. Boekelheide*, J. Amer. Chem. Soc. 1975, **97**, 1629.
32. *H. J. Dauben, J. D. Wilson, and J. L. Laity, in* 'Nonbenzenoid Aromatics', ed. J. P. Snyder, Academic, New York, 1971, vol. 2, p. 167.
33. *M. Dobler and J. D. Dunitz*, Helv. Chim. Acta, 1965, **48**, 1429.
34. *E. Vogel, W. Maier, and J. Eimer*, Tetrahedron Letters, 1966, **655**; *J. J. Bloomfield and J. R. Smiley Irelan, ibid.*, 1966, 2971.
35. *S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio, and R. L. Sobczak*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 8277.
36. *C. C. Chiang and J. C. Paul*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 4741.
37. *E. Vogel, J. Sombroek, and W. Wagemann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 564.
38. *A. Alscher, W. Bremser, D. Cremer, H. Günther, H. Schmickler, W. Sturm, and E. Vogel*, Chem. Ber., 1975, **108**, 640.
39. *V. Boekelheide*, in 'Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry', ed. T. Nozoe et. al., Hirokawa, Tokyo, 1973, vol. 1, p. 47; Pure Appl. Chem., 1975, **44**, 751.
40. *R. M. McQuilkin, B. W. Metcalf, and F. Sondheimer*, Chem. Comm., 1971, 338.
40*a*. *J. F. M. Oth*, Pure Appl. Chem., 1971, **25**, 573.
40*б*. *I. C. Calder and P. J. Garratt*, J. Chem. Soc. (B), 1967, 660.
40*в*. *B. W. Metcalf and F. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 6675.
41. *S. M. Johnson, J. C. Paul, and G. S. D. King*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 643.
42. *G. Schröder, W. Martin, and J. F. M. Oth.*, Angew. Chem. Internat, Edn., 1967, 6, 870.
43. *L. Watts, J. D. Fitzpatrick, and R. Pettit*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 3253; 1966, **88**, 623.
44. *C. Y. Lin and A. Krantz*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 1111.
45. *O. L. Chapman, C. L. McIntonsh, and J. Pacansky*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 1337.
46. *G. Maier, H.-G. Hartan, and T. Sayrac*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 226; *G. Maier and H. P. Reisenauer*, Tetrahedron Letters, 1976, 3591.
47. *G. Maier*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 425.
48. *R. Gompper and G. Seybold*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 824; «Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry», ed. T. Nozoe et al., Hirokawa, Tokyo, 1977, vol. 2, p. 29; *M. Neuenschwander and A. Niederhauser*, Helv. Chim. Acta, 1970, **53**, 519.
49. *H. Kimling and A. Krebs*, Angew. Chim. Internat. Edn., 1972, **11**, 932.
50. *H. Irngartinger and H. Rodewald*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 740.
51. *G. Lauer, C. Müller, K. W. Schulte, A. Schweig, and A. Krebs*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 544.
52. *L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, and S. Masamune*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1973.
53. *S. Masamune, H. Nakamura, M. Suda, and H. Ona*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 8481; *G. Maier and A. Alzérreca*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 1015.
54. *M. J. S. Dewar and H. W. Kollmar*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 2933.
55. *W. T. Borden*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5968.
56. *G. Maier and W. Sauer*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1977, **16**, 51.
57. *L. A. Paquette, J. M. Photis, and G. D. Ewing*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3538; *L. A. Paquette and J. M. Photis*, ibid., 1976, **98**, 4936.
58. *L. A. Paquette, J. M. Gardlik, and J. M. Photis*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 7096.
59. *N. A. Bailey and R. Mason*, Proc. Roy. Soc., 1966, **A290**, 94.
60. *M. Nakagawa*, «Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry», ed. T. Nozoe et al., Hirokawa, Tokyo, 1973, vol. 1, p. 191; Pure Appl. Chem., 1975, **44**, 885.
60a. *M. Nakagawa*, Pure Appl. Chem., 1975, **44**, 885.

61. *K. Grohmann and F. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 7119.
62. *H. A. Saab, F. Graf, and B. Gunge*, Tetrahedron Letters, 1966, 743; *H. A. Staab and F. Graf*, Chem. Ber., 1970, **103**, 1107.
63. *U. E. Meissner, A. Gensler, and H. A. Staab*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **115**, 365.
64. *R. H. Mitchell and R. J. Carruthers*, Tetrahedron Letters, 1975, 4331.
65. *H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker, and E. Vogel*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 243.
66. *U. E. Meissner, A. Gensler, and H. A. Staab*, Tetrahedron Letters, 1977, 3.
67a. H. N. C. Wong and F. Sondheimer, Angew. Chem. Internat. Edn., 1976, **15**, 117.
67б. *H. N. C. Wong, P. J. Garratt, and F. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5604.
68. *H. A. Staab and R. Bader*, Chem. Ber., 1970, **103**, 1157.
69. *H. Günther, A. Shyoukh, D. Cremer, and K. H. Frisch*, Tetrahedron Letters, 1974, 781.
70. *T. M. Cresp and F. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 4412; ibid., 1977, **99**, 194.
71. *T. Kashitani, S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 4424; *S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa*, ibid., 1976, **98**, 6410.
72a. *T. Nozoe*, Prog. Org. Chem., 1961, **5**, 132.
72б. *P. J. Garratt and M. V. Sargent*, in «Nonbenzenoid Aromatics», ed. J. P. Snyder, Academic, New York, 1971, vol. 2, p. 207.
73. *R. Breslow, J. T. Groves, and G. Ryan*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5048; *R. Breslow and J. T. Groves*, ibid., 1970, **92**, 984.
74. *D. G. Farnum, G. Mehta, and R. G. Siberman*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5048.
75. *R. Breslow*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 5318.
76. *G. A. Olah and J. S. Staral*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 6290.
77. *R. Breslow and W. Chu*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 2165.
78. *M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, and V. J. Kuck*, J. Amer. Chem., Soc., 1973, **95**, 3017.
79. *J. S. McKennis, L. Brener, J. R. Schweiger, and R. Pettit*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 365.
80. *P. L. Pauson*, «Organometallic Chemistry», Arnold, London, 1967; *D. E. Bublitz and K. L. Rinehart*, Org. Reactions, 1969, **17**, 1; *M. Rosenblum*, «Chemistry of the Iron Group Metallocenes», Wiley, New York, 1965, vol. 1.
80a. *А. Н. Несмеянов.* Химия ферроцена., Наука. М., 1969.
81. *G. A. Olah, J. S. Staral, and L. A. Paquette*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1267.
82. *H. J. Dauben and M. R. Rifi*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3041.
83. *R. Breslow and H. W. Chang*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 2200.
84. *S. W. Staley and A. W. Orvedal*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3382.
85. *T. J. Katz*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 3784, 3785.
86. *T. J. Katz and P. J. Garratt*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2852; **1964**, **86**, 5194; *E. A. LaLancette and R. E. Benson*, ibid., 1963, **85**, 2853; 1965, **87**, 1941.
87. *G. Boche, H. Böhme, and D. Martens*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1969, **8**, 594; *G. Boche, D. Martens, and W. Danzer*, ibid., 1969, **8**, 984; *G. Boche, A. Bieberbach, and H. Weber*, ibid., 1975, **14**, 562.
88a. *W. Grimme, H. Hoffmann e. a.*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, **4**, 354.
88б. *R. Destro T. Pilati, and M. Simonetta*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1999.
89. *S. W. Staley and A. W. Orvedal*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3384.
90. *J. F. M. Oth and G. Schröder*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 904.
91a. *J. F. M. Oth, K. Müllen, H Königshofen, M. Mann, Y. Sakata, and E. Vogel*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 284.
91б. *P. J. Garratt, N. E. Rowland, and F. Sondheimer*, Tetrahedron, 1971, **27**, 3157.
92a. *R. H. Mitchell, C. E. Klopfenstein, and V. Boekelheide*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4931.
92б. *F. Gerson, K. Müllen, and E. Vogel*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 2924.

93. *I. Murata, K. Yamamoto, and Y. Kayane*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 808.
94. *J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange, and G. Schröder*, Angew. Chem., Internat. Edn., 1973, **12**, 327.
95. *J. F. M. Oth, G. Anthoine, and J.-M. Gilles*, Tetrahedron Letters, 1968, 6265.
96. *G. Schröder, G. Plinke, C. M. Smith, and J. F. M. Oth*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1973, **12**, 325.
97. *T. J. Katz, M. Rosenberger, and R. K. O'Hara*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 249.
98. *K. Hafner*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1964, **3**, 165.
99. *T. Katz and J. Schulman*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 3169.
100. *J. E. M. Oth, K. Mullen, H. Konigshofen, J. Wassen, and E. Vogel*, Helv. Chem. Acta, 1974, **57**, 2387.
101. *S. Winstein*, in «Aromaticity», Special Publications, The Chemical Society, London, 1967, No. 21, p. 5; Quart. Rev., 1969, **23**, 141; *P. M. Warner*, in «Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemisctry», ed. T. Nozoe et. al., Hirokawa, Tokyo, 1977, vol. 2, p. 283.
102. *R. Wehner and H. Günther*, J. Amer Chem. Soc., 1975, **97**, 923.
103. *J. L. von Rosenberg, J. E. Mahler, and R. Pettit*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2842.
104. *T. J. Katz and E H. Gold*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 1600.
105. *J. M. Brown and J. L. Occolowitz*, Chem. Comm, 1965, 376; *J. M. Brown*, Chem. Comm., 1967, 638; *S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai, and J. M. Nicholson*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 3656.
106. *M. Ogliaruso, R. Rieke, and S. Winstein*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 4731.
107. *M. J. Goldstein*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 6357; *M. J. Goldstein and R. Hoffmann*, ibid., 1971, **93**, 6193.
108. *G. B. Trimitsis and A. Tuncay*, J. Amer. Chem. Soc., **1976**, **98**, 1977, и цитированные там ссылки.
109. *H. E. Simmons and T. Fukunaga*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5208; *R. Hoffmann, A. Imamura and G. D. Zeiss*, ibid., 1967, **89**, 5215.

2.7. КАРБОКАТИОНЫ И КАРБАНИОНЫ

Д. БЕТЕЛ (*University of Liverpool*)

2.7.1. КАРБОКАТИОНЫ *

2.7.1.1. Определение и номенклатура

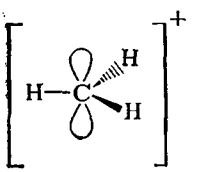
Любая положительно заряженная органическая частица с четным числом электронов, положительный заряд которой сосредоточен преимущественно на одном или нескольких углеродных атомах, входящих в состав частицы, называется карбокатионом. Следует различать два типа карбокатионов: карбениевые ионы и карбониевые ионы.

Производные трехвалентного карбокатиона CH_3^+ (1) называются *карбениевыми ионами*, поскольку формально они могут образоваться при протонировании карбенов, например $CH_2{:} + H^+ \longrightarrow \longrightarrow CH_3^+$. Хотя в соответствующих структурах возможна делокализация положительного заряда, характерной особенностью этого

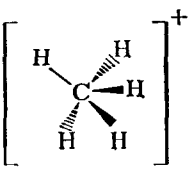
* См. [1]

типа карбокатионов является то, что наиболее существенный вклад вносят валентные структуры, содержащие трехковалентный атом углерода, который несет положительный заряд и обладает только шестью валентными электронами. В отсутствии значительных пространственных затруднений три связи карбениевого углеродного атома располагаются в одной плоскости (sp^2-гибридизация углерода), а положительный заряд локализован на $2p$-атомной орбитали углерода, перпендикулярной этой плоскости.

Карбониевыми ионами называют производные пентаковалентного карбокатиона CH_5^+ **(2)**, обладающего C_s-симметрией и формально образующегося путем протонирования метана. Такие частицы в отличие от карбениевых ионов являются электронодефицитными в том смысле, что число валентных электронов в них недостаточно для образования только двухэлектронных связей. Поэтому для структурного изображения карбониевых ионов используют двухэлектронную трехцентровую связь, как в гидридах бора, и следует отметить, что карбокатионы часто сравнивают с соединениями бора. Поскольку в течение многих лет термин кар-



(1)

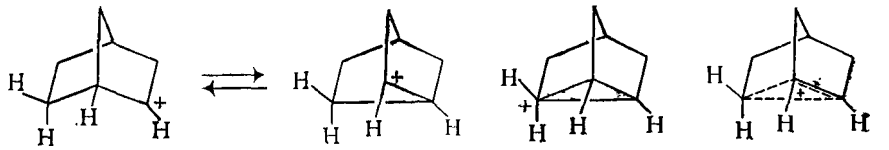


(2)

бониевый ион неправильно применяли для обозначения карбениевых ионов, то в дальнейшем, чтобы подчеркнуть различие между двумя типами карбокатионов, будет применяться термин пентакоординированный карбониевый ион.

Термины карбокатион, карбениевый ион и пентакоординированный карбониевый ион используются в этом разделе только как групповые термины. Для конкретных карбениевых ионов по возможности используется название алкилкатионы, а для пентакоординированных карбониевых ионов — катионированные (обычно протонированные) алканы. Однако имеется ряд карбкатионов, которые трудно отнести к определенному типу. К ним относится, например, карбокатион (3), норборнил-2-катион, который можно представить в виде двух быстро превращающихся друг в друга карбениевых ионов (3а) или в виде пентакоординированного карбониевого иона (3б). Обсуждение химических превращений карбкатиона (3) [2] и родственных ему «мостиковых» или «неклассических» карбениевых ионов вызвало многочисленные дискуссии, и

для изображения таких ионов часто используют делокализованные структуры, например типа (3в).

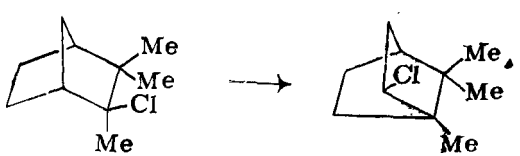


(3а) (3б) (3в)

2.7.1.2. Краткий исторический очерк развития химии карбокатионов

Образование окрашенных растворов при растворении соединений, подобных трифенилметанолу, в серной кислоте и аналогичное солям поведение, например трифенилметилхлорида в растворе диоксида серы, послужило основой химии карбениевых ионов, которая была заложена в начале XX века главным образом работами Байера, Гомберга, Вальдена и Ганча. Для обозначения образующихся при этом частиц Байер использовал термин «карбоний», имея в виду аналогию таких частиц с другими ониевыми ионами, однако этот термин был подвергнут критике Гомбергом, который предложил называть соли таких ионов «солями карбила». Термин карбениевый ион, как более логичный, был предложен Дильтеем почти 20 лет спустя, однако до 1970 г. в литературе сохранялась первоначальная номенклатура, где применялся термин карбониевый ион. В последнее время чрезвычайно горячо, в особенности в работах Ола, пропагандируется более рациональная схема номенклатуры карбокатионов, изложенная в разд. 2.7.1.1. Это связано с возрастающим интересом к электронодефицитным частицам типа CH_5^+, стимулированным результатами экспериментальных работ в газовой фазе и суперкислых средах, а также квантовохимическими расчетами.

В 1920-х годах было высказано предположение, что карбениевые ионы как короткоживущие интермедиаты образуются в некоторых органических реакциях. Так, Меервейн считал, что перегруппировка гидрохлорида камфена в изоборнилхлорид [уравнение (1)] протекает через образование промежуточного карбениевого иона. Вслед за Меервейном решающая роль для многих пере-



(1)

группировок интермедиатов, обладающих реакционным центром, который включает секстет электронов, была обоснована работами

ряда исследователей, в особенности Уитмора. Примерно в то же время прежде всего в работах Ингольда и Хьюза была выдвинута и развита идея о возможности образования карбениевых ионов в некоторых реакциях нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Такие реакции, обозначаемые символом S_N1, протекают по схеме (2). Особенно большое значение имело то обстоятельство, что в процессе исследования были установлены кинетические и стереохимические критерии механизма реакции. В послевоенные годы, используя в основном те же методы исследования, Уинстейн подробно описал поведение карбениевых ионов в растворе и, в частности, для объяснения ускорения реакции образования карбокатионов при гетеролизе связей, обусловленного участием в этом процессе соседних групп, развил концепцию мостиковых «неклассических» карбокатионов и показал важную роль ассоциации ионов в поведении карбениевых ионов.

$$R_3CX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R_3C^+ + X^- \xrightarrow[k_2]{Y^-} R_3CY \qquad (2)$$

Методика генерирования карбокатионов была значительно усовершенствована после 1965 г. использованием низких температур в суперкислых средах, что позволило непосредственно изучать структуру ионов (наиболее эффективно использование ЯМР-спектроскопии), которые ранее были известны только как короткоживущие неустойчивые интермедиаты. Бурное развитие в этот же период масс-спектрометрии и родственных методов, использующих газофазные реакции, привело к появлению новых структурных представлений и позволило получить количественную информацию, что облегчило прямое сравнение экспериментальных данных по карбокатионам с предсказаниями, полученными при использовании быстро развивающихся кванто-химических теоретических методов, начало которым заложил Хюккель.

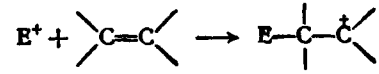
Химия карбокатионов оказала существенное влияние на развитие теории органической химии и понимание механизмов органических реакций. Она продолжает играть важную роль в синтетической органической химии, в технической химии, например в нефтехимии и в разнообразных биохимических процессах, например при исследовании биосинтеза терпенов и механизма действия лизоцима.

2.7.1.3. Методы генерации карбокатионов

Для генерирования карбениевых ионов можно использовать следующие общие методы: 1) гетеролитическое расщепление σ-связи, 2) присоединение электрофила к ненасыщенной функциональной группе, 3) перенос отрицательно заряженной частицы, например электрона или гидрид-иона, от нейтральной молекулы на соответствующий электрофильный акцептор, 4) перегруппировку

другого карбениевого иона. Первые три метода формально можно представить уравнениямн (3)—(5).

$$R_3CX \longrightarrow R_3C^+ + X^- \quad (3)$$



(4)

$$R_3CH + A \longrightarrow R_3C^+ + AH^- \quad (5а)$$

$$R_3C^{\bullet} + A \longrightarrow R_3C^+ + A^{\bullet -} \quad (5б)$$

Механизм простого распада [уравнение (3)] в газовой фазе в общем случае маловероятен. При подобной ионизации алкилбромидов изменение энтальпии (например, для $CH_3Br \approx 895$, $CH_2{=}CHCH_2Br$ 635, $C_6H_5CH_2Br$ 614 кДж·моль$^{-1}$) значительно больше энергии диссоциации связи ($D(CH_3{-}Br) \sim 280$, $D(CH_2{=}CHCH_2Br)$ 190, $D(PhCH_2{-}Br)$ 211 кДж·моль$^{-1}$) и потому предпочтительно протекает гомолитический разрыв связи. Однако если молекула R_3CX превращается сначала в катион-радикал $R_3CX^{\bullet +}$, например за счет столкновения с богатыми энергией электронами, то приобретенный в результате этого избыток энергии способствует распаду на R_3C^+ и $X^{\bullet}$. Следует, однако, иметь в виду, что такое превращение будет сопровождаться конкурирующими и последовательными процессами распада.

Стабилизующее взаимодействие образующихся ионов с молекулами растворителя приводит к тому, что в большинстве случаев процесс гетеролитического распада становится предпочтительным. Чем сильнее сольватация, тем более она благоприятствует процессу ионизации. Можно бы думать, что наилучшей мерой способности растворителя уменьшать эффект зарядов является диэлектрическая проницаемость ε_r, и в известной мере это именно так, однако данные табл. 2.7.1, полученные при изучении скоростей мономолекулярных реакций замещения и элиминирования, указывают на то, что изменение общей скорости образования карбениевого иона, характеризуемой величинами Y и $\log k_{ион}$, далеко не всегда следует симбатно эффекту растворителя. Несмотря на большой вклад в стабилизацию карбениевых ионов, сольватация в высшей степени не зависима от структуры карбениевого иона [4], что, по-видимому, обусловлено делокализацией заряда в изученных ионах [5]. Образованию данного карбениевого иона благоприятствуют те группы X, которые в условиях реакции дают наиболее устойчивые анионы. Наилучшими уходящими группами X являются анионы сильных кислот; по убывающей способности анионы можно расположить в следующий примерный ряд: $ClO_4^- > CF_3SO_3^- > ArSO_3^- > Br^- > Cl^- > n\text{-}NO_2C_6H_4CO_2^-$. Очень плохими уходящими группами являются анионы, производимые от значительно более слабых кислот, например ^-OH. Для отщепления таких групп приходится использовать различные катализаторы, например кислоты Бренстеда, под действием которых уходящая

Таблица 2.7.1. Влияние растворителей на константы скорости гетеролитического расщепления

Растворитель	ε_r (при 25 °C)	Y (при 25 °C) *	$\log k_{ион}$ (при 75 °C)**
Вода	78,5	3,493	—1,180
Муравьиная кислота	57,6	2,054	—0,929
Диметилсульфоксид	48,9	—	—3,738
Ацетонитрил	37,5	—	—4,221
Диметилформамид	36,7	—	—4,298
Метанол	32,6	—1,090	—2,796
Этанол	24,3	—2,033	—3,204
Ацетон	20,5	—	—5,067
трет-Бутиловый спирт	12,2	—3,26	—
Тетрагидрофуран	7,4	—	—6,073
Уксусная кислота	6,2	—1,639	—2,772
Диэтиловый эфир	4,2	—	—7,3

* $Y = \log(k/k_0)$ для сольволиза *трет*-бутилхлорида; k_0 — скорость сольволиза в стандартном растворителе — 80%-ном водном этаноле.

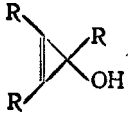
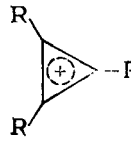
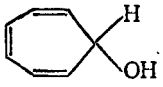
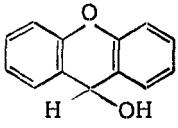
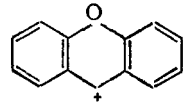
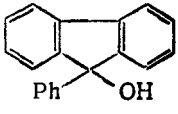
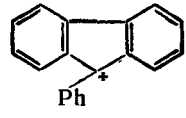
** Эти значения относятся к образованию титруемой кислоты из *n*-$MeOC_6H_4CMe_2CH_2OTs$. Считается, что в данном случае помехи за счет рекомбинации промежуточно образующихся ионных пар отсутствуют (см. с. 534).

группа отщепляется в виде нейтральной молекулы, а не аниона (количественные данные по константам равновесия приведены в табл. 2.7.2). В качестве катализаторов можно также использовать кислоты Льюиса, которые превращают эти группы в более стабильные анионы, или кислоты Льюиса на твердом носителе, например на силикагеле — оксиде алюминия. Сходным образом кислоты Льюиса, такие как $AlCl_3$ и BF_3, электрофильно катализируют гетеролиз связей в органических галогенидах, и именно такой путь предпочтителен для получения устойчивых карбениевых солей [6]. Образованию карбениевых ионов из органических галогенидов способствуют также ионы серебра, связывающие уходящий галоген в виде нерастворимой соли серебра AgX.

Более существенная модификация уходящей группы может в значительной степени облегчить ее отщепление. Например, для облегчения удаления NH_2-группы проводят диазотирование азотистой кислотой с образованием иона диазония $R_3CN_2^+$, разложение которого является высоко экзотермическим процессом с низкой энергией активации. Образующиеся в результате этих превращений карбениевые ионы обладают особенно высокой реакционной способностью, и их иногда называют «горячими» [7]. Изоэлектронные ионам диазония ацилкатионы R_3CCO^+ легко разлагаются с выделением оксида углерода и образованием карбениевого иона. Другой интересный метод генерации карбениевых ионов в сильно основных условиях основан на взаимодействии дигалокарбенов с алкокси-ионами [схема (6)].

$$R_3COH + CHBr_3 + {}^-OH \longrightarrow R_3CO^- + :CBr_2$$
$$\longrightarrow R_3C\ddot{O}\ddot{C}Br \longrightarrow R_3C^+ + CO + Br^- \qquad (6)$$

Таблица 2.7.2. Константы равновесия образования карбениевых ионов из спиртов в водных кислотах *

Спирт	Карбениевый ион	$pK_{R^+}^{**}$
	 при R = C_3H_7-*н*	7,2
	 при R = Ph	3,2
		4,7 0,17
Ph_3COH	Ph_3C^+	−6,44
Ph_2CHOH	Bh_2CH^+	−13,3
		−10,8

* Для более полной сводки см. [7а].

** K_{R^+} — константа равновесия реакции $R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+$.

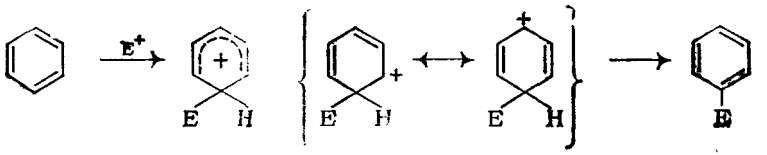
Еще один специальный метод получения карбениевых ионов основан на своеобразном расщеплении, следующим за ядерным β-распадом атома, связанного с потенциальным карбениевым центром. Так, β-распад трития в газообразном тритийметане приводит к очень неустойчивому катиону метилгелия, при распаде которого образуется метил-катион (1), как это показано на схеме (7) [8а]. Аналогично, 2-гидроксифенилкатионы были генерированы при

$$CH_3^3H \xrightarrow{\beta} CH_3^3He^+ \longrightarrow CH_3^+ + {}^3He \qquad (7)$$

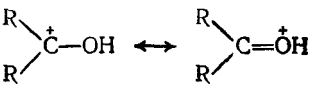
β-распаде соответствующих арилиодидов [8б].

Образование карбениевых ионов в результате присоединения [см. уравнение (4)] — важная стадия при реакциях электрофильного присоединения к олефинам и ацетиленам, катионной винильной полимеризации и при электрофильном ароматическом замещении [схема (8)]. Присоединение электрофила к ненасыщенным функциональным группам, содержащим гетероатомы (например, к карбонильной или иминной группе), приводит к катионам, которые

можно рассматривать как карбениевые (4а) или как гетероониевые (4б) ионы; их поведение отвечает обеим структурам.



(6)



(4а) (4б)

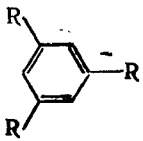
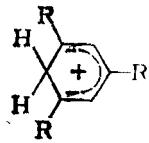
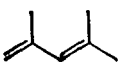
Протон является простейшим из электрофилов. В табл. 2.7.3 приведены некоторые значения H_0 — меры относительной способности кислотных растворителей переносить протон на органическое основание типа нитроанилина [9а]. Значения H_0 для реакций протонирования олефинов и ароматических соединений плохо коррелируют [9в]. Для такой корреляции лучше использовать функцию H_R'; к сожалению, эта функция может быть определена только для водных растворов кислот. Однако данные табл. 2.7.3 показывают, что, например, HSO_3F/SbF_5 («магическая кислота») приблизительно в 10^6 раз эффективнее серной кислоты для протонирования слабых органических оснований. В табл. 2.7.4 приведены значения кислотности, необходимые для протонирования некоторых ненасыщенных углеводородов.

Другими важными электрофилами являются другие карбениевые ионы, в том числе ацилкатионы, ион нитрония и галогены, участие которых в процессе электрофильного ароматического замещения было широко исследовано. Получены строгие химические и физические доказательства [10] (например, высокая *транс*-стереоселективность, данные ЯМР-спектроскопии), что при присоединении галогена (например, брома) к олефинам структура промежуточного образующегося катионного интермедиата лучше всего отвечает не β-бромкарбениевому иону [схема (9)], а циклическому

Таблица 2.7.3. Значения H_0 для некоторых кислых сред [9а]

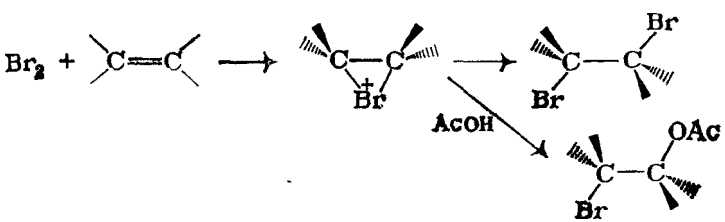
Кислота	$-H_0$	Кислота	$-H_0$
CF_3CO_2H	3,03 [9б]	HSO_3Cl	13,80
HF	≈11,0	$H_2S_2O_7$	14,44
H_2SH_4 (100%)	11,93	HSO_3F	15,07
[98% (вес.)]	10,44	HSO_3F+SbF_5 [4% (моль.)]	18,35

Таблица 2.7.4. Образование карбениевых ионов при протонировании ненасыщенных соединений в водной кислоте *

Основание	Карбениевый ион	pK_a	Концентрация кислоты для достижения полуионизации
Азулен	См. уравнение (12)	—1,7	2,3 *M* $HClO_4$
		—5,1 —	7 94,5% H_2SO_4
$Ph_2C{=}CH_2$	$Ph_2\overset{+}{C}CH_3$	—	71% H_2SO_4
		—	73% H_2SO_4

* Для более полной сводки см [9г].

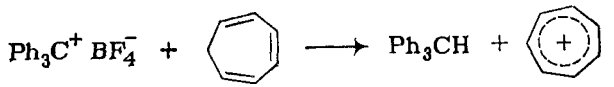
бромониевому иону. В случае других нуклеофилов, помимо бромидов, не удается различить обе возможные структуры интермедиата.



(9)

Процессы переноса при генерировании карбениевых ионов охватывают две важнейшие категории реакций. К первой из них относятся реакции межмолекулярного гидридного переноса {уравнение (5а)} [11], когда гидрид-ион переносится на подходящий акцептор-электрофил, в роли которого выступает обычно другой термодинамически менее устойчивый карбениевый ион. Типичный пример такой реакции приведен в уравнении (10). Аналогичные внутримолекулярные процессы (перегруппировки карбениевых ионов) рассмотрены в разд. 2.7.1.6. В ходе реакции обычно не отмечается обмена между переносимым водородом и подвижными протонами растворителя. Примером, когда такой обмен наблюдался и имел место кислотный катализ на стадии переноса, является реакция между пентаметилбензилкатионом и изобутаном [12]. Эту реакцию можно рассматривать как промежуточное звено,

связывающее химию карбениевых ионов с химией пентакоординированного карбониевого иона в растворе.



(10)

Карбениевые ионы могут также образовываться по аналогичному пути за счет переноса электрона от органического радикала [уравнение (5б)]. Как и в случае переноса гидрид-иона, электрон переходит непосредственно на акцептор, в роли которого могут выступать как химические реагенты, например катион двухвалентной меди [13], так и поверхность электрода [14]. Одним из важных процессов в газовой фазе является отрыв электрона при столкновении радикала с электроном, обладающим высокой энергией, или фотоном, но такой процесс нельзя рассматривать как процесс переноса.

Пентакоординированные карбониевые ионы образуются за счет присоединения, когда катион связывается с уже насыщенным центром молекулы. Наиболее достоверно такой процесс доказан для газофазных реакций (масс-спектрометрия высокого давления, ионциклотронная резонансная спектроскопия), при которых протоны или крупные катионные (карбениевые) частицы взаимодействуют с насыщенными молекулами {уравнение (11)} [15]. Водородный изотопный обмен в растворе метана в FSO_3H/SbF_5 можно объяснить промежуточным образованием пентакоординированного алкана, однако возможны и другие объяснения [16]. Протонированные алканы можно рассматривать как интермедиаты в процессах изомеризации и фрагментации [16], а также при анодном окислении [14] насыщенных углеводородов в суперкислой среде.

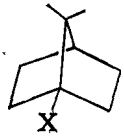
$$C_2H_5^+ + H_2 \longrightarrow C_2H_7^+ \qquad (11)$$

2.7.1.4. Типы карбокатионов

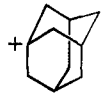
Хотя карбокатионы рассматривают обычно как реакционноспособные интермедиаты, они, однако, очень сильно различаются по своей устойчивости. Некоторые из них можно выделить в виде вполне устойчивых солей, тогда как время жизни других карбокатионов измеряется наносекундами.

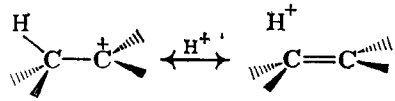
Первичные алкил-катионы обнаружены в газовой фазе и в виде крайне неустойчивых интермедиатов в растворах. Более устойчивые вторичные и третичные алкил-катионы могут быть получены в растворе в суперкислой среде, где они и могут быть исследованы спектроскопическими методами при низких температурах [17]. Трудно генерировать третичные ионы с зарядом в голове моста жестких бициклоалкановых систем, таких, например, как (5). Это обусловлено тем, что в таких системах трудно достичь копланарности связей у карбениевого центра, однако адамантил-1-катион

(6) хорошо известен. Делокализацию заряда в алкил-катионах обычно рассматривают в терминах индуктивного распределения заряда и сверхсопряжения связей C—H; вклад сверхсопряжения определяется конформацией карбениевого иона (ср. разд. 2.7.1.5).



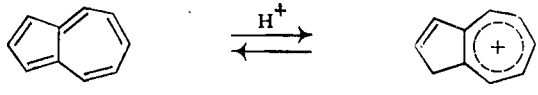
(5).


(6)



(7)

Делокализация положительного заряда карбениевого иона за счет связывания с π-системой приводит к стабилизации, если молекула может приобрести необходимую геометрию. Так, аллил- и особенно циклопентенил-катионы значительно устойчивее своих насыщенных аналогов. Подобным образом циклогексадиенил-катионы, образующиеся при протонировании аренов, также обладают значительной устойчивостью, и их изучение привело к веским доказательствам в пользу обычного механизма электрофильного ароматического замещения $S_E'2$ [18]. Особенно сильное стабилизующее влияние оказывают ароматические заместители, непосредственно связанные с карбениевым центром. Триарилметановые красители, подобные кристаллическому фиолетовому и малахитовому зеленому, представляют собой в высшей степени устойчивые карбениевые соли, и как отмечалось в разд. 2.7.1.2, именно триарилметил-катионы были первыми частицами, для которых была доказана структура карбениевых ионов. Наибольшего значения π-делокализация достигает в случае полностью сопряженных моноциклических катионов. Поэтому ионы, содержащие $(4n+2)$π-электронов, например циклопропенил- $(n=0)$ и циклогептатриенил-катионы, рассматриваются как ароматические системы. Хорошо известны устойчивые соли циклогептатриенил-катиона («тропилиевые соли»). Углеводороды, которые образуют такие ионы при протонировании, например азулен, являются основаниями [уравнение (12)]. Сила сопряжения в циклических катионах настолько велика, что даже в тех системах, где сопряжение прервано, прояв-



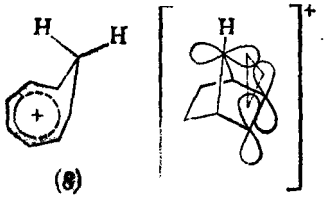
(12)

ляется достаточно сильное стабилизующее влияние. Так, при протонировании циклооктатетраена образуется гомоциклогептатриенил-катион (8). Напротив, циклические катионы, обладающие $4n$π-электронами, менее устойчивы, и их часто относят к антиароматическим частицам. *рπ*-Делокализация другого типа стабилизует

ион (9). Замечательную устойчивость α-ферроценилкатионов [19] можно объяснить взаимодействием *d*-орбиталей металла с катионным углеродом.

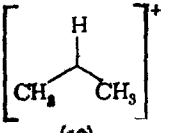
Бо́льшая часть данных по пентакоординированным карбониевым ионам относится к газовой фазе, где ионы идентифицируют по отношению массы к заряду. Это само по себе дает очень мало информации о структуре самих ионов. Тем не менее получены достаточные доказательства в пользу существования двух изомерных ионов состава $C_2H_7^+$, для которых на основании теоретических предпосылок [15в] более устойчивому иону приписана С—С-протонированная структура (**10**), а менее устойчивому — С—Н-протонированная структура (**11**). По-видимому, аналогичные трехцентровые связи существуют в протонированных циклопропанах — предполагаемых интермедиатах в некоторых перегруппировках [16б, в].

Интересную и противоречивую группу образуют мостиковые карбокатионы [20], устойчивость которых обычно больше ожидаемой на основании общих представлений об устойчивости карбениевых ионов. Так, ион (**3**) образуется при расщеплении σ-связи легче, чем аналогичные вторичные ионы. Для других мостиковых карбокатионов [21] предложены даже еще более необычные структуры; примерами служат катионы (**12**)—(**14**).

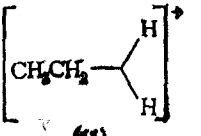


(**8**)

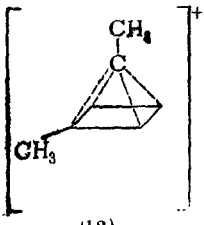
(**9**)



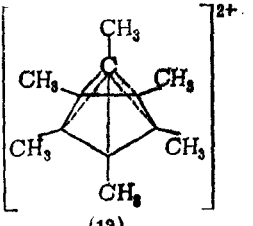
(**10**)



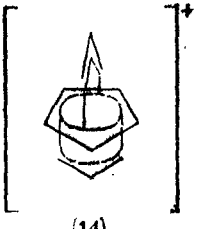
(**11**)



(**12**)



(**13**)



(**14**)

2.7.1.5. Изучение карбокатионов: методы и результаты

Как отмечено в разд. 2.7.1.3, карбокатионы можно генерировать как в газовой фазе, так и в растворе; известны также твердые соли карбокатионов. Для изучения карбокатионов используют различные методы; выбор метода обусловлен физическим состоянием иона, временем его жизни, природой требуемой информации (простое детектирование иона как неустойчивого интермедиата, или ко-

личественные данные о структуре и устойчивости карбокатиона). Обычно наряду с катионами присутствуют противоионы, что часто изменяет поведение карбокатиона.

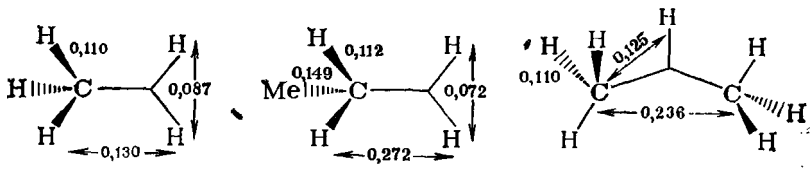
(1) Теоретические методы

Среди многочисленных квантово-химических (квантово-механических) методов, которые были использованы для расчетов карбокатионов, в данном разделе будут рассмотрены только методы молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) для сопряженных систем, *ab initio*, и возмущения МО. Эти методы применялись только для расчета карбокатионов в газовой фазе.

Метод МОХ как первый простой метод сыграл, возможно, наибольшую роль в создании теоретического фундамента для качественного и полуколичественного анализа сопряженных карбениевых ионов. По этому методу π-электронную систему рассматривают отдельно от σ-остова органической молекулы и энергии π-орбиталей, построенных по методу ЛКАО, оценивают, используя константу Кулона и резонансные интегралы (α и β соответственно). Полное пренебрежение взаимодействием электронов и использование несамосогласованного поля в карбениевых ионах приводит к неудовлетворительным количественным результатам. Однако вводя соответствующие параметры, можно достаточно хорошо предсказать, например, положение максимумов поглощения в электронных спектрах [22]. Одним из ценных предсказаний теории МОХ является то, что сопряженные нечетные альтернантные углеводороды (карбениевые ионы, карбанионы и свободные радикалы) обладают несвязывающей молекулярной орбиталью (вакантной у карбениевых ионов), которая является линейной комбинацией $2p$-атомных орбиталей углерода только на атомах, помеченных звездочкой. Отсюда следует, что в этом приближении ионный заряд сосредоточен именно на атомах, помеченных звездочкой, и можно очень просто предсказать его распределение. Вероятно, наибольшим успехом метода МОХ явилось предсказание (задолго до получения экспериментальных данных) особой устойчивости моноциклических карбениевых ионов ароматического типа, обладающих $(4n+2)\pi$-электронами, в частности циклопропенил- и циклогептатриенил-катионов, циклобутадиенил-дикатиона [24], а также триплетного основного состояния циклопентадиенил-катиона [25].

Помимо метода МОХ был разработан также ряд более сложных методов, включая метод самосогласованного поля (ССП), однако для достижения количественных результатов все эти методы нуждаются в параметризации [26]. В наиболее современных работах, однако, используют метод ССП *ab initio*, для которого не требуется экспериментальных данных [27]. Осуществляя минимизацию энергии карбокатионов в соответствии с геометрическими параметрами, удается предсказать структуру, и эти предсказания обычно хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Длины связей для пентакоординированных карбониевых ионов в настоящее время возможно получить только из теоретических расчетов; некоторые длины связей для структур (15)—(17) приведены ниже (в нм); эти данные получены при использовании базиса STO-3G.



(15) (16) (17)

Полезные качественные данные о структуре карбокатионов можно получить методами возмущения молекулярных орбиталей (ВМО) при использовании, например, МОХ в качестве базисной орбитали. Можно определить изменение энергии (возмущение), проистекающее за счет взаимодействия орбиталей меньших фрагментов молекулы; это изменение энергии уменьшается с увеличением расстояния между энергетическими уровнями взаимодействующих орбиталей. Эта процедура схематически представлена на рис. 2.7.1 на примере π-взаимодействия группы CH_2X с соседним карбениевым центром. При X = H как «бисекторная», так и «заслоненная» конформация энергетически эквивалентны, т. е. кон-

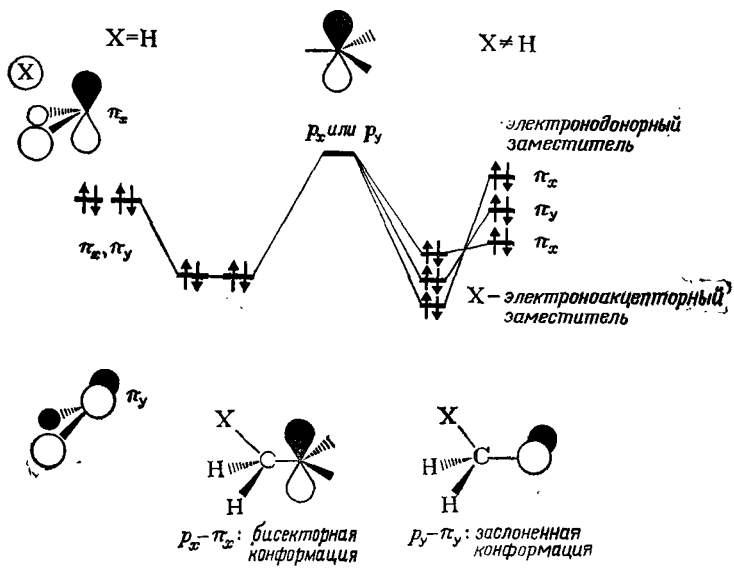


Рис. 2.7.1. Взаимодействие карбениевого иона с соседней CH_2X-группой.

формационная предпочтительность отсутствует. Однако если X — электроноакцепторный заместитель, бисекторная конформация становится менее выгодной, чем заслоненная, в случае электродонорного заместителя справедливо обратное соотношение.

(2) *Газофазные методы*

Масс-спектрометрические методы позволяют определить отношение массы к заряду, на основании которого можно судить о составе ионов, генерируемых, например, при использовании метода электронного удара или фотоионизации. Наряду с составом ионов можно определить энергии (потенциалы появления), которые требуются для образования ионов. Масс-спектрометрические методы не дают прямой информации о структуре ионов, однако она может быть выведена на основании последующей фрагментации ионов в масс-спектрометре [28] или при использовании двойного резонанса в случае ион-циклотрон-резонансной спектроскопии [29].

Если не учитывать избыток энергии образующихся фрагментов, то потенциал появления A карбениевого иона R^+, который образуется в реакции $RX - e^- \rightarrow R^+ + X\cdot$, выражается уравнением $A = I(R\cdot) + D(RX)$, где $I(R\cdot)$ — потенциал ионизации радикала $R\cdot$, а $D(RX)$ — энергия диссоциации связи. Величины потенциалов ионизации $I(R\cdot)$ можно определить непосредственно. Зная потенциал ионизации $I(R\cdot)$ и теплоту образования радикала $R\cdot$, можно установить теплоту образования карбокатионов R^+. В табл. 2.7.5 приведены эти величины для некоторых карбениевых ионов.

Работая при бóльших давлениях газа, чем обычно используются в аналитической масс-спектрометрии, можно изучать разнообразные ион-молекулярные реакции. Можно, например, генерировать карбениевые ионы и пентакоординированные карбониевые ионы соответственно протонированием олефинов или насыщенных углеводородов и изучать энергетические закономерности этих процессов. Подобные основности в газовой фазе выражают обычно как $-\Delta H$ протонирования и называют эту величину сродством к протону; ряд этих значений приведен в табл.2.7.6.

Таблица 2.7.5. Потенциалы ионизации радикалов $R\cdot$ и теплоты образования соответствующих карбениевых ионов R^+ [29a]

R	$I(R\cdot)$	$\Delta H_{обр}(R^+)$, кДж·моль$^{-1}$	R	$I(R\cdot)$	$\Delta H_{обр}(R^+)$, кДж·моль$^{-1}$
CH_3	949	1078	Циклогептатриенил	636	907—936
CH_3CH_2	846	941	Циклопентадиеиил	838	944
$(CH_3)_2CH$	762	811	$C_6H_5CH_2$	748	899
$(CH_3)_3C$	718	727	$(C_6H_5)_2CH$	706	949
$CH_2{=}CH$	911	—	$(C_6H_6)_3C$	700	1003
$CH_2{=}CHCH_2$	787	957			

Таблица 2.7.6. Сродство к протону некоторых углеводородов [296]

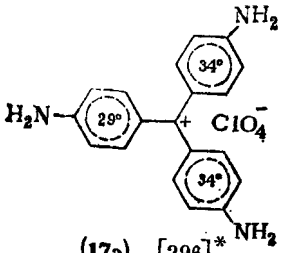
Углеводород	Сродство к протону, кДж·моль$^{-1}$	Углеводород	Сродство к протону, кДж·моль$^{-1}$
CH_4	527	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	765
$CH{\equiv}CH$	635	$CH_3CH{=}CHCH_3$ *транс-*	752
$CH_2{=}CH_2$	669	*цис-*	757
$CH_3CH{=}CH_2$	748	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	815

(3) Твердые соли

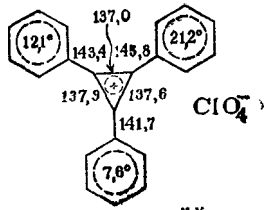
Наиболее прямые и подробные структурные данные дает метод рентгеноструктурного анализа, однако этим методом исследовано лишь относительно небольшое число карбокатионов. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 2.7.7. В основном карбениевые ионы являются плоскими в области карбениевого центра, ацил-катионы — линейными. Как и ожидалось, «ароматический» катион (17в) имеет плоское центральное кольцо. Пространственные взаимодействия между стабилизующими арильными заместителями в карбениевых ионах (17а)—(17г) ведут к повороту плоскости ароматических колец на некоторый угол относительно плоскости карбениевого центра (величины этих углов на табл. 2.7.7 вписаны в кольца). Вращение вокруг центральной связи в дикатионе (17г) приводит к тому, что каждый из полных положительных зарядов сосредоточен в области, ограниченной половиной структуры. Во всех случаях сопряжение и делокализация положительного заряда приводит к уменьшению длины связи между заместителями и карбениевым центром.

Для изучения структуры твердых солей, а также растворов можно использовать колебательную {инфракрасную и Раман-(комбинационного рассеяния) спектроскопию} [30]. Эти методы позволяют получать данные о симметрии молекул и определять силовые постоянные различных типов колебаний. Так, простота инфракрасного спектра циклогептатриенилбромида, трихлорциклопропенилтетрахлоралюмината и трифенилметильных солей свидетельствует, что эти соединения обладают очень симметричными структурами (соответственно D_{7h} и D_{3h}). Силовые постоянные, определенные для двух «ароматических» ионов, образуют ряды, согласующиеся с рядом для бензола, и коррелируют с кристаллографическими длинами связей С—С. Карбениевые ионы обычно характеризуются поглощением в области 1250—1550 см$^{-1}$ (табл. 2.7.8), достаточно интенсивным за счет больших изменений дипольного момента при возбуждении. Сравнение ИК- и Раман-спектров ряда третичных алкил-катионов позволяет провести полное отнесение полос поглощения. В частности, спектр *трет*-бутил-катиона аналогичен спектру изоэлектронного ему триметилбора и

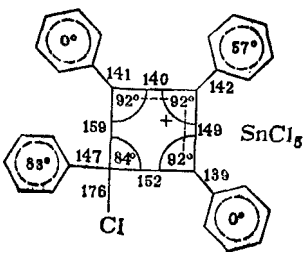
Таблица 2.7.7. Структурные параметры некоторых карбениевых солей, определенные рентгеноструктурным анализом



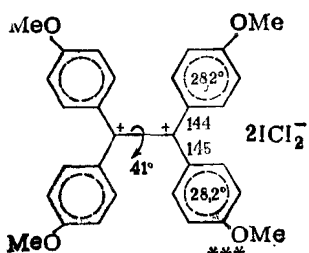
(17а) [29б]*



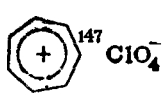
(17б) [29д]**



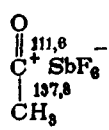
(17в) [29ж]



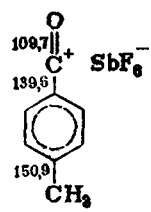
(17г) [29з]***



(17д) [29к]****



(17е) [29л]



(17ж) [29м]

* Длина связи C—Ph в незамещенном трифенилметил-катионе равна 0,144 нм [29г].
** Данные о структуре трис(диметиламино)циклопропенил-катиона приведены в [29е].
*** Данные о структуре другого карбодикатиона приведены в [29н].
**** Катион является плоским; длина связи определена по радиусу квазицилиндрической полости в предположении, что длины всех связей C—C равны.

согласуется с копланарным расположением связей вокруг карбениевого центра; общая симметрия C_{3v} обусловливает то обстоятельство, что метильные группы принимают конформацию, при которой стабилизация положительного заряда за счет гиперконъюгации максимальна (см., однако, выше). ИК-Спектры ацил-катионов (как твердых солей, так и в растворе) характеризуются поглощением в области 2200—2300 $см^{-1}$.

Для изучения твердых солей карбокатионов можно использовать рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию [31]. После

Таблица 2.7.8. Предполагаемая корреляция структуры карбениевого иона и поглощения в ИК-области [30а]

Катион	Сильная полоса поглощения, $см^{-1}$
Аллильный (с открытой цепью или циклогексенил)	1530
Циклогептатриенил	1480
Циклобутенил	1465
Циклопропенил	1400
Алкил (плоский)	1300—1250

Таблица 2.7.9. 1S-Энергия связывания углерода $E_{св}$ для карбениевых ионов [31а]

Точность измерений ±0,1 эВ, воспроизводимость результатов ±0,03 эВ.

Соединение	$E_{св}$, эВ	Соединение	$E_{св}$, эВ
Me_3CCl	284,1	$Ph_3C^+SbF_6^-$	284,7
$MeC^+SbF_5Cl^-$	285,2; 288,6 *	$C_7H_7^+SbF_6^-$	284,7
Ph_3CCl	284,7	Графит (эталон)	284,0

* Соотношение интенсивности линий 3 : 1.

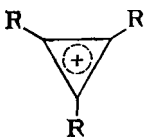
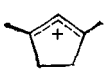
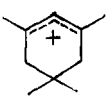
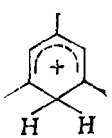
определения кинетической энергии электронов ($E_к$), генерируемых облучением соли рентгеновскими лучами (обычно с энергией 1485,6 эВ) при температуре жидкого азота, вычисляют 1*s*-энергию связывания $E_{св}$ атомов углерода по уравнению: $E_{св} = E_{h\nu} - E_к - \Phi_s$, где Φ_s — рабочая функция спектрометра (обычно 4,6 эВ). Значение $E_{св}$ с возрастанием положительного заряда на углероде должно расти, что позволяет получить информацию о распределении заряда. Этот метод, однако, позволяет различать лишь большие разности в энергиях связывания, поскольку ширина линий составляет 1—2 эВ. В табл. 2.7.9 приведены некоторые из полученных результатов для карбениевых ионов и их неионных предшественников. Видно, что только в *трет*-бутил-катионе имеются углеродные атомы, энергии связывания которых могут быть разрешены спектрометрически; экспериментально найденная разность энергии составляет 3,4 эВ, что примерно на 1 эВ ниже предсказываемой на основании расчетов *ab initio*. Результаты, полученные для других солей, согласуются с представлением о значительной делокализации положительного заряда в этих ионах.

(4) Спектроскопия растворов

Наличие у карбениевых ионов окраски было впервые обнаружено на примере трифенилметил-катиона, и это свойство послужило основой для обнаружения карбениевых ионов. И до сих пор электронная спектроскопия продолжает оставаться ценным методом, в особенности для количественного изучения равновесия обра-

зования карбениевых ионов [22]. Данные, приведенные в табл. 2.7.2 и 2.7.4, были получены именно таким путем. Учитывая чувствительность метода, следует быть осторожным при интерпретации спектра, поскольку некоторые карбениевые ионы могут реагировать с другими частицами, присутствующими в растворе, например с исходными соединениями, с образованием ионов, дающих более интенсивное поглощение. В этом отношении все отнесения, сделанные в табл. 2.7.10, являются однозначными и достоверными. Заслуживает внимания спектр циклогептатриенил-катиона, поскольку в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, например в CH_2Cl_2, галогенидные соли этого катиона обна-

Таблица 2.7.10. Максимумы поглощения в УФ-спектрах карбениевых ионов *

Катион	Анион	Растворитель	λ_{max}, нм	log ε
Me_3C^+	—	FSO_3H/SbF_5	210	—
 R = Pr-*n*	—		185	—
R = Ph	—		307	4,62
	BF_4^-	H_2O	288 274 217	3,27 3,65 4,60
	I^-	CH_2Cl_2	278 422 575 275 315	 4,06 3,96
	—	HF/BF_3	256 355	3,94 4,04
	—	FSO_3H/SbF_5	318 370 480	4,04 3,64 3,08
Ph_2CH^+	—	FSO_3H/SbF_5	292 440	3,46 4,58
Ph_3C^+	—	FSO_3H/SbF_5	403 429	4,59 4,59

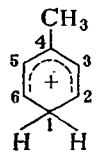
* Более полная сводка данных приведена в [32a].

руживают поглощение, характерное для частиц с внутримолекулярным переносом заряда, длина волны которого изменяется в зависимости от способности растворителя сольватировать ионы и поэтому может быть использована как мера полярности растворителя [32]. Однако в большинстве случаев ассоциация ионов, по-видимому, не вызывает количественных изменеиий в спектрах карбениевых ионов.

Наиболее мощным методом для исследования структур карбениевых ионов в растворах является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{1}H, ^{13}C и в меньшей степени на ^{19}F [33]. Для снятия спектра обычно приготовляют растворы карбениевого иона в суперкислой среде и при возможно более низкой температуре с тем, чтобы максимально уменьшить возможность протекания каких-либо реакций с образующимся ионом, осо-

Таблица 2.7.11. Химические сдвиги в спектрах ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР карбениевых ионов *

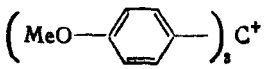
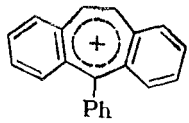
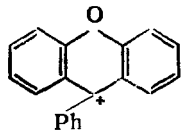
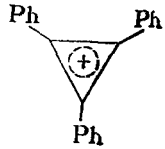
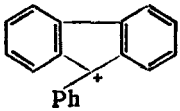
Указаны величины химических сдвигов в сторону слабых полей относительно ТМС.

Катион		Химические сдвиги, млн$^{-1}$		Растворитель
		δ_H	δ_C	
$(CH_3)_2CH^+$	C_α	13,5	319,6	SO_2ClF/SbF_5
	C_β	5,06	61,8	
$(CH_3)_3C^+$	C_α	—	330,0	
	C_β	4,35	48,3	
$(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3$	C_α	—	333,8	
	C_β	4,50	44,5	
	$C_{\beta'}$	4,93		
	C_γ	2,27		
$(CH_3)_2\overset{+}{C}Ph$	C_α	—	254,3	
	C_β	3,60	34,9	
	C_1	—	140,0	
	$C_{2,6}$	8,30	142,4	
	$C_{3,5}$	7,95	133,3	
	C_4	8,24	155,9	
Ph_3C^+	C_α	—	210,9	FSO_3H
	C_1	—	139,9	
	$C_{2,6}$	7,69	143,3	
	$C_{3,5}$	7,87	130,3	
	C_4	8,24	143,1	
Циклопропеиил		10,80	177	
Циклогептатриеиил		9,18	155	
	C_1	5,05	49,5	HF/SbF_5
	$C_{2,6}$	9,38	181,2	
	$C_{3,5}$	8,40	139,4	
	C_4	—	201,9	
	4-CH_3	3,30	—	

* Более полная сводка данных приведена в [34в].

Таблица 2.7.12. Потенциалы полуволны восстановления некоторых карбениевых ионов [36а]

Восстановление проводили в 10,2 *М* H_2SO_4 при 25 °С, электрод сравнения Hg/Hg_2SO_4 (17 *М* H_2SO_4).

Ион	$E_{1/2}$, В	Ион	$E_{1/2}$, В
	1,09		−0,71
	1,05		−0,81
Ph_3C^+	0,58		−1,83
	−0,01		

бенно его перегруппировок. Тем не менее после записи спектра к раствору добавляют какой-либо нуклеофил (например, метанол), чтобы убедиться, что образующиеся при этом продукты отвечают предложенной структуре карбениевого иона. В некоторых случаях даже при очень низких температурах перегруппировку не удается подавить, например 1,2-сдвиг в (3); в других случаях с помощью ЯМР-спектроскопии возможно изучить кинетику перегруппировки. В табл. 2.7.11 приведены химические сдвиги в спектрах ^1H- и ^{13}C-ЯМР карбениевых ионов. Сдвиги сигналов в сторону слабых полей являются ориентировочным свидетельством уменьшения электронной плотности на ядрах, однако в ближайшей к карбениевому центру области действуют особые факторы, и поэтому простые соотношения между δ и вычисленной плотностью заряда встречаются редко [34]. О распределении электронной плотности в карбениевом ионе можно судить также на основании констант спин-спинового взаимодействия, в особенности $^1J_{CH}$. Например, используя выражение: процент *s*-характера = 0,2 $^1J_{CH}$, для карбениевого центра вторичного карбениевого иона получают расчетную величину $^1J_{CH}$, равную 167 Гц (для пропил-2-катиона найдено 168 Гц, для дифенилметил-катиона 164 Гц). В спектре ^{13}C-ЯМР циклогексадиенил-катиона (протонированного бензола) наблюдается только один сигнал (146 *млн*$^{-1}$) с константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH} = 26$ Гц, что является следствием быстро устанавливающегося равновесия протонов между шестью

эквивалентными атомами углерода цикла. В этом случае вычисление усредненного значения константы спин-спинового взаимодействия для двух взаимодействий $C(sp^3)$—H и пяти $C(sp^2)$—H среди шести положений приводит к величине $^1J_{CH} = (2 \times 125 + 5 \times 167)/(7 \times 6) = 26$ Гц. Несовпадение данных по усредненным процессам, подобным вышеприведенным химическим сдвигам, является доказательством наличия мостиковых структур, например типа **(3б)**, а не двух находящихся в равновесии карбениевых структур (3а) [2].

(5) Электрические свойства

Электропроводность солей карбокатионов изучена относительно мало. Полученные результаты трудны в интерпретации из-за неполноты диссоциации солей [35]. Для изучения равновесия типа: $R_3C^+ + e^- \rightleftarrows R_3C\cdot$ и оценки различий в свободной энергии между карбениевыми ионами была сконструирована обратимая электрохимическая ячейка [36]. Однако эта ячейка, по-видимому, использовалась только для изучения триарилметил-катионов. В табл. 2.7.12 приведены потенциалы полуволны полярографического восстановления карбениевых ионов в соответствующие радикалы.

(6) Изучение промежуточно образующихся карбениевых ионов в растворе

Одним из важнейших доказательств промежуточного образования в ходе определенных химических реакций реакционноспособных карбениевых ионов является исследование соответствующих *продуктов реакций*, в особенности их структуры, стереохимии и соотношения, в которых они образуются. Наиболее информативным и достаточно веским доказательством является обнаружение продуктов реакции с перегруппированным скелетом. Простой пример приведен в уравнении (13).

$$Me_3CCHIMe \xrightarrow{Ag^+,\ EtOH} Me_2C(OEt)CHMe_2 + Me_2C{=}CMe_2 \qquad (13)$$

Достаточно строгим доказательством в пользу появления таких реакционноспособных интермедиатов является образование аналогичных смесей продуктов из нескольких различных реагентов (RX), которые способны генерировать один и тот же карбениевый ион (R^+). Чаще, однако, соотношение между возможными конкурентными направлениями реакции карбокатионов, например между замещением и элиминированием, изменяется за счет ассоциации промежуточного образующегося карбениевого иона с уходящей группой. Это в особенности справедливо при проведении реакций в растворителях с низкой полярностью. Так, сольволиз *трет*-бутилбромида и *трет*-бутилдиметилсульфонийперхлората в воде (при 75 °C) приводит к примерно одинаковому соотношению продуктов замещения и элиминирования (≈ 14), в то время как в уксусной кислоте (при 75 °C) эти соотношения равны соответственно 0,44 и 7,5 [35].

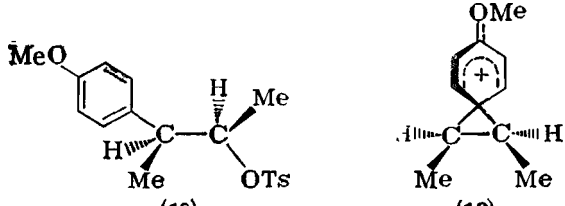
Таблица 2.7.13. Стереохимические результаты некоторых неассоциированных реакций S_N1 в уксусной кислоте [38а]

Реагент	Температура, °С	Рацемизация, %	Без обращения, %
1-[1-^{2}H]-Бутилброзилат	99	—	96±8
2-Октилтозилат	75	7	93
[α-^{2}H]-Бензилтозилат	25	20	80
1-Фенилаллилхлорид	50	85	15
1-Фенилаллилтозилат	20	88	12

Поскольку предполагается, что карбениевый центр является плоским, то гетеролиз связи у хирального атома углерода с образованием карбениевого иона в процессе замещения мог бы привести к полной потере оптической активности. Однако обычно наблюдается лишь частичная рацемизация и в основном преобладает обращение конфигурации, причем соотношение между продуктом с обращенной конфигурацией и рацематом растет по мере уменьшения устойчивости карбениевого иона (табл. 2.7.13). Обращение конфигурации является ожидаемым стереохимическим результатом альтернативного гетеролитического пути протекания реакций, а именно механизма согласованного бимолекулярного замещения (S_N2). Обращение конфигурации при замещении, проходящем через образование карбениевых ионов, объясняется атакой нуклеофилом ионной пары. Следует отметить, что некоторые исследователи [30] интерпретируют *все* реакции замещения этого типа как проходящие через промежуточное образование ионных пар, и считают, что возрастание выхода обращенного продукта имеет место в том случае, когда нуклеофил атакует более тесные ионные пары. Идею согласованного механизма реакции замещения (S_N2-механизма) упорно защищали многие ученые [37], современная точка зрения на течение замещения у насыщенного атома углерода основана на схеме процесса ионизации, предложенной Уинстейном {схема (14)} [38]. Существование в промежутке между ковалентными

$$RX \rightleftharpoons R^+X^- \rightleftharpoons R^+\|X^- \rightleftharpoons R^+ + X^- \qquad (14)$$

тесная ионная пара; ионная пара, разделенная растворителем; свободные ионы (сольватированные)

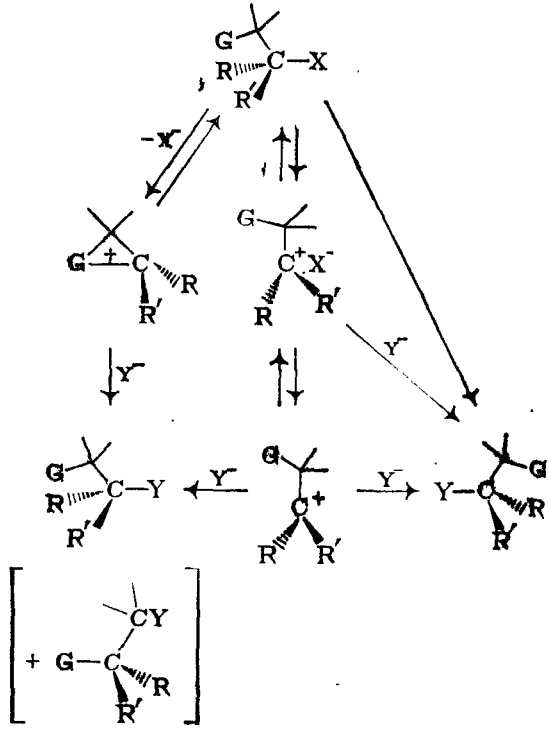


(18) (19)

реагентами и свободными ионами по крайней мере двух типов ионных пар подтверждается тем, что константа скорости ионизации (18) в карбокатион (19), определенная по скорости потери

оптической активности (κ_α), больше, чем константа, полученная из скорости образования титруемой кислоты ($\kappa_т$), даже в отсутствие рекомбинации кинетически свободных ионов, генерируемых при гетеролитическом расщеплении. Добавки небольших количеств перхлората лития приводят к более быстрому возрастанию $\kappa_т$ по сравнению с κ_α, однако даже при очень высоких концентрациях перхлората лития отношение $\kappa_\alpha/\kappa_т$ не становится равным 1. Этот так называемый специфический солевой эффект указывает, что перхлорат способен перехватывать некоторые, но не все ионные пары. Ионные пары, перехватываемые перхлорат-ионом, относят к более слабо ассоциированным, разделенным растворителем ионным парам.

Стереохимическое течение реакций замещения в системах, где ассоциация ионов играет важную роль, показано на схеме (15). В схему включен также общий ход реакций в системах, где возможно взаимодействие соседней группы (G), обладающей нуклеофильными свойствами, с карбениевым центром. Обычным стереохимическим результатом таких реакций замещения внешним нуклеофилом (Y^-) является сохранение конфигурации, как это, например, наблюдалось для соединения (18) и его *эритро*-изомера. Как показано на схеме (15), могут возникать также и продукты перегруппировки.



(15)

Для того чтобы констатировать промежуточное образование карбенневых ионов и получить данные об их относительной устойчивости по сравнению с их предшественниками, возможно использовать кинетические методы изучения нуклеофильного замещения. Если допустить, что промежуточно образующиеся ионы являются кинетически независимыми частицами, то кинетическое уравнение нуклеофильного замещения по механизму S_N1 [см. схему (2)] будет иметь вид:

$$-d[RX]/dt = \kappa_1[RX]/(1 + \kappa_{-1}[X^-]/\kappa_2[Y^-])$$

В частном случае, когда в роли нуклеофила Y выступает молекула растворителя $\kappa_{-1}[X^-]/\kappa_2[Y^-] \ll 1$ и наблюдаемая константа скорости $\kappa_{наб} = -[RX]^{-1}d[RX]/dt = \kappa_1$ представляет собой константу скорости ионизации. При этих условиях скорость реакции не зависит от концентрации нуклеофилов в системе, хотя они и влияют на соотношение образующихся продуктов. Вид кинетического уравнения, однако, не позволяет различить механизмы S_N1 и S_N2 в реакциях сольволиза. Добавление к реакционной смеси общего иона X^- обычно замедляет реакции S_N1, однако такое поведение наблюдается только в случае реагентов, образующих достаточно устойчивые промежуточные карбениевые ионы, например в случае Ar_3CCl и Ar_2CHCl, но не Me_3CCl.

Даже если отвлечься от проблемы сольволиза, кинетическая характеристика реакций замещения не позволяет сделать однозначного заключения об образовании карбениевых ионов, если промежуточно образующиеся ионы не становятся кинетически независимыми. В этом случае кинетическая характеристика как S_N1- так и S_N2-механизмов одинакова и для констатации стадии ионизации следует использовать менее прямые доказательства, например влияние растворителей на скорость реакции и корреляционный анализ с использованием уравнения $\log(\kappa/\kappa_0) = mY$, где значения Y взяты из табл. 2.7.1, а m равно примерно 1 в случае мономолекулярного замещения в отсутствие эффекта содействия. Можно использовать также стереохимические изменения в подходящих системах или перераспределение изотопной метки в таких реагентах, как, например, $R^{18}OSO_2Ar$ и $R^{18}OCOAr$.

В тех случаях, когда $\kappa_{набл} = \kappa_1$, константа скорости ионизации часто используется для оценки устойчивости, а следовательно, и структуры промежуточно образующегося карбениевого иона. При этом подразумевают, что 1) переходное состояние стадии ионизации имеет структуру, близкую к структуре промежуточно образующегося иона, что, вероятно, справедливо только для сильно эндотермичных процессов (постулат Хэммонда); 2) устойчивость иона оценивается относительно устойчивости реагента. Большая часть результатов, особенно по реакциям сольволиза, нуждается в очень тщательной проверке, поскольку данные по относительным скоростям могут быть искажены за счет нуклеофильного содействия растворителя отрыву уходящей группы (что зависит как от

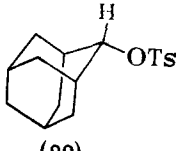
Таблица 2.7.14. Относительные скорости сольволиза алкил- и циклоалкилпроизводных [39а, б]

Оценка по данным титрометрии или кондуктометрии

Алкильная группа	Относительная скорость		
	в среде CF_3CO_2H	в среде HCO_2H	в среде EtOH
Адамантил-2	(1,0) *	(1,0) *	(1,0) *
экзо-Норборнил-2	520	1940	10 400
эндо-Норборнил-2	0,46	1,14	34
Циклогексил	0,30	1,5	108
Циклопентил	3,0	27	6 250
Пропил-2	0,024	0,9 (1,0) **	(1,0) ***
Метил		0,02	3,5
Этил		0,04	1,4
трет-Бутил		4×10^6	1140

* Сольволиз тозилатов при 25 °С.
** Сольволиз бромидов при 100 °С.
*** Сольволиз бромидов при 55 °С.

структуры реагента, так и от природы растворителя) и «внутреннего превращения» ионной пары в исходный реагент, которое иногда очень трудно отличить от тесных ионных пар [39]. В табл. 2.7.14 приведены некоторые кинетические данные по сольволизу алкил- и циклоалкилпроизводных. Наименее нуклеофильным из приведенных растворителей является трифторуксусная кислота, и поэтому при ее использовании относительные скорости сольволиза наиболее точно отражают устойчивость промежуточно образующихся карбениевых ионов. Муравьиная кислота является более нуклеофильным растворителем, и это приводит к тому, что скорость сольволиза алкилпроизводных, которые могут образовывать очень неустойчивые карбениевые ионы, возрастает за счет нуклеофильного содействия растворителя. Это становится еще более очевидным при проведении сольволиза в этаноле. Адамантил-2-тозилат (20) является особенно подходящим стандартом для определения относительных скоростей, поскольку в каркасных структурах механизм S_N2 очень затруднен и, как полагают, сольволиз проходит



(20)

исключительно по ионному механизму. Как и ожидалось, сольволиз алкилхлоридов, несущих группы, которые способны к π-делокализации карбениевого заряда, значительно ускоряется, как это

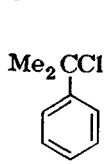
Таблица 2.7.15. Константы заместителей σ_X^+ *и* σ_X *[40]*

X	Для *мета*-замещения		Для *пара*-замещения		X	Для *мета*-замещения		Для *пара*-замещения	
	σ_X^+	σ_X	σ_X^+	σ_X		σ_X^+	σ_X	σ_X^+	σ_X
MeO	0,047	0,115	−0,778	−0,268	F	0,352	0,337	−0,073	0,062
Me	0,066	−0,069	−0,311	−0,170	Cl	0,399	0,373	0,114	0,227
Et	−0,064	−0,07	−0,295	−0,150	Br	0,405	0,391	0,150	0,232
изо-C_3H_7	−0,060	—	−0,280	−0,151	CO_2Et	0,366	0,37	0,482	0,45
трет-C_4H_9	−0,059	−0,10	−0,256	−0,197	CF_3	0,520	0,42	0,612	0,54
Ph	0,109	0,06	−0,179	−0,01	CN	0,562	0,56	0,659	0,660
H	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	NO_2	0,674	0,71	0,790	0,778

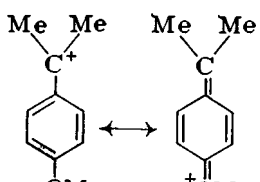
видно из следующих данных по сольволизу аллил- и арилалкилхлоридов (RCl) в 80%-ном водном этаноле при 50 °C [39а]:

R	Me_2CH	$CH_2{=}CHCH_2$	$PhCH_2$	PhCHMe	Ph_2CH
Относительная скорость	0,7	52	(100)	7400	$\approx 10^7$

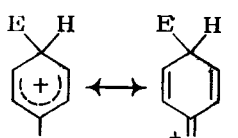
Влияние заместителей на скорость сольволиза *трет*-кумилхлорида (21) в 90%-ном водном ацетоне было использовано для определения ряда констант заместителей σ^+, исходя из линейного соотношения свободной энергии (*ЛССЭ*) $(\kappa_X/\kappa_H) = -4{,}54\sigma_X^+$, где κ_X относится к *мета*- или *пара*-X-замещенным соединениям структуры (21) [40]. Полученные таким путем величины σ^+ (табл. 2.7.15) используют как стандартную меру для оценки способностей заместителей стабилизовать карбениевые ионы, причем не только ионы бензильного типа, но также и ионы типа циклогексадиенил-катионов, образующиеся при электрофильном ароматическом замещении, как показано на примере (22) и (23). В табл. 2.7.15 приведены также константы заместителей Гаммета, σ, полученные по данным ионизации *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот. Эти величины не отражают способность заместителя к прямому сопряжению с возникающим карбениевым центром. Для корреляции скоростей сольволиза алифатических систем обычно используют константы Тафта — Ингольда σ^*; прекрасным примером, подтверждающим линейность соотношений свободных энергий при



(21)

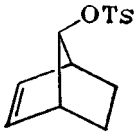
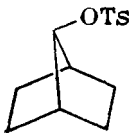
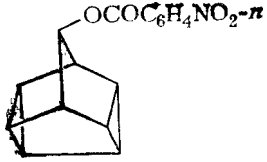
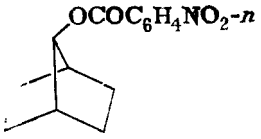
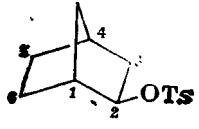
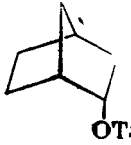
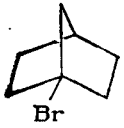
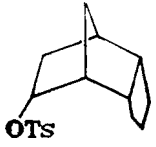
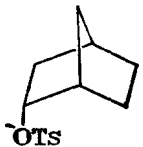


(22)



(23)

Таблица 2.7.16. Обнаружение особых факторов при обнаружении карбениевого иона кинетическим методом

Реагент	Стандарт	Растворитель	k/k_0	Интерпретация
ICH_2CMe_2Cl	Линейное соотношение своб. энергий	80% EtOH	740 [41]	Участие соседней группы I (*n*-электроны)
 (18)		AcOH	$10^{11,3}$ [42а]	Участие соседней группы C=C (π-электроны)
	Линейное соотношение своб. энергий	AcOH	100 [42б]	Участие соседней *n*-анизильной группы (π-электроны)
		65% ацетон	$10^{10}-10^{12}$ [42в]	Участие соседней *транс*-циклопропильной группы (σ-электроны)
		CF_3CO_2H	1130 (взять из табл. 2.7.14)	Участие соседней связи C-1—C-6 (σ-электроны)
трет-Bu_3CO *n*-$NO_2C_6H_4CO$	*трет*-BuO *n*-$NO_2C_6H_4CO$	60% диоксан 13 500 [42г]		Уменьшение стерического напряжения в реагенте
	*трет*-BuBr		10^{-13} [42д]	Стерические препятствия, нарушающие планарность карбениевого центра
		AcOH	0,104 [42е]	Стерические препятствия отщеплению группы TsO^-

использовании таких констант, служит сольволиз *трет*-алкилхлоридов [41]. Отклонения от таких корреляций указывают, по-видимому, на участие особых факторов, ускоряющих или замедляющих реакцию, таких как участие соседней группы, стерическое ускорение или пространственное затруднение ионизации. Некоторые примеры приведены в табл. 2.7.16, включающей случаи, когда особые факторы были обнаружены сравнением экспериментальной константы скорости реакции с константой скорости реакции модельного соединиения или с константой скорости реакции, рассчитанной по уравнению, предложенному Футом и Шлейером [42].

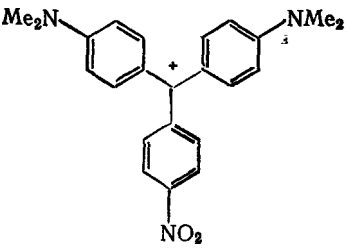
В тех случаях, когда обнаружено участие соседней группы, в формуле промежуточно образующегося карбокатиона обычно отражают участие этой группы в делокализации положительиого заряда. Если соучаствующая группа является насыщенной алкильной группой, то карбокатион следует изображать как пентакоординированный карбониевый ион.

2.7.1.6. Реакции карбокатионов

Вообще говоря, реакции карбокатионов являются обратными реакциями их образования. Пентакоординированные карбониевые ионы обычно отщепляют протон, давая нейтральный углеводород или в случае карбоциклических систем превращаются в карбениевые ионы за счет расщепления связи C—C. Почти все реакции карбениевых ионов можно классифицировать по типу электронной пары (n,σ или π), с которой взаимодействует катионный центр, причем имеются примеры как внутримолекулярных, так и межмолекулярных реакций. В случае внутримолекулярных превращений в переходном состоянии могут возникать взаимодействия, ведущие к образованию промежуточного карбениевого иона, что ведет к возрастанию скорости реакции (участие соседней группы) и характерной стереохимии.

Одной из наиболее обычных реакций карбениевых ионов, широко представленной в процессах S_N1, является взаимодействие с неподеленной (n) парой электронов нуклеофила. В качестве нуклеофилов могут выступать анионы, например RO^-, Cl^-, N_3^-, или нейтральные молекулы (например, ROH, CO); в последнем случае устойчивые, электрически нейтральные молекулы могут образоваться только за счет последующей реакции, такой как перенос протоиа. Эти реакции проходят обычно очень быстро, и их скорости могут быть надежно измерены только в случае очень устойчивых карбениевых ионов типа триарилметила. Однако бензил-, дифенилметил- и трифенилметил-катионы, генерированные импульсным радиолизным методом в дихлорэтане [43], реагируют с галогенид-ионами с диффузно-контролируемыми скоростями. Чаще всего для оценки реакционной способности нуклеофилов используют метод конкурентных реакций. В табл. 2.7.17 приведены логарифмические величины относительной реакционной способности

ряда нуклеофильных реагентов [т. е. $\log(k/k_0)$, где k_0 относится к реакции со стандартным нуклеофилом, H_2O]. Величины N_+ представляют собой непосредственно наблюдаемые скорости реакции *п*-нитромалахитового зеленого (24) с нуклеофилами, $\log k_{отн}$ относится к конкурентной реакции трифенилметил-катиона, n — нуклеофильная реакционная способность в реакциях согласованного замещения метилбромида. Сравнение приведенных величин обнаруживает существенное различие в последовательности реакционной способности (например, по отношению к N_3^-, OH^-, $S_2O_3^{2-}$) между реакциями с участием карбениевых ионов и реакциями, проходящими по согласованному механизму. Интересный и важный аспект, относящийся к величинам N_+, состоит в том, что эти величины непосредственно связывают реакционную способность нуклеофилов по отношению к различным карбениевым ионам и к другим электрофилам, реакционная способность которых изменяется в широких пределах в соответствии с уравнением $\log(k/k_0) = N_+$ (k относится к реакции с данным нуклеофилом, k_0 — к стандартной реакции с водой) [44]. Эта корреляция явно противоречит обычному обратному соотношению между реакционной способностью и селективностью [45]. Причина такого несоответствия пока является предметом обсуждения.



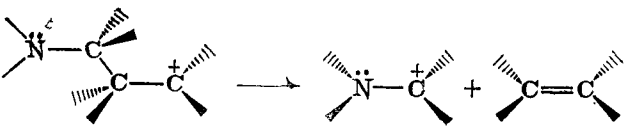
(24)

В целом нуклеофильные и основные свойства обычно изменяются симбатно. Так, реагенты с *п*-электронными парами могут реагировать с карбениевыми ионами, отщепляя протон, ориентированный параллельно вакантной *р*-орбитали, от углеродного ато-

Таблица 2.7.17. Относительная реакционная способность нуклеофилов по отношению к карбениевым ионам и бромистому метилу в водной среде

Нуклеофил	N_+ [43а]	$\log k_{отн}$ [43б]	n [43в]	Нуклеофил	N_+ [43а]	$\log k_{отн}$ [43б]	n [43в]
H_2O	(0,0)	(0,0)	(0,0)	$PhNH_2$	4,10	3,57	4,49
$CH_3CO_2^-$	> 2,95	3,04	2,72	SCN^-	—	4,11	4,77
Cl^-	—	3,49	3,04	CN^-	3,67	—	5,1
Пиридин	5,00	—	3,6	SO_3^{2-}	—	—	5,1
N_3^-	7,6	4,95	4,00	$S_2O_3^{2-}$	7,90	3,49	6,36
OH^-	4,75	3,99	4,20				

ма в β-положении к катионному центру с образованием олефина. Однако в случае простых алкил-катионов преобладает координация нуклеофила с карбениевым центром. В тех случаях, когда реакция может привести к нескольким олефинам, в отсутствие пространственных затруднений преимущественно образуется олефин с наиболее замещенной двойной связью. Соотношение образующихся диастереоизомеров контролируется обычно конформационными особенностями карбениевого иона и возможностью возникновения заслоненной конформации в переходном состоянии на стадии удаления протона. Однако карбениевые ионы, генерируемые из ионов диазония, с потерей азота ведут себя иначе. Они образуются при экзотермическом процессе, имеют короткое время жизни, и направление их дальнейших реакций в значительной степени определяется конформацией аминов, из которых они были генерированы. Образование олефина может также проходить путем β-элиминирования не только протона, но и других катионов. Типичными подобными катионами являются *N*-стабилизованные карбениевые ионы [схема (16)].



(16)

Обсуждение реакций карбениевых ионов с π-электронными парами будет ограничено здесь рассмотрением реакций с олефинами и бензоидными ароматическими соединениями. В обоих случаях первоначальным продуктом является другой карбениевый ион, который далее реагирует с образованием устойчивых продуктов. Среди реакций циклогексадиенил-катионов, генерируемых электрофильной атакой на бензоидные соединения, преобладает реакция, ведущая к восстановлению ароматического секстета обычно за счет потери протона. Карбениевые ионы, образующиеся при взаимодействии карбениевых ионов с олефинами, могут претерпевать дальнейшие превращения по нескольким конкурирующим направлениям, одним из которых является атака на другую молекулу олефина, что приводит к образованию полимерных продуктов. Из простых α-олефинов при катионной полимеризации образуются продукты с низкой молекулярной массой, поскольку в таких системах процессы переноса преобладают над процессами роста цепи. Полимеры с высокой молекулярной массой образуются обычно из таких олефинов как виниловые эфиры и стиролы. Типичные величины относительной реакционной способности виниловых мономеров, определенные при изучении сополимеризации в нитробензоле, следующие [46]: бутадиен 0,02, изопрен 0,12, винилацетат 0,4, стирол (1,0), изобутен 4; виниловые эфиры реагируют очень быстро. Иногда катионная полимеризация протекает стереорегулярно.

Таблица 2.7.18. Селективность в реакциях электрофильного ароматического замещения [40]

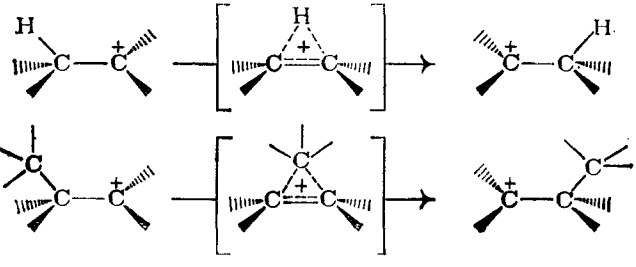
Реакция	Реагент/Катализатор	ρ
Бромирование	Br_2	−12,1
Хлорирование	Cl_2	−10,0
Ацилирование	$CH_3COCl/AlCl_3$	−9,1
Нитрование	HNO_3/H_2SO_4	−6,0
Меркурирование	$Hg(OAc)_2$	−4,0
Этилирование	$CH_3CH_2Cl/AlCl_3$	−2,4

Атака ароматического ядра любым электрофилом приводит к возникновению карбениевого иона. Таким образом, константы скоростей этой атаки представляют собой константы скоростей образования делокализованных карбениевых ионов. Последующий перенос протона является лимитирующей стадией только в некоторых специальных случаях, например если этот перенос очень сильно пространственно затруднен. Реакционную способность различных положений в монозамещенных бензолах обычно рассматривают относительно замещения одного из шести равноценных положений бензола (парциальные факторы скорости, o_f, m_f, n_f). Для данного реагента $\log m_f$ и $\log n_f$ пропорциональны величине σ^+ для *мета-* и *пара*-заместителя; при этом коистаита пропорциональности ρ, которая имеет отрицательные значения для электрофильного замещения, является мерой селективности электрофила [40]. Некоторые значения констант ρ приведеиы в табл. 2.7.18. Из приведенных данных заслуживает внимания очень низкая селективность этилирования по Фриделю — Крафтсу, включая использование очень мощного реагента, по-видимому, этил-катиона, и значительно более высокая селективность при электрофильном ацилировании по Фриделю — Крафтсу.

Хорошо известны межмолекулярные реакции карбениевых ионов с электронами σ-связей, когда электроны осуществляют связь водорода с потенциально более стабильным карбениевым центром; в целом такие реакции представляют собой гидридный перенос [см., например, уравиение (10)]. Аиалогичное прямое межмолекулярное перемещение алкильного остатка с его электронной парой к карбениевому центру однозначио ие доказано [16], однако образование пентакоординированных карбоииевых ионов координацией карбениевых ионов со связями С—Н и С—С при газофазных реакциях хорошо известно [15].

Более важными и характерными для карбениевых ионов являются их виутримолекуляриые реакции с электронами σ-связей. Обычным результатом является 1,2-гидридиый или 1,2-алкильный сдвиг, приводящий к образованию перегруппированного, термодинамически более устойчивого карбениевого иона [см. схемы (17) и (18)]. Значительно реже встречаются перегруппировки с 1,3-сдви-

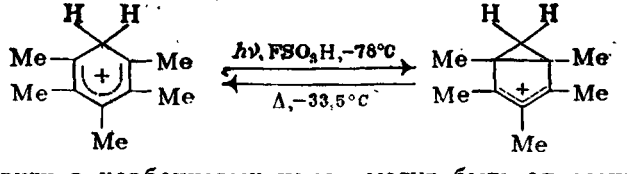
гом или со сдвигами более высоких порядков. Следует обратить внимание на то, что переходное состояние для 1,2-алкильного сдвига, представленное формулой (25), эквивалентно пентакоординированному карбониевому иону. Особенно широко обсуждался вопрос, следует ли рассматривать пентакоординированный карбокатион в реакциях, идущих со скелетной перегруппировкой при наличии кинетических или стереохимических доказательств участия соседней группы за счет σ-связей, в качестве единственного (амбидентного) интермедиата, из которого далее образуются как перегруппированный, так и неперегруппированный продукты реакции. В любом случае структура (25) является устойчивой при небольших смещениях вдоль всех молекулярных координат, за исключением координаты, определяющей перегруппировку родственных карбениевых ионов; две точки зрения различаются только тем, следует ли структуру (25) относить к максимуму или к минимуму вдоль этой координаты перегруппировки.



(17)

(18)

(25)



(19)

1;2-Сдвиги в карбениевых ионах могут быть отиесены к перициклическим (конкретно, сигматропным) реакциям [47]. Орбитали, вовлеченные в супраповерхностные сдвиги, показанные на схемах (17) и (18), топологически аналогичны π-орбиталям циклопропенил-катиона — карбениевого иона, который в соответствии с обычными критериями Хюккеля является ароматическим. По этой причине 1,2-гидридные сдвиги представляют собою термически разрешенные согласованные процессы, так же как и алкидные сдвиги с сохранением конфигурации в мигрирующей группе; этот стереохимический результат установлен экспериментально [48].

Внутримолекулярные 1,2-сдвиги при комнатной температуре обычно протекают быстро, однако во многих случаях их можно проследить кинетически (обычно с помощью ЯМР-спектроскопии)

при низких температурах. Однако существует ряд примеров, когда перегруппировки карбокатионов протекают слишком быстро (относительно временной шкалы ЯМР-спектрометра) даже при температуре —150 °С, что отвечает энергии активации перегруппировки менее 20 кДж·моль$^{-1}$; в этом случае трудно отличить пару быстро взаимопревращающихся карбениевых ионов от единственного карбокатиона промежуточной структуры.

Легкость миграции различных групп при перегруппировках карбениевых ионов зависит от ряда факторов. Одним из основных факторов является необходимая конформация исходного карбокатиона, при которой связь, присоединяющая мигрирующую группу к исходному пункту миграции, должна лежать в той же плоскости, что и вакантная *p*-орбиталь карбениевого центра. Достижение такой конформации зависит от природы других групп, находящихся у исходного и конечного пункта миграции, которые будут определять также термодинамику перегруппировки и ее скорость за счет напряжения заслонения в переходном состоянии, например типа структуры (**25**). Кроме того, на перегруппировку влияет также мигрирующая способность, присущая данной группе; обычная последовательность легкости миграции: Ar > H > Alk.

Сложные перегруппировки, особенно в полициклических карбениевых ионах, можно представить в виде последовательно проходящих 1,2-сдвигов. Важным примером является превращение эпоксида сквалена в ланостерин. В ряде случаев выбор между альтернативными последовательностями 1,2-сдвигов можно сделать на основании теории графов в сочетании с теоретическими квантовыми или молекулярно-механическими расчетами энергий возможных промежуточных катионов [49].

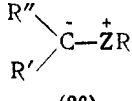
Фотохимические реакции карбениевых ионов [50] разделяются на две категории: 1) валентные изомеризации и 2) процессы переноса электрона. Примером валентной изомеризации является превращение пентаметилциклогексадиенил-катиона в соответствующий бицикло [3.1.0] гексенил-катион [схема (**19**)]. Такое превращение представляет собой фотохимически разрешенную согласованную дисротаторную электроциклическую циклизацию пентадиенильной части исходного карбокатиона. Обратная реакция протекает, однако, в удивительно мягких условиях для такого термически запрещенного дисротаторного раскрытия; для объяснения этого факта был предложен постадийный механизм.

При облучении трифенилциклопропенил-катиона в 10%-ной H_2SO_4 образуется гексафенилбензол. Предполагают, что при поглощении света происходит перенос электрона с образованием циклопропенил-радикала, который, как известно, димеризуется. Образовавшийся димер далее фотохимически перегруппировывается в гексафенилбензол. Считают, что ключевой стадией сенсибилизированного фотоокисления триарилметанов [51] является отщепление электрона фотогенерированным триплетным трифенилметил-катионом.

2.7.2. КАРБАНИОНЫ*

2.7.2.1. Определения и номенклатура

Термин *карбанион* используется для обозначения отрицательно заряженных органических частиц, имеющих четное число электронов, отрицательный заряд в которых может быть сконцентрирован на одном или нескольких углеродных атомах, составляющих данную частицу. Индивидуальные карбанионы называют алкил-анионами. Все карбанионы представляют собой производные метил-аниона CH_3^-, формально генерируемого путем отрыва протона от метана, поэтому карбанионы можно рассматривать как сопряженные основания С—Н-кислот. Все карбанионы, при изображении их с помощью валентных структур, содержат трехвалентный атом углерода с неподеленной парой электронов (карбанионный центр). Обычно вместе с карбанионом присутствует противоион (часто катион металла), и в тех случаях, когда необходимо точно указать природу противоиона, соли карбанионов иногда называют алкилметаллами. Катион может быть достаточно сильно ассоциирован с карбанионным центром и изменять его поведение. В связи с этим химия карбанионов и химия мономерных металлорганических соединений, в особенности производных щелочных металлов, очень тесно связаны, и феноменологическое различие между ними не всегда возможно [53]. Особую группу карбанионов образуют илиды — соединения, в которых рядом с карбанионным центром находится положительный онневый центр, как, например, в (26). Поведение соединений этой группы существенно отличается от поведения обычных карбанионов.



$ZR_n = NR_3,\quad PR_3,\quad SR_2$ и т. д.

(26)

В отсутствие сопряженных с ним заместителей карбанионный центр имеет пирамидальное строение, причем свободная электронная пара занимает sp^3-гибридную орбиталь углерода (сравни с аминами, которые изоэлектронны с карбанионами). Обычно считают, что инверсия карбанионов — достаточно быстрый процесс. Делокализация отрицательного заряда π-сопряженными заместителями приводит к изменению гибридизации карбанионного углеродного атома в сторону sp^2. Это ведет к тому, что карбанионный центр принимает плоскую конфигурацию.

2.7.2.2. Методы генерации карбанионов

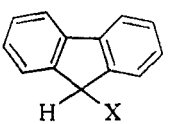
Депротонирование С—Н-кислот [54] в зависимости от их силы можно осуществить действием аминов (pK_a 3—10), гидроксидов щелочных металлов в водных растворах или алкоголятов в спирте

* См. [52].

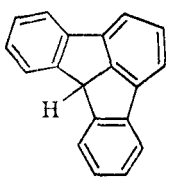
Таблица 2.7.19. Термодинамическая и кинетическая кислотности С—Н-кислот

Соединение	В воде [56а]			В ДМСО [56б]	В газ. фазе [56в]
	pK_a	k_1 ($с^{-1}$)	k_{-1} ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$)	pK	$\Delta G_{ион}$ ($кДж \cdot моль^{-1}$)
$CH_2(NO_2)_2$	3,57	0,83	$3{,}1 \cdot 10^3$	—	—
$CH_2(COMe)_2$	9,0	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^7$	13,3 [56г]	117
CH_3NO_2	10,2	$4{,}3 \cdot 10^{-8}$	$6{,}8 \cdot 10^2$	17,2	—
$CH_3(CN)_2$	11,2	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3 \cdot 10^9$	11,1	71,9
(27а)	11,2 *	—	—	8,3	—
(27б)	12,9	—	—	10,35	—
$CH_2(CO_2Et)_2$	13,3	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^8$	—	136
Флуораден **(28)**	13,9 [56д]	—	—	10,5 [56е]	—
Циклопентадиен	≈15	—	—	18,1 [56г]	163
(27в)	—	—	—	17,9	—
(27г)	—	—	—	22,3	—
(27д)	—	—	—	22,6	146
$PhCOCH_3$	—	—	—	24,7	191
$Ph_2CHCH{=}CHPh$	—	—	—	25,6	—
CH_3COCH_3	20	$4{,}7 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{10}$	26,5	211
$PhC{\equiv}CH$	—	—	—	28,8	—
$PhSO_2CH_3$	—	—	—	29,0	—
Ph_3CH	—	—	—	30,6	—
CH_3CN	~25	$7 \cdot 10^{-14}$	—	31,3	47,9
Ph_2CH_2	—	—	—	32,3 [56г]	47,0

* В 50%-ном водном метаноле.



(27а) X=CN **(27г)** X=Me
(27б) X=CO_2Me **(27д)** X=H
(27в) X=Ph

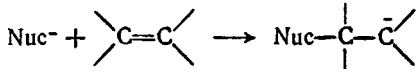


(28)

(pK_a 15—20), или действием более сильных оснований, например амида натрия в жидком аммиаке (pK_a 33), димсилнатрия ($Na^+ {}^-CH_2SOCH_3$) в диметилсульфоксиде (ДМСО, pK_a 35), других карбанионов, гидрида натрия или литийалкилов. Иногда применение этих реагентов вызывает нуклеофильные реакции. Однако последние часто можно подавить, используя реагенты с объемистыми заместителями, например диизопропиламид лития, трифенилметилнатрий, *трет*-бутилат калия.

В табл. 2.7.19 приведены некоторые значения pK_a для С—Н-кислот в воде и определенные спектрофотометрически значения pK в ДМСО, отнесенные к стандартному состоянию при бесконечном разбавлении в этом растворителе [55]. Видно, что обычно $pK_a < pK$, если отрицательный заряд сопряженного основания ассоциирован с более электроотрицательным, чем углерод, атомом,

который может действовать как акцептор водородной связи. Обычно карбанионы, не содержащие гетероатомов, образуются в диметилсульфоксиде легче, чем в воде. Для сравнения в табл. 2.7.19 приведены также значения газофазных кислотностей ($\Delta G_{\text{ион}}$) некоторых С—Н-кислот. Эти значения относятся к равновесной газофазной реакции [уравнение (20)] и были получены с помощью масс-спектрометрии высокого давления. Следует обратить внимание на замечательную корреляцию между значениями pK и теплотами депротонирования в диметилсульфоксиде и в газовой фазе [56].



(20)

Скорость депротонирования С—Н-кислоты (κ_1 в табл. 2.7.19; κ_{-1} относится к обратной реакции) в определенных условиях можно использовать как меру кинетической кислотности данной кислоты и устойчивости карбаниона, принимая, что между структурой переходного состояния депротонирования и структурой образующегося карбаниона существует близкая аналогия. К реакциям, скорость которых определяется скоростью депротонирования, относятся катализируемое основаниями галогенирование и изотопный обмен водорода. Скорости подобных реакций действительно представляют собой количественную меру кинетической кислотности, если только внутренняя рекомбинация ионных пар, включающих карбанион, в исходную С—Н-кислоту не существенна и на скорость не влияют другие специальные факторы, например пространственные эффекты в переходном состоянии. Иногда кинетическая кислотность является единственным способом оценки устойчивости карбанионов, например в случае очень слабых С—Н-кислот типа бензола или алканов. Обычно для кинетической и термодинамической кислотностей наблюдается линейное соотношение свободных энергий, и поэтому скорость депротонирования можно использовать для предсказания термодинамической кислотности. Таким путем были определены приведенные ниже величины pK_a: циклогептатриен 36, бензол 37, циклопропан 39, метан 40, циклогексан 45. Стабилизованные нитрогруппами карбанионы в основном образуются при депротонировании медленнее, чем это можно бы ожидать на основании величин pK_a. Обычно это приписывают большой перестройке распределения электронов между переходным состоянием депротонирования и образующимся анионом [56ж].

Карбанионы образуются при нуклеофильном присоединении к кратной углерод-углеродной связи [уравнение (20)]. Для простых алкенов эта реакция крайне редка, поскольку кратная связь слишком обогащена электронами. Однако наличие у двойной связи электроноакцепторных заместителей, таких как NO_2, CN, COR и COOR, стабилизует образующиеся карбаниоиы. Генерированные таким путем карбанионы служат интермедиатами в реакциях, имеющих большое синтетическое значение (например, реакции

Таблица 2.7.20. Реакционная способность олефинов по отношению к сульфит-иону в водном ацетатном буфере, pH 6, *при* 25 °C [57а]

Олефин	$10^2 k$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	Олефин	$10^2 k$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
Метилакрилат	29	Метилметакрилат	0,13
Акрилонитрил	18	Метакрилонитрил	0,035

Михаэля), в механизме присоединения-отщепления при нуклеофильном винильном и ароматическом замещении [57], а также в технически важных процессах, например анионной полимеризации винильных мономеров. Общий результат реакции в любом из приведенных примеров зависит от последующих превращений промежуточно образующихся карбанионов. Так, при анионной полимеризации условия реакции таковы, что образующийся карбанион может реагировать, только присоединяя другую молекулу винильного мономера, и реакция останавливается, когда весь мономер израсходован, но при этом карбанион остается, поскольку нет условий обрыва процесса. Такие полимерные карбанионы часто называются живыми полимерами, потому что после прибавления к ним мономера полимеризация начинается вновь.

В табл. 2.7.20 приводятся данные по реакционной способности, указывающие на существование структурных факторов, которые контролируют скорость образования карбанионов при простом нуклеофильном присоединении сульфит-иона.

В табл. 2.7.21 приведены результаты, полученные при анионной сополимеризации различных мономеров с «живым» полистиролом

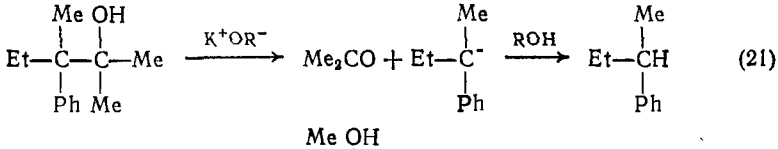
Таблица 2.7.21. Реакционная способность мономеров и концевых групп при анионной полимеризации в тетрагидрофуране при 25 °C

Концентрация Pol$-S^-Na^+$ $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$.

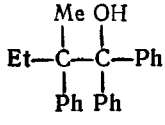
Мономер	k_{12}, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_{21}, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	Литература	Мономер	k_{12}, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_{21}, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	Литература
2,3-Диметилбутадиен	0,4	—	[57б]	*п*-Метилстирол	180	1150	[57в]
				Стирол	950	950	[57в]
Винилмезитилен	0,9	77	[57в]	*п*-Винилбифенил	1 660	—	[57в]
Изопрен	17,0	—	[57б]	1,1-Дифенилэтилен	2 500	0,7	[57в]
β-Метилстирол	18	—	[57в]	1-Винилнафталин	8 000	30	[57в]
α-Метилстирол	27	780	[57в]	*п*-Хлорстирол	23 000	—	[57в]
Бутадиен	32,7	—	[57б]	4-Винилпиридин	30 000	—	[57в]
п-Метоксистирол	50	1100	[57в]				

(κ_{12}), и стирола с различными концевыми группами «живого» полимера (κ_{21}). Обе приведенные серии данных свидетельствуют о большом влиянии заместителей, способных к делокализации электронов, на увеличение реакционной способности олефинов. Введение метильных заместителей по соседству с реакционным центром обычно приводит к замедлению реакции за счет электронодонорного и пространственных эффектов. Наличие в молекуле нитро-, циан- или полигалогенных групп в соответствующих положениях к реакционному центру является необходимой предпосылкой для образования карбанионов в реакциях нуклеофильного ароматического и винильного замещения.

Другой метод генерирования карбанионов основан на реакции, обратной присоединению карбанионов к ненасыщенным системам, обычно к карбонильным группам; пример подобной ретро-реакции приведен на схеме (21). При обсуждении таких расщеплений необходимо соблюдать осторожность, поскольку такие расщепления могут проходить по конкурирующему гомолитическому механизму, как, например, при расщеплении структуры (29).



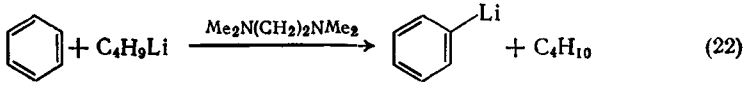
(21)



(29)

Наконец, следует кратко упомянуть о реакциях образования карбанионов с использованием металлов и металлалкилов.

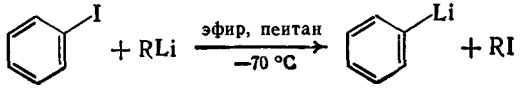
(1) *Металлирование углеводородов* [например, уравнение (22)].



(22)

(2) *Обмен галогена на металл* [например, уравнение (23)]. В некоторых случаях были определены константы равновесия, которые можно использовать как меру устойчивости карбанионов (табл. 2.7.22).

Следует отметить, что в этих реакциях обнаружена химически индуцированная динамическая поляризация ядер, указывающая на радикальный путь установления равновесия [58].



(23)

Таблица 2.7.22. Константы равновесия реакций обмена галогена на металл и реакций переметаллирования, шкала кислотности (pK_a) *МакИвена — Стрейтвизера — Эпплквиста — Дески (МСЭД)*

R	log K		pK_a [58в] по шкале МСЭД
	по уравнению (23) (−70 °C) [58а]	по уравнению (25) (33 °C) [58б]	
$PhC{\equiv}C$	—	< -3	18,5
$PhCH_2$	—	−0,7	35
$CH_2{=}CHCH_2$	—	−0,4	35,5
$CH_2{=}CH$	−2,41	+0,3	36,5
Ph	(0,0)	(0,0)	37
Циклопропил	0,98	0,7	39
Me	—	1,8	40
Et	3,50	4,0	42
изо-C_4H_9	4,59	4,3	—
трет-C_4H_9	—	> 6	44
Циклопентил	6,90	—	44

(3) ***Реакции металлов с органическими соединениями*** [уравнение (24)]

$$RX + 2M \longrightarrow R^-M^+ + M^+X^- \quad (X = Hal, OR') \qquad (24)$$

(4) ***Реакции переметаллирования***, например уравнение (25), при которых металлорганические соединения более реакционноспособных металлов обмениваются с производными менее реакционноспособных металлов. Константы равновесия таких реакций образуют основу так называемой шкалы МСЭД кислотности C—H-кислот (табл. 2.7.22).

$$RMgX + PhHgX \xrightarrow{(CH_2OMe)_2} PhMgX + RHgX \qquad (25)$$

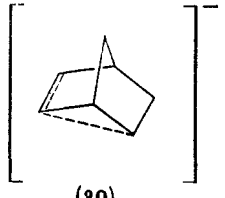
2.7.2.3. Типы карбанионов

Как следует из данных, приведенных в табл. 2.7.19—2.7.22, устойчивость карбанионов по сравнению с соответствующими C—H-кислотами изменяется в очень широких пределах. Также широко изменяется и время жизни карбанионов в зависимости от их структуры, растворителя, природы противоиона и присутствия подходящих реактантов.

К структурным факторам, определяющим устойчивость карбанионов, в первую очередь относятся состояние гибридизации углеродного атома анионного центра, а также природа и число заместителей. Легкость образования карбанионов увеличивается в ряду: $C{-}CH < C{=}CH < C{\equiv}CH$, т. е. возрастает с увеличением *s*-характера связи C—H; таким образом, по кислотности циклопропан, например, расположен между этаном и этиленом. Устойчивость простых алкиланионов изменяется в порядке: первичный $\geq$ вторичный $\geq$ третичный, обратном порядку устойчиво-

сти соответствующих карбениевых ионов. Сопряжение, ведущее к делокализации отрицательного заряда, значительно повышает устойчивость карбанионов. Расчеты по методу МОХ показывают, что анионы альтернантных углеводородов обладают дважды занятой несвязывающей молекулярной орбиталью, и, как следствие, энергия π-электронной делокализации карбаниона должна быть такой же, как и у родственного карбениевого иона. Обычно наиболее устойчивы карбанионы, у которых в делокализации отрицательного заряда принимают участие атомы более электроотрицательные, чем углерод, например кислород в енолят-ионах. Возможно еще более важную роль играет атом серы в сульфидах, сульфоксидах, сульфонах и сульфониевых солях, который очень эффективно стабилизует отрицательный заряд у соседнего атома углерода; при этом, однако, карбанионный центр не обязательно принимает плоскую конфигурацию, как это имеет место в случае электроотрицательных атомов первого ряда [59].

Ряд циклических сопряженных молекул, которые согласно предсказанию теории МОХ должны быть ароматическими, представляют собой карбанионы. Наиболее простым из таких карбоциклических анионов является циклопентадиенил-анион (6π-электронов); аналогичная анионная система содержится и в таких относительно устойчивых конденсированных системах, как инденил-, флуоренил- и флуораденил-анионы. Правило Хюккеля предсказывает также ароматический характер для систем, содержащих 10π-электронов, и такие системы были найдены на примере циклононатетраенил-аниона и циклооктатетраен-дианиона. В противоположность этому циклические сопряженные анионы с $4n$ π-электронами должны быть очень неустойчивыми. Среди карбанионов известны также гомоароматические структуры, например (30).

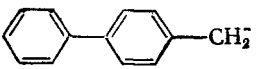
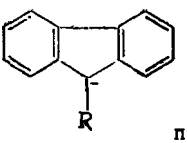


(30)

2.7.2.4. Физические свойства карбанионов

В электронных спектрах поглощения карбанионов имеется интенсивное поглощение в видимой области, в то время как исходные С—Н-кислоты поглощают только в ультрафиолетовой области. Это легко объясняется переходами двухэлектронной ВЗМО с высоким уровнем энергии и НСМО. В табл. 2.7.23 приведены некоторые спектральные данные для цезиевых солей карбанионов в циклогексиламине.

Таблица 2.7.23. Электронные спектры цезиевых солей карбанионов в циклогексиламине при 30 °С [59а]

Карбанион	λ_{max}, нм	ε_{max}
$PhCH_2^-$	470	—
	474	21 400
Ph_2CH^-	443	47 400
Ph_3C^-	422	13 600
	488	28 000
 при R = H	367	10 450
	425	560
	452	950
	476	1 200
	508	870
при R = Ph	371	19 700
	398	23 200
	455	1 730
	485	2 140
	516	1 670

В ряде случаев характер спектра карбаниона заметно изменяется при изменении растворителя, противоиона или температуры. На рис. 2.7.2 показано изменение спектра натриевой соли флуорена в зависимости от температуры. Разбавление раствора при

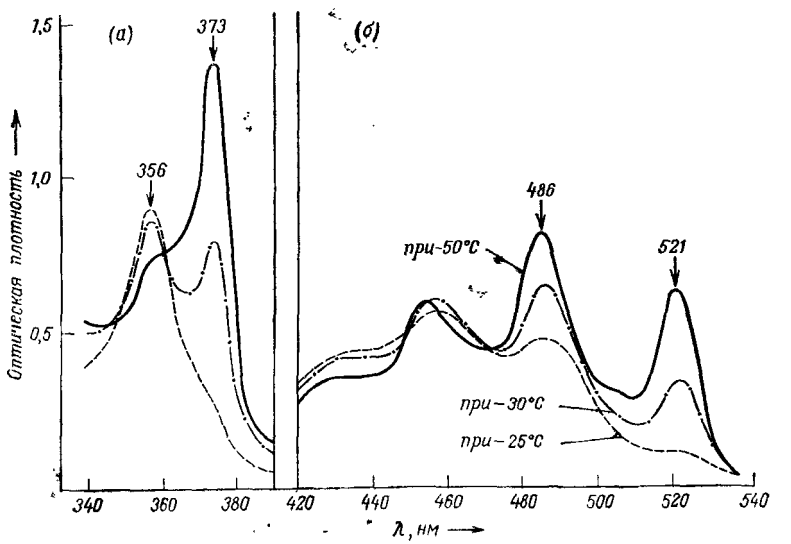


Рис. 2.7.2. Изменение УФ-спектра натриевой соли флуорена в растворе тетрагидрофурана в зависимости от температуры [59б].
(а) — при толщине ячейки 0,0283 см; (б) — при толщине ячейки 0,208 см.

Таблица 2.7.24. Основные максимумы поглощения в УФ-спектрах свободных ионов и ионных пар флуоренил-анионов в растворе тетрагидрофурана при 25 °С [59б]

Противоион (M^+)	λ_{max}, нм		λ_{max}, нм для свободного иона
	для тесных ионных пар	для разделенных ионных пар	
Li^+	349	373	374[а], [б]
Na^+	356	373 (—50 °С)	(а)
K^+	362	(а)	(а)
Cs^+	364	(а)	(а)
$N(C_4H_9)_4^+$	368	(а)	(а)

[а] Максимум не определен.

[б] Получен экстраполяцией графика линейной зависимости (радиус $M^+)^{-1}$ от ν_{max} (тесной ионной пары) до значения $r_M^{-1} = 0$.

постоянной температуре или добавление диссоциирующей натриевой соли не приводит к каким-либо видимым изменениям спектра, и поэтому наблюдаемые изменения относят за счет изменения положения равновесия между двумя различными типами ионных пар — тесной ионной пары и разделенной ионной пары [см. схему (14)]. В действительности спектры свободных карбанионов очень близки к спектрам соответствующих разделенных ионных пар. Для спектров тесных ионных пар наблюдается зависимость от природы катиона (табл. 2.7.24). Положение равновесия между ионными парами в высшей степени зависит от природы противоионов и растворителя. Сольватация катиона в растворителях, способных к образованию хелатов (диметоксиэтан, глимы), благоприятствует образованию разделенных пар; аналогичное действие оказывают краун-эфиры и другие соединения [60].

В табл. 2.7.25 и 2.7.26 приведены химические сдвиги в спектрах ^1H- и ^{13}C-ЯМР некоторых солей карбанионов. По-видимому, химические сдвиги углерода в случаях, приведенных в табл. 2.7.25, определяются гибридизацией карбанионного центра между sp^3- и sp^2-типами, о чем можно судить на основании константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$, поскольку наблюдается сдвиг в сторону слабых полей по сравнению с С—Н-кислотами. Однако сравнение с родственными карбениевыми ионами показывает, что химические сдвиги карбанионов находятся в более сильных полях, чем это можно было бы ожидать на основании π-электронной плотности. Ароматические карбанионы, приведенные в табл. 2.7.26, подчиняются хорошо известным линейным соотношениям между химическими сдвигами ядер ^1H и ^{13}C и π-электронной плотностью; рассчитанные на основании этого сдвиги сигналов равны 10 млн$^{-1}$ для ^1H и 160 млн$^{-1}$ для ^{13}C на единицу заряда [34а].

Спектроскопия ЯМР была использована также для исследования ассоциации ионов и агломеризации солей карбанионов в растворе. Так, константа спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ для

Таблица 2.7.25. Спектры ^1H- и ^{13}C-ЯМР солей карбанионов в тетрагидрофуране

Соль	$\delta^{(*)}_{C-\alpha}$, млн$^{-1}$	$^1J_{CH}$, Гц	$\delta^{(**)}_H$, млн$^{-1}$		
			для *орто*-	для *мета*-	для *пара*
$Ph_3C^-Li^+$	91	—	7,28	6,48	5,93
Na^+	—	—	7,30	6,58	6,03
K^+	88,3	—	7,30	6,60	6,05
Cs^+	—	—	7,23	6,64	6,09
$Ph_2CH^-Li^+$	79	142	6,51	6,54	5,65
K^+	78,5	—	—	—	—
$PhCH_2^-Li^+$	30	133	6,09	6,30	5,50
K^+	52,7	—	—	—	—

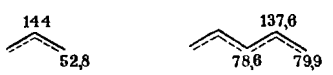
(*) Приведены значения химических сдвигов относительно ТМС для солей лития [62а] и солей калия [62б].

(**) Приведены значения химических сдвигов относительно ТМС для солей лития [62в] и для других солей [62г].

литиевой соли толуола меньше, чем для литиевой соли дифенилметана. Это наводит на мысль о том, что гибридизация α-углеродного атома в случае литиевой соли толуола ближе к sp^3-типу; последнее можно считать доказательством бóльшей ассоциации ионов. Влияние природы катионов на спектры карбанионов также

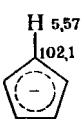
Таблица 2.7.26. Спектры ^1H- и ^{13}C-ЯМР некоторых карбанионов

Приведены значения химических сдвигов в млн$^{-1}$ относительно ТМС.

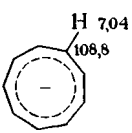


K^+/ТГФ[62б]

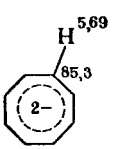
K^+/ТГФ[62б]



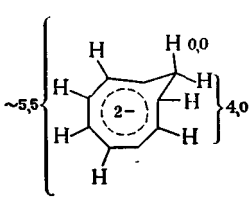
Na^+/ТГФ[62д]



K^+/ТГФ[62д]



$2K^+$/ТГФ[62д]



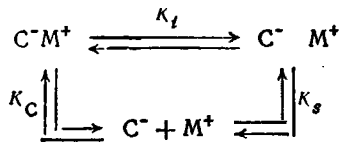
$2K^+$/ТГФ[62д]

Таблица 2.7.27. Константы диссоциации K_d и термодинамические параметры солей флуоренил-аниона Fl^- в тетрагидрофуране при 20 °С [64]

	$10^8 K_d$, моль·л$^{-1}$	$10^2 K_i$	ΔH_d, кДж·моль$^{-1}$	ΔH_i, кДж·моль$^{-1}$
Fl^-Li^+	440	290	—13,4	—29,3
Fl^-Na^+	75,2	6	—34,7	—31,8
Fl^- (краун-эфир) Na^+	375	10^9	0	—
Fl^-Cs^+	1,69	1	—11,3	—

указывает на изменение ассоциации ионов [61]. Сдвиги сигналов α-углеродного атома в спектре ^{13}C-ЯМР солей дифенилметил-аниона при повышении температуры в сторону сильных полей также объясняют равновесием между тесными и разделенными ионными парами, причем количественные данные соответствуют результатам, полученным из электронных спектров [62]. Для изучения ассоциации литиевых солей флуорена и родственных углеводородов использовалась также ^7Li-спектроскопия ЯМР [63].

Среди электрохимических свойств карбанионов наиболее важны два, а именно — константы диссоциации ионных пар K_d и окислительно-восстановительные потенциалы. Некоторые характерные величины K_d, полученные при изучении электропроводности солей карбанионов, приведены в табл. 2.7.27. Поскольку тесные ионные пары, разделенные ионные пары и свободные ионы находятся в равновесии [схема (26)], $K_d = K_s K_i/(1 + K_i)$.

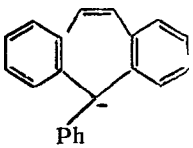
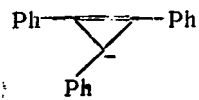
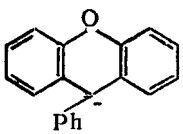


(26)

Как видно из приведенных данных, K_d малы по величине, но изменяются в широких пределах. Краун-эфиры существенно влияют не только на диссоциацию, но и на положение равновесия между ионными парами. Эти результаты наряду с кинетическими данными, полученными при изменении концентрации карбаниона и свободного противоиона, были использованы для оценки реакционной способности свободных карбанионов и ионных пар карбанионов [64].

Электрохимическое восстановление свободных радикалов R· в карбанионы R^- позволяет приблизительно оценить разность свободных энергий этих двух частиц. В протонных средах процесс восстановления необратим, поскольку образующиеся карбанионы легко присоединяют протоны. Наиболее удобным способом генерации радикалов является восстановление соответствующих (устойчивых) карбениевых ионов, и результаты, приведенные в

Таблица 2.7.28. Потенциалы полуволн восстановления радикалов

Образующийся карбанион	$E_{1/2}$, В		
	в H_2SO_4 (*)	в ГМФТА (**)	в MeCN (***)
Ph_3C^-	1,11	0,83	0,97
$PhFl^-$	—	—	—
	1,20	—	—
	—	1,56	—
	1,28	—	—
$(n\text{-}MeOC_6H_4)_3C^-$	1,21	—	—
$CH_2{=}CHCH_2^-$	—	—	1,61
$PhCH_2^-$	—	—	1,86
Me_3C^-	—	—	2,56

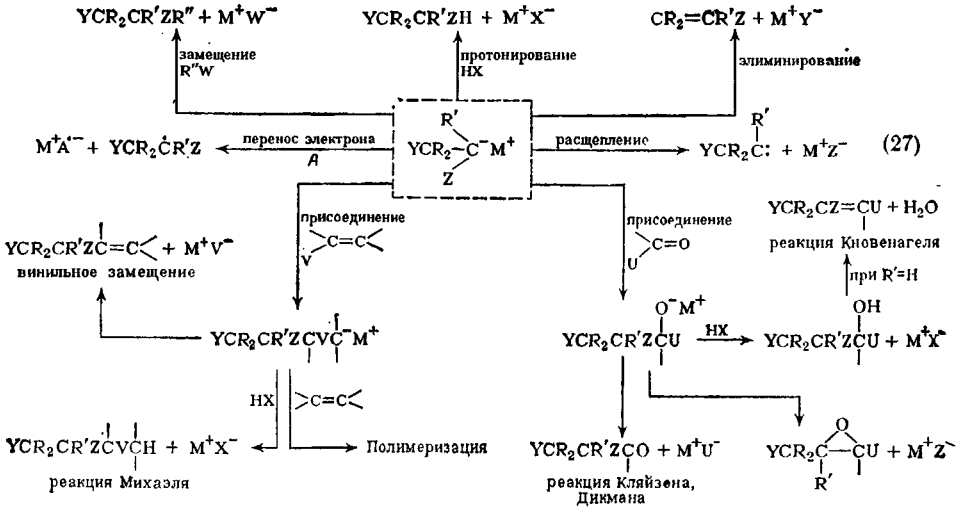
(*) [64б]; электрод сравнения $Hg \mid Hg_2SO_4$ (17 *M* H_2SO_4).
(**) [64в]; электрод сравнения $Ag \mid AgClO_4$ (0,1 *M* в ГМФТА).
(***) [64г]; электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод.

табл. 2.7.28, относятся ко второй одноэлектронной стадии восстановления катионов. Полученные результаты соответствуют теоретическим предсказаниям, и поэтому потенциалы восстановления были использованы для оценки величин pK_a при генерации антиароматических карбанионов, например трифенилциклопропенил-аниона (pK_a оценивается равной 58).

2.7.2.5. Реакции карбанионов

Карбанионы проявляют основные и нуклеофильные свойства, а также могут выступать как одноэлектронные доноры. Главные реакции — протонирование, нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода, нуклеофильное присоединение к ненасыщенным функциям и перенос электрона — в обобщенном виде представлены на схеме (27). Отдельно рассмотрены перегруппировки карбанионов. Конечный результат реакций карбанионов зависит от структуры реагирующих веществ; многие важные в синтетическом отношении и тесно связанные между собой, с точки зрения

химии карбанионов, химические превращения часто различают по именам первооткрывателей (именные ракции). Взаимная связь некоторых из этих реакций показана на схеме (27).



(27)

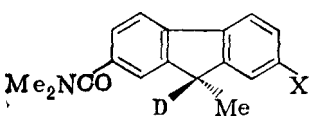
В конкретных условиях реакции реакционная способность карбанионов зависит от степени делокализации заряда. В случае карбанионов с высокой степенью делокализации заряда реакция может происходить у любого из центров, между которыми формально распределен отрицательный заряд. Так, карбанионы, стабилизованные карбонильной группой (енолят-ионы), могут реагировать как по углеродному атому, так и по кислороду в зависимости от природы реагирующих веществ и используемых условий. Реакционная способность карбанионов существенно зависит также от степени ассоциации ионов. Свободные карбанионы и ионные пары часто совершенно различны по реакционной способности, в отношении направления реакции, региоселективности и стереохимии [64]. Более того, поскольку в большинстве обычных растворителей ассоциация ионов растет с температурой, ее влияние на реакции карбанионов может быть совершенно необычным. Временная шкала протекания процессов сольватации катионов имеет порядок 10^{-8} — 10^{-9} с. В случае достаточно короткоживущих карбанионов плоская конфигурация карбанионного центра не гарантирует образования рацемических продуктов реакции. Для некоторых карбанионов, например циклопропил- или винил-анионов, энергетический барьер инверсии у анионного центра настолько велик, что наблюдается сохранение конфигурации в широких пределах условий реакций.

Протонирование карбанионов, представляющее собой процесс, обратный получению карбанионов из С—Н-кислот, иногда используется в синтетических целях. Так, трифенилметил-анион действует

как сильное основание с низкой нуклеофильностью и используется для генерирования других карбанионов.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2.7.19, скорость протонирования карбанионов изменяется в широких пределах даже в тех случаях, когда реакция является термодинамически благоприятной. В отличие от протонирования оксианионов и нитроанионов, протонирование карбанионов редко достигает скорости, контролируемой диффузией. Причиной этого, по-видимому, служит сильная делокализация отрицательного заряда, что требует значительной электронной и ядерной реорганизации в процессе протонирования карбанионов [65]. В тех случаях, когда имеет место ассоциация ионов, можно ожидать, что свободные ионы будут протонироваться быстрее, чем ионные пары. Это и наблюдается в действительности, например при протонировании трифенилметаном «живого» полистирола. Однако протонирование флуоренида натрия 1,2-бензофлуореном в тетрагидрофуране не ускоряется при разбавлении, чего следовало ожидать, если бы свободные ионы были значительно реакционноспособнее ионных пар, как это наблюдалось при проведении этой реакции в диметоксиэтане. Протонирование бензил-анионов спиртами также протекает медленнее протонирования ионных пар, однако в данном случае это можно легко объяснить координацией спиртового кислородного атома с противоионом, что приводит к повышению кислотности молекул спирта возле карбаниона. Решающую роль, возможно, играет степень локализации отрицательного заряда, которая в случае ионной пары

Таблица 2.7.29. Стереохимия протонирования карбанионов [65а]



(31а) X=H

(31б) X=NO_2

Эксперимент	Соединение	Растворитель	Основание	Температура, °C	$k_{обм}/k_{\alpha}$
1	**(31а)**	*трет*-C_4H_9OH	NH_3	200	> 50
2			*трет*-$C_4H_9O^-K^+$	25	1,0
3		C_6H_6/C_6H_5OH (9 : 1)	$C_6H_5O^-K^+$	75	18
4			$C_6H_5O^-NMe_4^+$	75	1,0
5		CH_3OH	$CH_3O^-K^+$	25	0,69
6			$(C_3H_7)_3N$	75	0,65
7	**(31б)**	ТГФ/1,5 *М* *трет*-C_4H_9OH	$(C_3H_7)_3N$	—	0,1

должна быть выше за счет поляризующего влияиия ассоциированного катиона.

Стереохимия протонирования короткоживущих карбанионов широко изучена на примере изотопного водородного обмена в щелочных условиях у хиральных С—Н-кислот путем сравнения скорости обмена ($k_{обм}$) со скоростью потери оптической активности (k_α). В данном случае отношение $k_{обм}/k_\alpha$ отражает стереохимию протонирования промежуточно образующихся карбанионов: бо́льшие величины $k_{обм}/k_\alpha$ указывают на протонирование с сохранением конфигурации; $k_{обм}/k_\alpha = 1$ отвечает полной рацемизации; $k_{обм}/k_\alpha = 0{,}5$ свидетельствует о полном обращении конфигурации; $k_{обм}/k_\alpha = 0$ характерно для процесса рацемизации без обмена (такой процесс называют изорацемизацией). В табл. 2.7.29 приведены некоторые данные для соединений (**31**). Сохранение конфигурации наблюдается, когда амин, использованиый как основание, которое отщепляет дейтерий и дает катион, способен вновь протонировать карбанион еще до разделения ионной пары (эксп. 1) или когда протонирование осуществляется внутри ионной пары за счет молекул растворителя, координированных с противоионом (катионом) (ср. эксп. 3 и 4). Если протонирование по временной шкале сольватации протекает медленно, то промежуточно образующийся карбанион может оказаться в симметричном окружении, что приводит в результате к полной рацемизации (эксп. 2). Протонирование карбанионов в более полярной среде и с использованием более кислых спиртов, таких как метанол или гликоль, может протекать быстро и со стороны, противоположной той, с которой осуществляется атака основанием (эксп. 5 и 6). Изорацемизация (например, эксп. 7) может идти двумя различными путями. Первый путь включает вращение одного из компонентов ионной пары относительно другого с последующим репротонированием третичным аммониевым противоионом. Второй путь, так называемый механизм направленного переноса, может осуществляться в тех случаях, когда в молекуле карбаниона имеются другие основные центры, с которыми третичный аммониевый противоион может образовать водородную связь. В этом случае карбанионный центр может принять плоскую конфигурацию, не теряя связи с противоионом, который далее вновь протонирует анион. Как и следовало ожидать, добавление веществ, образующих комплексы с катионами, значительно ослабляет взаимодействие катиона с молекулами растворителя, что подавляет протонирование с сохранением конфигурации, и в таких случаях величина $k_{обм}/k_\alpha$ обычно колеблется в пределах от 0,5 до 1.

Некоторые иные аспекты влияния структуры карбанионов на реакционную способность были отмечены при обсуждении способов образования карбанионов. Однако общий конечный результат реакции обусловлен последующим участием образующегося аниона в тех или иных реакциях: протонирования, атаки других ненасыщенных молекул (как в случае анионной полимеризации),

Таблица 2.7.30. Константы скорости анионной гомополимеризации стирола на стадии роста при 25 °С [66а]

Растворитель	k_-, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	$k_\pm$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$			
		(Li)	(Na)	(K)	(Cs)
Диоксан	—	0,9	3,4	20	24,6
Тетрагидропиран	59 000—72 000	< 10	14	73	53
2-Метилтетрагидрофуран	27 000—30 000	57	11	7,5	22
Тетрагидрофуран	63 000—65 000	~ 160	80 *	~ 100	25
Диметоксиэтан	~ 40 000	—	3 600 *	—	~ 150

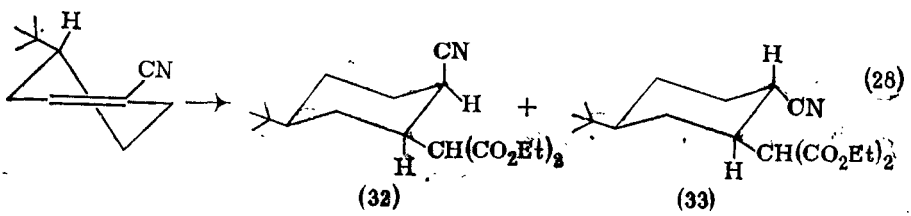
* Значение $k_\pm$ для разделенных растворителем ионных пар составляет ~20 000 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

расщепления или замещения. Взаимодействие карбанионов с диоксидом углерода непосредственно приводит к образованию карбоксилат-иона, и эта реакция была использована для изучения распределения заряда в делокализованных ионах и стереохимии карбанионов.

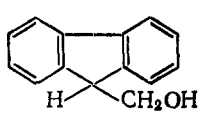
Важную роль в реакциях карбанионов играет ассоциация ионов, она была подробно изучена в связи с анионной полимеризацией [66]. В табл. 2.7.30 приведены данные о реакционной способности свободных карбанионов (k_-) и ионных пар ($k_\pm$) «живых» анионов полистирола на стадии роста цепи при полимеризации стирола в различных растворителях. Разделенные ионные пары и свободные карбанионы реагируют приблизительно с одинаковыми скоростями, однако реакционная способность тесных ионных пар значительно ниже; одновременно наблюдается сложная зависимость от противоиона и от растворителя. Стереохимия анионной полимеризации также изменчива. Так, метилметакрилат в присутствии литийорганических инициаторов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, например в толуоле, полимеризуется с образованием изотактического полимера. Однако добавление небольших количеств тетрагидрофурана или диметоксиэтана при низких температурах приводит к преимущественному образованию синдиотактического полимера.

Карбанионы, образующиеся в реакциях присоединения по Михаэлю, отличаются от ионов реактанта, поэтому трактовка результатов здесь значительно сложнее, чем в случае полимеризации. Стереохимия реакции обычно определяется протонированием образующегося карбаниона и поэтому зависит от различных факторов, обсуждавшихся выше. Во многих случаях анион, образующийся при присоединениях по Михаэлю, стабилизуется заместителями, содержащими карбонильную группу. Тогда протонирование может быстрее всего протекать по атому кислорода и стереохимия нейтрального продукта реакции Михаэля будет обусловлена термо-

динамикой последующей прототропной изомеризации. Так, присоединение натриевой соли диэтилового эфира малоновой кислоты к 4-*трет*-бутил-1-цианоциклогексену [схема (28)] в спирте в условиях кинетически контролируемого протонирования происходит преимущественно как *транс*-присоединение с образованием продукта (32); в случае же термодинамического контроля образуется более устойчивый *цис*-изомер (33) [67].



Если у α- или β-углеродных атомов карбаниона находятся подходящие уходящие группы, обычно галоген, то может протекать расщепление с образованием галогенид-ионов и нейтральных продуктов. α-Расщепление дает карбены или карбеноидные частицы; простейшим примером является образование дигалогенметиленов из тригалогенметил-анионов. β-Расщепление приводит к олефинам и является одной из стадий элиминирования по механизму *E1cB*. Этот путь образования олефинов может конкурировать со значительно более общим согласованным *E2*-механизмом только в тех случаях, когда у α-углеродного атома в карбанионе имеются стабилизующие заместители, а у β-углеродного атома — относительно трудно уходящие группы (например, OH, OPh [68]). Примерами соединений, дающих олефины через образование карбанионов, являются соединения (34) и (35).



(34)

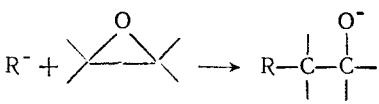
$PhSO_2CH_2CH_2OPh$

(35)

Синтетически важной реакцией карбанионов является алкилирование карбанионов алкилгалогенидами. Активность алкилгалогенидов обычно изменяется в последовательности: иодиды > бромиды > хлориды. Обычно используют метилгалогениды, в случае других алкилгалогенидов с реакцией нуклеофильного замещения часто конкурируют процессы β-элиминирования и переноса протона. Ассоциация ионов может влиять на реакционную способность карбанионов, причем во всех изученных случаях реакционная способность свободных ионов была выше, чем для ионных пар. Кроме того, природа противоиона может влиять на региоселективность

алкилирования, в особенности заслуживает внимания влияние иона таллия. Иногда наблюдается внутримолекулярное алкилирование; например внутримолекулярное замещение галогена карбанионом, стабилизованным карбонилом, которое протекает с промежуточным образованием циклопропаноиа, является ключевой стадией перегруппировки Фаворского. Аналогичное алкилирование карбанионом, стабилизованным сульфонильной группой, происходит при реакции Рамберга — Беклунда.

Еще одним примером нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода является раскрытие кольца эпоксидов под действием карбанионов [уравнение (29)]. Эпоксиды хорошо координируются с катионами щелочных металлов и это облегчает раскрытие кольца. Именно по этой причине ионная пара карбанион — щелочной металл часто оказывается более реакционноспособной, чем свободный карбанион [64].



(29)

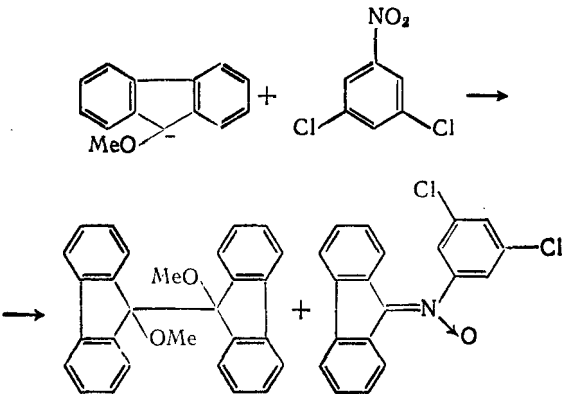
Сравнение сродства к электрону кислорода в его основном состоянии (0,43 эВ) с окислительно-восстановительными потенциалами карбанионов (см. табл. 2.7.28) показывает, что многие карбанионы должны легко окисляться молекулярным кислородом с образованием соответствующего радикала и пероксид-иона. Последующий триплет-синглетный переход и распад приводят к гидропероксиду [схема (30)].



(30)

Первичные и вторичные алкилгидропероксиды в щелочных условиях реакции обычно отщепляют воду и превращаются в карбонильные соединения. В индуцируемом основанием аутоокислении флуорена перенос электрона от промежуточно образующегося флуоренил-аниона обычно является стадией, лимитирующей скорость всего процесса, однако в случае трифенилметана медленной стадией является образование карбаниона, а перенос электрона от менее устойчивого аниона происходит очень быстро [69]. Медленную стадию переноса электрона в случае флуоренил-анионов можно устранить, используя синглетный ($^1\Delta_g$) молекулярный кислород, с которым они реагируют очень быстро [70]. Ароматические нитросоединения могут конкурировать с кислородом в качестве акцепторов электронов; образующиеся радикалы далее димеризуются [например, уравнение (31)] [71]. Димерные радикальные продукты образуются также при фотохимическом возбуждении карбанионов;

так, циклопентадиенил-анион в *трет*-бутиловом спирте дает *мезо*- и (±)-3-(циклопентенил-3)циклопентен [72].



(31)

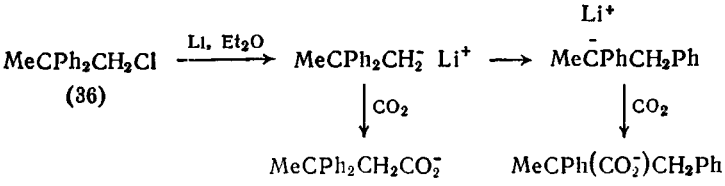
Схема перегруппировок карбанионов несколько отличается от таковой для карбениевых ионов. В случае карбанионов наблюдаются электроциклические реакции [например, схема (32)], которые можно объяснить, используя правила сохранения орбитальной



(32)

симметрии [47], однако переходное состояние для супраповерхностного 1,2-сдвига алкильной группы с сохранением конфигурации аналогично циклопропенил-аниону и представляет собой антиароматическую систему Хюккеля с $4n\pi$-электронами, и следовательно, такая перегруппировка термически запрещена. Антраповерхностные 1,2-сдвиги с инверсией мигрирующей группы можно исключить по пространственным причинам. Для илидов обнаружены 1,2-сдвиги алкильных групп с сохранением конфигурации, например в случае перегруппировки Стивенса. Однако образование в этой реакции димеров радикалов и обнаружение химически индуцируемой динамической поляризации ядер в перегруппированном продукте свидетельствует в пользу радикального механизма диссоциации-рекомбинации [58]. По аналогичному механизму протекает, вероятно, и перегруппировка Виттига α-алкоксикарбанионов: $ArCH—OR \rightarrow ArCHR—O^-$. Миграция аллильных групп может осуществляться путем разрешенного согласованного [2,3]-сигматропного сдвига, включающего инверсию аллильной группы. Для

арильных групп возможен 1,2-сдвиг, как это показано для соединений типа (36) на схеме (33). Перегруппировка облегчается наличием в арильных группах электроноакцепторных заместителей;



(33)

реакция, по-видимому, аналогична нуклеофильному ароматическому замещению [73]. Иногда перегруппировки могут проходить по механизму гетеролитического расщепления-рекомбинации [схема (34)].

$$PhCH_2CPh_2CH_2^-Li^+ \longrightarrow PhCH_2^-Li^+ + Ph_2C{=}CH_2 \longrightarrow Ph_2\bar{C}CH_2CH_2Ph \qquad (34)$$

ЛИТЕРАТУРА

1а. Общие ссылки: *D. Bethell and V. Gold*, «Carbonium Ions. An Introduction», Academic, New York, 1967. [*Д. Бетел, В. Голд.* Карбониевые ионы. Пер. с англ. М., Мир, 1970].

1б. «Carbonium Ions», ed. G. A. Olah and P. v. R. Schleyer, Wiley, New York, 1968—74, vol. 1—4.

2а. *G. M. Kramer*, Adv. Phys. Org. Chem., 1975, **11**, 177.

2б. *G. A. Olah*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 41.

3. *C. D.* Nenitzescu, см. сс. 1б, vol. 1, p. 1.

4. *J. F. Wolf, P. G. Harch, and R. W. Taft*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 2904; *E. W. Bittner, E. M. Arnett, and M. Saunders*, ibid., 1976, **98**, 3734.

5. *V. Gold*, J. C. S. Faraday, I, 1972, **68**, 1611.

6. *G. A. Olah and M. W. Meyer*, in «Friedel-Crafts and Related Reactions», ed. G. A. Olah, Interscience, New York, 1963, vol. 1, p. 623.

7. *L. Friedman*, см. сс. 1б, vol. 2, p. 655.

7а. *D. Bethell and V. Gold*, «Carbonium Ions. An Introduction», Academic, New York, 1967, pp. 76, 79. [*Д. Бетел, В. Голд.* Карбониевые ионы. Пер. с англ. М., Мир, 1970, с. 94, 95, 97].

8а. *F. Cacace*, Adv. Phys. Org. Chem., 1970, **8**, 79; *P. Giacomello and F. Cacace*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 1823.

8б. *V. W. Jiang, K. A. Krohn, and M. J. Welch*, ibid., 1975, **97**, 6551.

9а. *R. J. Gillespie and T. E. Peel*, Adv. Phys. Org. Chem., 1971, **9**, 1.

9б. *H. H. Hyman and R. A. Carber*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 1847.

9в. *C. H. Rochester*, «Acidity Functions», Academic, New York, 1970.

9г. *D. Bethell and V. Gold*, «Carbonium Ions. An Introduction», Academic, New York, 1967, p. 82. [*Д. Бетел, В. Голд.* Карбониевые ионы. Пер. с англ. М., Мир, с 101].

10. *G. A. Olah*, «Halonium Ions», Wiley, New York, 1975.

11. *C. D. Nenitzescu*, см. сс. 1б, vol. 2, p. 463.

12. *P. van Pelt and H. M. Buck*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5864.

13. *D. C. Nonhebel and J. C. Walton*, «Free Radical Chemistry», Cambridge University Press, 1974, chapter 10. [*Д. Нонхибел, Дж. Уолтон.* Химия свободных радикалов. Пер. с англ. М., Мир, 1977. гл. 10].

14. *L. Eberson and K. Nyberg*, Adv. Phys. Org. Chem., 1976, **12**, 1.

15. (а) *F. H. Field and D. P. Beggs*, J. Amer. Phys. Chem. Soc., 1971, **93**, 1585; (б) *K. Hiraoka and P. Kebarle*, ibid., 1975, **97**, 4179; (в) 1976, **98**, 6119; (г) J. Chem. Phys., 1975, **63**, 394, 1689.

16а. *G. A. Olah*, in «Chemical Reactivity and Reaction Paths», ed. G. Klopman, Wiley, New York, 1974, chapter 5.
16б *D. M. Brouwer and H. Hogeveen*, Prog. Phys. Org. Chem., 1972, **9**, 179.
16в. *C. J. Collins*, Chem. Rev., 1969, **69**, 543.
17. *G. A. Olah and J. A. Olah*, см. сс. 16, vol. 2, p. 715.
18. *D. M. Brouwer, E. L. Mackor and C. MacLean*, см. сс. 16, vol. 2, p. 837.
19. *M. Cais*, Organometallic Chem. Rev., 1966, **1**, 435; *D. Kaufman and R. Kupper*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 1438.
20. *H. C. Brown*, Tetrahedron, 1976, **32**, 179; *P. D. Bartlett*, «Nonclassical Ions», Benjamin, New York, 1965.
21. *H. Hogeveen and P. W. Kwant*, Accounts Chem. Res., 1975, **8**, 413.
22. *G. A. Olah, C. U. Pittman and M. C. R. Symons*, см. сс. 16, vol. 1, p. 153.
23. *E. Heilbronner and H. Bock*, «The HMO Model and its Applications», Wiley, New York, 1976
24. *G. A. Olah and J. S. Staral*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 6290.
25. *M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, and V. J. Kuck*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 3017.
26. *W. C. Herndon*, Prog. Phys. Org. Chem., 1972, **9**, 99.
27. *W. J. Hehre*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 399; 1975, **8**, 369; *W. A. Latham, L. A. Curtiss, W. J. Hehre, J. B. Lisle, and J. A. Pople*, Prog. Phys. Org. Chem., 1974, **11**, 175.
28. *M. Bursey and F. W. McLafferty*, см. сс. 16, vol. 1, p. 257.
29. *J. L. Beauchamp*, Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, **22**, 527; *T. A. Lehman and M. M. Bursey*, «Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy», Wiley, New York, 1976.
29а. *J. L. Franklin*, in «Carbonium Ions», ed. G. A. Olah and P. von R. Schleyer, New York 1968, vol. I, p. 77.
29б. *J. L. Beauchamp*, Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, **22**, 527.
29в. *K. Eriks and L. L. Kon*, Petrol. Res. Fund Rep. No. 8, 1963, 5.
29г. *A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry, and K. Eriks*. Acta Cryst., 1965, **18**, 437.
29д. *M. Sundaralingam and L. H. Jensen*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 198.
29е. *A. T. Ku and M. Sundaralingam*, J. Amer. Chem. Soc., **1972**, 94, 1688.
29ж. *R. F. Bryan*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 733.
29з. *N. C. Baenziger, R. E. Buckles, and T. D. Simpson*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 3405.
29и. *J. S. McKechnie and I. C. Paul*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 5482.
29к. *А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Холцинова, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов*, Изв. АН СССР, **1960**, 39.
29л. *F. P. Boer*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, 1572; *J.-M. Le Carpentier, B. Chevrier and R. Weiss*, Bull. Soc. Fr. Mineral Crist., 1968, **91**, 544.
29м. *B. Chevrier, J.-M. Le Carpentier and R. Weiss*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 5718.
30. *J. C. Evans*, см. сс. 16, vol. 1, p. 223.
30а. *J. C. Evans*, in «Carbonium Ions», ed. G. A. Olah and P. von R. Schleyer, Wiley, 1968, vol. I, p. 223.
31. *G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson, and M. H. Gross*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 7231.
31а. *G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson and M. H. Gross*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 7231.
32. *E. M. Kosower*, J. Org Chem., 1964, **29**, 956.
32а. *G. A. Olah, C. U. Pittman, and M. C. R. Symons*, in «Carbonium Ions», ed. G. A. Olah and P. von R. Schleyer, Wiley, New York, 1968, vol. I, p. 153.
33. *G. Fraenkel and D. G. Farnum*, см. сс. 16, vol. 1, p. 237.
34а. *D. G. Farnum*, Adv. Phys. Org. Chem., 1975, **11**, 123.
34б. *D. A. Forsyth, R. J. Spear, and G. A. Olah*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2512.
34в. *L. M. Jackman and S. Sternhell*, «Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry», Pergamon, Oxford, 1969; *J. B. Stothers*, «Carbon-13 NMR

Spectroscopy», Academic Press, New York, 1972; *D. G. Farnum*, Adv. Phys. Org. Chem., 1975, **11**, 123.
35. *M. Cocivera and S. Winstein*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 1702.
36. *R. A. Sneen*, Accounts Chem. Res., 1973, **6**, 46.
36a. *M. Feldman and W. C. Flythe*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4577; 1971, **93**, 1547.
37. *D. J. McLennan*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 281.
38. *S. Winstein, B. R. Appel, R. Baker and A F. Diaz*, in «Organic Reaction Mechanisms», Special Publication No. 19, The Chemical Society, London, 1965, p. 109.
38a. *S. R. Hartshorn*, «Alipatic Nucleophilic Substitution», Cambridge University Press, 1973, p. 69.
39. *T. W. Bentley and P v. R. Schleyer*, Adv. Phys. Org. Chem., 1977, **14**, 1.
39a. *A. Streitwieser*, «Solvolytic Displacement Reactions», McGraw Hill, New York, 1962.
39б. См. сс. 39.
40. *L. M. Stock and H. C. Brown*, Adv. Phys. Org. Chem., 1963, **1**, 35.
41. *A. Streitwieser*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 4935.
42. *C. S. Foote*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 1853; *P. v. R. Schleyer*, Ibid., p. 1854.
42a. *S. Winstein, M. Shatavsky, C., Norton, and R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 4183.
42б. *C. J. Lancelot, D. J. Cram, and P. v. R. Schleyer*, см. сс. 16, vol. III, p. 1347.
42в. *R. M. Coates and J. L. Kirkpatrick*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, **92**, 4883.
42г. *P. D. Bartlett and T. T. Tidwell*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 4421.
42д. *R. C. Fort*, см. сс. 16, vol. IV, p. 1783.
42е. *H. C. Brown, I. Rothberg, P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson and J. J. Harper*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1966, **56**, 1653; константы скорости k, предсказываемые на основании уравнения Фута — Шлейера в 10^4 раза больше экспериментального значения.
43. *L. M. Dorfman, R. J. Sujdak, and B. Bockrath*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 352.
43a. *C. D. Ritchie*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1170.
43б. *C. G. Swain, C. B. Scott, and K. H. Lohmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 136.
43в. *J. E. Laffler and E. Grunwald*, «Rates and Equilibria of Organic Reactions», Wiley, New York, 1963, p. 247.
44. *C. D. Ritchie*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 348; J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1170.
45. *A. Pross*, Adv. Phys. Org. Chem., 1977, **14**, 69; *B. Giese*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1977, **16**, 125.
46. *R. B Cundall*, in «The Chemistry of Cationic Polymerisation», ed. P. H. Plesch, Pergamon, Oxford, 1963, chapter 15.
47. *R. B. Woodward and R. Hoffman*, «The Conservation of Orbital Symmetry», Verlag Chemie, Weinheim, 1970. [*Р. Вудворд, Р. Хоффман.* Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. М., Мир, 1971]. *T. L. Gilchrist and R. C. Storr*, «Organic Reactions and Orbital Symmetry», Cambridge University, Press, 1972.
48. *J. J. Beggs and M. B. Meyers*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 930.
49. *T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, P. H. Gund, and W. T. Wipke*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 743; *T. S. Sorensen*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 257.
50. *P. W. Cabell-Whiting and H. Hogeveen*, Adv. Phys. Org. Chem., 1973, **10**, 129.
51. *D. Bethell and P. N. Clare*, J. C S. Perkin II, 1972, 1464.
52. Общие ссылки: *D. J. Cram*. «Fundamentals of Carbanion Chemistry», Academic, New York, 1965. [*Д. Крам* Основы химии карбанионов. Пер. с англ. М., Мир, 1967]; *E. Buncel*, «Carbanions. Mechanistic and Isotopic Aspects», Elsevier, Amsterdam, 1975.
53. *M. Schlosser*, «Struktur und Reaktivität Polarer Organometalle», Springer Verlag, Berlin, 1973.

54. *J. R. Jones*, «The Ionisation of Carbon Acids», Academic, New York, 1973.
55. *W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, and N. R. Vanier*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 7006.
56. *E. M. Arnett, D E Johnston, L. E. Small, and D. Oancea*, Faraday Symp. Chem. Soc., 1975, **10**, 20.
56а. Для сравнения: *R. G. Pearson and R. L. Dillon*, J. Amer. Chem. Soc., **1953**, **75**, 2439.
56б. См. сс. 55.
56в. *T. B. McMahon and P. Kebarle*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 3399.
56г. *F. G. Bordwell, J. E. Bartmess, G. E. Drucker, Z. Margolin, and W. S. Matthews*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 3226.
56д. *H. Fischer and D. Rewicki*, Prog. Org. Chem., 1968, **7**, 116.
56е. *C. D. Ritchie and R. E. Uschold*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2821.
56ж. *F. G. Bordwell*, ibid., 1975, **10**, 100.
57. *J. Miller*, «Nucleophilic Aromatic Substitution», Elsevier, Amsterdam, 1968.
57а. *M. Morton and H. Landfield*, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3523.
57б. *M. Shima, J. Smid, and M. Szwarc*, J. Polymer Sci. (B), 1964, **2**, 735.
57в. *M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, and M. Szwarc*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1306.
58. «Chemically Induced Magnetic Polarisation», ed. A. R. Lepley and G. L. Closs, Wiley, New York, 1973; *D. Bethell and M. R. Brinkman*, Adv. Phys. Org. Chem., 1973, **10**, 53.
58а. *D. E. Applequist and D. H. O'Brien*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 743.
58б. *R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, and T. Chivers*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 460.
58в. *D. J. Cram*, «Fundamentals of Carbanion Chemistry», Academic, New York, 1965, p. 19. [*Д. Крам.* Основы химии карбанионов. Пер. с англ. М., Мир, 1967, с. 28].
59. *S. Wolfe*, Accounts Chem. Res., 1972, 5, 102.
59а. *G. Häfelinger and A. Streitwieser*, Chem. Ber., 1968, **101**, 657, 672.
59б. *T. E. Hogen Esch and J. Smid*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 307.
60. *J. Smid*, Angew Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 112.
61. *J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, and L. M. Jackman*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **94**, 2306.
62. *D. H. O'Brien, G. R. Russell, and A. J. Hart*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 7427.
62а. Li salts: *R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, and G. A. Olah*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1272; *A. J. Jones, D. M. Grant, J. G. Russell, and G. Fraenkel*. J. Phys. Chem., 1967, 73, 1624.
62б. *D. H. O'Brien, A. J. Hart, and C. R. Russell*, J. Amer Chem. Soc., 1975, **97**, 4410.
62в. *V. R. Sandel and H. H. Freedman*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 2328.
62г. *J. B. Gruntzner, J. M. Lawlor, and L. M. Jackman*, ibid., 1972, **94**, 2306.
62д. Данные спектров ^{1}H-ЯМР заимствованы из: *L. M. Jackman and S. Sternhell*, «Applications of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry», Pergamon, Oxford, 1969, p. 266; данные спектров ^{13}C-ЯМР взяты из: *J. B. Stothers*, «Carbon — 13 NMR Spectroscopy», Academic, New York, 1972, p. 91.
63. *J. A. Dixon, P. A. Gwinner, and D. C. Lini*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 1379; *R. H. Cox, H. W. Terry, and L. W. Harrison*, ibid., 1971, **93**, 3297; *M. M. Exner, R. Waack, and E. C. Steiner*, ibid., 1973, **95**, 7009.
64. *T. E. Hogen Esch*, Adv. Phys. Org. Chem., 1977, **15**, 153.
64б. *M. Feldman and W. C. Flythe*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4577.
64в. *R. Breslow and K. Balasubramanian*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 5182.
64г. *R. Breslow and J. L. Grant*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 7745.
65. *F. Hibbert*, in «Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 8. Proton Transfer», ed. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1977, chapter 2.
65а. *D. J. Cram*, «Fundamentals of Carbanion Chemistry», Academic, New York, 1965. [*Д. Крам.* Основы химии карбанионов. Пер. с англ. М., Мир, 1967, гл. 3].

66. *M. Szwarc*, «Carbanions, Ziving Polymers, and Electron Transfer Reactions», Wiley, New York, 1969.
66a. *M. Szwarc*, «Carbanions, Living polymers and Electron Transfer Processes», Wiley, New York, 1969, chapter 7.
67. *R. A. Abramovitch and D. L. Struble*, Tetrahedron, 1968, 24, 357; *R. A. Abramovitch, M. M. Rogić, S. S. Singer, and N. Ventkateswaran*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 1571.
68. *W. H. Saunders and A. F. Cockerill*, «Mechanisms of Elimination Reactions», Wiley, New York, 1973.
69. *G. A. Russell, A. G. Bemis, E. J. Geels, and E. G. Jansen*, Adv. Chem. Ser., 1968, 75, 174; *D. Bethell and R. J. E. Talbot*, J. Chem. Soc., (B), 1968, 638.
70. *D. Bethell and R. G. Wilkinson*, Chem. Comm., 1970, 1178.
71. *R. D. Guthrie, D. P. Wesley, G. W. Pendygraft, and A. T. Young*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 5870.
72. *E. E. van Tamelen, J. I. Brauman, and L. E. Ellis*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 6141, 6145.
73. *J. A. Bertrand, E. Grovenstein, P.-C. Lu, and D. VanDerveer*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7835.

2.8. РАДИКАЛЫ, КАРБЕНЫ, АРИНЫ

ДЖ. Т. ШАРП (*University of Edinburgh*)

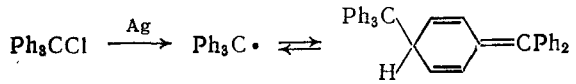
2.8.1. РАДИКАЛЫ *

Радикал можно определить как атом, молекулу или комплексное соединение, включающие один или несколько неспаренных электронов. Большая часть радикалов, которые будут рассмотрены в этой главе, являются нейтральными частицами, однако хорошо известны (и они являются важными интермедиатами) и заряженные радикалы, например анион-радикал бензола $[C_6H_6]^{\cdot-}$ и катион-радикал бензола $[C_6H_6]^{\cdot+}$ [2].

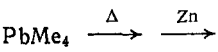
Начало развитию химии радикалов в растворе было положено в 1900 г. Гомбергом, который пытался осуществить синтез гексафенилэтана Ph_3CCPh_3 взаимодействием трифенилметилхлорида с серебром. Однако вместо ожидаемого продукта Гомберг наблюдал равновесие [схема (1)] между долгоживущими трифенилметильными радикалами (**1**) и димером, который он принял за гексафенилэтан. Значительно позднее было показано [3], что образующийся димер имеет структуру (**2**). Однако как нестойкие интермедиаты в реакциях короткоживущие радикалы были впервые обнаружены позднее при газофазных реакциях. Панет и Хофдиц в 1929 г. убедительно показали, что при пиролизе тетраметилсвинца [схема (2)] образуются свободные метильные радикалы, которые затем или реагируют с металлическими пленками, или димери-

* См. [1].

зуются. Важная роль короткоживущих радикалов для реакций в растворах была окончательно установлена после опубликования в 1937 г. трех выдающихся работ: 1) обзора Хея и Уотерса [4], в котором авторы объяснили многие непонятные прежде реакции



(1) (2) (1)



(2)

промежуточным образованием радикальных интермедиатов; 2) статьи Хараша [5], в которой одновременно и независимо было объяснено образование «аномальных» продуктов присоединения; 3) работы Флори, содержащей точный анализ кинетики полимеризации [6]. В последующие годы в области химии радикалов наблюдался значительный прогресс как в теоретическом отношении, так и в использовании для синтетических целей в лабораторных масштабах и в промышленности. Использование физических методов исследования, в особенности спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [7], и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХИДПЯ) [8], позволяет непосредственно наблюдать радикалы, изучать их свойства и более успешно исследовать сложные механизмы реакций.

2.8.1.1. Структура, устойчивость и реакционная способность радикалов *

Устойчивость и реакционная способность радикалов, так же как карбениевых ионов и карбанионов, зависит от структуры и изменяется в широких пределах. С одной стороны, известны устойчивые, выделяемые частицы, например радикал Кёльша (3), а также (4), затем следуют долгоживущие частицы, обычно с низкой реакционной способностью, такие как триарилметильные радикалы, например (1), и затрудненные третичные алкильные радикалы, например (5) [10]. С другой стороны, известны такие радикалы, как $CH_3\cdot$, $Ph\cdot$, отличающиеся высокой реакционной способностью в отношении большинства органических субстратов, время жизни которых при обычных условиях реакции исключительно мало. Эту последнюю группу радикалов часто называют неустойчивыми или короткоживущими радикалами, но поскольку радикалы обычно разрушаются в бимолекулярных процессах, то, естественно, время их жизни зависит от окружения. Например, даже метильный радикал может существовать неопределенное время, если выделить его на инертной матрице. Однако следует отметить, что некоторые

* См. [9].

Таблица 2.7.22. Константы равновесия реакций обмена галогена на металл и реакций переметаллирования, шкала кислотности (pK_a) *МакИвена — Стрейтвизера — Эпплквиста — Дески (МСЭД)*

R	log K		pK_a [58в] по шкале МСЭД
	по уравнению (23) (−70 °C) [58а]	по уравнению (25) (33 °C) [58б]	
$PhC{\equiv}C$	—	< −3	18,5
$PhCH_2$	—	−0,7	35
$CH_2{=}CHCH_2$	—	−0,4	35,5
$CH_2{=}CH$	−2,41	+0,3	36,5
Ph	(0,0)	(0,0)	37
Циклопропил	0,98	0,7	39
Me	—	1,8	40
Et	3,50	4,0	42
изо-C_4H_9	4,59	4,3	—
трет-C_4H_9	—	> 6	44
Циклопентил	6,90	—	44

(3) *Реакции металлов с органическими соединениями* [уравнение (24)]

$$RX + 2M \longrightarrow R^-M^+ + M^+X^- \quad (X = Hal, OR') \qquad (24)$$

(4) *Реакции переметаллирования*, например уравнение (25), при которых металлорганические соединения более реакционноспособных металлов обмениваются с производными менее реакционноспособных металлов. Константы равновесия таких реакций образуют основу так называемой шкалы МСЭД кислотности С—Н-кислот (табл. 2.7.22).

$$RMgX + PhHgX \xrightarrow{(CH_2OMe)_2} PhMgX + RHgX \qquad (25)$$

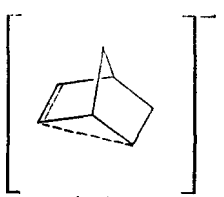
2.7.2.3. Типы карбанионов

Как следует из данных, приведенных в табл. 2.7.19—2.7.22, устойчивость карбанионов по сравнению с соответствующими С—Н-кислотами изменяется в очень широких пределах. Также широко изменяется и время жизни карбанионов в зависимости от их структуры, растворителя, природы противоиона и присутствия подходящих реактантов.

К структурным факторам, определяющим устойчивость карбанионов, в первую очередь относятся состояние гибридизации углеродного атома анионного центра, а также природа и число заместителей. Легкость образования карбанионов увеличивается в ряду: $C{-}CH < C{=}CH < C{\equiv}CH$, т. е. возрастает с увеличением *s*-характера связи С—Н; таким образом, по кислотности циклопропан, например, расположен между этаном и этиленом. Устойчивость простых алкилани онов изменяется в порядке: первичный ≥ вторичный ≥ третичный, обратном порядку устойчиво-

сти соответствующих карбениевых ионов. Сопряжение, ведущее к делокализации отрицательного заряда, значительно повышает устойчивость карбанионов. Расчеты по методу МОХ показывают, что анионы альтернантных углеводородов обладают дважды занятой несвязывающей молекулярной орбиталью, и, как следствие, энергия π-электронной делокализации карбаниона должна быть такой же, как и у родственного карбениевого иона. Обычно наиболее устойчивы карбанионы, у которых в делокализации отрицательного заряда принимают участие атомы более электроотрицательные, чем углерод, например кислород в енолят-ионах. Возможно еще более важную роль играет атом серы в сульфидах, сульфоксидах, сульфонах и сульфониевых солях, который очень эффективно стабилизует отрицательный заряд у соседнего атома углерода; при этом, однако, карбанионный центр не обязательно принимает плоскую конфигурацию, как это имеет место в случае электроотрицательных атомов первого ряда [59].

Ряд циклических сопряженных молекул, которые согласно предсказанию теории МОХ должны быть ароматическими, представляют собой карбанионы. Наиболее простым из таких карбоциклических анионов является циклопентадиенил-анион (6π-электронов); аналогичная анионная система содержится и в таких относительно устойчивых конденсированных системах, как инденил-, флуоренил- и флуораденил-анионы. Правило Хюккеля предсказывает также ароматический характер для систем, содержащих 10π-электронов, и такие системы были найдены на примере циклононатетраенил-аниона и циклооктатетраен-дианиона. В противоположность этому циклические сопряженные анионы с $4n$ π-электронами должны быть очень неустойчивыми. Среди карбанионов известны также гомоароматические структуры, например (30).



(30)

2.7.2.4. Физические свойства карбанионов

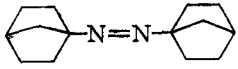
В электронных спектрах поглощения карбанионов имеется интенсивное поглощение в видимой области, в то время как исходные С—Н-кислоты поглощают только в ультрафиолетовой области. Это легко объясняется переходами двухэлектронной ВЗМО с высоким уровнем энергии и НСМО. В табл. 2.7.23 приведены некоторые спектральные данные для цезиевых солей карбанионов в циклогексиламине.

ловушек» для ЭПР-спектроскопии. В этом методе реакционноспособные короткоживущие радикалы перехватываются реакцией с нитрозосоединениями или нитронами и их структура определяется из спектра ЭПР нитроксидов, например (9) [уравнение (4)].

$$PhCH_2\cdot + PhCH_2\cdot \longrightarrow \underset{(8)}{PhCH_2CH_2Ph} \qquad (3)$$

$$R\cdot + трет\text{-}C_4H_9N{=}O \longrightarrow \underset{(9)}{\begin{matrix} & & R \\ & & \diagdown \\ трет\text{-}C_4H_9 & \diagup & N{-}O\cdot \end{matrix}} \qquad (4)$$

Физические и химические данные указывают на плоскую конфигурацию радикального центра в алкильных радикалах, но не во фторпроизводных, как, например, $\cdot CF_3$ [12]. Алкильные радикалы, которые не могут принять плоскую конфигурацию, дестабилизованы и проявляют тенденцию к меньшей селективности в реакциях, чем соответствующие плоские радикалы. Такие радикалы также труднее образуются, например (10) разлагается $\approx$ в 10^6 раз медленнее, чем (11) (ср. легкость образования соответствующих карбениевых ионов).



(10)

$Me_3C{-}N{=}N{-}CMe_3$

(11)

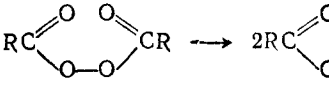
Хотя радикалы представляют собой нейтральные частицы, полярные эффекты оказывают существенное влияние на их реакции вследствие разделения заряда в переходном состоянии [9б]. Например, в случае переходного состояния (12) отрыва водорода [схема (5)] радикалами X· с высоким сродством к электрону, например Cl·, *трет*-$C_4H_9O\cdot$, $CF_3\cdot$, электроны сильнее сдвигаются в сторону X, что приводит к разделению зарядов. Если заряды могут делокализоваться соседними заместителями, то энергия переходного состояния понижается и реакция протекает легче. Хотя обычно растворители менее влияют на радикальные реакции, чем в случае ионных реакций, многие реакции радикалов зависят от растворителя за счет эффектов свободного объема и сольватации [13]

$$RH + X\cdot \longrightarrow \underset{(12)}{[R^{\delta+}\cdots H\cdots X^{\delta-}]^{\neq}} \longrightarrow R\cdot + XH \qquad (5)$$

2.8.1.2. Методы генерации и реакции радикалов

Типичные радикальные реакции, например галогенирование алканов, присоединение к олефинам, винильная полимеризация, гомолитическое ароматическое замещение, включают последователь-

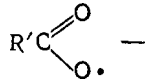
ность всех или некоторых элементарных стадий, приведенных ниже [уравнения (6)—(13)].

Инициирование  (13) (6)

Отрыв $R'\cdot + PhCH_3 \longrightarrow R'H + PhCH_2\cdot$ (7)

Замещение $R'\cdot + PhSSPh \longrightarrow R'SPh + PhS\cdot$ (8)

Присоединение $R'\cdot + R''CH{=}CH_2 \longrightarrow R''\dot{C}HCH_2R'$ (9)

Фрагментация  (10)

Перегруппировка $Ph_3CO\cdot \longrightarrow Ph_2\dot{C}OPh$ (11)

Рекомбинация $2Cl_3C\cdot \xrightarrow{k_р} C_2Cl_6$ (12)

Диспропорционирование $2CH_3CH_2\cdot \xrightarrow{k_д} CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3$ (13)

Радикальные реакции начинаются с разложения какого-нибудь лабильного соединения как первичного источника радикалов (инициирование). Затем следует ряд реакций между радикалами и молекулами (рост цепи) [см., например, уравнения (7)—(9)], которые обычно приводят к продуктам реакции; заканчиваются радикальные реакции рекомбинацией или диспропорционированием радикалов (обрыв цепи) [см., например, уравнения (12) и (13)]. Для химии радикалов более обычны цепные реакции в сравнении с ионными реакциями: новый радикал, образующийся за счет реакций присоединения или отрыва, часто способен быстро взаимодействовать с молекулой субстрата с образованием другого радикала, который ведет цепь [см. например, схемы (14) и (21)] до тех пор, пока она не оборвется, за счет взаимодействия между радикалами. Развитие (продолжение) цепи обусловлено высокой реакционной способностью радикалов, ведущих цепь, в радикал-молекулярных реакциях. Благодаря этому сохраняется низкая концентрация радикалов, а следовательно, и невысокая скорость радикал-радикальных реакций обрыва цепи.

$$R\cdot + PhCH{=}CH_2 \longrightarrow Ph\dot{C}HCH_2R$$

$$Ph\dot{C}HCH_2R + PhCH{=}CH_2 \longrightarrow Ph\dot{C}HCH_2CH(Ph)CH_2R \qquad (14)$$

$$Ph\dot{C}HCH_2[CH(Ph)CH_2]_{n+1}R \xleftarrow{n\,PhCH=CH_2}$$

Существует два общих метода генерации определенных радикалов, необходимых для реакции: 1) построение молекулы, содержащей необходимый фрагмент, которая может подвергаться гомолизу или превращаться в радикалы с помощью окислительно-восстановительной реакции; 2) разложение инициатора с образованием

реакционноспособных радикалов, которые затем превращают органический субстрат в желаемые радикалы путем отщепления или присоединения. Во втором методе природа первоначального инициатора не играет существенной роли при условии, что он разлагается при подходящей температуре и образует радикалы, которые обладают достаточной реакционной способностью для участия в дальнейших превращениях.

(1) Первичное образование радикалов

Наиболее обычным методом первичной генерации радикалов является гомолитическое расщепление связей. Большинство связей термически устойчиво в пределах температур, обычно используемых для проведения реакций в растворе (25—150 °C). Однако имеется несколько групп с энергией связи менее ≈ 160 кДж·моль$^{-1}$, в первую очередь перокси-(—OO—) и азогруппы (—N=N—), которые расщепляются при этих температурах с достаточной скоростью. Поскольку химия пероксидов и азосоединений [15, 16] обсуждается в другом месте, здесь достаточно кратко остановиться на их применении в радикальных реакциях.

Как полагают, в переходном состоянии термолиза азосоединений связи в значительной степени разрыхлены. Поэтому легкость реакции определяется устойчивостью образующихся радикалов и действительно используется как мера устойчивости радикала [9б]. Так, хотя диметилдиимид MeN=NMe ($\Delta H^{\neq} = 220$ кДж·моль$^{-1}$) является слишком устойчивым, чтобы использовать его в качестве инициатора, дибензильный аналог $PhCH_2N{=}NCH_2Ph$ ($\Delta H^{\neq} = 157$ кДж·моль$^{-1}$) и $Me_2C(CN)N{=}N(CN)CMe_2$ азобисизобутиронитрил ($\Delta H^{\neq} = 131$ кДж·моль$^{-1}$) разлагаются во много сотен раз быстрее. Однако использование таких соединений в качестве инициаторов общего назначения довольно ограничено, поскольку они образуют радикалы, стабилизованные резонансным взаимодействием, и их реакционная способность в реакциях отрыва не очень высока. Стабилизация только одного из образующихся радикалов значительно увеличивает скорость разложения. Например, азобензол устойчив при 600 °C, а фенилазотрифенилметан (14) легко разлагается [уравнение (15)] при 50 °C ($t_{1/2} = \sim 3$ ч). Это соединение является удобным источником фенильных радикалов, однако при этом образуются также устойчивые трифенилметильные радикалы, действующие как ингибиторы. Хотя термическое расщепление простых алифатических азосоединений происходит с трудом, их фотолиз является основным путем генерации алкильных радикалов. Радикалы образуются также при фотолизе смешанных алкиларилазосоединений за счет расщепления их неустойчивых *цис*-изомеров [16], однако фотолиз ароматических азосоединений приводит только к *цис/транс*-изомеризации.

$$\underset{(14)}{Ph_3C{-}N{=}N{-}Ph} \longrightarrow Ph_3C\cdot + Ph\cdot + N_2 \qquad (15)$$

Первичные и вторичные диалкилпероксиды слишком неустойчивы, чтобы широко использоваться в качестве инициаторов, однако третичные алкилпероксиды представляют собой ценный источник реакционноспособных алкоксильных и алкильных радикалов [схема (16)]. Диацилпероксиды образуют радикалы как при термическом, так и при фотохимическом разложении [уравнение (6)], однако для генерации вторичных и третичных алкильных радикалов предпочитают использовать фотолиз, поскольку при этом не возникают конкурентные гетеролитические реакции. Если R′ — алкильная группа, то промежуточно образующиеся карбоксильные радикалы очень быстро распадаются [см. уравнение (10)], не выходя из клетки растворителя, однако при разложении диароилпероксидов в присутствии реакционноспособных субстратов часто получают продукты превращения ароилоксильных радикалов (13, R = Ar). Это уменьшает ценность таких соединений как специфического источника арильных радикалов, но не как инициаторов общего назначения. Аналогично диацилпероксидам разлагаются пероксиэфиры, в особенности удобны пероксалаты и пероксидикарбонаты, поскольку они разлагаются с удовлетворительными скоростями при 40—50 °C, давая более реакционноспособные радикалы, чем азосоединения, например азобисизобутиронитрил, разлагающийся в той же области температур. Термическое разложение пероксидов не всегда имеет первый порядок; во многих системах они расходуются также в бимолекулярных индуцируемых радикалами реакциях.

$$Me_3C{-}OO{-}CMe_3 \longrightarrow 2Me_3CO\bullet \longrightarrow Me_2CO + Me\bullet \qquad (16)$$

Арильные радикалы генерируют обычно непосредственно; одним из их источников являются диароилпероксиды, но существует также несколько методов, где в качестве исходных веществ используются легко доступные ароматические амины или их производные. Эти методы основаны на одноэлектронном восстановлении ионов диазония ArN_2^+ в очень лабильные диазониевые радикалы $ArN_2\cdot$, которые быстро теряют азот {см., например, уравнение (17)} [17]. Реакция Гомберга [уравнение (18)] и разложение ациларилнитрозаминов [уравнение (19)] используются, в частности, для проведения гомолитического ароматического замещения и относятся к цепным реакциям [18]. Апротонное диазотирование ароматических аминов органическими нитритами [19а—д] {уравнение (20)} и реакции арилдиазонийтетрафторборатов с ацетатом калия в присутствии катализатора межфазового переноса — 18-крауна-6 [19е] — являются наиболее удобными путями генерации различных арильных радикалов. Органические нитриты реагируют также с 1,3-диарилтриазенами, давая с высоким выходом ароматические радикалы [20].

$$ArN_2^+X^- \xrightarrow[H_2O,\ Me_2CO]{Cu \text{ или } CuCl} Ar\bullet + N_2 \qquad (17)$$

$$ArN_2^+X^- + PhH \xrightarrow[H_2O]{OH^-} Ar—Ph \quad (18)$$

$$ArN(NO)COR + PhH \longrightarrow Ar—Ph \quad (19)$$

$$ArNH_2 \xrightarrow{RONO} Ar\bullet + N_2 \quad (20)$$

Для генерации радикалов важен также фотолиз галогенов, полигалогенметанов, арилиодидов, алкил- и арилнитритов [21], кетонов и органических соединений ртути. Гомолитическое расщепление многих классов соединений стимулируется облучением лучами высокой энергии, рентгеновскими или γ-лучами, а также быстрыми электронами [22].

(2) Отрыв водорода и других атомов

Элементарной стадией многих свободнорадикальных реакций является образование нового радикала за счет отрыва водорода или других атомов [уравнение (7)]. Отрыв водорода происходит при действии атомов и радикалов различных типов через более или менее линейное переходное состояние. Легкость реакции зависит от реакционной способности участвующего радикала и химического окружения водорода [23]. Важную роль играют сила связи С—Н, полярные факторы и несвязные взаимодействия. Все радикалы обнаруживают одинаковый общий порядок реакционной способности: $CH_3—H < RCH_3 < R_2CH_2 < R_3CH$, однако селективность изменяется в широких пределах и зависит главным образом от реакционной способности атакующего радикала (табл. 2.8.1). Радикалы с высокой реакционной способностью, образующие сильные связи с водородом, например F·, проявляют очень низкую селективность в то время как радикалы с низкой реакционной способностью, например Br·, проявляют высокую селективность. Следует отметить, что радикалы, образуемые большинством инициаторов (алкильные, арильные и алкоксильные радикалы), обладают только умеренной селективностью. В рамках постулата Хэммонда переходное состояние для реакционноспособных радикалов, например (**15**), возникает на начальном отрезке координаты реакции и

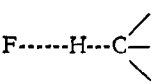
Таблица 2.8.1. Относительные скорости отрыва водорода от алканов [23]

Радикал X•	Относительная реакционная способность на один водород				D (X—H), кДж·моль$^{-1}$
	для CH_4	для RCH_3	для R_2CH_2	для R_3CH	
F•	0,5	1	1,2	1,4	562
Cl•	0,004	1	4,3	7,0	428
Br•	0,002	1	80	1700	362
Ph•	—	1	9	44	431
трет-C_4H_9O•	—	1	12	44	424
•CH_3	—	1	10	80	433

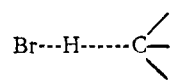
Таблица 2.8.2. Относительная реакционная способность замещенных метанов CH_3Y *к отрыву водорода фенильными радикалами* [23]

Y	CH_3	Ph	$CH_2{=}CH$	CO_2Me	CN	Cl	MeS	Me_2N	NO_2
Относительная реакционная способность	1,0	9,0	10—15	2,9	2,6	3,1	17	33	1,6

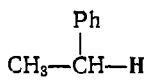
характеризуется незначительным разрыхлением связи С—Н, поэтому различия в силе связи С—Н или в устойчивости первоначального радикала не оказывают большого влияния на скорость процесса. Для менее реакционноспособных радикалов наблюдается значительно большее ослабление связи С—Н в переходном состоянии, например (16), поэтому сила связи начинает играть бо́льшую роль и энергия переходного состояния снижается за счет любых факторов, стабилизующих первоначальный радикал. Это хорошо иллюстрируется относительной реакционной способностью в реакциях отрыва водорода, выделенного в структурах (17) и (18), радикалами Cl·, Ph· и Br·. Оба соединения обладают сходной реакционной способностью по отношению к Cl·, однако в случае отрыва водорода радикалом Br·, когда переходное состояние по строению больше напоминает первоначальный радикал, соединение (17) в 800 раз реакционноспособнее (18) в силу большей способности фенильной группы к стабилизации радикала. При отрыве водорода фенильным радикалом реакционная способность соединения (17) примерно в 5 раз выше. Влияние некоторых других α-заместителей на скорость отрыва водорода фенильными радикалами видно из табл. 2.8.2 [23]. Следует отметить большое увеличение скорости отрыва винильной группой, что родственно легкости аллильного замещения в подобных соединениях [24]. Относительная реакционная способность к отрыву водорода метильными радикалами от связей О—Н и N—Н представлена рядом (19) [1а].



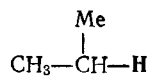
(15)



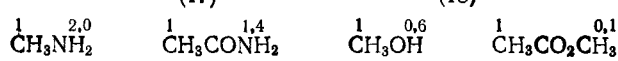
(16)



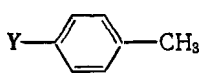
(17)



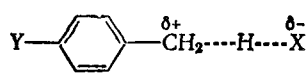
(18)



(19)



(20)



(21)

Таблица 2.8.3. Относительная селективность при отрыве водорода из замещенных бутанов в газовой фазе [1а]

Радикал, отрывающий водород	Относительная селективность $X-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$				
Cl·	H	1	3,6	3,6	1
Cl·	CN	0,2	1,7	3,9	1
Cl·	*трет*-C_4H_9	2,9	3,7	5,3	1
Br·	H	1	80	80	1
Br·	CN	20	8	80	1

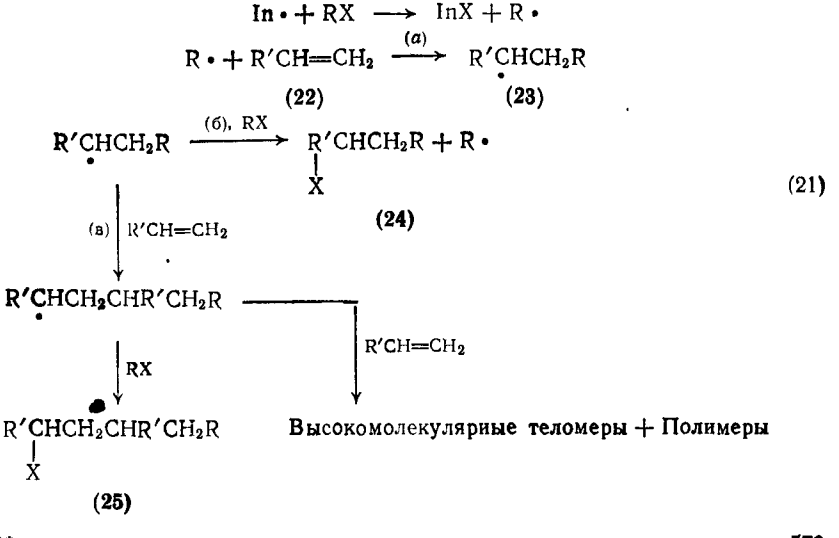
Значительное влияние полярного эффекта на скорости реакций отрыва водорода было описано в общих чертах в разд. 2.8.1.1. Например, скорость отрыва водорода от метильной группы в замещенных толуолах (20) уменьшается при введении электроноакцепторных групп Y, которые дестабилизуют переходное состояние (21). Корреляционный анализ по Гаммету этих реакций дает низкие значения ρ (—0,1) для реакций отрыва водорода радикалами H·, Me·, Ph·, что указывает на малую зависимость скорости от полярных эффектов, однако для радикалов с бóльшим сродством к электрону получены более высокие значения ρ, например *трет*-C_4H_9O· (—0,4), Cl· (—0,7), *п*-$NO_2C_6H_4$· (—0,6), Br· (—1,4), ·CCl_3 (—1,5). Аналогичное влияние полярных эффектов наблюдается в случае чисто алифатических систем. Обратите внимание, как индуктивные эффекты групп CN и *трет*-C_4H_9 (табл. 2.8.3) влияют на реакционную способность α- и β-связей C—H к отрыву водорода радикалами Cl·. Результаты, полученные в случае отрыва водорода радикалами Br·, отличаются от приведенных для Cl·, что объясняется бóльшим разрыхлением связи в переходном состоянии. Повышение реакционной способности α-положения указывает на то, что резонансная стабилизация первоначального радикала CN-группой превышает ее дезактивирующий полярный эффект. Однако β-положение все еще дезактивируется полярным эффектом [1а].

Отрыв галогенов может также осуществляться многими радикалами; реакционная способность падает в ряду: $I > Br \approx H > Cl > F$, отвечающему прочности связи C—X, за исключением водорода. Полагают, что полярное отталкивание между заполненными орбиталями галогена и приближающимся радикалом замедляет отрыв галогена по сравнению с отрывом водорода и объясняет аномальное положение последнего. Изучение кинетики отрыва иода показало, что переходное состояние поляризовано противоположно тому, как это имеет место в (21). Отрыв галогенов и водорода арильными радикалами, генерированными из ариламинов, представляет собой удобный вариант реакции Зандмейера [19].

Все типы гомолитического замещения были рассмотрены недавно в [25].

(3) *Присоединение*

Различные радикалы присоединяются [уравнение (9)] к алкенам, диенам, ароматическим соединениям, алкинам и к другим соединениям с ненасыщенными связями [26]. Стадия присоединения в реакциях с алкенами обычно является частью цепного процесса [схема (21)], приводящего к образованию аддуктов 1 : 1 (24), теломеров, например (25), или высокомолекулярных соединений. Едва ли нужно говорить о важности процессов радикальной полимеризации, но и образование аддуктов 1 : 1 также является важной синтетической реакцией [27], применимой к широкому кругу аддендов, например к полигалогенметанам, карбоновым кислотам, эфирам, нитрилам, спиртам, аминам и разнообразным радикалам с радикальным центром на гетероатоме. Преимущественное образование при реакции аддуктов 1 : 1 либо полимеров определяет конкуренция между стадиями (б) и (в) на схеме (21), и хотя это в большой степени зависит от природы реагирующих веществ, все же изменение условий реакции позволяет в значительной мере контролировать направление процесса. Алкены, образующие стабилизованные радикалы (23), которые ведут цепь, дают преимущественно полимеры. Например, стирол (22, R′ = Ph) легко присоединяет радикалы, однако образующийся при этом резонансно стабилизованный радикал на стадии переноса цепи [стадия (б)] имеет низкую реакционную способность и реагирует предпочтительно с другой молекулой стирола. Такие алкены образуют главным образом полимеры, за исключением тех случаев, когда в адденде имеется достаточно слабая связь, чтобы стадия переноса (б) могла конкурировать со стадией дальнейшего присоединения (в). Наоборот, менее стабилизованные ведущие цепь радикалы генерированные из таких алкенов, как, например, (22, R′ = Alk), обладают



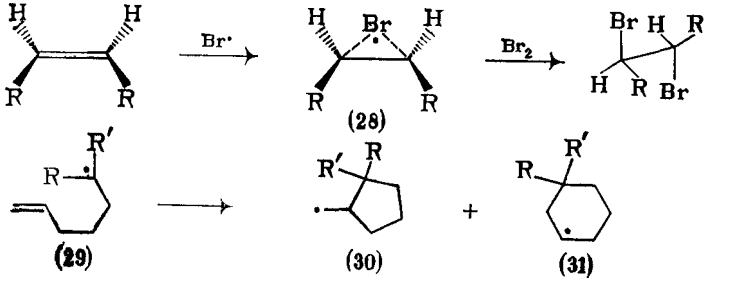
бо́льшей реакционной способностью на стадии (б) и преимущественно дают с высоким выходом аддукты. Можно добиться высоких выходов аддуктов, поддерживая высокую концентрацию адденда и низкую концентрацию алкена, что способствует стадии (б) и не благоприятствует стадии (в). Это особенно важно для аддендов, когда на стадии переноса необходимо разорвать достаточно сильную связь. Присоединение простых алкильных радикалов является экзотермической и необратимой при обычных условиях реакцией в растворе. Однако присоединение с образованием более слабых связей, например в реакциях с радикалами Br·, I· и многими гетероатомными радикалами, в значительной степени обратимо. На скорость стадии присоединения (а) влияют как полярные, так и пространственные факторы, например скорость присоединения к замещенным этиленам радикалов $\cdot CF_3$ и $\cdot CCl_3$, которые имеют электрофильный характер, увеличивается при введении электронодонорных заместителей и уменьшается при наличии электроноакцепторных заместителей. Для незамещенных алкильных радикалов, например $\cdot CH_3$, которые являются слабо нуклеофильными, наблюдается противоположная зависимость. Так, реакционная способность алкенов резко падает при увеличении числа метильных заместителей за счет как полярных, так и пространственных факторов. Были определены энергии активации присоединения радикалов $\cdot CCl_3$ к обоим винильным углеродным атомам алкенов типа $CH_2 = CXY$. В случае присоединения к концевой группе $CH_2=$ с образованием радикалов $Cl_3CCH_2\dot{C}XY$ наблюдались лишь небольшие изменения энергии активации в зависимости от природы заместителей X и Y; следовательно, степень резонансной стабилизации образующегося радикала [28], по-видимому, мало влияет на скорость стадии присоединения по крайней мере к этой системе

$$\underset{\text{(26)}}{R\dot{C}HCH_2X} \xleftarrow{X\cdot} RCH{=}CH_2 \xrightarrow{X\cdot} \underset{\text{(27)}}{RCH\dot{C}H_2X} \qquad (22)$$

В принципе аддендный радикал может присоединяться к любому концу двойной связи в алкене с образованием радикалов (26) и (27) [схема (22)]. В случае терминальных алкенов $RCH{=}CH_2$ продукты реакции обычно образуются почти исключительно за счет радикала (27); тем самым синтетическая ценность реакции возрастает. Направление присоединения почти всегда можно предсказать, используя простое правило, согласно которому атака радикала направлена преимущественно на наименее замещенный углеродный атом двойной связи. Такое направление реакции объясняют обычно тем, что присоединение проходит через «более устойчивый» из двух возможных радикалов, о чем можно

судить, оценивая резонансную делокализацию в обоих радикалах. Теддер полагает, что простая оценка резонансной стабилизации недостаточна; для выбора между двумя направлениями более корректно учитывать прочность образующихся новых связей [29]. В опубликованном недавно обзоре, посвященном проблеме ориентации, Теддер и Уолтон подчеркнули важность и пространственных, и полярных эффектов [30]. Полярные эффекты, например, играют весомую роль в ориентации присоединения к $CF_2{=}CHF$. Так, электрофильные радикалы, например $\cdot CF_3$, присоединяются преимущественно к группе $CHF{=}$, в случае радикалов $\cdot CH_3$ имеет место обратная ориентация и присоединение проходит главным образом к концевой группе ${=}CF_2$.

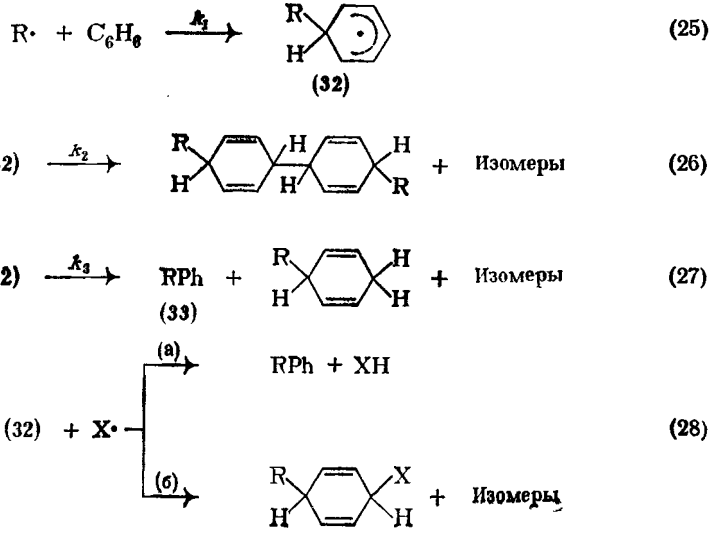
Реакции присоединения радикалов Br· отличаются тем, что они проходят как стереоспецифическое *транс*-присоединение. Это часто рассматривают как доказательство в пользу образования мостикового интермедиата (**28**) [схема (23)] [31]. Присоединение тиолов также проходит предпочтительно по типу *транс*-присоединения, однако оно менее стереоспецифично. В последние годы большое внимание уделялось изучению внутримолекулярного присоединения [32]. Особенно интересны гексен-5-ильные-1 радикалы (**29**, $R = R' = H$), в которых стереоэлектронные факторы направляют циклизацию в сторону образования менее устойчивого радикала (**30**) [схема (24)]. В случае более стабилизованных радикалов (**29**, $R = CN$, $R' = CO_2R$) образуются как (**30**), так и (**31**).



Присоединение к сопряженным диенам обычно дает 1,4-аддукты, если только нет структурных особенностей, нарушающих сопряжение. В алленах большинство радикалов атакует терминальные положения, однако некоторые радикалы, например Br·, $\cdot PH_2$, F·, присоединяются к центральному углеродному атому. При радикальном присоединении к ацетиленам образуются реакционноспособные винильные радикалы, которые обычно быстро превращаются в алкены за счет переноса цепи. Присоединение гидробромида протекает стереоспецифично, но в реакциях с большинством других аддендов образуются оба стереоизомера.

(4) Ароматическое замещение*

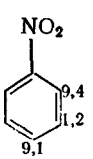
Участие радикалов в реакциях ароматического замещения было обнаружено впервые в 1934 г. в классической работе Грива и Хея. С тех пор постоянно исследовались и уточнялись детали механизма и границы синтетического применения этой реакции. Реакция имеет широкие пределы, арильные и многие другие типы радикалов реагируют с ароматическими и гетероароматическими соединениями [34] по общему механизму, представленному в уравнениях (25)—(28). Хорошо известно также внутримолекулярное арилирование [35]. Большая часть работ по изучению механизма реакции была выполнена с арильными радикалами, генерированными из диароилпероксидов. Стадия присоединения, приводящая к образованию радикала (32) [уравнение (25)], является лимитирующей стадией; для фенильного радикала эта стадия экзотермична ($\approx$75 кДж·моль$^{-1}$) и при обычных условиях, по-видимому, необратима. Образующийся резонансно стабилизованный циклогексадиенильный радикал (32) не реагирует с субстратом и не отщепляет спонтанно атом водорода с образованием продукта замещения (33), а подвергается быстрым радикал-радикальным реакциям [уравнения (26)—(28)]. Для реакции дибензоилпероксида с бензолом при 80 °C были определены константы скорости: $\kappa_1 = 2 \cdot 10^3$, $\kappa_3 = 4{,}5 \cdot 10^6$, $\kappa_2 = 10{,}5 \cdot 10^6$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. В этой реакции дибензоилпероксид разлагается также за счет взаимодействия с фенилциклогексадиенильными радикалами.



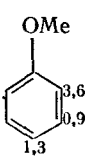
* См. [33].

Полициклические ароматические углеводороды и некоторые гетероциклические соединения реагируют значительно активнее бензола. Например, антрацен реагирует с фенильными радикалами $\approx$ в 250 раз быстрее, а также взаимодействует с менее реакционноспособными радикалами $PhCH_2\cdot$, $Me_2\dot{C}CN$, $PhCO\cdot$, $RS\cdot$, которые к бензолу не присоединяются.

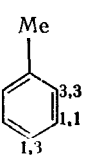
Заместители в ароматическом кольце субстрата относительно мало влияют на скорость процесса по сравнению с их влиянием на аналогичные реакции электрофильного замещения; некоторые парциальные факторы реакции замещения фенильными радикалами приведены при формулах (34)—(36). Более высокую реакционную способность *орто-* и *пара*-положений можно объяснить способностью заместителя X делокализовать неспаренный электрон [в (37)]. Однако возможно также, что циклогексадиенильный радикал является плохой моделью переходного состояния для экзотермического присоединения реакционноспособных радикалов типа Me· или Ph·, когда в переходном состоянии можно ожидать слабого связывания. Данные по ориентации в различных субстратах коррелируют с рассчитанными энергиями локализации [33а]. Заместители в арильном радикале оказывают вторичный эффект как на реакционную способность по отношению к субстрату, так и на соотношение изомеров за счет полярных эффектов, например $n\text{-}NO_2C_6H_4\cdot$ реагирует с нитробензолом медленнее, чем $n\text{-}CH_3C_6H_4\cdot$. Были рассчитаны величины ρ Гаммета для реакций замещения большим количеством замещенных арильных и других радикалов [33а].



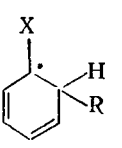
(34)



(35)



(36)



(37)

Присутствие стойких радикалов или других окислителей оказывает заметное влияние на течение реакции. Например, при разложении фенилазотрифенилметана (14) образующийся циклогексадиенильный радикал (32) захватывается радикалом $Ph_3C\cdot$ как по пути (а), так и по пути (б) схемы (28).

(5) Реакции рекомбинации и диспропорционирования

Эти процессы протекают на стадиях обрыва радикальных реакций. Реакции рекомбинации [см. уравнение (12)] имеют очень низкую или нулевую энергию активации и поэтому протекают значительно быстрее радикально-молекулярных реакций [36]. Для

реакций в жидкой фазе константа скорости димеризации радикалов с радикальным центром на атоме углерода обычно составляет 10^8—10^{10} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ (для сравнения константа скорости радикального присоединения к алкенам равна $\sim 10^3$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) и близка к диффузионно контролируемому пределу. Следует отметить, что скорость рекомбинации резонансно стабилизованных радикалов, например $PhCH_2$· и $Me_2\dot{C}CN$, не ниже скорости менее стабилизованных частиц, однако димеризация замедляется при наличии пространственных затруднений, таких как в радикалах (1) и (5). Более низкая скорость димеризации $^{\delta+}\cdot CCl_3^{\delta-}$ по сравнению с $\cdot CH_3$ обусловлена полярным отталкиванием. Скорость реакции диспропорционирования [см. уравнение (13)] аналогична скорости реакции рекомбинации и поэтому не может включать обычный отрыв водорода, поскольку энергия активации в радикал-молекулярных реакциях равна $\approx$30 кДж·моль$^{-1}$. Отношения констант скорости реакций диспропорционирования и рекомбинации $k_д/k_р$ для β-водорода первичных, вторичных и третичных алкильных радикалов составляют соответственно 0,03; 0,1 и 0,4. Это отношение уменьшается в случае резонансно стабилизованных радикалов и, например, для $Ph\dot{C}Me_2$ равно 0,005. Кроме процессов, контролируемых диффузией, обе эти реакции могут проходить в клетке растворителя [37]. В тех случаях, когда пары радикалов генерируются в непосредственной близости друг от друга, как, например, при разложении азосоединений или пероксидов, некоторые из них попарно рекомбинируются в клетке растворителя еще до того, как осуществится диффузия и пройдут реакции с молекулами субстрата или другими радикалами. Степень клеточной рекомбинации возрастает с увеличением вязкости растворителя и может в значительной степени уменьшать эффективность инициаторов.

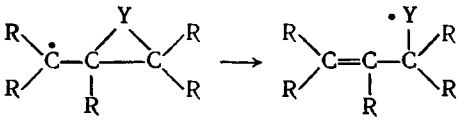
Реакции рекомбинации можно использовать в синтетических целях, например для получения таких димеров, как $PhCH_2CH_2Ph$, Cl_3CCCl_3 и $(CH_2CO_2R)_2$, а также при окислительном сочетании фенолов (см. разд. 4.2.3.2). Стойкие радикалы используют также в качестве небольших радикальных ловушек, часто для ингибирования цепных реакций.

(6) Фрагментации и перегруппировки [32б]

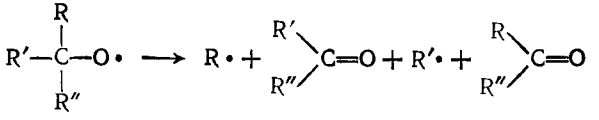
Некоторые примеры гомолитической фрагментации радикалов приведены в уравнениях (10), (16) и (29)—(31). Фрагментация — реакция, обратная радикальному присоединению к алкенам [см. уравнение (9)], свойственна радикалам, у которых R = I, Br или SR′. При R = R'_3C фрагментация возможна только в тех случаях, когда вовлекается слабая или сильно напряженная связь. Имеются примеры внутримолекулярной фрагментации, например циклопропил-гомоаллильная перегруппировка (38, Y = CH_2) и аналогичное раскрытие кольца оксиранов (38 Y = O). Фрагментация алко-

ксильных радикалов, например (39), приводит предпочтительно к наиболее устойчивым радикалам и используется для определения относительной устойчивости радикалов. Встречаются также гетеролитические фрагментации, например по схеме (32).

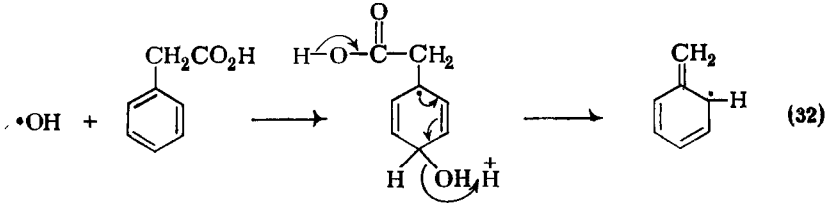
$$\mathrm{ArCHOR} \longrightarrow \mathrm{ArCHO} + \mathrm{R}\bullet$$
$$\mathrm{RCO} \longrightarrow \mathrm{R}\bullet + \mathrm{CO} \qquad (29)$$



(38) (30)



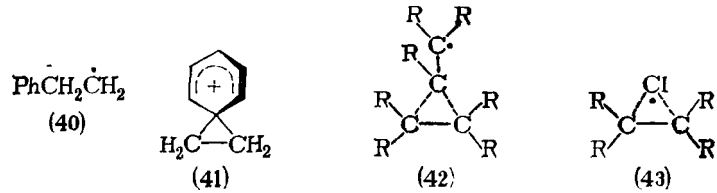
(39) и т. д. (31)

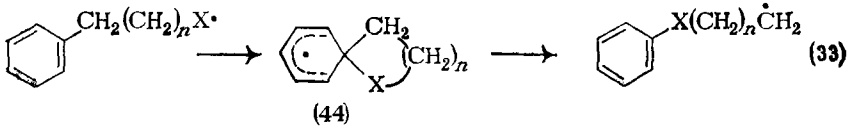


(32)

Радикальные перегруппировки встречаются значительно реже, чем перегруппировки карбениевых ионов. Это происходит отчасти за счет относительно меньших различий в устойчивости между первичными, вторичными и третичными радикалами, а возможно также за счет ограничений, накладываемых орбитальной симметрией. Доказательства в пользу существования радикальных аналогов неклассических карбениевых ионов отсутствуют, например из ЭПР-спектра (40) видно, что в этом радикале нет мостиковой структуры, аналогичной (41). Наибольшее различие между радикалами и карбениевыми ионами заключается в отсутствии в радикалах 1,2-сдвигов водорода и алкильных групп, однако арильные, винильные, ацильные, ацилоксигруппы и хлор способны к миграции. Мостиковые структуры типа (42) и (43), вероятно, могут возникать как переходные состояния или короткоживущие интермедиаты. Обнаружены также миграции более высоких порядков, при этом 1,3- и 1,4-сдвиги водорода встречаются редко, зато 1,5-миграции как к углероду, так и кислороду по сути дела за счет внутримолекулярного отрыва являются обычными. Арильные миграции включают присоединение к ареновому кольцу (44) и

расщепление с предпочтительным образованием более устойчивого радикала [схема (33)].



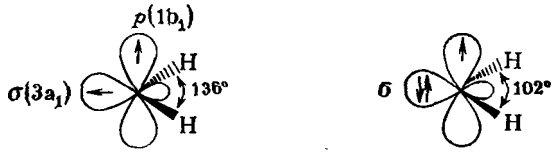


(33)

Процессы фрагментации и перегруппировки конкурируют с межмолекулярными реакциями радикалов, и поэтому их реализация зависит от температуры и природы субстрата.

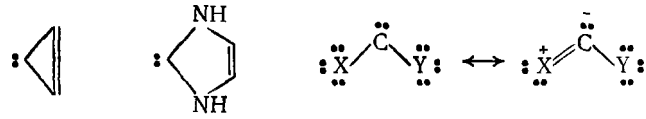
2.8.2. КАРБЕНЫ

Карбены — чрезвычайно реакционноспособные нейтральные частицы R_2C:, в которых углерод соединен с двумя группами ковалентными связями и обладает двумя несвязанными электронами. Карбены являются истинными интермедиатами с характерной реакционной способностью и селективностью, которая не зависит от способа генерации, но зависит от природы заместителей R и электронного состояния частицы в момент реакции. Электронное состояние играет очень важную роль, поскольку реакции синглетных карбенов, в которых два несвязанных электрона спарены [см., например, (46)], по характеру совершенно отличаются от реакций триплетных частиц (45), в которых электроны с параллельными спинами расположены на разных орбиталях (см. разд. 2.8.2.2) [38]. Проведена большая теоретическая работа с целью предсказания электронной структуры и геометрии карбенов [38]. Сам метилен в основном состоянии является скошенным триплетом (45), в котором один из несвязанных электронов находится на σ-орбитали, обладающей значительным *p*-характером, а другой электрон занимает *p*-орбиталь, перпендикулярную плоскости молекулы.



$^3B_1$ (45) $^1A_1$ (46)

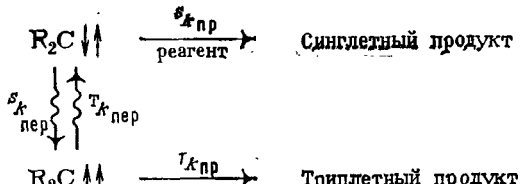
В соответствии с предсказанием первое возбужденное состояние должно быть синглетом (46), валентный угол в котором меньше, чем в случае триплета. Так, для метилена и многих других карбенов различия в энергии между σ- и *p*-орбиталями невелики, и поэтому триплетное *σp*-состояние имеет более низкую энергию, чем синглетное состояние, вследствие большей энергии отталкиваний между электронами в последнем. В настоящее время разность в энергии между двумя состояниями оценивается $\approx$ в 45 кДж·моль$^{-1}$. Согласно расчету, стабилизация синглетного основного состояния за счет бо́льшего σ—*p*-расщепления может быть достигнута уменьшением валентного угла или взаимодействием одной из несвязывающих орбиталей карбена с орбиталями заместителя, подающими или принимающими электроны от карбена [38—40]. Примерами этого типа являются (47), (48) и галокарбены (49) [41]. Синглетное основное состояние таких карбенов, а также алкоксикарбонил- и ацилкарбенов подтверждается экспериментальными данными.



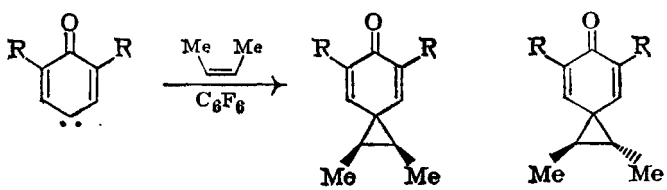
(47) (48) (49)

Близость синглетного и триплетного состояний и возможность их взаимных превращений представляют особый интерес в химии карбенов [42]. Спиновое состояние карбена в момент реакции зависит не только от состояния в момент образования или от природы основного состояния, но также и от относительных скоростей процессов перехода внутри системы ($k_{пер}$) [схема (34)] и реакций образования продукта ($k_{пр}$). Например, многие карбены, обычно находящиеся в триплетном основном состоянии (например, $:CH_2$), при регенерации в растворе образуются в *синглетном состоянии* (см. разд. 2.8.2.1) и так быстро реагируют с большинством субстратов, что не успевают перейти в основное состояние ($^{S}k_{пр} \gg \gg {}^{S}k_{пер}$). Для таких случаев разработано несколько методик, позволяющих наблюдать реакции в другом спиновом состоянии [38]. Обычная методика основана на увеличении времени жизни карбена так, чтобы стал возможным переход между состояниями внутри системы до момента реакции. Время жизни карбена можно увеличить разбавлением реакционной смеси инертным растворителем или, что реже, генерацией карбенов с замораживанием на матрице [43]. Например, на схеме (35) разбавление приводит к падению стереоспецифичности реакции, что указывает на увеличение выхода продукта, за счет триплетного (основное состояние) карбена [44]. Однако этот эффект не всегда достигается при использовании растворителей. Например, в случае присоединения дифенилметилена $Ph_2C:$ разбавление циклогексаном не изменяет соотношения *цис/транс-продуктов*. Это обусловлено настолько близкими

энергиями синглетной и триплетной частиц, что скорость установления термического равновесия сравнима со скоростью присоединения частиц к алкену. В тех случаях, когда мультиплетность карбена нельзя определить в момент возникновения, используя разбавление, ее можно установить по изменению стереоспецифичности реакции после добавок, связывающих карбен в момент возникновения [45]. Другой метод увеличения переходов между состояниями до реакции основан на повышении скорости процесса путем использования растворителя с тяжелыми атомами или включением тяжелых атомов, например ртути или галогена, в сам карбен [46]. Так, для $CH_3HgC\ddot{C}N$ переходы между состояниями проходят быстрее, чем для аналогичного $CH_3\ddot{C}CN$.



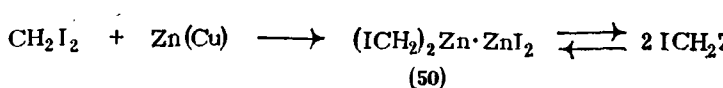
(34)



(35)

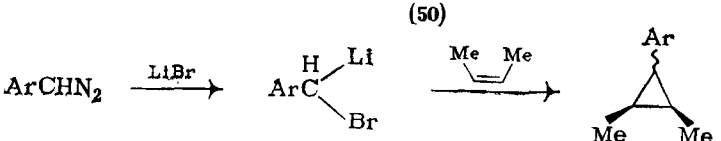
C_6F_6		
0%	95%	5%
90%	66%	33%

Рассмотренные выше свободные карбены образуют хорошо известную группу реакционноспособных интермедиатов, однако существует также ряд других реагентов, называемых «карбеноидами», например (50) и (51) [схемы (36) и (37)], которые качественно имитируют некоторые реакции карбенов [47], хотя не вклю-



(36)

(50)



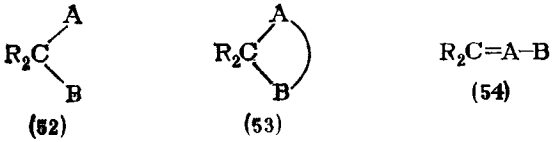
(37)

(51)

чают *свободные* двухвалентные частицы. Некоторые из них представляют собой исключительно полезные реагенты для синтеза циклопропанов, но их селективность по отношению к алкенам изменяется в такой степени, что их можно экспериментально отличить от истинных карбенов, проводя конкурентные реакции с парами алкенов [48].

2.8.2.1. Методы генерации карбенов и карбеноидов

Для генерации карбенов необходимо разорвать две связи у углерода, например в предшественниках (52)—(54). Разрыв связей может происходить синхронно при нагревании или облучении или ступенчато через образование метастабильного интермедиата типа металлированного карбаниона (55) [уравнение (38)], который может функционировать так же, как карбеноидный реагент. В этом обзоре описаны только основные «синтетические» пути с использованием главным образом карбенов, а не карбеноидов.

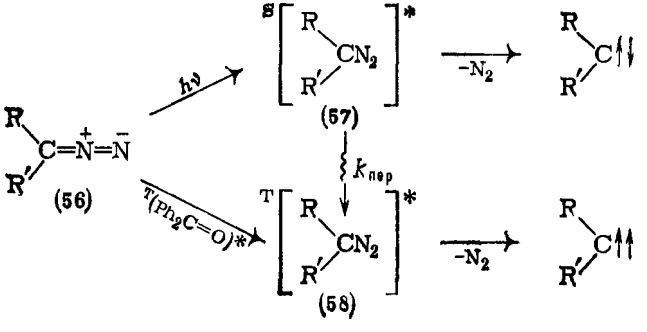




(38)

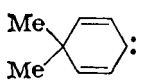
(1) Карбены из диазосоединений

Термическое или фотолитическое элиминирование азота из диазосоединений (56) [49] является одним из основных путей генерации карбенов. Процесс можно осуществить также каталитически через карбеноиды.

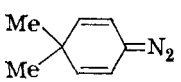


(39)

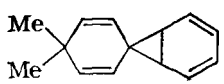
Фотолитическое разложение [схема (39)] может дать как синглетные, так и триплетные частицы [50]. Прямой фотолиз обычно приводит к синглетному карбену через первоначально образующееся возбужденное синглетное диазосоединение (57). Однако в некоторых случаях синглетное диазосоединение может превращаться в триплет (58) со скоростью, близкой к скорости потери азота, что приводит к образованию триплетного карбена. В присутствии триплетных сенсибилизаторов, например бензофенона, свет поглощается сенсибилизатором, а затем энергия переносится с возбужденного триплетного сенсибилизатора на диазосоединение с образованием (58), а следовательно, триплетного карбена. Поскольку энергия (58) меньше, чем энергия (57), переход в синглет обычно не конкурирует с потерей азота, и поэтому сенсибилизированное разложение приводит только к триплетному карбену при условии, что все излучение поглощается сенсибилизатором. Прямой газофазный фотолиз диазометана осложняется тем, что генерированный метилен обладает избытком энергии и, присоединяясь к алкенам, образует «горячие» или колебательно возбужденные циклопропаны, которые еще до дезактивации при соударении претерпевают мономолекулярную перегруппировку. Однако в растворе этот избыток энергии быстро теряется и по высокой стереоспецифичности циклопропанирования очевидно, что образуется только синглетный метилен.



(59)



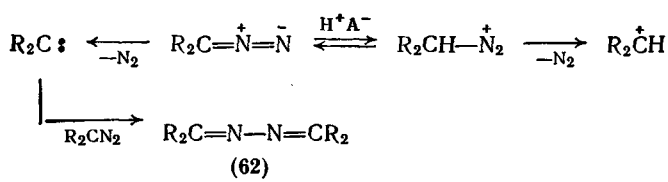
(60)



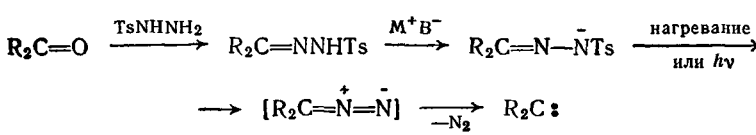
(61)

Неопределенность этого метода генерации карбенов состоит в том, что некоторые продукты могут образоваться при непосредственных реакциях возбужденного диазосоединения, а не через карбен. Такую возможность трудно исключить, но в некоторых случаях можно это контролировать тщательным изучением квантового выхода реакции или сравнением свойств того же карбена, полученного иным путем. Например, карбен (59), генерированный из соединений (60) и (61), обладает одинаковой селективностью в конкурентных реакциях с двумя алкенами [51]. Это небольшое осложнение не возникает при получении карбенов термолизом диазосоединений, однако при этом наблюдаются три общие побочные реакции диазосоединения в основном состоянии, которые мешают генерации карбена. Диазосоединения могут взаимодействовать с генерированным карбеном с образованием азинов (62), кроме того, они также легко протонируются с образованием карбениевого иона [схема (40)]. Наконец, диазосоединения могут присоединяться как 1,3-диполи к любым присутствующим в смеси алкенам

или алкинам с образованием пиразолинов или пиразолов, которые затем могут превращаться с выделением азота в продукты, являющиеся формально продуктами реакции карбена. Эти реакции, вероятнее всего, имеют большее значение при более высоких температурах, характерных для термических разложений, а не в фотолитических реакциях, которые обычно проходят при комнатной или более низкой температуре. Чтобы обеспечить в реакции образование в качестве реакционноспособного интермедиата именно карбена, а не карбениевого иона [см. схему (40)], необходимо проводить термолиз диазосоединения в строго апротонных условиях.



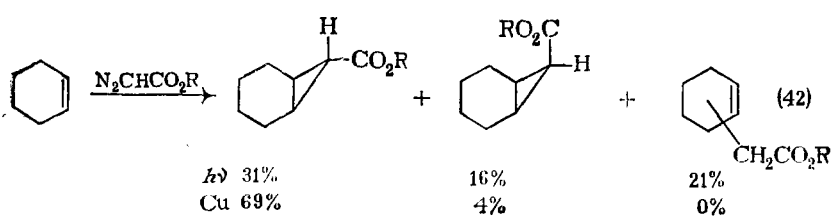
(40)



(41)

Диазосоединения можно получить разнообразными методами, но часто более удобно генерировать их *in situ*. Имеется несколько способов генерации [47], но наиболее широко используется реакция Бамфорда — Стивенса {схема (41)} [52, 53].

Каталитическое разложение диазосоединений проходит через карбеноиды [см., например, схему (42)], что обнаруживается по различному составу продуктов, получаемых из карбеноидов меди и свободных карбенов. Следует отметить, что карбены также дают продукт внедрения по связи C—H. Катализаторами служат медь и ее соли, разнообразные галогениды металлов и другие кислоты Льюиса, а также тетрафенилэтан. Включение катализатора в переходное состояние циклопропанирования подтверждено асимметрической индукцией, наблюдавшейся при использовании в качестве катализаторов хиральных медных комплексов [54].

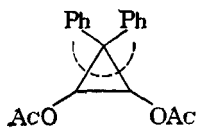


(42)

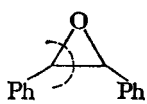
Для генерации метилена часто используется фотолиз кетена $CH_2=C=O$, изоэлектронного диазометану, однако высшие кетены в качестве источников карбенов используются мало.

(2) *Карбены при циклоэлиминировании*

Термическое и фотохимическое циклоэлиминирование представляет собой удобный путь к карбенам [55—57]. Относительно легко распадаются трехчленные циклы, например (63)—(65). Превращение простых циклопропанов в карбены обычно проходит с невысокой конверсией, однако в случае норкарадиенов, например (61) и (66), выходы повышаются; (66) называют «стойким реактивом» для генерации метилена (> 90%). Значительно более полезен в синтетическом отношении фотораспад оксиранов, например (64). Среди циклов бо́льших размеров норборнадиены (67) элиминируют диалкокси- или дифторкарбены в относительно мягких условиях, а 1,3-диоксоланы и циклические карбонаты, например (68) и (69), подвергаются циклоэлиминированию.



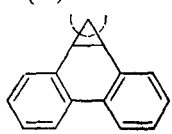
(63)

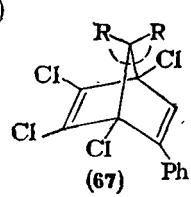


(64)

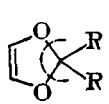


(65)

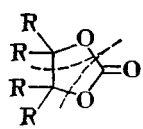

(66)



(67)



(68)

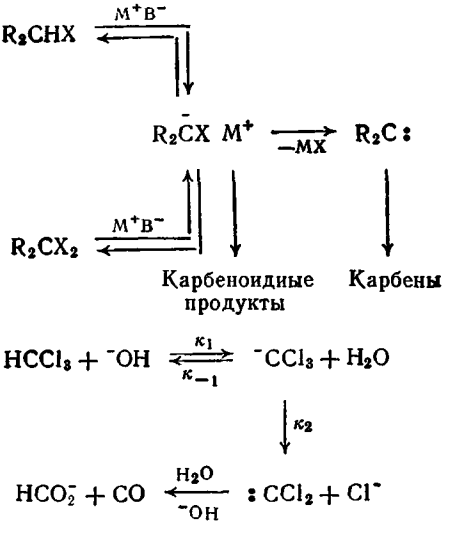


(69)

(3) *Карбены при α-элиминировании, индуцированном основаниями*

Эти реакции галогенидов или *гем*-дигалогенидов [схема (43)] представляют собой важнейший путь синтеза свободных карбенов, однако они могут идти также через недостаточно охарактеризо-

ванные карбеноиды, в зависимости от природы субстрата и условий реакции.



(43)

(44)

В классических работах Хайна показано, что гидролиз галоформов в большинстве случаев проходит по схеме (44) с генерацией свободных галокарбенов [41]. Эта работа и последующие работы Деринга и Гофмана, показавших, что в апротонных условиях карбен может существовать достаточно долго, чтобы прореагировать с алкенами, стоят у истоков современной химии карбенов. Недавно на примере этой реакции было ярко продемонстрировано преимущество межфазного катализа [58, 59], и в настоящее время генерацию карбена из галоформов проводят предпочтительно по этой методике, используя водный раствор гидроксида иатрия в присутствии четвертичных аммониевых солей (обычно бензилтриэтиламмонийхлорида) или триалкиламина в качестве катализаторов. Таким образом можно получить целый ряд галокарбенов и галоциклопропанов с высокими выходами даже в случае малореакционноспособных алкенов. Обработка реакционной смеси значительно упрощается — катализатор можно удалить простым фильтрованием — если использовать трехфазную методику, при которой катализатор связан с полистиролом, сформированным в виде бусин [60].

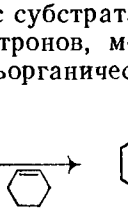
Тригалогенометильные анионы, полученные другими методами [47], также дают свободные карбены. Отщеплением галогеноводородов можно получить также винилиденкарбены, однако многие органические галогениды реагируют с основаниями, в особенности с литийалкилами, с образованием карбеноидов [61], которые устойчивы при низких температурах и могут непосредственно реагировать с алкенами, давая циклопропаны. Ситуация, таким

образом, является достаточно сложной; большинство подобных реакций, например $CH_2X_2 + RLi$, проходят полностью или, по крайней мере, частично через присоединение карбеноидов, однако в других случаях, например при использовании $LiCCl_3$ (выше —80 °C), наблюдается селективность, характерная для реакций свободных карбенов, поэтому реакция, по-видимому, включает равновесную стадию, показанную на схеме (45), с последующей лимитирующей стадией — присоединением карбена к алкену. Одним из последних новых достижений в этой области является наблюдение, что реакции, идущие обычно через карбеноиды, например $PhCHBr_2 + трет\text{-}C_4H_9OK$ + алкен, можно модифицировать реагентами, образующими комплекс с катионом, например 18-крауном-6, и получить свободные карбены [62]. Таким образом, появляется возможность генерировать свободные карбены по реакции α-элиминирования в тех случаях, когда соответствующие диазосоединения недоступны.

$$HCCl_3 + C_4H_9Li \longrightarrow LiCCl_3 \rightleftharpoons LiCl + :CCl_2 \xrightarrow[\text{медленно}]{\text{олефин}} \text{Циклопропан} \quad (45)$$

(4) Карбены из металлоорганических реагентов

Зейферт с сотрудниками приготовили ряд ртутьорганических реагентов $PhHgCX_3$, которые при подходящих температурах действуют как высоко эффективные переносчики метилена. Примерами могут служить $PhHgCCl_2Br$ [схема (46)], который с циклогексеном ≈ за 2 ч при 80 °C с высоким выходом дает норкаран, и $PhHgCCl_2I$, который ≈ за 24 ч при комнатной температуре реагирует с циклогексеном [63]. Аналогичные реагенты можно использовать для переноса метиленов типа CX_2, CXY, CHX, CRX, ROCOCX и др. в реакциях присоединения и внедрения. Циклопропанирование алкенов действием $PhHgCCl_2Br$ и, вероятно, большинством других $PhHgCCl_nBr_{3-n}$ ($n = 0$—3) реагентов включает [по схеме (46)] свободные карбены, однако реакции с субстратами, содержащими атомы со свободными парами электронов, могут осуществляться прямым взаимодействием с ртутьорганическими реагентами.

$$PhHgCCl_2Br \rightleftharpoons PhHgBr + :CCl_2 \longrightarrow \text{  } \quad (46)$$

В реакции Симмонса—Смита между метилениодидом и цинк-медной парой образуются цинкорганические карбеноиды типа (**50**), которые представляют собой мощные и широко используемые реагенты циклопропанирования [64]. Альтернативой, способной к более широкому применению, является система диэтилцинк — метилениодид ($EtZnCH_2I$); так, метилциклопропаны можно синтезировать на основе 1,1-дииодэтана [65].

Источниками карбенов или карбеноидов могут быть другие разнообразные металлорганические реагенты, например (70)—(72), но в синтетических целях они используются меньше, чем описанные выше реагенты.

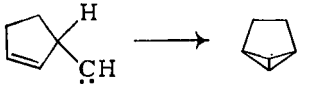
R_2CXSiX_3 (70) R_2CXGeX_3 (71) R_3SnCX_3 (72)

2.8.2.2. Реакции карбенов

Наше знание химии карбенов в значительной мере стало возможным благодаря применению физических методов, таких как химически индуцированная динамическая поляризация ядер, электронный парамагнитный резонанс и импульсный фотолиз для изучения реакций карбенов в растворе [66]. Обсуждение этих методов выходит за рамки данного раздела, поэтому мы отсылаем читателей к существующим превосходным обзорам [67, 68].

(1) Циклоприсоединение

Присоединение карбенов к алкенам с образованием циклопропанов [схемы (35), (42) и (46)] является одной из наиболее характерных и синтетически полезных реакций [69]. Часто возможно успешно осуществить внутримолекулярные варианты этой реакции [см., например, уравнение (47)], однако они зачастую проходят с низкими выходами и осложняются водородными сдвигами и другими конкурирующими реакциями. Расчеты молекул, аналогичных (73), в которых внутримолекулярное образование циклопропана стереохимически невозможно, показывают, что в таких соединениях электронное взаимодействие с двойной связью вполне достаточно для стабилизации синглетного основного состояния карбена. Такие карбены называют «листовидными» метиленами, и было затрачено много сил, чтобы обнаружить экспериментально влияние такой неклассической стабилизации на свойства карбена [69].



(47)

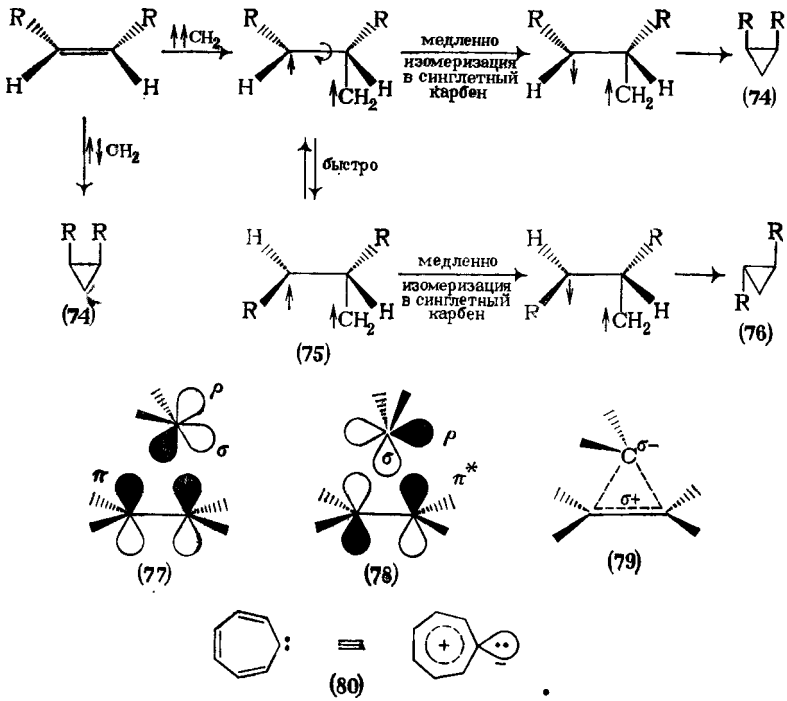


(73)

Механизм межмолекулярного присоединения карбенов к алкенам широко обсуждался в течение многих лет. С поразительной химической интуицией Скелл в 1956 г. предположил, что механизм и стереохимия реакции зависят от спинового состояния карбена.

Он привел доводы в пользу того, что синглетные карбены присоединяются путем синхронного образования обоих новых σ-связей, давая только (74) и сохраняя таким образом стереохимию исходного алкена, в то время как триплетные карбены присоединяются по радикальному двухстадийному механизму с образованием в первую очередь бирадикала (75), в котором может происходить вращение вокруг связи до инверсии спина и замыкания кольца, что приводит к обоим диастереомерам (74) и (76). Несмотря на широкое обсуждение справедливости теоретических предпосылок, правило Скелла исключительно успешно объясняет многие экспериментальные данные, полученные для этих реакций присоединения. Однако при использовании правила следует соблюдать определенную осторожность, так как в его основе лежат некоторые предположения об относительных скоростях стадий схемы (48), которые могут соблюдаться не во всех случаях [38]. Таким образом, прежде чем однозначно приписать определенную реакционную способность одному из спиновых состояний карбена, следует выяснить свойства обоих состояний. В ряде случаев, когда это требование было точно соблюдено, например в случае метилена, бисметоксикарбонилкарбена, флуоренилидена и др., результаты всегда соответствовали предсказаниям Скелла. Расчет поверхности потенциальной энергии присоединения синглетного метилена к этилену [40, 70] подтверждает синхронность реакции и свидетельствует, что она осуществляется по принципу наименьшего движения через разрешенный орбитальной симметрией подход (77), при котором вакантная *p*-орбиталь (НСМО) карбена взаимодействует с занятой π-молекулярной орбиталью алкена, причем карбен расположен так, чтобы перекрывание было максимальным, а пространственные взаимодействия минимальны. Более симметричный подход (78), когда занятая σ-орбиталь карбена взаимодействует с π-системой, запрещен орбитальной симметрией и по расчету обладает более высокой энергией, чем (77). Расчеты (77) указывают на наличие $\pi \rightarrow p$-переноса заряда в переходном состоянии (79), что согласуется с экспериментально наблюдаемым ускорением присоединения большинства карбенов к алкенам, содержащим электронодонорные заместители, и свидетельствует об электрофильной атаке карбена. Многочисленные исследования относительной реакционной способности карбенов с целью выяснения влияния пространственных и электронных эффектов различных заместителей в алкенах и карбенах критически оценены Моссом [48], который показал недавно, что селективность многих карбенов типа :CXY при реакции с олефинами коррелирует как с резонансными, так и с индуктивными параметрами X и Y [71]. Большинство карбенов, в том числе сильно π-стабилизованный $:CF_2$ (49), ведут себя как типичные электрофилы, однако «ароматические» карбены, такие как (80) и (47), проявляют нуклеофильные свойства, например (80) присоединяется через переходное состояние, поляризованное противоположно (79) [72]. Полагают, что это обусловлено

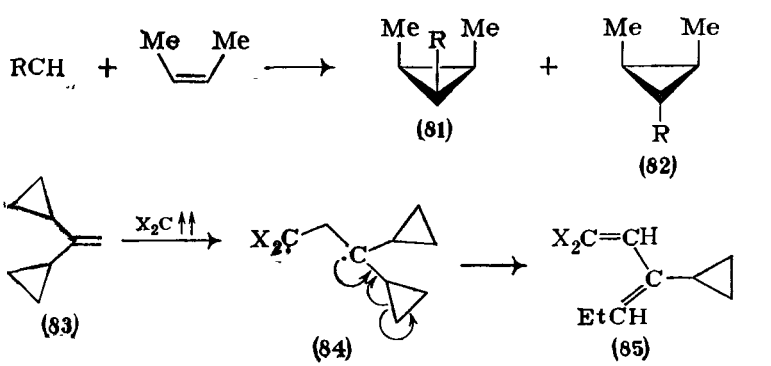
включением p-орбитали карбена в $(4n+2)\pi$-электронную систему циклоалкенового кольца.



(48)

(74) (75) (76) (77) (78) (79) (80)

При присоединении к *цис*-алкенам [уравнение (49)] несимметричные карбены проявляют удивительную стереоселективность, противоположную термодинамической, давая (81) с бóльшим выходом, чем (82) [73]. Это, по крайней мере частично, является результатом стерического притяжения, обусловленного вторичными орбитальными взаимодействиями в переходном состоянии [74].



(49)

(81) (82)

(50)

(83) (84) (85)

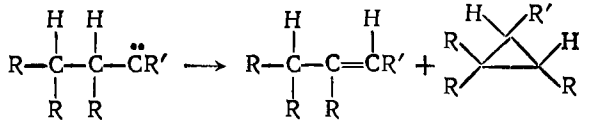
Расчеты присоединения триплетного метилена к этилену указывают на первоначально σ-подобный подход с последующим связыванием карбена с одной стороны с образованием триплетного триметиленового бирадикала [50]. Триплетные карбены обычно реагируют с алкенами медленнее синглетных, для диенов справедливо обратное соотношение. Алкен (83) служит полезным индикатором мультиплетности карбена, поскольку синглетные карбены присоединяются к нему без перегруппировки, в то время как присоединение триплета приводит к (84), который быстро перегруппировывается с образованием (85) [50], как показано на схеме (50). Правила орбитальной симметрии разрешают как 1,2-, так и 1,4-присоединение к сопряженным диенам, однако отталкивание за счет замкнутой оболочки делает невыгодным 1,4-присоединение, и оно наблюдается очень редко [75]. Однако циклопропенилиден присоединяется в положение 1,4 к тетрациклонам, а дифторкарбен присоединяется к норборнадиену в гомо-1,4-положение [76].

Карбены присоединяются также к алкинам, аренам, гетероаренам и различным другим ненасыщенным группам, таким как C=O, C=S, C=N, C=P и N=N [69].

(2) Реакции внедрения и отщепления

Характерные межмолекулярные и внутримолекулярные реакции внедрения по связи [см., например, уравнения (51) и (52)], присущи большинству карбенов и многим типам связей, например C—H, C—Hal, Si—H, Si—C, Ge—H, N—H, O—H, S—H [47]. При внедрении самого метилена по связи C—H в растворе фактически не обнаруживается различий между первичными, вторичными и третичными связями; в газофазных реакциях такие различия не слишком велики, например в случае изопентана относительная скорость внедрения следующая: первичная связь 1,0; вторичная связь 1,2; третичная связь 1,4. При наличии в карбене арильных групп, галогенов или электроноакцепторных заместителей селективность возрастает. При взаимодействии с алкенами основной реакцией является присоединение по двойной связи; внедрение по связи C—H лишь слабо конкурирует с ним и только в случае более реакционноспособных карбенов.

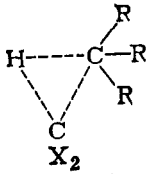
$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{:CH_2} CH_3CH_2CH_2CH_3 + (CH_3)_2CHCH_3 \qquad (51)$$



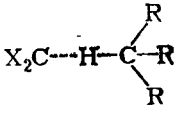
(52)

Как и в случае реакции присоединения, возможен одностадийный синхронный или двухстадийный механизмы [38]. Достаточно

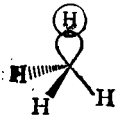
надежно установлено, что синглетный метилен внедряется по связям C—H и Si—H по синхронному механизму, что подтверждается, например, сохранением конфигурации при взаимодействии с хиральными центрами. Предложено два типа переходных состояний внедрения по связи C—H. Одно из них включает триангулярное приближение (86), а второе — концевую атаку вдоль линии связи C—H (87). Расчеты реакции метилен + метан согласуются с электрофильной атакой свободной *p*-орбитали карбена, направленной на водородный атом под небольшим углом — геометрия (88), с последующим подходом метилена с одной стороны и переносом водорода при сближении на расстоянии примерно 300 нм, с преобразованием в молекулу с геометрией этана [77]. Однако при внутримолекулярной реакции внедрение проходит, по-видимому, преимущественно по тем связям, C—H, которые наиболее легко включаются в переходное состояние, близкое к триангулярному.



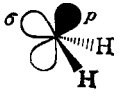
(86)



(87)



(88)



Хотя синглетные карбены реагируют со связями C—H по схеме синхронного внедрения, очевидно, что при взаимодействии со связями C—Hal происходит отщепление {см., например, схему (53)} [68]. Синглетная радикальная пара, которая может образоваться через илид, сочетается далее с образованием продукта «внедрения», хотя может проходить также диспропорционирование.

$$R_2C{\downarrow\uparrow} \xrightarrow{CHCl_3} {}^{1}[R_2\dot{C}Cl \quad H\dot{C}Cl_2] \longrightarrow R_2ClCCHCl_2 \qquad (53)$$

$$R_2C{\uparrow\uparrow} \xrightarrow{CHCl_3} {}^{3}[R_2\dot{C}H \quad \dot{C}Cl_3] \longrightarrow R_2HCCCl_3 \qquad (54)$$

Внедрение триплетных карбенов проходит только по механизму отщепления-рекомбинации [схема (54)], как показано с помощью изучения ХИДПЯ [67, 68] и что подтверждается образованием рацемических продуктов в реакциях с хиральными соединениями [78]. В целом синглетные карбены реагируют с галогенсодержащими субстратами преимущественно с отщеплением галогена, а не водорода; для триплетов справедливо обратное.

(3) Реакции с нуклеофилами

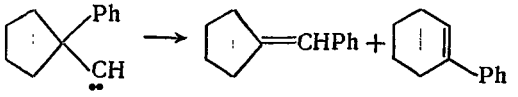
Как и следовало ожидать для электронодефицитных частиц, большинство карбенов легко реагирует с гетероатомами, обладающими свободной парой электронов, с образованием илидов, которые могут быть выделены или превращены в продукты реакции путем обычных перегруппировок, реакций элиминирования и расщепления. Очень легко реагируют поляризующиеся нуклеофилы, например (89) реагирует с диметилсульфидом в семь раз быстрее, чем с циклогексеном [уравнение (55)]. Другие примеры реакции, включающие образование илидов, приведены в [47, 79].

$$:C(CO_2Me)_2 \xrightarrow{Me_2S} Me_2\overset{+}{S}—\overset{-}{C}(CO_2Me)_2 \qquad (55)$$

(89)

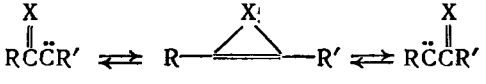
(4) Перегруппировки

Для синглетных карбенов свойственны 1,2-сдвиги [80—82]. Очень легко мигрирует водород [см. уравнение (52)], но возможны также миграции алкильных и арильных групп, например в (90) [уравнение (56)], а также RS и F. Эта реакция используется для синтеза алкенов против правила Бредта [83].



(56)

(90) (20%) (80%)

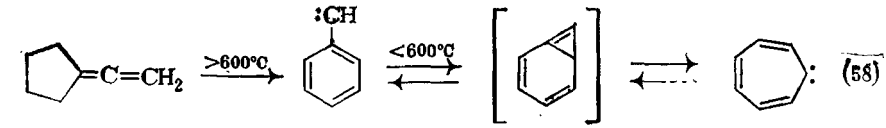


(57)

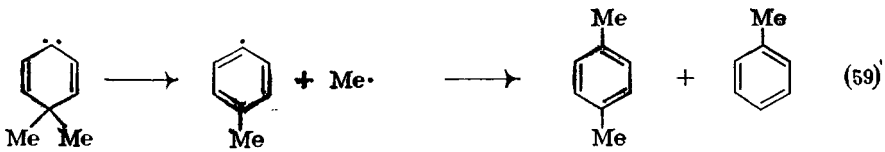
(91) (92)

В подходящих условиях карбены, имеющие α,β-ненасыщенные заместители, например (91, X = O, NR, CR_2), подвергаются карбен-карбеновым перегруппировкам через (92) [схема (57)]. При X = O такое взаимное превращение предшествует перегруппировке Вольфа для фотолитически генерированных кетокарбенов [84]. К этой же группе относятся арилкарбены и, хотя обычно они не перегруппировываются в растворе, в условиях импульсного вакуумного пиролиза при температуре ниже 600 °C устанавливается их равновесие с ароматическими карбенами [схема (58)]; при более высоких температурах протекает также сужение цикла с образованием, например, винилиденциклопентадиена [83, 85—88].

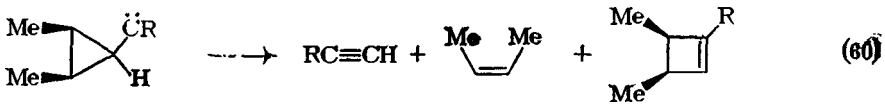
Внешне аналогичную серию перегруппировок претерпевают арилнитрены (см. гл. 6.6).



(58)



(59)

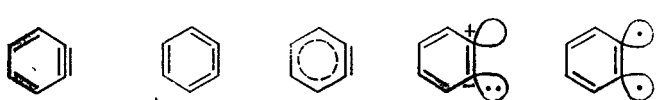


(60)

Другими характерными для карбенов перегруппировками и фрагментациями являются превращения циклопропенилидена в аллен, циклобутилидена в метиленциклопропан [47], а также превращения, иллюстрируемые схемами (59) [83] и (60).

2.8.3. АРИНЫ

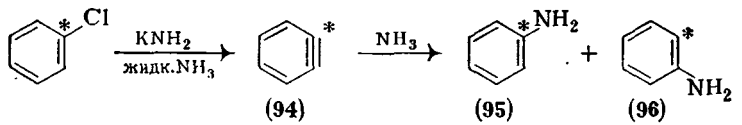
Арины представляют собой короткоживущие высоко реакционноспособные бифункциональные интермедиаты, которые формально образуются при отрыве двух *орто*-водородных атомов от ароматического кольца. Сам дегидробензол изображают различными формулами (93), из которых наиболее общепринята (93а), от которой берет начало «ин»-номенклатура. Хотя в молекуле отсутствует истинная тройная связь, которая изображена в формуле (93а), «ин»-номенклатура вполне уместна, поскольку химические превращения аринов во многих отношениях аналогичны реакциям высоко реакционноспособных алкинов.



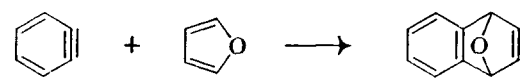
(93а) (93)

Хотя химические реакции, включающие арины, были осуществлены более 100 лет назад и время от времени высказывались предположения о возможности таких интермедиатов, только в 1953 г. были получены убедительные доказательства существования дегидробензола. Используя ^{14}C-меченые соединения, Робертс разрешил старую загадку о месте вхождения заместителя при реакциях арилгалогенидов с амидами металлов и показал, что реакция протекает по механизму «элиминирования-присоединения»

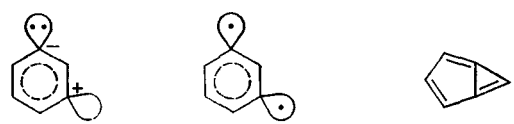
(отщепления-присоединения) [схема (61)] через первоначальное образование дегидробензола (**94**) с последующим присоединением аммиака с образованием равных количеств продуктов (**95**) и (**96**). Вскоре после этого Хьюсген представил доказательства в пользу существования 1,2-дегидронафталина, а Виттиг показал, что дегидробензол, генерированный из фторбромбензола действием амальгамы лития, реагирует с такими диенами, как фуран [схема (62)] с образованием эндоксида (**97**). Эти основополагающие работы положили начало 20-тилетнему интенсивному изучению условий образования и синтетического использования аринов [89].



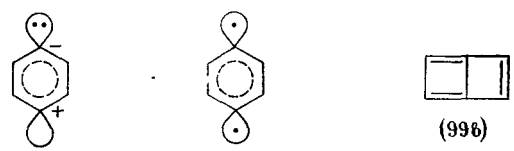
(94) (95) (96) (61)



(97) (62)



(98а) (98б) (98в)



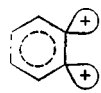
(99а) (99б) (99в)

В противоположность этому относительно мало внимания было уделено изомерным 1,3- и 1,4-дегидробензолам (**98**) и (**99**). Хотя химия этих соединений интересна и многообещающа, до сих пор не существует легких способов их генерации, и они мало используются в синтезе. Эти частицы часто называют *м*- и *п*-дегидробензолами, однако такая номенклатура едва ли оправдана, поскольку они не имеют никакого сходства с алкинами, ни по структуре, ни по реакционной способности.

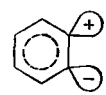
2.8.3.1. Структура и спектры аринов

Дегидробензол можно изобразить структурой со слабой, легко поляризующейся третьей связью, которая образуется за счет перекрывания соседних σ-гибридных орбиталей у дегидроуглеродных атомов. Такое взаимодействие, ведущее к появлению высоко рас-

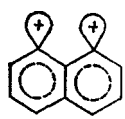
положенного занятого S-уровня (100) и низко расположенного свободного A-уровня (101), относительно неэффективно, но вполне достаточно для обеспечения синглетного основного состояния. Конфигурации $(S)^2$ и $(A)^2$ сильно смешаны за счет конфигурационного взаимодействия и синглетное основное состояние имеет форму $C_1(S)^2 + C_2(A)^2$ с $C_1 > C_2$, так что состояние по характеру относится прежде всего к типу $(S)^2$ [90]. Недавние расчеты (MINDO/3) теплоты образования дегидробензола хорошо согласуются с экспериментальными данными (491 ± 20 кДж·моль$^{-1}$) и предсказывают,



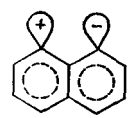
(100) S-



(101) A-



S-



A-

(102)

что молекула должна иметь короткую (ацетиленовую) C-1,C-2 связь и большие углы между связями (углы с атомами 1, 2, 3 и 6, 1, 2) [91]. Эти результаты подтверждаются данными по реакционной способности и поглощением связи —C≡C— в ИК-спектре при 2085 см$^{-1}$ [92].

Расчеты 1,3-дегидробензола также обнаружили наличие сильного связывания между дегидроуглеродами, так что по структуре 1,3-дегидробензол должен быть ближе к (98в), чем к (98б), и его синглетное основное состояние и устойчивость должны быть сравнимы с таковыми для дегидробензола [91]. В противоположность дегидробензолу для дегидронафталина предсказано [90], что в случае 1,3-дегидроизомера (102) (1,8-дегидронафталина) комбинация A имеет более низкую энергию, чем S; отсюда вытекают важные следствия, относящиеся к стереохимии циклоприсоединения (см. разд. 2.8.3.3). Для 1,4-дегидробензола предсказано наличие двух энергетических минимумов, соответствующих (99б) и (99в), разделенных энергетическим барьером 19 кДж·моль$^{-1}$, причем (99б) устойчивее (на ≈ 79 кДж·моль$^{-1}$) [91].

2.8.3.2. Методы генерации аринов

В большинстве ранних работ по химии аринов использовался приведенный выше путь генерации аринов взаимодействием арилгалогенидов с сильными основаниями, однако это налагало жесткие ограничения на круг изучаемых реакций, поскольку генерированные арины очень часто взаимодействовали с основаниями

быстрее, чем вступали в реакции с какими-либо введенными в систему реагентами. Поэтому были приложены значительные усилия для развития методов генерации аринов в мягких условиях реакции в отсутствие оснований.

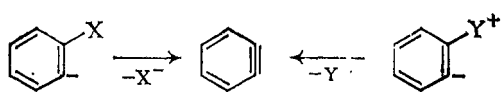
Пути генерации аринов можно разделить на две основные группы:

1) генерация из ариланионов с соседней уходящей группой;

2) генерация путем фрагментации циклических систем, *орто*-конденсированных к ареновому кольцу.

(1) Арины из арил-анионов

Образование аринов [схема (63)] происходит при реакции отщепления с участием либо аниона (**103**), либо нейтральной молекулы (**104**). Наиболее широко в качестве анионных уходящих групп используются галогены; необходимый анион (**105**) образуется при реакции галогенароматических предшественников с сильными основаниями [схема (64)]. С этой реакцией конкурируют прямое нуклеофильное замещение и взаимный обмен между металлом и галогеном. Поскольку как стадия металлирования (κ_1), так и стадия отрыва галогена (κ_2) обратимы, то направление реакции зависит от многих факторов, включая природу галогена и основания, температуру, растворитель и наличие других заместителей в ароматическом кольце [89].



(63)

(103) (104)

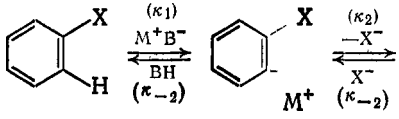
X=Hal, OPh, OTs, ClO_3 Y=N_2, NR_3, SR_2, IR

Стадию металлирования (κ_1) можно осуществить действием различных оснований, причем чем слабее основание, тем более высокая температура необходима для проведения реакции. Например, превращение хлорбензола в фенол действием водного гидроксида натрия требует $\approx$250 °C. С более сильным основанием *трет*-бутилатом калия это превращение проходит при $\approx$150 °C, в то время как наиболее мощные основания — алкил- и арилметаллы — позволяют проводить реакцию при температуре между —70 и 35 °C. Однако наиболее часто в качестве оснований используются амиды металлов, например амид натрия или пиперидид лития. Эти основания достаточно сильны, их удобно получать и они могут быть использованы как в инертных растворителях, так и в избытке исходного амина в широком интервале температур. Свободные амины, например пиперидин и N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамин, также катализируют реакцию за счет увеличения сольватации катиона [94]. Как сообщалось, большими преимуществами

при генерации аринов в инертных растворителях типа ТГФ обладают «комплексные основания», включающие амид натрия и активирующую добавку, например *трет*-алкоксид натрия [95]. Использование пространственно сильно затрудненного основания — тетраметилпиперидида лития, который менее реакционноспособен при генерации аринов, повышает выход продуктов в арин-диеновой и арин-нуклеофильной реакциях [96].

Скорость металлирования (κ_1) зависит не только от силы основания, но и от кислотности отщепляемого водорода, и таким образом от индуктивных эффектов заместителей как соседнего галогена, так и других заместителей в кольце. Влияние природы галогена выражается, например, в значительно более быстром металлировании фторбензола по сравнению с другими галогенбензолами.

Скорость отрыва галогена от **(105)** (κ_2) также зависит от многих факторов, в частности от природы галогена, металла, растворителя и других заместителей в кольце [схема (64)]. Зависимость от природы галогена, как найдено в случае S_N1- и $E1$-реакций, дает ряд: $I > Br > Cl > F$. Тот же порядок соблюдается и для обратной (κ_{-2}) реакции; общий результат сводится к тому, что равновесие κ_2/κ_{-2} сдвинуто вправо для бромидов примерно втрое по сравнению с иодидами и хлоридами. Важную роль играет также природа металла, например в случае магния образующийся интермедиат не только значительно устойчивее, но и отщепляет фтор быстрее, чем другие галогениды, что объясняется лучшей координацией с магнием. Как и ожидалось, заместители, стабилизующие анион, уменьшают κ_2, и наоборот.



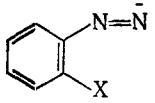
Дегидробензол **(64)**

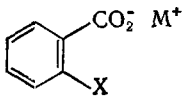
(105)

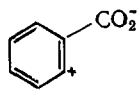
Природа растворителя может играть решающую роль. Например, при использовании в качестве основания амидов металлов в избытке амина скорость репротонирования (α[BH]) увеличивается настолько, что может стать сравнимой со скоростью элиминирования галогена. Поэтому KNH_2/NH_3 непригоден для генерации дегидробензола из фторбензола, хотя фениллитий в инертном растворителе работает хорошо. Доказано, что в эфирных растворителях дегидробензол образуется за счет синхронного β-элиминирования галогенида лития из комплекса металлированного арилгалогенида с эфиром [97].

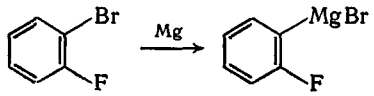
Возможны и другие пути образования арил-анионов, используемых для генерации аринов, например через диимид **(106)**, который можно получить из ряда исходных соединений в относительно мягких основных условиях. Декарбоксилирование 2-галогенбензоатов **(107)** также приводит к аринам, однако требует

высоких температур. Разложение калиевой соли может проходить через (108); серебряные соли разлагаются по радикальному механизму.


(106)


(107)


(108)


(109)

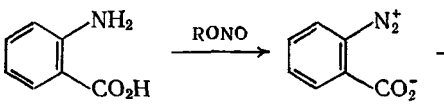
Дегидробензол (65)

Важный мягкий метод генерации дегидробензола, разработанный Виттигом, основан на образовании арил-аниона за счет обмена металл — галоген при реакции *о*-дигалогенбензолов (109) с амальгамой лития или с магнием [схема (65)].

Некоторые другие анионные уходящие группы, помимо галогенов, определены в уравнении (63), однако ни одна из них не нашла широкого применения в синтезе, поскольку эти группы не обладают более высокой способностью к отщеплению, чем бромиды, а арилгалогениды более доступны.

Ряд нейтральных уходящих групп приведен в (104) [см. схему (63)]. Наиболее важной из них является азот. Соседний анионный центр образуется обычно за счет отщепления протона, или декарбоксилирования.

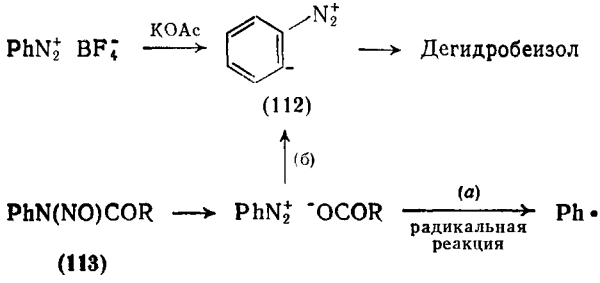
Один из основных синтетических путей генерации дегидробензолов основан на наблюдении Стайлеса, обнаружившего в 1960 г., что соли 2-диазобензойной кислоты (111) разлагаются в мягких условиях в присутствии ловушек дегидробензола с образованием аддуктов с высоким выходом {схема (66)} [98]. Единственным недостатком этого метода является исключительная неустойчивость (111), что не позволяет рекомендовать его для крупномасштабных синтезов. Этот недостаток был устранен Фридманом, который использовал диазотирование антраниловой кислоты (110) *in situ* действием пентилнитрита с целью мягкой генерации интермедиата [99, 100]. Обычно этот метод предпочитают для генерации самого дегидробензола в реакциях с реагентами, не являющимися сильными нуклеофилами; необходимость синтеза замещенных антраниловых кислот для генерации замещенных дегидробензолов делает этот путь менее привлекательным.


(110) (111)

Дегидробензол (66)

Бетаин (112) образуется из диазониевых солей за счет отрыва протона; вследствие сильной активации ядра диазониевой группой

требуются лишь мягкие основания, такие как ацетат калия [101]. Многочисленные работы посвящены образованию аринов из диазониевых солей карбоновых кислот, полученных перегруппировкой N-нитрозоациларилами нов {схема (67)} [102]. Последние соединения, например (**113**), хорошо известны с 1930-х годов как источники арильных радикалов, но до 1960-х годов не было известно, что из них могут образовываться арины за счет конкурирующего гетеролитического процесса. В ароматических растворителях реакция протекает по пути (а) с генерацией фенильных радикалов в радикальном цепном процессе; эти радикалы фенилируют растворитель с образованием диарилов с выходом до 60%. Однако при проведении той же реакции в присутствии ловушек аринов образуются аддукты по пути (б) с выходом до 80%, в зависимости от используемого диена. Изменение пути (а) на путь (б) характерно для ловушек аринов, которые действуют также в качестве ингибиторов радикального цепного процесса и таким образом выполняют двойную роль, подавляя рост цепи (а) и сохраняя направление (б) как главного пути разложения.

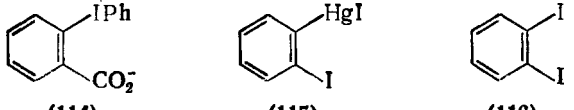


(67)

Добавление других ловушек радикалов, например 1,1-дифенилэтилена, также способствует образованию дегидробензола [103]. Поскольку исходное соединение (**113**) можно получать *in situ* нитрозированием органическими нитритами, этот метод представляет собой удобный путь генерации «в одной колбе» дегидробензола и замещенных аринов из легко доступных ароматических аминов [104].

Среди других нейтральных уходящих группировок наиболее эффективным является иодбензол. Например, при нагревании (**114**) при 160 °С в присутствии тетрациклона образуется аддукт дегидробензола с выходом 70%.

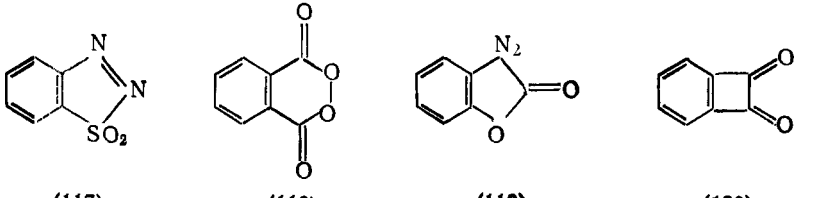
Соответствующие *о*-дизамещенные бензолы, например (**115**) и (**116**), могут также привести к дегидробензолу, однако скорее по радикальному, чем по ионному пути.



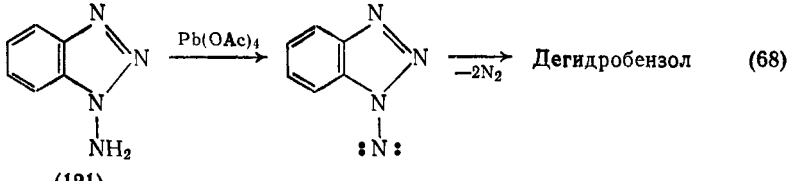
(**114**) (**115**) (**116**)

(2) *Арины путем фрагментации циклических систем*

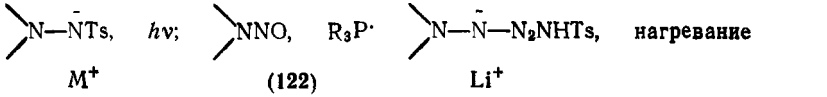
Разрыв циклических систем, *орто*-конденсированных к аренам, можно осуществить фотохимическим или термическим путем при температурах, начиная от температур ниже комнатной до 1000 °С в условиях импульсного вакуумного пиролиза; необходимая жесткость условий естественно варьирует в зависимости от прочности связей в исходном соединении. Для образования и синтетического использования дегидробензола в растворе пригодны несколько путей. Например, (**117**) термически разлагается при ≈20 °С, а фотохимически при —50 °С [105]. При термическом разложении фталоилпероксида дегидробензол не образуется, однако он генерируется при фотолизе; триплетная сенсибилизация этой реакции приводит к дегидробензолу в основном синглетном состоянии, судя по характерной реакционной способности [106]. Соединения (**118**), (**119**) и (**120**) были использованы для образования дегидробензола в матрицах при низких температурах [92, 107]. Очевидно, что легко распадающиеся циклические системы являются идеальными для генерации дегидробензола, однако при их использовании возникает проблема синтеза и хранения. Чтобы избежать этого, можно использовать относительно устойчивую гетероциклическую систему, включающую химический «запал», например 1-аминобензтриазол (**121**), разложение которого в дегидробензол инициируется окислением аминогруппы даже при —80 °С {схема (68)} [108]. Эта реакция была распространена для генерации с превосходными выходами замещенных дегидробензолов, дегидронафталинов, дегидрофенантренов и дегидробензохинонов. Использование других «запалов» (**122**) позволяет устранить использование окислителей [109, 110].



(**117**) (**118**) (**119**) (**120**)



(**121**)

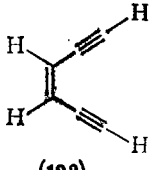


M^+ (**122**) Li^+

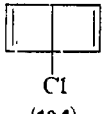
Многие более устойчивые циклические системы, например фталевый ангидрид [111] и индантрион-1,2,3 [112], дают арины при пиролизе (обычно используют импульсный вакуумный пиролиз при высокой температуре).

В отличие от большого числа способов генерации аринов, разработано всего лишь несколько методов генерации 1,3- и 1,4-дегидроаренов. По аналогии с эффективной генерацией дегидробензола из (**111**) можно было ожидать, что (**98**) и (**99**) будут образовываться из 1,3- и 1,4-бензолдиазонийкарбоксилатов. Однако хотя масс-спектрометрически надежно доказано, что такие частицы при импульсном фотолизе [113] образуются, они не являются, по-видимому, продуктами основного направления реакции термолиза соответствующих диазониевых солей [114].

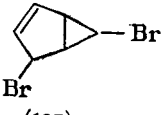
Промежуточное образование 1,4-дегидробензола доказано при термически индуцируемой реакции (**123**); при 200 °С, он, очевидно, перегруппировывается в (**99б**), который отрывает атомы водорода или хлора от растворителей с образованием бензола или 1,4-дихлорбензола [115]. Этот 1,4-дирадикал бензола (бензолдиил) ответственен за один из двух энергетических минимумов, предсказанных Дьюаром для 1,4-дегидробензола. Другому минимуму с более высокой энергией отвечает бутален структуры (**99в**), образующийся при дегидрохлорировании (**124**); присоединение диметиламина приводит к N,N-диметиланилину [116].



(**123**)



(**124**)



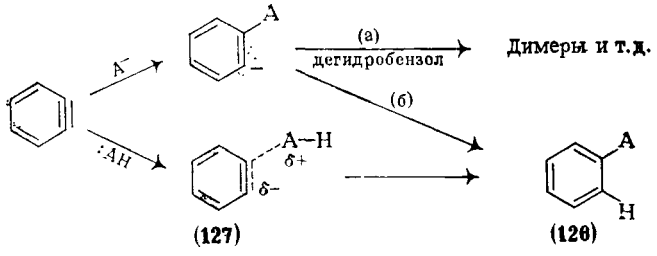
(**125**)

В настоящее время определенных путей генерации 1,3-дегидробензола нет. Не исключено, что при дегидробромировании (**125**) возникает (**98в**) со структурой типа бицикло[3.1.0]гексатриена, но возможны и альтернативные механизмы [117]. Однако по аналогии с генерацией дегидробензола из аминотриазола можно легко получить 1,8-дегидронафталин (**102**) [118].

2.8.3.3. Реакции аринов

Арины высоко реакционноспособны по отношению к нуклеофильной атаке {схема (69)} [89]. Образующийся на первой стадии арил-анион может реагировать по нескольким направлениям: (а) присоединяться к другим молекулам арина с образованием полимерных продуктов; (б) отрывать протон от любых присутствующих достаточно кислых частиц, таких как растворитель или

анионы сопряженной кислоты, с образованием аддукта (**126**); (в) взаимодействовать с добавками таких реагентов-ловушек, как бензофенон или диоксид углерода, что приводит к окончанию реакции. Сопряженная кислота нуклеофила, если она сама является нуклеофилом (например, ROH, RSH, RNH_2), может также непосредственно присоединяться к арину через переходное состояние (**127**), в котором затем происходит меж- или внутримолекулярный сдвиг протона с образованием (**126**) [119].



(127) (126) (69)

Поскольку легко поляризуемая дегидросвязь придает дегидробензолу характер «мягкой» кислоты, его реакционная способность по отношению к нуклеофилам в значительной степени зависит от их поляризуемости [89]. Поэтому приведенный ниже порядок нуклеофильности для различных частиц не отвечает точно порядку их основности.

(1) Для 9,10-дегидрофенантрена в эфире: $C_4H_9Li > PhSLi >$ $> PhLi > Et_2NLi >$ Пиперидид лития $> PhNMeLi > PhC{\equiv}CL >$ $> (C_6H_{11})_2NLi \gg ROLi, ArOLi.$

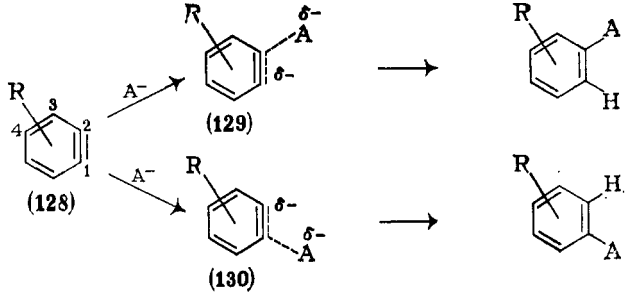
(2) Для дегидробензола в жидком аммиаке: $PhS^- \approx Ph_3C^- >$ $> PhC \equiv C^- \approx$ Еноляты $> PhO^- > RO^-, I^-, CN^-.$

(3) Для дегидробензола в спирте: $I^- > Br^- > Cl^- >$ EtOH.

Это различие между нуклеофильностью и основностью играет важную роль в синтезах аддуктов при использовании для генерации аринов из арилгалогенидов. Реакция протекает гладко, если вводимый анион является достаточно сильным основанием, чтобы генерировать арин, а его сопряженная кислота имеет достаточно кислые водороды, чтобы облегчить направление (б). В этом случае при проведении реакции в избытке сопряженной кислоты, например при аминировании арилгалогенидов, аддукт образуется с высоким выходом. Однако если анион является слишком слабым основанием, чтобы генерировать арин, то возникают трудности. В случае сильно нуклеофильных анионов их можно преодолеть добавлением каталитических количеств сильного основания (например, NH_2^-), которое является более слабым нуклеофилом; такая добавка благоприятствует генерации арина, но не расходуется быстро на стадии образования продукта. Подобная методика была

применена, например, при фенилировании аринами ароматических и алифатических аминов, тиолов, а также бензильных, енольных и других стабилизованных карбанионов с использованием в качестве металлирующего агента амида натрия. В случае анионов, которые являются одновременно слабыми основаниями и слабыми нуклеофилами (например, ROH, RCO_2H, RCO_2^-), для генерации аринов обычно применяют методики, не связанные с использованием оснований.

В реакциях с монозамещенными аринами (128) нуклеофил может присоединяться к любому концу дегидросвязи [схема (70)]. Соотношение образующихся изомеров зависит главным образом от электронных эффектов заместителя R и в меньшей степени от пространственных факторов и нуклеофильности реагента. Реагирующая дегидросвязь расположена ортогонально к π-системе аринового кольца и поэтому подвержена влиянию главным образом индуктивного эффекта заместителя и в меньшей степени — мезомерного эффекта. Неудивительно поэтому, что заместитель в положении 3 оказывает значительно большее ориентирующее влияние, чем в положении 4. Переходные состояния, определяющие скорость нуклеофильного присоединения, можно представить как (129) и (130). Необходимо отметить, что каждое из них частично имеет характер арил-аниона, поэтому реакция будет следовать предпочтительно по тому пути, который будет более стабилизован или менее дестабилизован заместителем, т. е. в случае $+I$-заместителей должен реализоваться путь через (129), а в случае $-I$-заместителей — через (130). Это влияние до известной степени меняется в присутствии заместителей с M-эффектом, в особенности если нуклеофил обладает свободной парой, которая может взаимодействовать с π-системой арина.



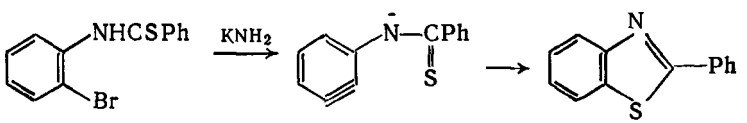
(70)

Соотношение изомеров зависит также от нуклеофильности атакующего реагента. Баннет, например, показал, что слабый нуклеофил метанол присоединяется к 4-хлордегидробензолу с высокой селективностью ($\kappa_п/\kappa_м = 4{,}73$) по сравнению с более реакционноспособным метилат-ионом ($\kappa_п/\kappa_м = 1{,}91$) [119]. Это обусловлено

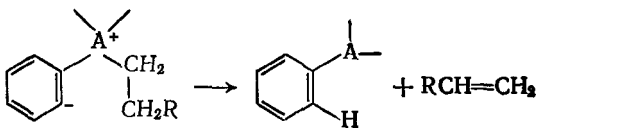
различной степенью связывания в переходном состоянии. В переходном состоянии для слабых нуклеофилов связь с кольцом выражена более полно, и поэтому на углеродном атоме кольца сосредоточивается больший отрицательный заряд, а следовательно, разные пути реакции будут различаться более четко. Чем более активен нуклеофил, тем меньше ориентирующее влияние заместителей, например NH_2^-, более сильный нуклеофил по сравнению с метилат-ионом реагирует неселективно ($\kappa_м/\kappa_п = 1$).

На соотношение изомеров влияют также пространственные взаимодействия, например количество *мета*-изомера в случае 3-замещенных аринов возрастает при увеличении объема заместителя или нуклеофила. Атомы водорода в *пери*-положении также препятствуют подходу объемистых нуклеофилов к 1,2-дегидронафталину и 9,10-дегидрофенантрену.

Внутримолекулярное присоединение C, N, O- и S-нуклеофилов к дегидроареновой связи представляет собой важный синтетический путь к разнообразным циклическим соединениям с числом атомов в кольце от 4 до 17, что иллюстрирует превращение (131) по схеме (71) [89]. Следует отметить, что при внутримолекулярных реакциях даже O-нуклеофилы присоединяются предпочтительно в сравнении с амидным катализатором.



(131) (71)

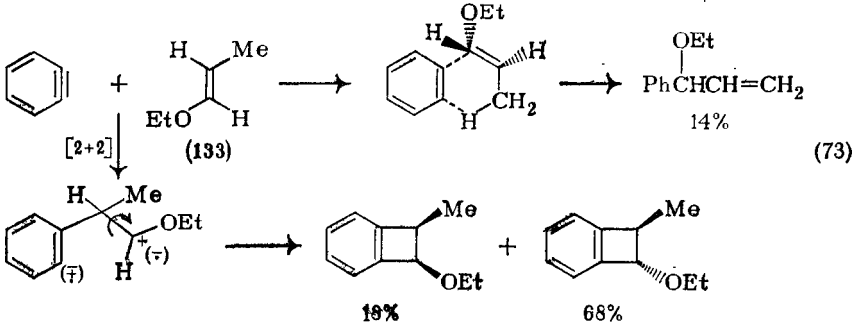


(132) (72)

Нейтральные нуклеофилы в отсутствие водорода, связанного с нуклеофильным атомом, взаимодействуют с аринами, давая бетаины (132), однако не могут реагировать дальше с переносом протона и образованием аддуктов и поэтому превращаются в продукты за счет различных реакций элиминирования, перегруппировок или связывания реагентами-ловушками. Недостаток места не позволяет обсудить многие направления реакции, однако необходимо отметить, что при наличии β-водородных атомов главным направлением реакции является элиминирование с образованием алкенов [уравнение (72)]; бетаины могут превращаться в илиды, которые затем претерпевают перегруппировку Стивенса или формальное α-элиминирование [89].

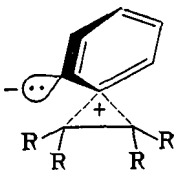
Арины вступают также в реакции электрофильного присоединения, например с Br_2, I_2, ICl и с органическими производными ртути, кремния, олова, бора и фосфора [89].

Как и следовало ожидать для таких высоко реакционноспособных частиц, арины легко присоединяются также к простым алкенам и к различным другим ненасыщенным системам. Однако в целом эти реакции протекают медленнее, чем с сильными нуклеофилами, и поэтому для достижения оптимальных выходов необходимо генерировать арины методами, исключающими использование оснований.



Дегидробензол экзотермично реагирует с алкенами, например со (133) как по пути [2 + 2]-циклоприсоединения, так и по пути «енового синтеза», если в олефине имеется аллильный водород [схема (73)]. Циклоприсоединение протекает нестереоспецифично, поскольку из чистых *цис*- или *транс*-алкенов образуется смесь *цис*- и *транс*-продуктов, однако до некоторой степени реакция стереоселективна, поскольку основной продукт в каждом случае сохраняет стереохимию алкена [120, 121]. Это указывает на ступенчатый механизм реакции, проходящей через интермедиат типа диполярной или дирадикальной частицы, время жизни которой достаточно велико, чтобы происходило вращение вокруг связи до образования второй связи с кольцом. Было выдвинуто множество предположений относительно дирадикальной или диполярной природы интермедиата, и несколько групп исследователей пришли к заключению, что по крайней мере для простых незамещенных алкенов отсутствие влияний растворителя и перегруппировок интермедиата указывает на дирадикальный характер [122]. Постадийная природа реакции согласуется со строением дегидробензола, имеющего симметричное синглетное основное состояние, которое исключает возможность синхронного $[_\pi 2_S + _\pi 2_S]$-подхода [120]. Последние расчеты показали, что поверхность потенциальной энергии реакции дегидробензола с этиленом имеет сложный профиль с тремя различными долинами, одна из которых представляет собой «тупик» и может быть отнесена к интермедиату типа (134),

который превращается в бензоциклобутен за счет сложного вращения и релаксации [123].



(134)

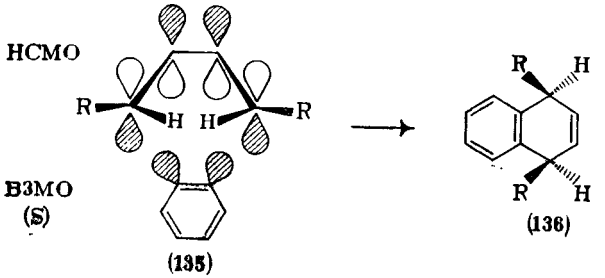
Реакция «енового синтеза» часто конкурирует с [2 + 2]-циклоприсоединением; ее относительная скорость существенно зависит от степени замещенности и стереохимии алкена, например из *цис*-изомера (**133**) образуется только 1% продукта енового синтеза. Существует множество доказательств того, что реакция синхронна и легче протекает, если алкен может легко принимать конформацию с минимальным торсионным углом между связью С-3—Н и *p*-орбиталью С-2 связи С-2—С-3 [124].

Алкины также вступают в реакцию [2 + 2]-циклоприсоединения с образованием неустойчивых бензоциклобутадиенов, которые димеризуются или взаимодействуют с другой молекулой дегидробензола и затем в результате перегруппировок превращаются в конечные продукты [89]. В реакциях «енового синтеза» образуются также аллены, но с низким выходом.

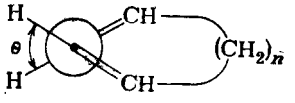
Если концентрация аринов в инертном растворителе достаточно высока, то они димеризуются в бифенилены. Наилучшие выходы (> 80%) получены при окислении (**121**); этот путь является ценным методом синтеза таких систем.

Арины являются очень активными диенофилами, дающими с разнообразными диенами аддукты Дильса — Альдера, например (**97**), часто с очень высоким выходом [89]. Эти реакции часто используются при изучении механизмов реакций как тест на присутствие аринов. Особенно часто применяют для этих целей тетрациклон, фуран или 1,3-дифенилизобензофуран, которые дают высокие выходы. Реакция [4 + 2]-циклоприсоединения стереоспецифична, т. е. образуется только *цис*-аддукт (**136**), и поэтому эта реакция должна быть синхронной [схема (74)]. Это согласуется с симметричным синглетным основным состоянием дегидробензола и «разрешенной» синхронной реакцией, проходящей супраповерхностно для обоих компонентов: дегидробензола и диена (**135**). Некоторые наблюдения подтверждают, что эта реакция действительно является синхронной. Прежде всего скорость ее зависит от легкости достижения диеном плоской *цис*-конформации, необходимой для максимального перекрывания орбиталей в (**135**). Соединения, в которых плоская *цис*-конформация пространственно дестабилизована, дают очень мало [4 + 2]-аддуктов, а дегидробензол димери-

зуется или реагирует по альтернативному [2 + 2]-пути [120, 125]. Аналогично, в случае циклических диенов выход [4 + 2]-аддуктов зависит от величины торсионного угла между двумя двойными связями в (137). Например, в случае циклогептатриена, у которого этот угол велик (40°), образуются только [2 + 2]- и «еновые» продукты, в то время как с циклогептадиеном ($\theta = 20$—25°) получают [4 + 2] = (70%) и [2 + 2]-аддукты (28%) [124, 126].



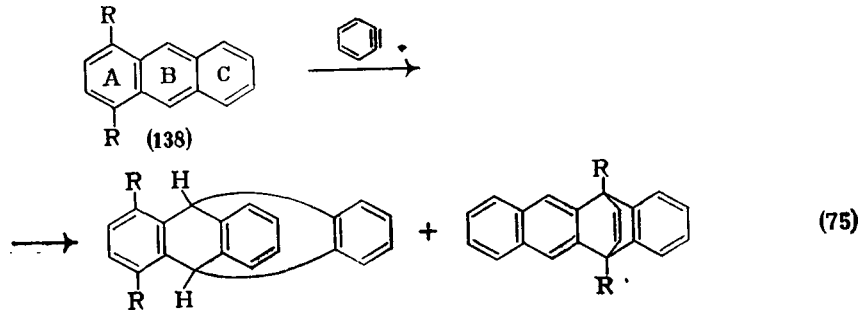
(135) (74) (136)

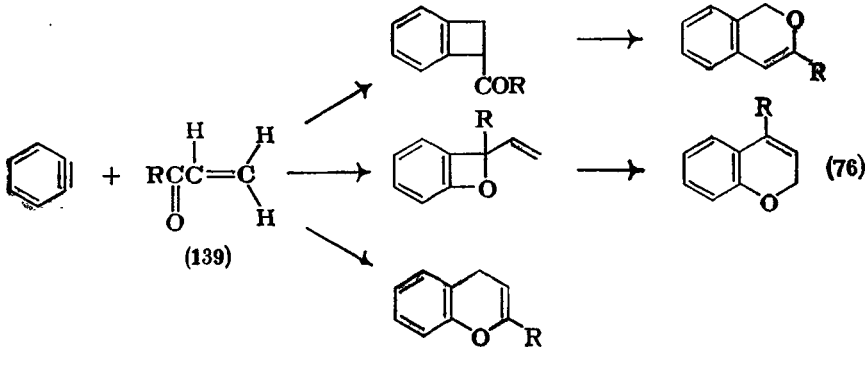


(137)

Как и следует ожидать для электрофильных частиц, подобных дегидробензолу, электронодонорные группы увеличивают реакционную способность диенов, а электроноакцепторные — уменьшают ее. Интересный пример, связанный с относительной реакционной способностью двух колец антрацена (138), показан на схеме (75). В случае незамещенного антрацена (138, R = H) кольцо А имеет низкую (B/A = 30) относительную реакционную способность, однако при R = OMe реакционная способность увеличивается и B/A = 2,4. Конкурентное присоединение к кольцам А и В было использовано для подтверждения одинаковой реакционной способности дегидробензола, полученного из разнообразных исходных соединений, и следовательно, для доказательства того, что дегидробензол является истинным, независимым интермедиатом [127]. Реакционная способность диенов по отношению к дегидробензолу обычно параллельна их реакционной способности по отношению к другим активным диенофилам, подобным малеиновому ангидриду, но селективность дегидробензола ниже вследствие более высокой реакционной способности. Другие различия связаны с пространственным взаимодействием в переходном состоянии, возникающим за счет перпендикулярного подхода дегидробензола (135)

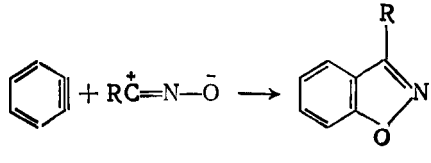
в отличие от параллельного подхода диенофилов алкенового типа [127].





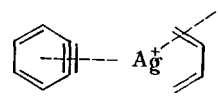
α,β-Ненасыщенные карбонильные соединения (139) в зависимости от реакционной способности карбонильной группы могут реагировать по типу [2 + 2]-циклоприсоединения к карбонильной или к алкеновой связи или по типу [4 + 2]-циклоприсоединения {схема (76)} [128].

Как и следовало ожидать, дегидробензол взаимодействует также с разнообразными 1,3-диполями, например со (140), с образованием пятичленных гетероциклических соединений, содержащих конденсированные бензольные кольца, и это представляет важный синтетический путь к таким соединениям {уравнение (77)} [89].



Реакционная способность дегидробензола достаточно велика для того, чтобы он взаимодействовал с ароматическими соединениями с образованием продуктов [2 + 2]- и [4 + 4]-циклоприсоединения, а также для «еновой» реакции с этими соединениями. В случае самого дегидробензола выход продуктов циклоприсоединения невелик, но более электрофильный тетрагалогендегидробензол образует [4 + 2]-аддукты с высоким выходом [129].

Большое влияние на распределение по различным путям, по которым могут протекать реакции дегидробензола с ненасыщенными соединениями, оказывает присутствие в небольшой концентрации ионов Ag^+. Например, в отсутствие ионов серебра при взаимодействии дегидробензола с циклогептатриеном образуются еновый продукт и [2 + 2]-аддукт; в присутствии ионов серебра получен только [4 + 2]-аддукт [130]. Как полагают, в реакциях с участием ионов серебра образуется комплекс дегидробензол-серебро-алкен типа (**141**). Изучено также циклоприсоединение 1,3-дегидрочастиц (**102**). В отличие от дегидробензола они стереоспецифично присоединяются к алкенам по синхронному механизму, как и следовало ожидать на основании предсказанной *A*-симметрии их ВЗМО [118, 131]. Так, в реакциях с сопряженными диенами, например с циклопентадиеном, 1,2-присоединение (47%) преобладает над 1,4-присоединением (9%), но неожиданно образуется также существенное количество 1,3-аддукта (44%). Вероятно, оба 1,2- и 1,4-аддукты образуются за счет постадийного радикального процесса [132, 133].



(**141**)

ЛИТЕРАТУРА

1. Для исчерпывающей информации см. (1а) *D. C. Nonhebel and J. C. Walton*, «Free Radical Chemistry», Cambridge Univercity Press, 1974; [*Д. Нонхибел, Дж. Уолтон.* Химия свободных радикалов; Пер. с англ. М., Мир, 1977]; (1б) *J. M. Hay*, «Reactive Free Radicals», Academic, New York, 1974; (1в) *J. K. Kochi*, «Free Radicals», Wiley, New York, 1973; (1г) *G. Sosnovsky*, «Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry», Macmillan, New York, 1964; (1д) «Free Radicals in Biology», ed. W. A. Pryor, Academic, New York, 1976.
2. *J. C. Evans and P. J. Emes*, MTP Internat. Rev. Sci., Org. Chem. Ser. One, 1973, **10**, 293.
3. *H. Lankamp, W. Th. Nauta, and C. MaClean*, Tetrahedron Letters, 1968, 249.
4. *D. H. Hey and W. A. Waters*, Chem. Rev,. 1937, **21**, 202.
5. *M. S. Kharasch, H. Engelmann, and F. R. Mayo*, J. Org. Chem., 1937, **2**, 288.
6. *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 241.
7. *J. K. Kochi*, Adv. Free Radical Chem., 1975, **5**, 189; *H. Fischer*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. II, chapter 19.
8. *R. Kaptein*, Adv. Free Radical Chem., 1975, **5**, 319.

9а. *A. L. J. Beckwith*, MTP Internat. Rev. Sci., Org. Chem. Ser., One, 1973, **10**, 1.

9б. *C. Rüchardt*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1970, **9**, 830.
10а. *D. Griller and K. U. Ingold*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 13.
10б. *A. R. Forrester, J. M. Hay, and R. H. Thomson*, «Organic Chemistry of Stable Free Radicals», Academic, New York, 1968.
11. *D. M. Golden and S. W. Benson*, Chem. Rev., 1969, **69**, 125.
12. *L. Kaplan*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, **vol. II**, chapter 18.
13а. *J. C. Martin*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. II, chapter 20.
13б. См. сс. 1а, p. 128.
14. *E. S. Huyser*, «Free Radical Chain Reactions», Wiley, New York, 1970.
15. *T. Koenig*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. I, chapter 3.
16. *R. J. Drewer*, in «The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups», ed. S. Patai, Wiley, New York, 1975, part. 2, chapter 20.
17а. *C. S. Rondestvedt*, Org. Reactions., 1976, **24**, 225.
17б. *R. O. C. Norman and W. A. Waters*, J. Chem. Soc., 1958, 167; *J. I. Cadogan*, Pure Appl. Chem., 1967, **15**, 153.
18. *J. I. G. Cadogan*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 186.
19а. *J. I. G. Cadogan*, J. Chem. Soc., 1962, 4257.
19б. *J. I. G. Cadogan, D. A. Roy and D. M. Smith.*, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1249.
19в. *L. Friedman and J. F. Chlebowski*, J. Org. Chem., 1968, **33**, 1633.
19г. *I. P. Gragerov, A. F. Levit, L. A. Kiprianova and A. L. Buchachenko*, Org. Magn. Resonance, 1973, **5**, 445.
19д. *P. Hassanaly, G. Vernin, H. J. M. Dou, and J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France, 1974, 530; 19е. *S. H. Korzeniowski and G. W. Gokel*, Tetrahedron Letters, 1977, 3519.
20а. *L. Fiser, J. Kovac, E. Komanova and J. Lesko*, Tetrahedron, 1974, **30**, 4123; *J. I. G. Cadogan, R. G. M. Landells, and J. T. Sharp*, J. C. S. Perkin I, 1977, 1841.
21а. *R. H. Hesse*, Adv. Free Radical Chem., 1969, **3**, 83.
21б. *D. H. R. Barton*, Pure Appl. Chem., 1968, **16**, 1.
22а. *W. V. Sherman*, Adv. Free Radical Chem., 1969, **3**, 1.
22б. *A. J. Swallow*, MTP Internat. Rev. Sci., Org. Chem. Ser. One, 1973, 10, 263.
23. *G. A. Russell*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 197, vol. I, chapter 7.
24. *A. Nechvatal*, Adv. Free Radical Chem., 1972, **4**, 175.
25. *M. D. Poutsma*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. II, chapter 14.
26. *P. I. Abell*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. II, chapter 13.
27. *C. Walling and E. S. Huyser*, Org. Reactions, 1963, **13**, 91. [*Ч. Уоллинг, Э. Хойзер.* в сб. Орг. реакции, т. 13. Пер. с англ. М., Мир, 1966, с. 103].
27б. *F. W. Stacey and J. F. Harris*, ibid., 1963, **13**, 150.
28. *H. W. Sidebottom, J. M. Tedder, and J. C. Walton*, Internat. J. Chem. Kinetics, 1972, **4**, 249.
29. *J. M. Tedder and J. C. Walton*, Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 1859.
30. *J. M. Tedder and J. C. Walton*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 183.
31. *P. S. Skell and K. J. Shea*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. II, chapter 26.
32а. *M. Julia*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 386.
32б. *J. W. Wilt*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. I, chapter 8.
33а. *M. J. Perkins*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. II, chapter 16. 33б. *R. Bolton and G. H. Williams*, Adv. Free Radical Chem., 1975, **5**, 1.
34. *K. C. Bass and P. Nababsing*, Adv. Free Radical Chem., 1972, **4**, 1.
35. *R. A. Abramovitch*, Adv. Free Radical Chem., 1967, **2**, 87.
36. *K. U. Ingold*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. I, chapter 2.

37. *T. Koenig and H. Fischer*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol. I, chapter 4.
38. *P. P. Gaspar and G. S. Hammond*, in «Carbenes», ed. R. A. Moss and M. Jones, Wiley, New York, 1975.
39. *J. F. Harrison*, in «Carbene Chemistry», ed. W. Kirmse, Academic, New York, 2nd edn., 1971, p. 159; Accounts Chem. Res., 1974, **7**, 378.
40. *N. Bodor, M. J. S. Dewar, and J. S. Wasson*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 9095.
41. *J. Hine*, «Divalent Carbon», Ronald Press, New York, 1964.
42. *G. L. Closs*, Topics Stereochem., 1968, **3**, 193.
43. *R. A. Moss and U. H. Dolling*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 954
44. *W. H. Pirkle and G. F. Koser*, Tetrahedron Letters, 1968, 3959.
45. *K. E. Krajca and W. M. Jones*, Tetrahedron Letters, 1975, 3807.
46. *P. S. Skell, S. J. Valenty, and P. W. Humer*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 5041.
47. *W. Kirmse*, in «Carbene Chemistry», ed. W. Kirmse, Academic, New York, 2nd edn., 1971.
48. *R. A. Moss*, in «Carbenes», ed. R. A. Moss and M. Jones, Wiley, New York, 1973, vol. I, p. 153.
49. *W. J. Baron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones, R. H. Levin, and M. B. Sohn*, in «Carbenes», ed. R. A. Moss and M. Jones, Wiley, New York, 1973, vol. I, p. 1.
50. *H. Dürr*, Fortsch. Chem. Forsch., 1975, **55**, 87.
51. *R. H. Levin and M. Jones*, Tetrahedron, 1971, **27**, 2031.
52. *J. Casanova and B. Waegell*, Bull. Soc. chim. France, 1975, 922.
53. *R. H. Shapiro*, Org. Reactions, 1976, **23**, 405.
54. *T. Aratani, Y. Yoneyoshi and T. Nagase*, Tetrahedron Letters, 1975, 1707.
55. *R. W. Hoffmann*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1971, **10**, 529.
55. *G. W. Griffin and N. R. Bertoniere*, in «Carbenes», ed. R. A. Moss and M. Jones, Wiley, New York, 1973, vol. I, p. 305.
57. *S. S. Hixson*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 6144.
58. *E. V. Dehmlow*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1974, **13**, 170.
59. *R. A. Jones*, Aldrichim. Acta, 1976, **9**, 35.
60. *S. L. Regen*, J. Org. Chem., 1977, **42**, 875.
61. *G. Köbrich*, Angew. Chem., Internat. Edn., 1972, **11**, 473.
62. *R. A. Moss, M. A. Joyce, and F. G. Pilkiewicz*, Tetrahedron Letters, 1975, 2425.
63. *D. Seyferth*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 65; and in «Carbenes», ed. R. A. Moss and M. Jones, Wiley, New York, 1975, vol. II, p. 101.
64. *H. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick and C. M. Hoiness*, Org. Reactions, 1973, **20**, 1.
65. *S. Miyano and H. Hashimoto*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, **46**, 892.
66. *G. L. Closs and B. E. Rabinow*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 8190.
67. *G. L. Closs*, in «Carbenes», ed. R. A. Moss and M. Jones, Wiley New York, vol. II, 159.
68. *H. D. Roth*, Accounts Chem. Res., 1977, **10**, 85.
69. *A. P. Marchad*, in «The Chemistry of Double-bonded Functional Groups», Supplement A, ed. S. Patai, Wiley, New York, 1977, part 1, chapter 7.
70. *R. Hoffmann, D. M. Hayes, and P. S. Skell*, J. Phys. Chem., 1972, **76**, 664.
71. *R. A. Moss and C. B. Mallon*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 344.
72. *H. Dürr*, Fortschr. Chem. Forsch., 1973, **40**, 103.
73. *R. A. Moss*, in «Selective Organic Transformations», ed. B. S. Thyagarajan, Wiley, New York, 1970, vol. I, p. 35.
74. *R. Hoffmann, C. C. Levin, and R. A. Moss*, J. Amer. Chem., Soc., 1973, **95**, 629.
75. *H. Fujimoto and R. Hoffmann*, J. Phys. Chem., 1974, **78**, 1167.
76. *C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, T. Kabenegele, W. D. Graham, and U. Burger*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 2585.
77. *R. C. Dobson, D. M. Hayes, and R. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 6188.

78. *D. Bethell and K. McDonald*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 467.
79. *W. Ando*, Accounts Chem. Res., 1977, **10**, 179.
80. *J. A. Altmann, I. G. Csizmadia, and K. Yates*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5217.
81. *E. P. Kyba and C. W. Hudson*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5696.
82. *Y. Yamamoto, S. I. Murahashi, and I. Moritani*, Tetrahedron, 1975, **31**, 2663.
83. *M. Jones*, Accounts Chem. Res., 1974, **7**, 415.
84. *J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi, and O. P. Strasz*, J. Amer. Chem., Soc., 1973, **95**, 124.
85. *C. Wentrup*, Fortschr. Chem. Forsch., 1976, **62**, 173.
86. *T. T. Coburn and W. M. Jones*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5218.
87. *W. E. Billups and L. E. Reed*, Tetrahedron Letters, 1977, 2239.
88. *C. Wentrup, E. Wentrup-Byrne, and P. Müller*, J. C. S. Chem. Comm, 1977, 210.
89. *R. W. Hoffmann*, «Dehydrobenzene and Cycloalkynes», Academic, New York, 1967.
90. *R. Hoffmann, A. Imamura, and W. J. Hehre*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 1499.
91. *M. J. S. Dewar and W.-K. Li*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 5569.
92. *O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, N. R. Rosenquist, and H. Tomioka*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 6586.
93. *J. I. G. Cadogan, J. K. A. Hall, and J. T. Sharp*, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1860.
94. *L. Friedman and J. F. Chlebowski*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 4864.
95. *P. Caubere*, Accounts Chem. Res., 1974, **7**, 301.
96. *R. A. Olofson and C. M. Dougherty*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 582.
97. *O. M. Nefedov and A. I. Dyachenko*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 507.
98. *M. Stiles and R. G. Miller*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 3802.
99. *L. Friedman and F. M. Logullo*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 3089.
100. *R. Compper, G. Seybold, and B. Schmolke*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1968, **7**, 389.
101. *C. Rüchardt and C. C. Tan*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1970, **9**, 522.
102. *J. I. G. Cadogan*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 186.
103. *J. I. G. Cadogan, C. D. Murray, and J. T. Sharp*, J. C. S. Perkin II, 1976, 583.
104. *B. Baigrie, J. I. G. Cadogan, J. R. Mifchell, A. K. Robertson, and J. T. Sharp*, J. C. S. Perkin I, 1972, 2563.
105. *R. W. Hoffmann, W. Sieber, and G. Guhn*, Chem. Ber., 1965, **98**, 3470.
106. *R. T. Luibrand and R. W. Hoffmann*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3887.
107. *O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, and G. Orr*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 4061, 6134.
108. *C. D. Campbell and C. W. Rees*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 742, 748, 752.
109. *J. I. G. Cadogan and J. B. Thomson*, Chem. Comm., 1969, 770.
110. *M. Keating, M. E. Peek, C. W. Rees, and R. C. Storr*, J. C. S. Perkin I, 1972, 1351.
111. *E. K. Fields and S. Meyerson*, Accounts Chem. Res., 1969, **2**, 273.
112. *R. F. C. Brown and R. K. Solly*, Chem. and Ind. (London), 1965, 1462.
113. *R. S. Berry, J. Clardy, and M. E. Schafer*, Tetrahedron Letters, 1965, 1003, 1011.
114. *R. A. Rossi, R. H. de Rossi, and H. E. Bertorello*, J. Org. Chem., 1971, **36**, 2905.
115. *R. G. Bergman*, Accounts Chem. Res., 1973, **6**, 25.
116. *R. Breslow, J. Napierski, and T. C. Clarke*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 6275.
117. *A. H. Amaro and K. Grohmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5946.
118. *C. W. Rees and R. C. Storr*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 760.
119. *J. F. Bunnett and J. K. Kim*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, 2254.
120. *M. Jones and R. H. Levin*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 6411.
121. *H. H. Wasserman, A. J. Solodar, and L. S. Keller*, Tetrahedron **Letters, 1968**, 5597; 1974, 4355,

122. *P. G. Gassman and H. P. Benecke*, Tetrahedron Letters, 1969, 1089.
123. *D. M. Hayes and R Hoffmann*, J. Phys. Chem., 1972, **76**, 656.
124. *P. Crews and J. Beard*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 522.
125. *R. W. Atkin and C. W. Rees*, Chem. Comm., 1969. 152.
126. *L. Lombardo and D. Wege*, Tetrahedron, 1974, **30**, 3945.
127. *B. H. Klanderman and T. R. Criswell*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 510; J. Org. Chem. 1969, **34**, 3426.
128. *A. T. Bowne and R. H. Levin*, Tetrahedron Letters, 1974, 2043.
129. *H. Heaney*, Forschr. Chem. Forsch., 1971, **16**, 35.
130. *P. Crews and J. Beard*, J. Org. Chem., 1973, **38**, 529.
131. *R. W. Hoffmann, G. Guhn, M. Preiss, and B. Dittrich*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 769.
132. *J. Meinwald and G. W. Gruber*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3802.
133. *J. Meinwald, L. V. Dunkerton, and G. W. Gruber*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 681.

ЧАСТЬ 3

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Р. Д. ЧАМБЕРС, С. Р. ДЖЕЙМС (*University of Durham*)

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Эта глава охватывает очень обширную область органической химии. Ее объем не позволяет подробно рассмотреть весь имеющийся материал, однако в ней имеется достаточное число ссылок на ключевые и новейшие работы, для того чтобы читатель мог самостоятельно почерпнуть необходимые ему более детальные сведения. При этом можно рекомендовать несколько важных публикаций [1—12].

Обсуждение химии галогенсодержащих соединений проводится по двум основным направлениям. Первое из них связано с исследованием поведения атома галогена как функциональной группы в различных аспектах этой проблемы. Второе посвящено выяснению влияния атомов галогенов на другие функциональные группы и реакционные центры молекулы, включая, разумеется, и биохимические следствия этого влияния, хотя последний аспект не может быть рассмотрен в настоящем разделе. Предельным случаем является химия полигалогенированных углеводородов. В принципе вся синтетическая органическая химия может базироваться не на углеродном скелете углеводородов, а на скелете галогенуглеводородов с различными функциональными группами и реакционными центрами. Как будет видно из дальнейшего, органический синтез на основе галогенпроизводных углеводородов достиг огромных успехов, которые привели к удивительным результатам.

3.2. МЕТОДЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Имеется бесчисленное множество методов введения галогена в органическую молекулу, их строгая классификация невозможна. Тем не менее мы попытаемся рассмотреть эти методы, взяв за основу механизм соответствующих реакций. Можно надеяться, что систематичность изложения в какой-то мере компенсирует не-

которую гипотетичность отдельных механизмов реакций. В данном разделе мы рассчитываем рассмотреть лишь основные принципы. Примеры приведены в табл. 3.2—3.6, для более подробного ознакомления мы отсылаем читателя к другим работам [1—9].

3.2.1. Гомолитическое замещение водорода

3.2.1.1. Прямое галогенирование *

Процесс галогенирования может быть расчленен на стадии, представленные уравнениями (1)—(4), рядом приведены изменения энтальпии на каждой стадии реакции метана с соответствующим галогеном. Эти данные иллюстрируют некоторые из проблем, возникающих при прямом галогенировании, и частично объясняют различия, которые наблюдаются при реакциях каждого галогена с углеводородами.

		ΔH, кДж·моль$^{-1}$			
		(при X=F)	(Cl)	(Br)	(I)
$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	(1)	155	243	192	151
$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3\cdot$	(2)	−134	4	69	138
$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	(3)	−285	−109	−100	−84
$X_2 + CH_4 \longrightarrow CH_3X + HX$	(4)	−418	−105	−31	54

Стехиометрия цепной реакции (4) представляет собой алгебраическую сумму стадий роста цепи (2) и (3), и поэтому общее изменение энтальпии при галогенировании метана представляет собой сумму ΔH стадий (2) и (3). Очевидно, что наблюдаемые при галогенировании различия в изменении энтальпии очень важны, некоторые следствия этого будут обсуждены ниже.

(1) *Селективность галогенирования.* Рассмотрим ряд факторов, влияющих на селективность реакции:

(а) Природа переходного состояния при отрыве водорода. Переходные состояния в этом случае могут быть представлены несколькими возможными типами:

C—H---X•	[C---H---X]•	• C---H—X
сходное с начальным состоянием	«синхронное»	сходное с конечным состоянием

Согласно постулату Хэммонда, переходное состояние в сильно экзотермичных реакциях близко к начальному состоянию, т. е. разрыхление связи C—H невелико, и, следовательно, природа этой связи мало влияет на течение реакции. Только в случае фтора стадия отрыва атома водорода галогеном из углеводорода является экзотермичной и, соответственно, фторирование относится к наименее селективным реакциям галогенирования.

* См. [1а, 14—18].

(б) Структура радикала, образующегося в результате отрыва атома водорода. Этот фактор играет наиболее важную роль в тех реакциях, в которых переходное состояние сходно с продуктами реакции, т. е. при сильно эндотермичном галогенировании, и объясняет, хотя бы частично, хорошо известный порядок галогенирования $R_3CH > R_2CH_2 > RCH_3$.

(в) Полярные эффекты. Поскольку атака атомом галогена является электрофильным процессом, то бóльшая реакционная способность третичного водорода обусловлена алкильными группами, которые, являясь донорами электронов, могут повышать электронную плотность в этом положении: $(R\rightarrow)\overset{\delta+}{\underset{}{}}\overset{\delta-}{CH}$.

Простым примером влияния полярных факторов может служить сравнение активности метильного радикала и атома хлора в реакции с пропионовой кислотой [16]. Очевидно, что атака более электрофильного атома хлора при α-положении к карбоксильной группе будет ингибироваться.

$$\overset{\delta\delta+}{CH_3}—\overset{\delta+}{CH_2}—COOH$$

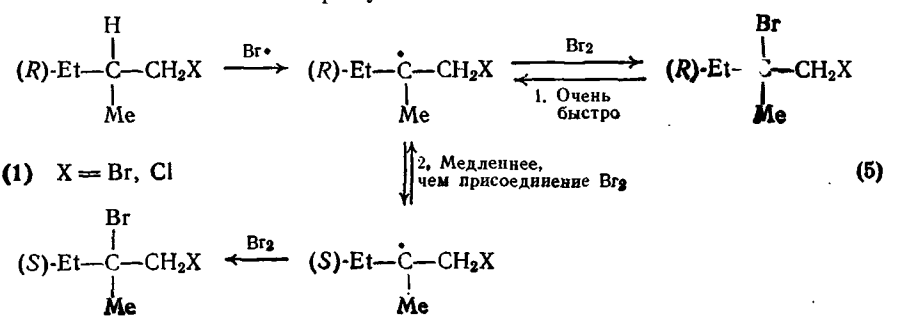
Относительная селективность	1	7,8	$CH_3\bullet$	Радикалы
	1	0,03	$Cl\bullet$	

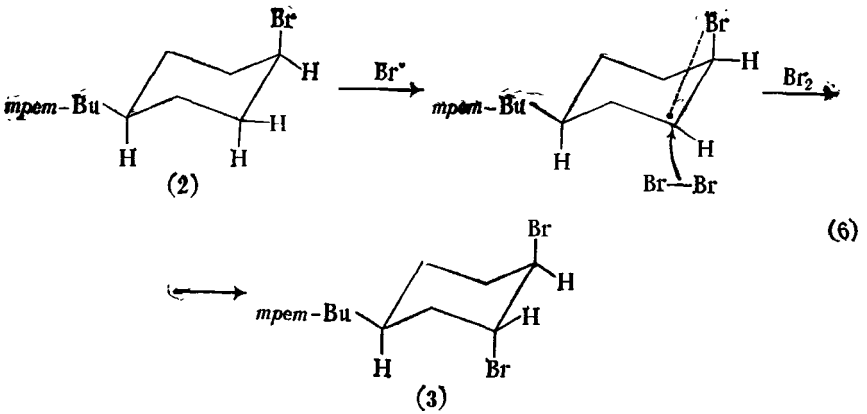
Аналогично, присутствие атомов галогена в углеводородной цепи ингибирует дальнейшее галогенирование в соседние положения [1а]. Например, при хлорировании 1-хлорбутана при 35 °С и 1,1,1-трифторпентана при 75 °С хлором продукты монохлорирования распределяются следующим образом:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—Cl$				$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CF_3$			
1,0	4,2	2,2	0,7	1,0	4,3	1,2	0,04

Эти результаты ясно показывают, что для получения высших полигалогенированных производных требуются более жесткие условия.

(г) Образование мостиков между соседними атомами [17, 18]. В принципе при замещении очень быстро должна протекать инверсия радикала, однако в некоторых случаях наблюдается стереоселективность, например бромирование (1) по схеме (5) приводит к оптически активным продуктам.





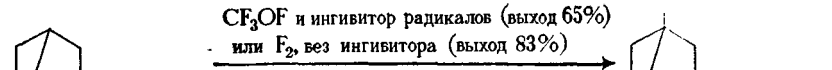
Проще всего можно было бы объяснить этот результат тем, что промежуточный радикал имеет очень малое время жизни и реагирует с бромом с бóльшей скоростью, чем скорость инверсии. Однако были получены данные, которые заставляют думать, что стереоселективность может быть обусловлена образованием атомами брома или хлора мостика с соседним радикальным центром. Особенно убедительные доказательства в пользу образования мостика найдены в случае циклогексановой системы (2), при бромировании которой был получен диаксиальный продукт (3) [схема (6)].

(д) Растворитель. Хотя растворители влияют на течение гомолитических реакций существенно слабее, чем на гетеролитические процессы, однако они могут существенно влиять на селективность галогенирования. Это связано с тем, что некоторые растворители ведут себя как слабые акцепторы и способны образовывать комплексы с атомами галогена, что уменьшает экзотермичность стадии отрыва водорода и повышает селективность процесса. Так, сероуглерод образует комплексы с хлором, что приводит к увеличению селективности при хлорировании 2,3-диметилбутана. Из данных, приведенных в табл. 3.1, можно видеть, что селективность реакции с увеличением концентрации сероуглерода возрастает [10].

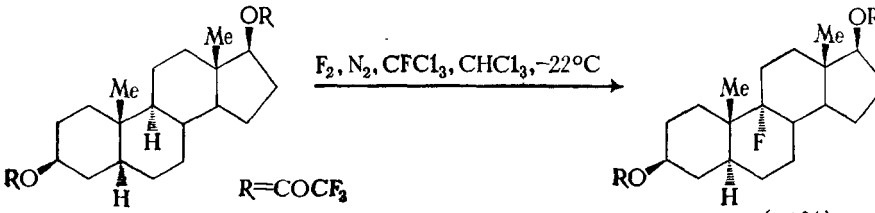
Таблица 3.1. Хлорирование 2,3-диметилбутана в присутствии CS_2 *при* 25 °C [1, p. 568]

Мольная конц. CS_2	$\kappa_{трет}/\kappa_{перв}$ (исправлено с учетом статист. фактора)
2	15
4	33
11	161
12	225

(2) *Селективность при простом фторировании* [18а]. Поскольку фторирование относится к экзотермичным реакциям, не удивительно, что число примеров селективного образования связи C—F ограничено. Однако удивительно, что фторирование адамантанов и стероидов свободными фтором или CF_3OF [19, 20] протекает с высокой селективностью [схемы (7), (8)].

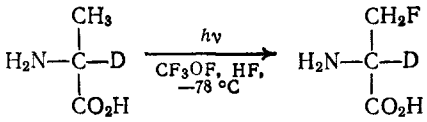


(7)



(8)

Ингибиторы радикальных процессов, подавляя некоторые реакции, в то же время увеличивают их селективность. Эти факты являются сильным доводом в пользу одновременного протекания в таких системах гомолитических и гетеролитических процессов. Фотофторирование (*R*)-[2-^{2}H]аланина приводит к (*R*)-3-фтор-[2-^{2}H]аланину (**4**) [уравнение (9)], входящему в состав противомикробного препарата, который, согласно [21], *in vitro* и *in vivo* эффективен против различных типов бактерий.

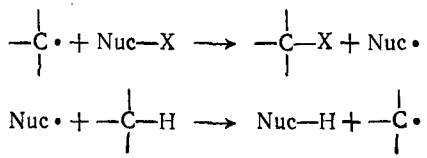


(4)

(9)

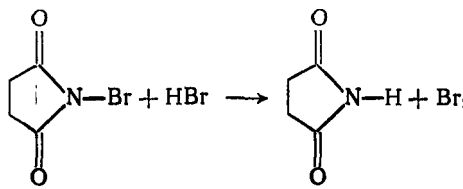
3.2.1.2. Использование галогенпроизводных в качестве реагентов

Соединения, содержащие слабо связанный галоген, можно использовать в качестве галогенирующих агентов. Если реагент принимает участие на стадиях роста цепи, например по схеме (10)



(10)

то в ряде случаев, в зависимости от природы Nuc·, стадия отрыва водорода будет менее экзотермичной, чем прямой отрыв радикалом X·. Слабые связи галогена с атомами O, S, N, P или с другими галогенами имеются в ряде реагентов, применяемых для галогенирования, однако в силу указанных выше соображений галогенирование при использовании этих реагентов проходит не всегда достаточно селективно. Так, N-бромсукцинимид бромирует селективно из-за присутствия следов брома, который непрерывно генерируется из бромистого водорода, образующегося на стадии бромирования {уравнение (11)} [5]. В настоящее время этот механизм общепринят, хотя в прошлом он вызывал большие споры [15]. При изменении природы нуклеофила в Nuc—X может происходить изменение механизма реакции от гомолитического до электрофильного и, естественно, существуют некоторые граничные случаи [22].



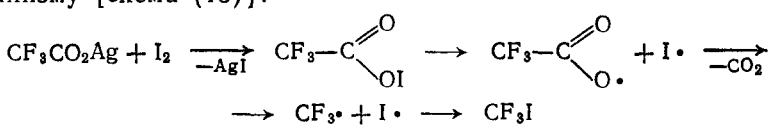
(11)

3.2.2. Гомолитическое замещение функциональных групп

Декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот в присутствии галогенов [схема (12)] приводит к алкилгалогенидам (реакция Хунсдикера) [2, 7, 10]

$$CF_3COOAg + I_2 \xrightarrow{\Delta} CF_3I + AgI + CO_2 \qquad (12)$$

Наиболее вероятно, что реакция протекает по радикальному механизму [схема (13)]:



(13)

Реакция имеет тот недостаток, что требует тщательного соблюдения безводных условий, однако разработана удобная модификация [5, 23], включающая добавление галогена к раствору кислоты в галогенированном растворителе в присутствии оксида ртути [уравнение (14)]. При фотобромировании дихлорбензола протекает гомолитическое замещение хлора {уравнение (15)} [24, 25]. Образование продуктов в этой реакции логичнее всего объяснить за счет так называемой *unco*-атаки ароматического кольца атомом брома с генерированием промежуточного радикала (**5**), который может затем перегруппировываться в радикальные интермедиаты (**6**) или (**7**). Другие примеры гомолитических реакций замещения,

Таблица 3.2. Примеры реакций гомолитического замещения

(А). Замещение водорода

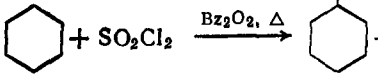
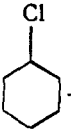
	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—Bu$-*н*				
1. *н*-Октан + Cl_2 (свет, 20 °С)	14,3	30,4	28,4	26,7	(% моногалогенированного продукта) [25а]
н-Октан + *трет*-BuOCl (свет, 20 °С)	6,3	38,2	28,7	26,2	
н-Октан + N-Хлорсукцинимид (Bz_2O_2, 98 °С)	15,0	30,9	28,5	25,4	

2. $CF_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} \underset{(23\%)}{CF_3CH_2CH_2Cl} + \underset{(47\%)}{CF_3CH_2CHCl_2} + \underset{(29\%)}{CF_3CH_2CCl_3}$ [25б]

3. $PhCH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ PCl_5} PhCHClCH_3 \xrightarrow[90\ °C]{Cl_2,\ I_2} PhCCl_2CH_3 + PhCHClCH_2Cl$

$PhCH_2CH_3 \xrightarrow[70-100\ °C]{Cl_2,\ h\nu} PhCCl_2CCl_3$ [25в]

4. $PhCH_3 \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} \underset{(60\%)}{PhCH_2Br} \xrightarrow[135\ °C]{Br_2,\ h\nu} PhCHBr_2 \xrightarrow[160\ °C]{Br_2,\ h\nu} PhCBr_3$ [25г]

5.  $\xrightarrow{Bz_2O_2,\ \Delta}$  + Дихлорциклогексан

(89%) (11%) [25д]

6. *изо*-$C_4H_{10} + CCl_4 \xrightarrow[130-140\ °C]{трет\text{-}Bu_2O_2} (CH_3)_3CCl$ [25е]

7. *н*-$C_4H_{10} + (CH_3)_3COI \xrightarrow{h\nu} \underset{(95\%)}{CH_3CH_2CHICH_3} + \underset{(5\%)}{CH_3CH_2CH_2CH_2I}$ [25ж]

8. $R—H + трет\text{-}BuOCl + BrCCl_3 \xrightarrow{h\nu} R—Br$ [25з]

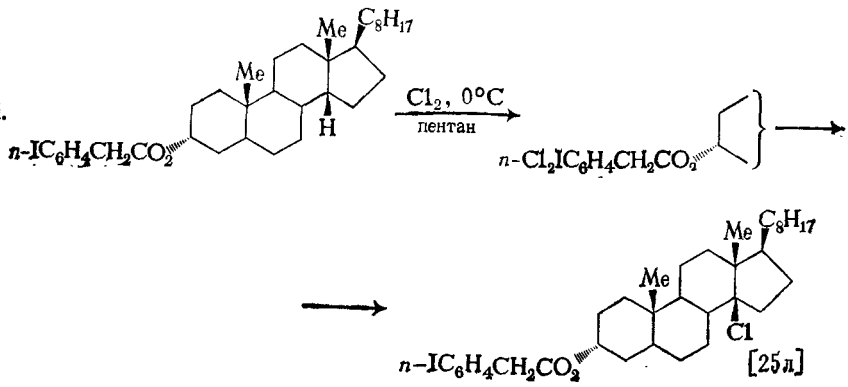
(избыток)

9. $H—C\equiv C—COOH + KOCl \longrightarrow Cl—C\equiv C—COOH$ [25и]

10.  + N-Бромсукцинимид $\xrightarrow[CCl_4,\ \text{кипячение}]{Bz_2O_2}$ 

(63%) [25к]

(A) Замещение водорода

11. 

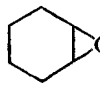
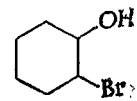
[25л]

12. $CH_3CN \xrightarrow[350\ °C]{Cl_2} CCl_3CN$ (80%) [25м]

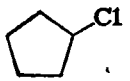
13. $PhCOCH_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{Cl_2,\ h\nu} PhCOCH_2Cl$ (78%) [25н]

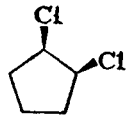
14. $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} CH_3CHClCOOH + CH_2ClCH_2COOH$
(30%) (70%) [25о]

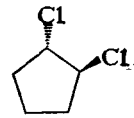
15. $Me(CH_2)_2COOH \xrightarrow[\text{хлоранил, 2,5 ч, 120 °C, в темноте}]{ClSO_3H,\ O_2,\ Cl_2} MeCH_2CHClCH_2COOH + MeCHClCH_2COOH$
(82%) (1,6%) [25п]

16. $RCOCHR'R'' + Br_2 +$  $\xrightarrow{h\nu} RCOCBrR'R'' +$ 

R=Me, R'=Ph, R''=Alk [25р]

17. 

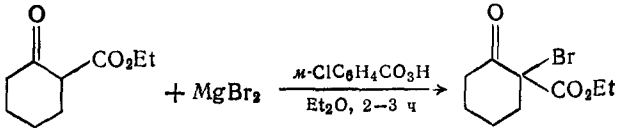
$+ MoCl_5 \xrightarrow[25°C]{CH_2Cl_2}$ 

(88%) +


(<1%) [25с]

Таблица 3.2 (продолжение)

(А) Замещение водорода

18. 

(100%) [25т]

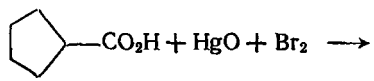
19. $(CH_3)_2CO + CuCl_2 \xrightarrow[24\ ч]{LiCl,\ кипячение} ClCH_2COCH_3$ (60%) [25у]

(Б) Замещение функциональной группы

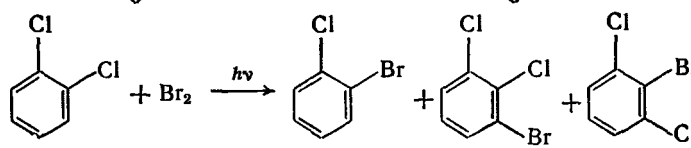
20. $MeO_2C(CH_2)_4CO_2Ag \xrightarrow[кипячение]{Br_2,\ CCl_4} MeO_2C(CH_2)_3CH_2Br$ (65–68%) [25ф]

21. $Me(CH_2)_5CH(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow[Pb(OCOMe)_4,\ CCl_4,\ кипячение]{I_2,\ h\nu} Me(CH_2)_5CH(CH_2)_9CH_2I$ [25х]
OCOMe OCOMe

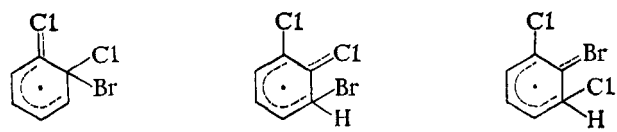
протекающих под действием галогенов, производных галогенов и металлгалогенидов, приведены в табл. 3.2.



(14)



(15)



3.2.3. Гомолитическое присоединение к ненасыщенным системам *

3.2.3.1. Присоединение галогеноводородов

Гомолитическое присоединение галогеноводородов к олефинам легко проходит только в случае бромистого водорода. Эта реакция имеет историческое значение, так как именно в этом случае было

* См. [17, 18].

впервые установлено, что такие реакции могут протекать как по ионному, так и по радикальному механизму. Наиболее важными стадиями радикального механизма являются присоединение [уравнение (16)] и стадия передачи цепи [уравнение (17)]

$$\text{Стадия присоединения}\quad X\bullet + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow X{-}CH_2CH_2\bullet \qquad (16)$$

$$\text{Стадия передачи цепи}\quad X{-}CH_2CH_2\bullet + HX \longrightarrow XCH_2CH_3 + X\bullet \qquad (17)$$

Из данных табл. 3.3 видно, что только в случае бромистого водорода как стадия присоединения, так и стадия передачи цепи являются экзотермичными. Из этого следует, что присоединение хлористого и иодистого водорода может проходить по радикально-цепному механизму только в особых случаях.

Региоспецифичность таких гомолитических процессов важна, поскольку они протекают против правила Марковникова. Поэтому, изменяя условия проведения реакции, можно получать структурные изомеры [уравнения (18), (18а)].

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{медленно}]{\text{в темноте, } FeCl_3} CH_3CHBrCH_3 \qquad (18)$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{быстро}]{\text{пероксиды}} CH_3CH_2CH_2Br \qquad (18а)$$

В определенных пределах можно контролировать также и стереоспецифичность реакции, так как при низких температурах и высокой концентрации бромистого водорода можно наблюдать иногда стереоспецифическое *анти*-присоединение. Однако при более высоких температурах и более низких концентрациях бромистого водорода стереоспецифичность процесса понижается [схема (19)].

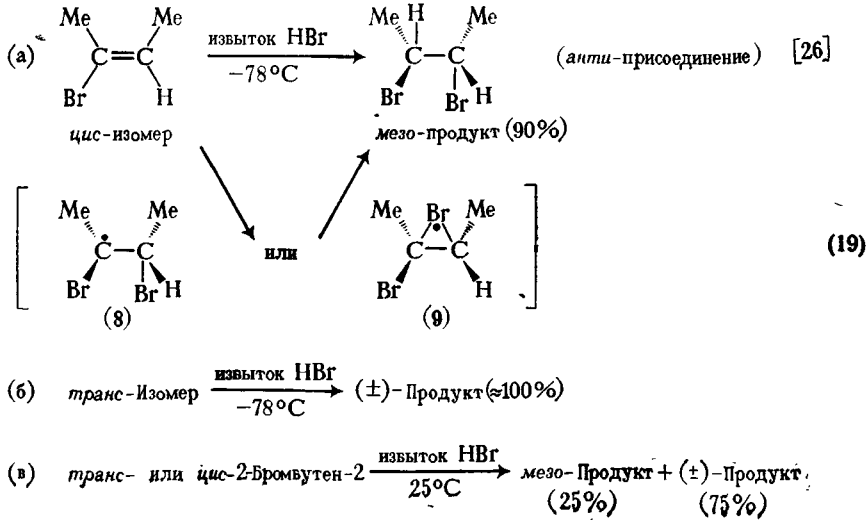


Таблица 3.3. Изменение энтальпии при присоединении галогеноводородов к этилену

HX	ΔH, кДж·моль$^{-1}$	
	для присоединения	для передачи цепи
HBr	—20,9	—46,0
HCl	—108,9	20,9
HI	29,3	—113,0

Эти наблюдения могут быть истолкованы одним из двух образов: при низких температурах протекает почти синхронное *анти*-присоединение бромистого водорода с образованием на промежуточной стадии либо радикала (8), который только в очень малой степени подвергается инверсии или вращению, либо мостикового радикала (9) [27]. При более высоких температурах инверсия или вращение в радикале (8) протекает быстрее и соответственно вероятность образования интермедиата типа (9) уменьшается. В любом случае реакция, оставаясь стереоселективной, перестает быть стереоспецифической.

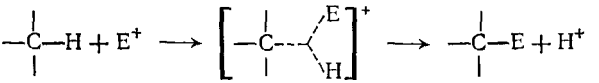
3.2.3.2. Присоединение галогенов

Свободнорадикальное присоединение галогенов к ненасыщенным системам очень похоже на присоединение галогеноводородов, поскольку в обоих случаях имеют место сходные стадии продолжения цепи. Поэтому, не обсуждая эти реакции по существу, мы отсылаем читателя к более полному обзору [27]. В табл. 3.4 даны примеры гомолитического присоединения галогенов и галогеноводородов к олефинам. В таблицу включено также несколько примеров присоединения галогенопроизводных, таких как $PhICl_2$, и хлоридов металлов, например $CuCl_2$ и $MoCl_5$, хотя в этих случаях радикальный механизм не доказан.

3.2.4. Электрофильное галогенирование

3.2.4.1. Замещение у насыщенной связи C—H

Электрофильное замещение у насыщенной связи C—H, благодаря главным образом работам Ола с сотрудниками [29, 30], является в настоящее время сравнительно хорошо изученным процессом. Прямая электрофильная атака на σ-связь может протекать, по-видимому, через трехцентровое переходное состояние или интермедиат (10), как это показано на схеме (20).



(20)

(10)

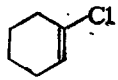
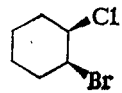
Таблица 3.4. Примеры реакций гомолитического присоединения

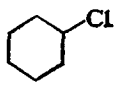
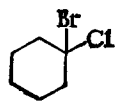
(А) Присоединение галогеноводородов

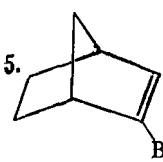
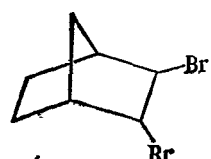
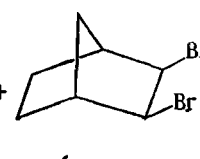
1. $CH_2{=}CHCH_2Br + HBr \xrightarrow[\text{пероксиды}]{\text{на свету}} BrCH_2CH_2CH_2Br$ [28а]

2. $CF_2{=}CHCH_3 + HBr \xrightarrow{h\nu} CHF_2CHBrCH_3$ (93%) [28б]

3. $CF_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{h\nu} CF_3CH_2CH_2Br$ (90—97%) [28в]

4.  + HBr $\xrightarrow{h\nu,\ \text{пентан}}$  (80% *анти*-присоединения) [28г]

сравни  + HBr $\xrightarrow[\text{и } Ph_2NH,\ 24\text{ ч}]{\text{следы } FeCl_3}$  (79%) [28г]

5.  + HBr $\xrightarrow{h\nu,\ \text{пентан}}$  (60–70% *син*-присоединения) +  (20–30% *анти*-присоединения) [28д]

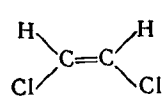
(Б) Присоединение галогенов

6. $Ph_2C{=}CH_2 \xrightarrow[-78\ ^\circ C]{F_2,\ CFCl_3} Ph_2CFCH_2F + Ph_2C{=}CFH + Ph_2CHFCHF_2$
(14%) (78%) (8%) [28е]

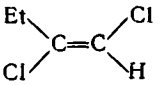
7. $CF_3CF{=}CFCF_3 \xrightarrow[-75\ ^\circ C]{F_2,\ CFCl_3} CF_3CF_2CF_2CF_3$ [28ж]

8. $CCl_2{=}CClCCl_3 \xrightarrow[<50\ ^\circ C]{Cl_2,\ h\nu} н\text{-}C_3Cl_8$ [28з]

9. $CCl_2{=}CClCCl{=}CCl_2 \xrightarrow{\text{жидк. } Cl_2} н\text{-}C_4Cl_{10}$ [28и]

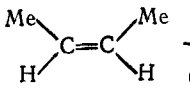
10. $HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{активированный уголь}]{Cl_2}$  + $CHCl_2CHCl_2$
(90%) (10%) [28к]

(A) *Присоединение галогенов*

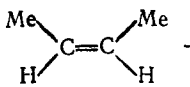
11. $EtC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{(радикальный процесс)}]{Cl_2,\ h\nu}$  (90%) [28л]

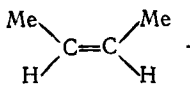
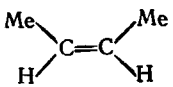
сравни

$EtC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{в темноте, } -9\,^\circ C\text{ (ионный процесс)}]{Cl_2,\ O_2}$ Очень медленная реакция [28л]

12.  $\xrightarrow[-9\,^\circ C\text{ (радикальный процесс)}]{Cl_2,\ N_2}$ *мезо*-MeCHClCHClMe + ±-MeCHClCHClMe (28%) (56%) [28м]

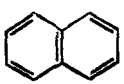
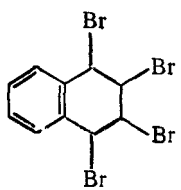
сравни

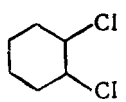
 $\xrightarrow[-9\,^\circ C\text{ (ионный процесс)}]{Cl_2,\ O_2}$ (±)-MeCHClCHClMe (98%) [28м]

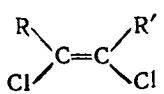
13.  $\xrightarrow[C_3H_8,\ -42\,^\circ C]{I_2,\ h\nu}$ MeCHICHIMe $\xrightarrow[-I_2]{25\,^\circ C}$  [28н]

14. $(PhCO)_2CH_2 \xrightarrow{I_2,\ MeCO_3H}$ $(PhCO)_2CHI$ [28о]
(97% енола)

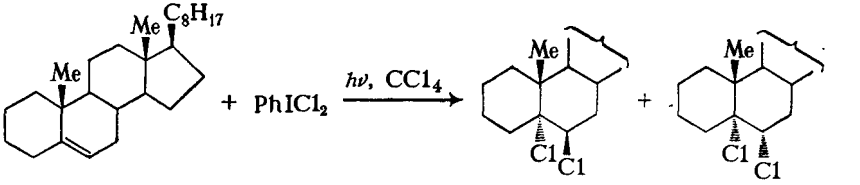
$(PhCO)_2CHMe \xrightarrow{I_2,\ MeCO_3H}$ Реакция не идет [28о]
(100% кето-формы)

15.  $\xrightarrow[CCl_4,\ 0\,^\circ C]{Br_2,\ h\nu}$  (30%) [28п]

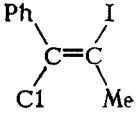
16.  $+ SO_2Cl_2 \xrightarrow[\text{кипячение}]{CCl_4,\ Bz_2O_2}$  (90% *цис*-присоединения) [28р]

17. $R{-}C{\equiv}C{-}R' + PhICl_2 \longrightarrow$  (85—97%) [28с]

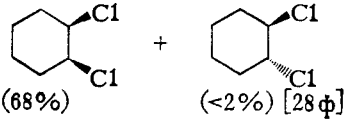
(А) Присоединение галогенов

18. 

(50%) (43%) [28т]

19. $PhC{\equiv}CMe + CuCl_2 \xrightarrow{I_2,\ MeCN}$ 

(93%) [28у]

20.  $+ MoCl_5 \xrightarrow{CH_2Cl_2,\ -78°C}$ 

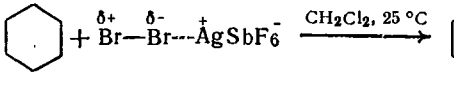
(68%) (<2%) [28ф]

В этом типе галогенирования трудно описать природу положительно заряженной галогенной частицы [22]. Так, хотя хлорирование метана и высших алканов проходит успешно в темноте и в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, тем не менее нельзя утверждать, что эти процессы являются полностью ионными. Возможно, что положительный галогенид X^+ существует в основном триплетном состоянии, и, следовательно, реакции с его участием надо классифицировать как катион-радикальные. Тем не менее для наших целей можно четко разделить процессы галогенирования на две группы: реакции с атомами галогенов и реакции с заряженными частицами.

В дополнение к примерам, приведенным на схеме (21) и в табл. 3.5, к реакциям электрофильного галогенирования следует также отнести и описанное ранее фторирование в присутствии радикальных ингибиторов [19, 20].

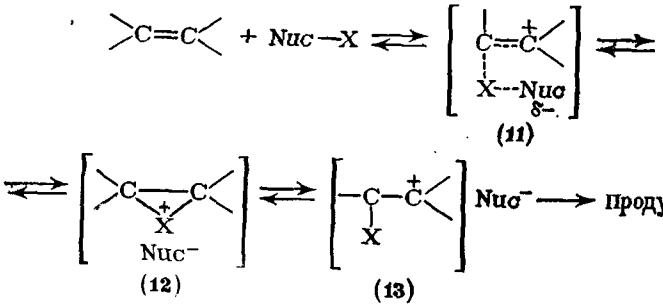
$$CH_4 + \overset{\delta+}{Cl}—\overset{\delta-}{Cl}\cdots SbCl_5 \xrightarrow{SO_2ClF,\ -78\ °C} SbF_5Cl^- H^+ + CH_3Cl \xrightarrow{CH_3^+} CH_3\overset{+}{C}lCH_3$$

$$н\text{-}C_3H_8 + \overset{\delta+}{Cl}—\overset{\delta-}{Cl}\cdots SbCl_5 \xrightarrow{CH_2Cl_2,\ 25\ °C} (CH_3)_2CHCl + CH_3CH_2CH_2Cl \quad (21)$$



*3.2.4.2. Реакции с ненасыщенными системами**

(1) *Алкены.* Хорошо известно, что галогены могут реагировать как электрофильные частицы и их электрофильность можно увеличить, используя разнообразные ковалентные производные галогенов. Наиболее значимыми примерами могут служить азотистые, кислородные, сернистые и фосфорные производные галогенов, а также смешанные галогены. Общий механизм этих реакций присоединения можно представить схемой (22), здесь Nuc — нуклеофильная часть молекулы NucX. Региоселективность реакции понижается в силу возможного образования мостиковых ионов (12). В общем региоселективность реакций электрофильного присоединения галогена ниже, чем при присоединении галогеноводородов. Так, присоединение HCl к пропену проходит исключительно по Марковникову [уравнение (23)], в то время как присоединение других реагентов менее региоселективно [см. уравнения (24)—(26)].



(22)

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2CHCl \qquad (23)$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + ClOH \longrightarrow$$

$\longrightarrow$ 91% продукта присоединения по правилу Марковникова (24)

$$CH_3CH{=}CH_2 + BrOH \longrightarrow$$

$\longrightarrow$ 79% продукта присоединения по правилу Марковникова (25)

$$CH_3CH{=}CH_2 + BrCl \longrightarrow$$

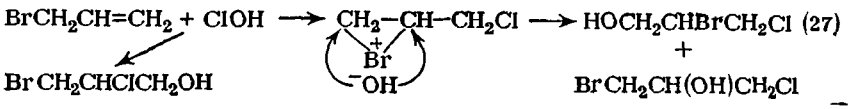
$\longrightarrow$ 54% продукта присоединения по правилу Марковникова (26)

Ясно видно, что галогены, более склонные к образованию мостиковых структур (12), дают более низкую региоселективность в силу того, что атака Nuc^- в (12) может осуществляться по любому из атомов углерода.

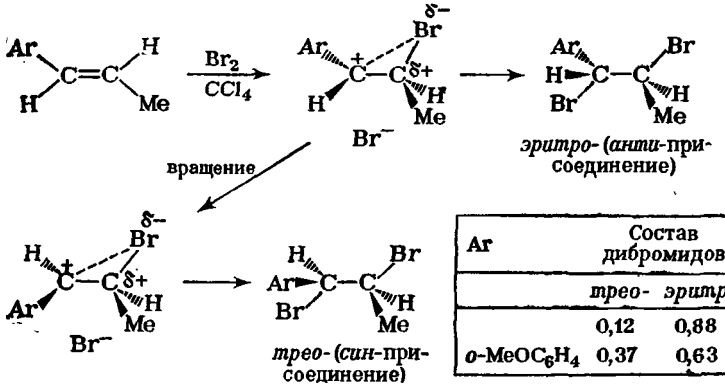
---

* См. [22, 31, 32].

Особенно интересным случаем является присоединение *ClOH* к 3-бромпропену [схема (27)], при котором атом брома участвует в образовании мостика, о чем свидетельствует миграция брома [22, 23].



Стереоселективность этого процесса зависит от 1) природы присоединяющегося галогена; 2) природы заместителей при двойной связи и 3) природы растворителя. Большое значение имеет также величина константы скорости образования продукта; так, если из (11) продукт образуется очень быстро, то селективность мало зависит от природы галогена, если же продукт образуется медленно, то возникают мостиковые структуры типа (12) и реакция проходит селективно. Способность галогенов к образованию мостиков изменяется в ряду: $F \ll Cl < Br < I$. Обычно наблюдается *анти*-присоединение, как, например, при бромировании 1-арилпропена [22], представленном на схеме (28) [При составе дибромидов 0,12 : 0,88 (первый случай в таблице) Ar = C_6H_5].

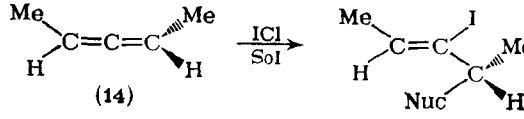


(28)

Ar	Состав дибромидов	
	трео-	эритро-
	0,12	0,88
o-$MeOC_6H_4$	0,37	0,63

В общем чем выше способность заместителя при двойной связи стабилизовать возникающий положительный заряд без образования мостика, тем ниже стереоселективность присоединения. Более ионизующие растворители понижают стереоселективность; в некоторых случаях растворитель может выступать конкурентом в реакции присоединения к промежуточным катионным частицам. В пиридине из аллена (14) с выходом 85% получается оптически

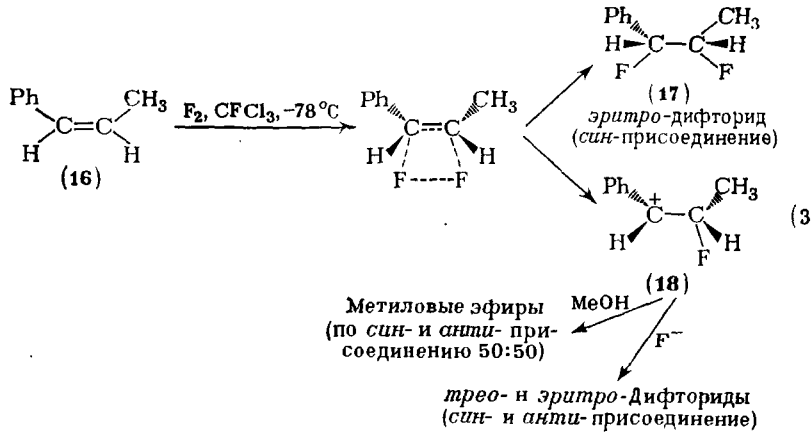
активный продукт (15а); в метаноле образуется только соответствующий метиловый эфир (15б) [схема (29)].



(29)

(а) Sol = пиридин, Nuc = Cl
(б) Sol = MeOH, Nuc = OMe

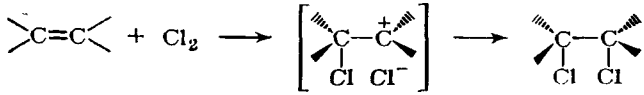
(2) *син-Присоединение* [22]. По общей схеме механизма электрофильиого галогенироваиия олефинов, представленной на схеме (22), образующийся на первой стадии иитермедиат (11), по-видимому, распадается быстрее всего в случае электрофильиого фторирования. Одиако поскольку фтор наименее склонен к образованию мостика с соседним карбениевым ионом, то наиболее вероятным результатом в этом случае будет распад с захватом фтор-иона. Такое предположение было выдвинуто для объяснения преимущественного *син*-присоединения фтора к 1-фенилпропену (16) с образованием (17) [схема (30)]. Очевидио, что на одной из стадий этой реакции образуется карбениевый ион, так как при использовании в качестве растворителя метанола интермедиат (18) может взаимодействовать с ним, давая смесь *трео-* и *эритро*-3-метокси-3-фенил-2-фторпропана в соотиошении 50 : 50.



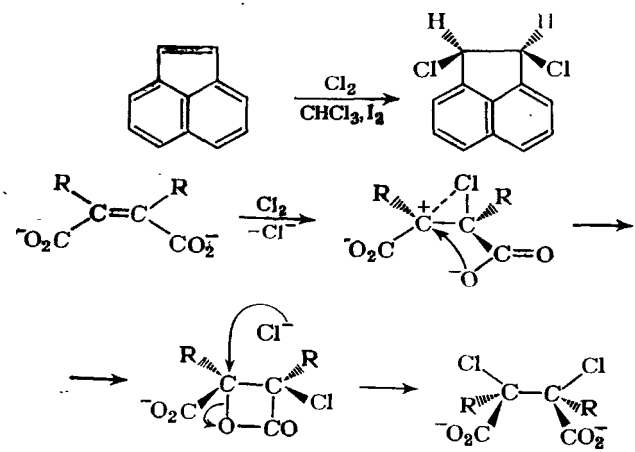
(30)

Предпочтительиое *син*-присоединиение хлора, по-видимому, характерно для реакций с двойными связями, сопряженными с ароматической системой {схема (31)} [34]. Имеются основания предполагать, что на промежуточной ст дии реакции генерируется карбениевый ион, однако нельзя исключить и процесс, идущий с образованием четырехчленного переходного состояния. На стереохимию присоединения может также влиять конкуренция между галогеном

и какими-либо соседними группами или растворителем на стадии образования мостика {схема (32)} [35].

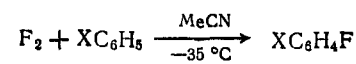


(31)



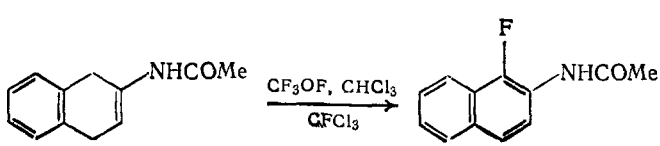
(32)

(3) *Ароматическое замещение.* В тщательно контролируемых условиях можно провести прямое фторирование ароматических соединений, соотношение образующихся изомеров указывает на электрофильный характер этой реакции {уравнение (33)} [36]. Великолепными реагентами для замещения водорода на фтор в обогащенных электронами ароматическнх системах являются фторокисоединения, например CF_3OF {уравнение (34)} [18а].



(33)

X	Соотношение продуктов		
	орто-	*мета-*	*пара-*
CH_3	50	10	40
F	40	10	50
NO_2	13	79	8



(34)

Особенно эффективно проходит бромирование и иодирование металлорганических соединений ароматического ряда олова, кремния, бора, ртути и таллия {уравнения (35), (36)} [37].

Литература, посвященная электрофильному галогенированию ароматических систем, обширна, однако в общем не было даже попыток охватить этот материал, за исключением обзоров некоторых необычных аспектов этой проблемы, таких как, например, электрофильное фторирование и т. п., которые кратко рассмотрены в этом и других разделах. В приведенных таблицах даны некоторые общие примеры, для более подробного ознакомления мы отсылаем читателя к обзорам других авторов [37, 38].

$$R_3SnC_6H_4R' \xrightarrow[CCl_4]{I_2} IC_6H_4R' + R_3SnI \qquad (35)$$

$$PhSiMe_3 \xrightarrow[H_2O]{Br_2} PhBr + Me_3SiO + HBr \qquad (36)$$

3.2.4.3. Реакции с карбанионами

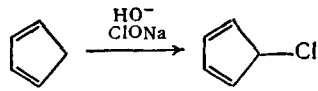
Подобно тому как электрофильность галогена можно изменить ковалентным связыванием его с другими атомами, характер электрофильного галогенирования углерода группы C—Y, можно изменить, варьируя группу Y [уравнение (37)].

$$\overset{\delta-}{Nuc}—\overset{\delta+}{X} + —\overset{\delta-}{C}—\overset{\delta+}{Y} \longrightarrow —C—X + Nuc—Y \qquad (37)$$

Очевидно, что этот процесс будет облегчаться такими группами и атомами, которые придают атому углерода более анионный характер, вплоть до того, что при реакции генерируется карбанион [1]. Некоторые примеры приведены в уравнениях (38), (39) [7] и (40), (41) [18а]

$$CH(NO_2)_3 \xrightarrow[F_2, N_2, H_2O,\ 0—5\ ^\circ C]{HO^-;} CF(NO_2)_3 \quad (92\%) \qquad (38)$$

$$Me_2CHNO_2 \xrightarrow[Br_2]{\text{основание;}} Me_2CBrNO_2 \qquad (39)$$



(40)

$$CH_2(CO_2Et)_2 \xrightarrow{NaOEt,\ ClO_3F} (EtO_2C)_2CHF \quad (29\%) \xrightarrow{NaOEt,\ ClO_3F} (EtO_2C)_2CF_2 \qquad (41)$$

Замещение олова (или другого металла) в определенной степени можно рассматривать как электрофильное ароматическое замещение (см. с. 639). Подобного рода реакции замещения имеют место

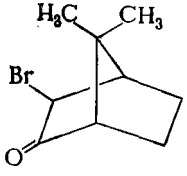
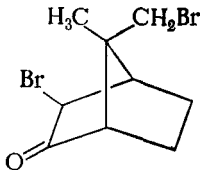
Таблица 3.5. Примеры реакций электрофильного галогенирования

(А) Замещение у насыщенного атома углерода

1. $Me_2CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow[-20\,^\circ C]{SbF_5,\ SO_2} MeCHCH_2Br + Me_2CBrCH_2Br$ [38а]

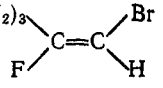
2. $CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[\text{в темноте}]{PCl_5,\ 25\,^\circ C} (CH_3)_2CHCl\ (17\%) + CH_3CH_2CH_2Cl\ (12{,}6\%)$ [38б]

3. Додекан + $Br_2/Cl_2 \xrightarrow{\text{катализатор}}$ Бромдодекан + HCl [38в]

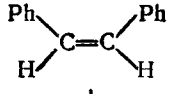
4.  $\xrightarrow{Br_2,\ ClSO_3H}$  [38г]

(Б) Реакции с ненасыщенными системами

Присоединение к алифатическим соединениям

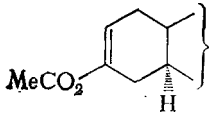
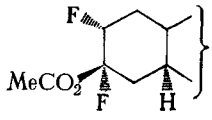
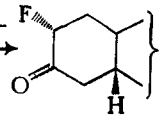
5. $Me(CH_2)_3C{\equiv}CH$ + $BrF(HF,\ MeCONHBr)$ $\xrightarrow{Et_2O,\ -78\,^\circ C}$  + *цис*-Продукт

(95%) (5%) [38д]

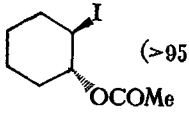
6.  $\xrightarrow[Et_2O]{HF,\ \text{пиридин}}$

+ N-Бромсукцинимид

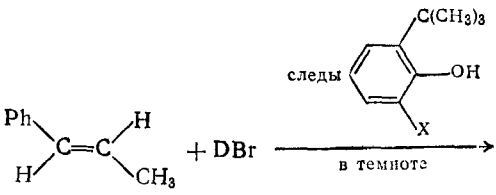
$\longrightarrow$ (±)-*эритро*-PhCHFCHBrPh (43%) + (±)-*трео*-PhCHFCHBrPh (18%) [38е]

7.  $\xrightarrow[CFCl_3]{CF_3OF}$  $\xrightarrow{OH^-}$  [38ж]

8. $PhC{\equiv}CH \xrightarrow{EtOCl} PhC(OEt)_2CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} PhCOCHCl_2$ [38з]

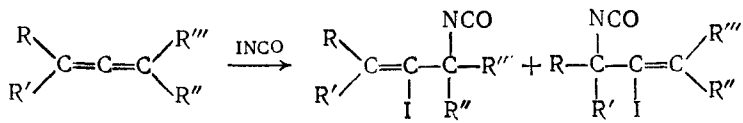
9.  + N-Иодсукцинимид $\xrightarrow[CHCl_3]{MeCO_2H}$  (>95%) [38и]

(Б) Реакции с ненасыщенными системами

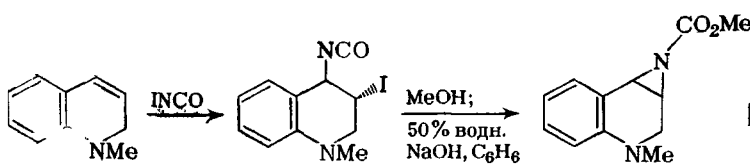
10. 

(±)-*трео*-$CH_3CHDCHBrPh$ (87% *цис*-присоединения) [38к]

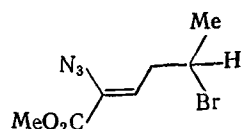
11. *цис*- или *транс*-MeCH=CHMe + DBr $\xrightarrow[\text{ингибитор радикалов}]{CH_3COOD}$ *трео*-MeCHBrCHDMe (60%) + *эритро*-MeCHBrCHDMe (40%) [38л]

12. 

[38м]

13. 

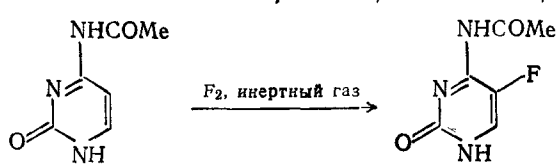
[38н]

14. *транс, транс*-MeOOCCH=CHCH=CHMe $\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25\,^\circ C]{BrN_3}$ 

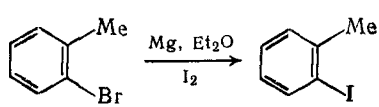
[38о]

15. *транс*-MeCH=CHMe $\xrightarrow{IN_3}$ *эритро*-$MeCHN_3CHIMe$ [38п]

Замещение в ароматическом ряду

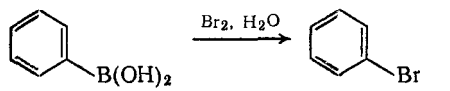
16. 

[38р]

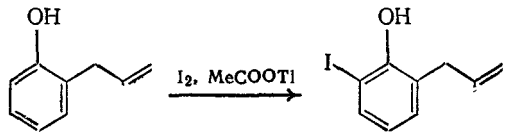
17. 

[38с]

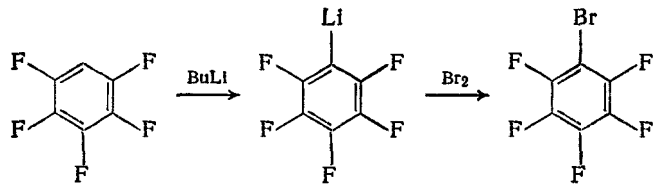
(Б) Реакции с ненасыщенными системами

18. 

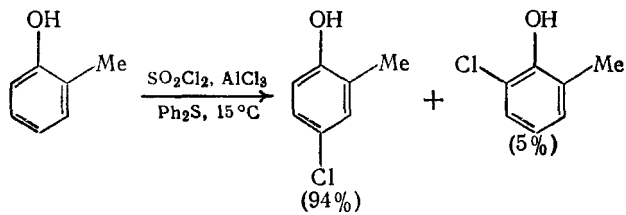
[38т]

19. 

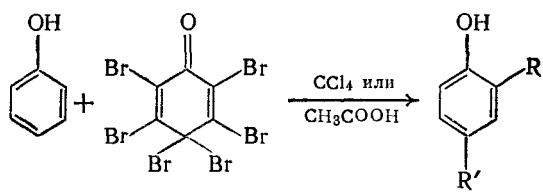
[38у]

20. 

[38ф]

21. 

[38х]

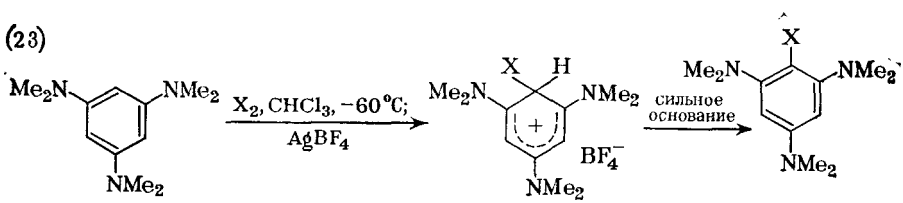
22. 

[38ц]

(а) R = Br, R′ = H; R = H, R′ = Br 87 : 13

(б) R = Br, R′ = H; R = H, R′ = Br 11 : 89

(23)



(X=Br, Cl) [38ч]

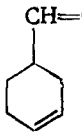
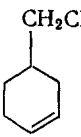
(В) Реакции с карбанионами

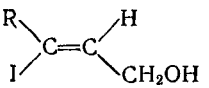
24. $н\text{-}C_4H_9CH_2COOEt \xrightarrow[I_2,\ ТГФ,\ -78\ °C]{C_6H_{11}NLiPr,\ ТГФ,\ -78\ °C} н\text{-}C_4H_9CHICOOEt$ (95%) [38ш]

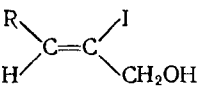
25. $цис\text{-}ClCH{=}CHCl \xrightarrow[0\ °C]{PhLi,\ Et_2O} ClC{\equiv}CLi \xrightarrow[-50\ °C]{Br_2} ClC{\equiv}CBr$ [38щ]

$BrCH{=}CBrH \xrightarrow[I_2,\ -50\ °C]{LiNH_2,\ жидк\ NH_3;} BrC{\equiv}CI$ [38щ]

26. $RR'C{=}CHCu \xrightarrow{HgBr_2} (RR'C{=}CH)_2Hg \xrightarrow[пиридин]{Br_2} RR'C{=}CHBr$ [38э]

27.  $\xrightarrow[I_2,\ NaOH,\ MeOH]{[Me_2CH(CH_2)_2]_2BH,\ ТГФ,\ 25\ °C;}$  [38ю]

28. $RC{\equiv}CCH_2OH$ — $\xrightarrow[I_2,\ -78\ °C]{LiAlH_4,\ NaOMe,\ ТГФ,\ кипячение;}$ 

$\xrightarrow[I_2\ -78\ °C]{LiAlH_4,\ AlCl_3,\ ТГФ,\ кипячение;}$  [38я]

и у насыщенного атома углерода, и во многих случаях они несомненно относятся к электрофильному замещению {уравнение (42)} [1]

$$R_4Sn + Br_2 \xrightarrow{MeCOOH} R_3SnBr + RBr \qquad (42)$$

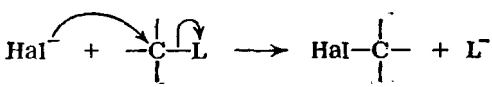
Относительные скорости: при R = Me 100: Et 84; *н*-Pr 12; *изо*-Pr 2,5

Некоторые примеры электрофильного галогенирования приведены в табл. 3.5.

3.2.5. Нуклеофильное галогенирование *

3.2.5.1. Галогенирование с замещением функциональной группы

Наиболее простым способом введения галогена с помощью нуклеофильного замещения является галогенирование галогенид-ионом [схема (43)].



(43)

* См. [1—3, 7—10, 18а].

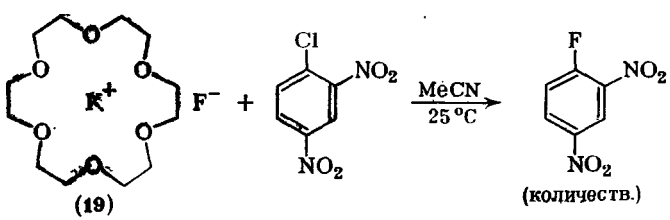
Очевидно, что для замещения у насыщенного атома углерода требуется присутствие эффективной уходящей группы; в то же время при замещении в олефинах или в ароматических соединениях они должны быть активированы заместителями. Очень большое влияние на ход реакции оказывает растворитель. Поскольку энергии сольватации галоген-ионов в воде составляют для F^- 506; Cl^- 364; Br^- 335; I^- 293 кДж·моль, то неудивительно, что в водных системах наиболее эффективным нуклеофилом является иодид-ион. Однако в апротонных растворителях очень сильным нуклеофилом может быть фторид-ион, хотя в этом случае следует считаться также и со значительным влиянием противоиона. Совершенно очевидно, что взаимодействие с противоионом имеет очень важное значение, поскольку эффективность фторидов падает в ряду: CsF > > KF ≫ NaF, т. е. именно в том порядке, в каком растет энергия кристаллической решетки [уравнения (44)—(46)].

Очень четкое влияние на реакционную способность оказывает комплексообразование противоиона с краун-эфирами, такими как 18-краун-6 (**19**) [уравнения (47), (48)]. Это влияние обусловлено: 1) уменьшением взаимодействия между галогенид-ионом и противоионом, что приводит к увеличению реакционной способности, и 2) растворимостью комплексов даже в очень плохих для галогенидов щелочных металлов растворителях; так, фторид-ион, входящий в растворимый в бензоле комплекс KF-18-краун-6 называют «голым фторид-ионом» [39].

$$Me(CH_2)_2CH(Me)OTos + NaBr \xrightarrow[[5]]{HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH} Me(CH_2)_2CH(Me)Br \qquad (44)$$

$$Me(CH_2)_2CH(OTs)CN \xrightarrow[[18a]]{KF,\ HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH} Me(CH_2)_2CHFCN \quad (49\%) \qquad (45)$$

$$C(NO_2)_4 \xrightarrow{KF,\ ДМФА,\ 30\ °C} FC(NO_2)_3 \qquad (46)$$



(19) (количеств.) (47)

$$(19) + KF + C_7H_{15}CH_2Br \xrightarrow[25\ °C]{C_6H_6} \underset{(92\%)}{C_7H_{15}CH_2F} + \underset{(8\%)}{C_6H_{13}CH{=}CH_2} \qquad (48)$$

Для увеличения реакционной способности галогенид-ионов можно с успехом применять также межфазный катализ [40, 41]. Эта методика основана на использовании водных растворов

(в данном случае металлгалогенидов) в контакте с несмешивающимся растворителем, что иллюстрирует уравнение (49). При добавлении тетраалкиламмониевой соли галогениды, по крайней мере частично, переходят в неводную фазу, в которой галогенид менее сольватирован и поэтому более реакционноспособен.

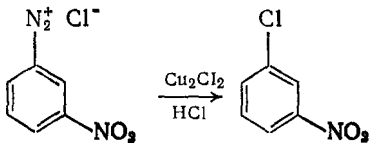
$$C_7H_{15}CH_2OSO_2CH_3 + Cl^- \xrightarrow[\text{трикаприлалкиламмоний-хлорид}]{H_2O,\ \text{углеводород}} C_7H_{15}CH_2Cl \qquad (49)$$

3.2.5.2. Галогенирование в ароматических системах

Хорошо известны два подхода к галогенированию ароматических систем. В первом случае ароматическое кольцо активируют электроноакцепторными заместителями [уравнение (50)], способствующими протеканию реакции S_NAr, т. е. замещению через присоединение-элиминирование, которое будет рассмотрено позже. Во втором случае галогенид-ион замещает азот в диазониевых солях [42], сюда относятся различные варианты реакций Зандмейера, Гаттермана и Бальца-Шимана [7—10, 43], иллюстрируемые уравнениями (51)—(53).

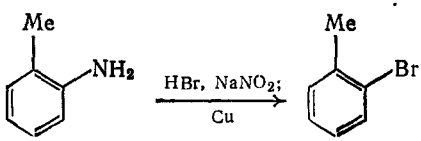


(50)

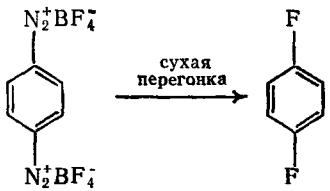


(68%)

(реакция Зандмейера) (51)



(реакция Гаттермана) (52)



(30%)

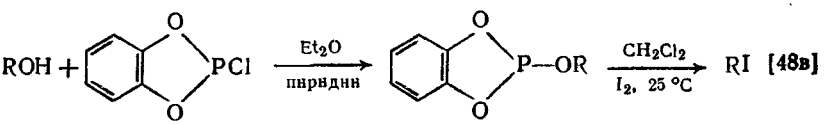
(реакция Бальц-Шимана) (53)

Таблица 3.6. Примеры реакций нуклеофильного галогенирования

(А) Замещение функциональной группы

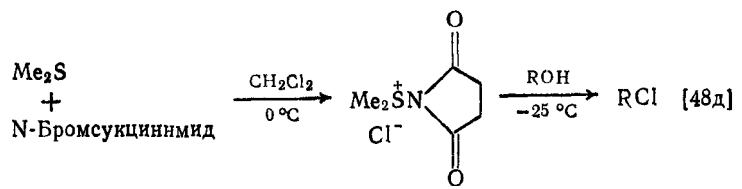
1. $CH_3(CH_2)_2CH_2OH + (C_2H_5)_2NCF_2CHClF \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_2F$ (67%) [48а]

2. $н\text{-}C_8H_{17}OH \xrightarrow[150\ °C]{Ph_2PF_3,\ CH_3CN} н\text{-}C_8H_{17}F$ (40%) [48б]

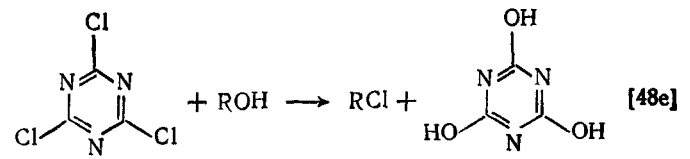
3. 

[48в]

4. Адамантанол-1 $\xrightarrow[NH_2NH_2]{COCl_2;}$ $ROCONHNH_2 \xrightarrow{N\text{-бромсукцинимид}} RBr$ [48г]

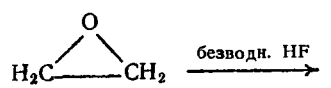
5. 

[48д]

6. 

[48е]

7. $C_4H_9OC_4H_9 \xrightarrow[P_2O_5,\ кипячение]{KI,\ H_3PO_4} C_4H_9I$ (78%) [48ж]

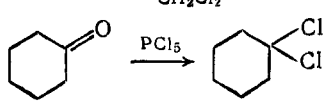
8. 

[48з]

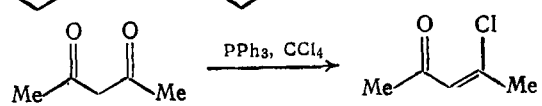
9. $PhCHO \xrightarrow[150\ °C]{SF_4} PhCHF_2$ (81%) [48и]

10. $HOOCC{\equiv}CCOOH \xrightarrow[170\ °C]{SF_4} CF_3C{\equiv}CCF_3$ [48к]

11. $Ph_2C{=}O \xrightarrow[CH_2Cl_2]{MoF_6,\ BF_3} Ph_2CF_2$ (55%) [48л]

12. 

[48м]

13. 

[48н]

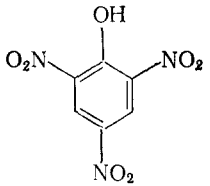
14. $PhCOBr + RhCl(PPn_3)_3 \longrightarrow PhBr$ (80%) [48о]

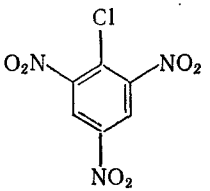
(А) Замещение функциональной группы

15. $RCH_2NH_2 + CuX_2 + NO \xrightarrow{MeCN} RCHX_2$ [48п]
$R = PhCH_2, \quad X = Cl \quad (58\%)$

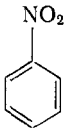
16. $CH_3\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOOH \xrightarrow[\text{пиридин, } (HF)_n]{NaNO_2} CH_3\underset{\underset{F}{|}}{C}HCOOH$ [48р]

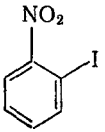
17. $PhOH \xrightarrow[Bu_3N,\ 50\,^\circ C]{COClF} PhOCOF \xrightarrow[800\,^\circ C]{Pt} PhF \quad (70\%)$ [48с]

18. 

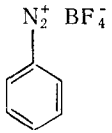
$\xrightarrow[C_6H_5NEt_2,\ \text{нитробензол}]{n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl}$


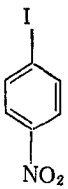
[48т]

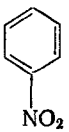
19. 

$\xrightarrow{I_2,\ ДМСО}$


(92—99%) [48у]

20. 

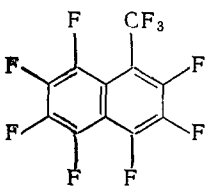
$\xrightarrow[0\,^\circ C,\ N_2,\ 1\ мин]{KI,\ MeOH}$


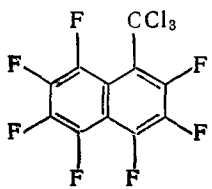
(45%) +


(30%)
$+ I_2 + CH_2O$ [48ф]

(Б) Обмен галогена

21. $C_6H_5CCl_3 \xrightarrow[40\,^\circ C]{\text{безводн. HF}} C_6H_5CF_3 \quad (70\%)$ [48х]

22. 

$\xrightarrow{AlCl_3}$


[48ц]

23. $R—Cl \xrightarrow{AlBr_3} R—Br$ [48ч]

(*Б*) *Обмен галогена*

24. $MeCHBrCH_2CH_2Br \xrightarrow[CH_2Cl_2]{MoCl_5} MeCHClCH_2CH_2Br$ (61%) [48ш]

25. $Ph_2CHBr + Bu_3SnCl \xrightarrow{50\,^\circ C} Ph_2CHCl$ (70%) [48щ]

26. $CHBrF_2 \xrightarrow[50\,^\circ C]{HgF_2} CHF_3$ [48э]

27. $C_8H_{17}I \xrightarrow[100\,^\circ C]{AgF} C_3H_{17}F + C_6H_{13}CH{=}CH_2$ [48ю]

28. $PhCD_2CH_2I \xrightarrow[25\,^\circ C,\ 7\ ч]{HgF_2,\ пентан} PhCD_2CH_2F$ (12%) + $PhCH_2CD_2F$ (12%) [48я]

сравни $PhCH_2CH_2I \xrightarrow[C_6H_6,\ 96\ ч,\ 90\,^\circ C6]{KF,\ 18\text{-краун}} PhCH{=}CH_2$ (99%) [48я]

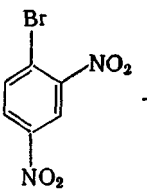
29. $C_7H_{15}CH_2Br \xrightarrow[C_6H_6,\ 90\,^\circ C]{KF,\ 18\text{-краун-6}} C_7H_{15}CH_2F$ (92%) + $C_6H_{13}CH{=}CH_2$ (8%) [48аа]

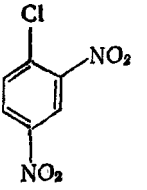
30. $HC{\equiv}CCH_2Cl \xrightarrow{NaBr,\ ДМФА} HC{\equiv}CCH_2Br$ [48бб]

31. $Me_2CEtCl \xrightarrow[ZnCl_2,\ 100\ ч]{NaI,\ CS_2} Me_2CEtI$ (96%) [48вв]

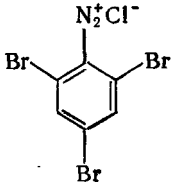
32. $н\text{-}C_8H_{17}Cl \xrightarrow[N\text{-метилпирролидон-2}]{EtBr,\ NaBr} н\text{-}C_3H_{17}Br$ (93%) [48гг]

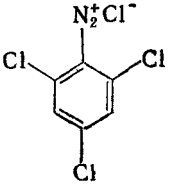
33. $н\text{-}C_8H_{17}Cl \xrightarrow{трикаприлметиламмонийбромид} н\text{-}C_8H_{17}Br$ [48дд]

34. 

+ LiCl $\xrightarrow[175\,^\circ C]{диацетат\ этиленгликоля}$ 

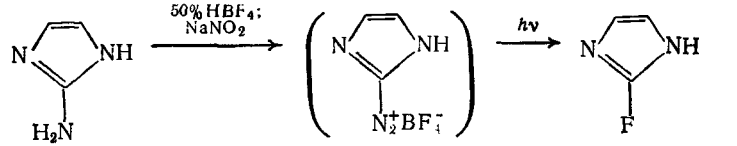
(77%) [48ее]



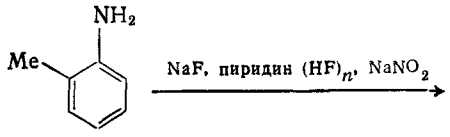
$\xrightarrow{HCl,\ 0\,^\circ C}$ 

[48ее]

На схемах (54), (55) в качестве примеров приведены фотолиз тетрафторбората диазония [44] и диазотирование в необычной системе пиридин — полигалогенфторид [45].



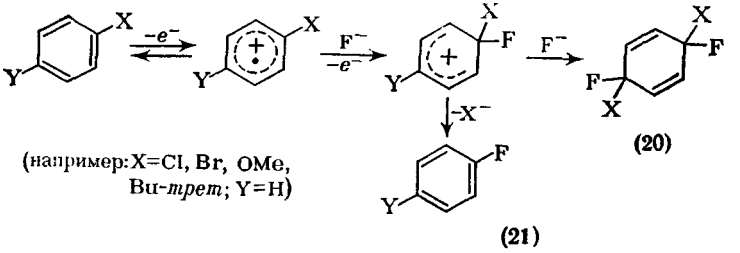
(54)



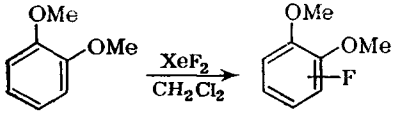
(55)

Относительно новая методика контролируемого фторирования на платиновом аноде [46] позволяет получать (20) или (21) [схема (56)]. Реакция протекает, вероятно, через промежуточное образование катион-радикала. Полагают, что катион-радикалы образуются также при фторировании ароматических систем дифторидом ксенона {уравнение (57)} [47].

Другие примеры нуклеофильного галогенирования приведены в табл. 3.6.



(56)

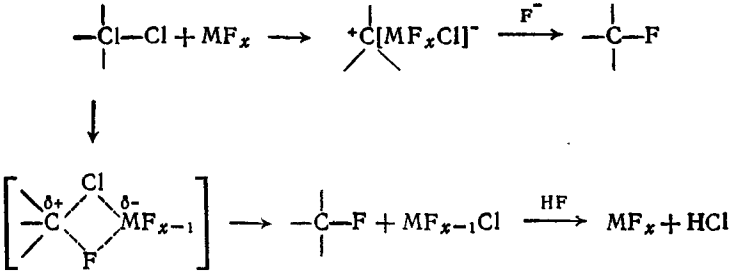


(57)

3.2.5.3. Галогенирование путем обмена галогенов

Существует два основных типа процессов, пригодных для обмена галогенов, — это реакция с кислотами Льюиса и нуклеофильное замещение галогенид-иона. Кислота Льюиса может отрывать

один атом галогена и заменять его на другой или может быть использована в комбинации с галогеноводородом, который служит в данном случае источником галогенид-иона [схема (58)]. Эта схема иллюстрирует широко используемую в промышленности реакцию Свартса [1, 2, 3], которая служит основой производства фторированных продуктов. По мере увеличения числа атомов фтора, входящих в молекулу хлорированного соединения, дальнейшее фторирование в нарастающей степени затрудняется, что видно из распределения продуктов фторирования [уравнение (59)]. Эти факты находятся в согласии с предположением об ускоряющем влиянии стерических факторов на отрыв хлорид-иона, однако по мере роста электронооттягивающего влияния соседних групп, хлор становится все более плохим донором. В согласии со схемой (58) при фторировании гексахлорэтана образуются почти исключительно симметричные фторизомеры, а структурно несимметричные хлорфторэтаны в заметных количествах не образуются [схема (60)].



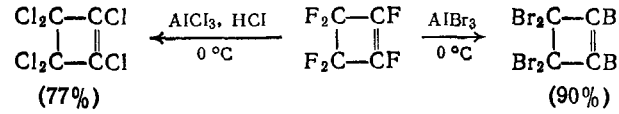
(58)

$$CCl_4 \xrightarrow[110\,^\circ C,\ 30\ атм]{HF,\ SbCl_3,\ Cl_2} \underset{(9\%)}{CCl_3F} + \underset{(90\%)}{CCl_2F_2} + \underset{(0{,}5\%)}{CClF_3} \qquad (59)$$

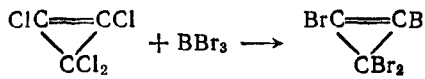
$$CCl_3{-}CCl_3 \xrightarrow[SbF_5]{HF} CCl_3{-}CCl_2F \longrightarrow CCl_2F{-}CCl_2F{-}\begin{cases}\longrightarrow CCl_2F{-}CClF_2\\ \longrightarrow CClF_2{-}CClF_2\end{cases} \qquad (60)$$

В отличие от реакций, рассмотренных выше, обмен фтора на хлор или бром часто проходит при реакциях фторированных соединений с хлоридом или бромидом алюминия [10] {схема (61)}. Обмен хлора на бром [уравнение (62)] осуществляют действием трибромида бора [48]. Обмен атомов галогена проходит также при нуклеофильном замещении [1а, 18а] галогенид-ионом у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах [уравнение (63)], а

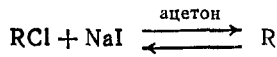
также в олефинах или ароматических соединениях, например при синтезе полифторированных соединений [уравнение (64)]



(61)



(62)



(63)



(64)

Примеры нуклеофильного галогенирования путем обмена галогенидов приведены в табл. 3.6.

3.2.6. Синтез полигалогенированных соединений

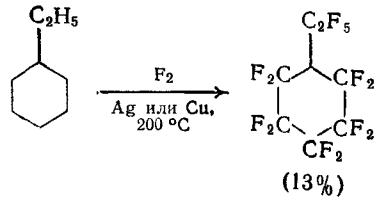
Многие процессы, используемые для синтеза полигалогенированных соединений, представляют собой просто исчерпывающее галогенирование с применением методов селективного галогенирования. Однако в этом разделе будут описаны некоторые методы, которые используются только для получения высокополигалогенированных соединений.

*3.2.6.1. Синтез полифторированных соединений**

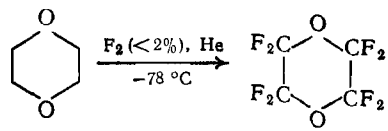
В принципе для получения полифторированных органических соединений можно бы использовать прямое фторирование. Однако как было указано выше, такие процессы в высшей степени экзотермичны, вследствие чего возникает проблема: как провести глубокое фторирование и вместе с тем не допустить разрыва связей С—С? В ранних работах с этой целью проводили фторирование углеводородов в паровой фазе в присутствии металлов, которые, по-видимому, отводили избыток тепла из системы [уравнение (65)]. Однако этот метод имеет очень ограниченное применение. В последующих работах использовалась техника высокого разбавления, и именно таким способом были получены разнообразные производ-

* См. [2, 7—11].

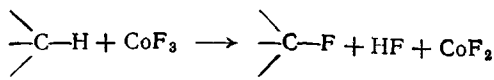
ные фторированных углеводородов [см., например, уравнение (66)], включая полимеры [49].



(13%) (65)



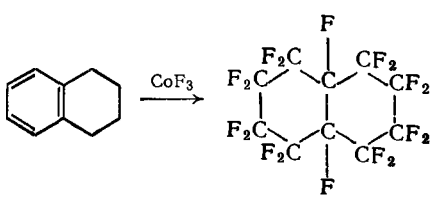
(66)



(67)

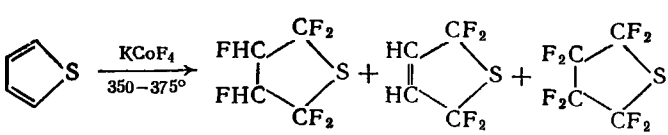
(ΔH = — 209 до —230 кДж · моль$^{-1}$, ср. —418 кДж · моль$^{-1}$ для прямого фторирования)

$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3 \quad (-234\ кДж \cdot моль^{-1}) \qquad (68)$$



(69)

цис- и *транс-*



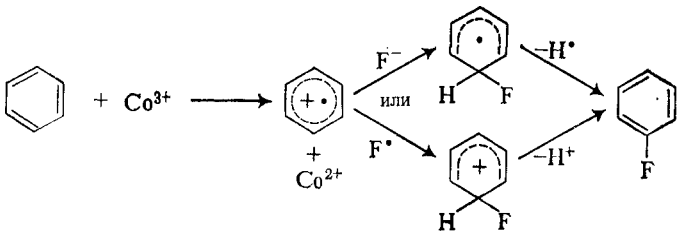
(25%) (21%) (14%) (70)

Графит, поглощая фтор при температуре 300—500 °С или реагируя с атомами фтора, генерируемыми в плазме, образует белое твердое соединение, которое приблизительно соответствует формуле $(CF)_n$ [50]. Это вещество обладает прекрасными смазочными свойствами и высокой термической устойчивостью, но наиболее интересным применением является его использование в качестве катода в литиевых батареях.

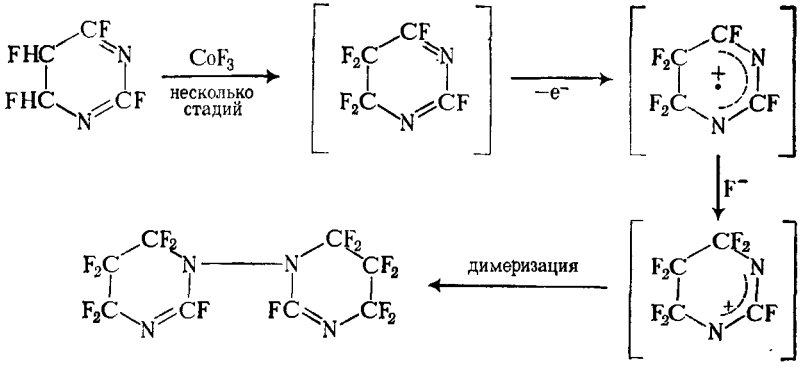
Вместо элементарного фтора для полного фторирования проще использовать фториды металлов высокой валентности. Этот про-

цесс показан на примерах (67)—(70) при фторировании с помощью CoF_3, хотя в настоящее время изучено также и много других систем [7—11, 51].

Предполагается, что первой стадией фторирования с помощью CoF_3 является одноэлектронное окисление, что до известной степени подтверждается структурой продукта, полученного фторированием с помощью CoF_3 тетрафторпиримидина {схемы (71), (72)} [52].

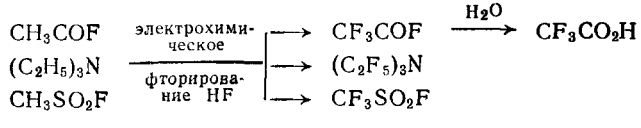


(71)



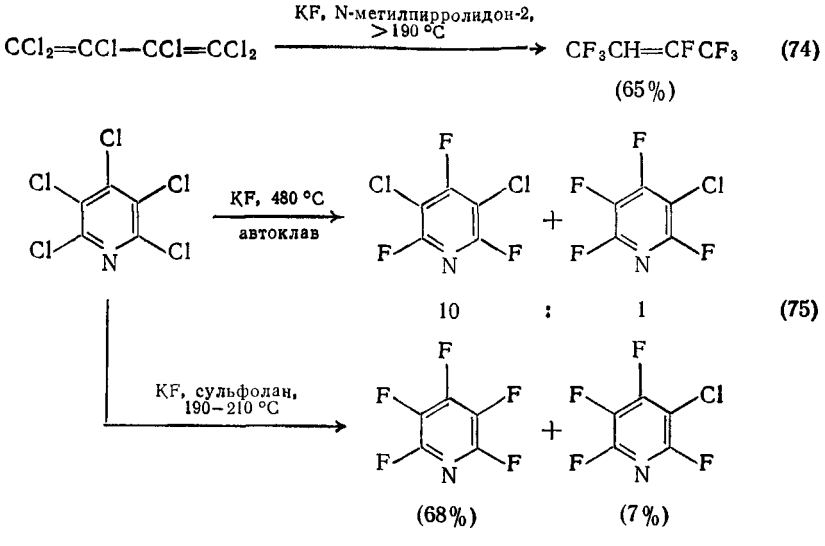
(72)

К методам, не имеющим прямой аналогии с другими способами галогенирования, относится электрохимическое фторирование [7—11, 53]. Многие органические соединения легко растворяются в безводном фтористом водороде, давая проводящие ток растворы; при пропускании постоянного тока через такие растворы или суспензию вещества в безводном HF в присутствии электролитов, на катоде происходит выделение водорода, а на аноде — фторирование органического соединения. Этот способ особенно выгоден для фторирования полярных соединений, таких как амины или карбоновые кислоты [схема (73)].



(73)

Для получения высокофторированных соединений из соответствующих полихлорированных продуктов, активированных к нуклеофильной атаке, можно использовать фторид калия. Хорошо известно, что насыщенные полихлоруглероды не активны к нуклеофильной атаке, однако полихлоролефины и полихлорароматические соединения вполне реакционноспособны. Поэтому ароматические соединения можно фторировать фторидом калия в апротонном растворителе или без растворителя при повышенных температурах. С помощью такой методики из полихлорированных азотистых гетероциклов можно получать целую гамму полифторпроизводных. Примеры реакций приведены на схемах (74), (75) [7, 12, 54].

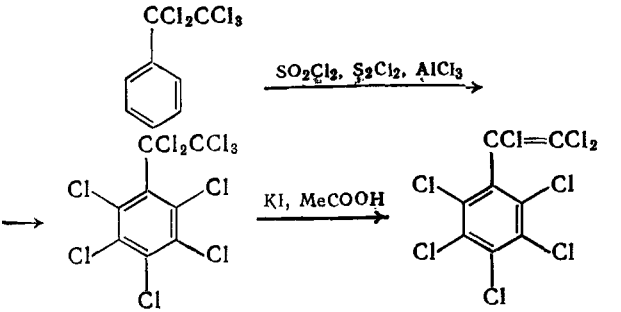


*3.2.6.2. Синтез других полигалогенированных соединений**

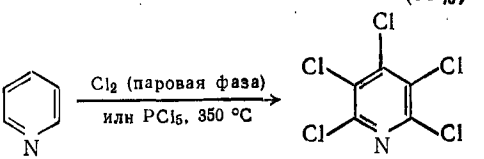
Поистине замечательная процедура была разработана для синтеза полихлорированных бензоидных соединений и некоторых гетероциклических систем. Для этой цели применяют реагент, представляющий собой смесь сульфурилхлорида, монохлорида серы и хлорида алюминия в различных соотношениях [56]. Применение таких смесей позволяет чрезвычайно легко получать полностью хлорированные системы, особенно в тех случаях, когда в молекуле имеются пространственные затруднения [схема (76)]. Более распространенной реакцией является исчерпывающее хлорирование пиридина в паровой фазе {уравнение (77)} [12].

---

* См. [12, 55].

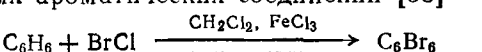


(76)

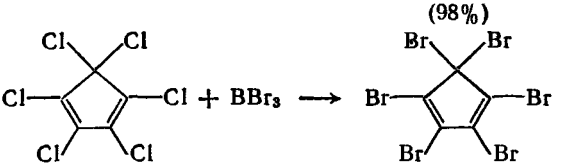


(77)

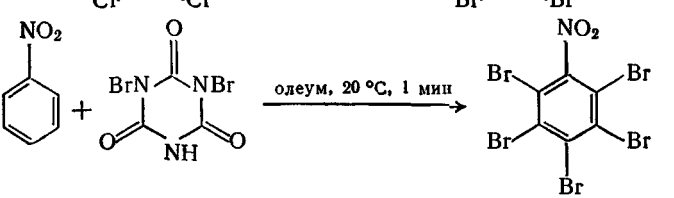
Полибромированные соединения получают реакцией с монохлорбромидом под высоким давлением {уравнение (78)} [57] или обработкой полихлорированных соединений трибромидом бора [55] {уравнение (79)}. Однако, по-видимому, еще более перспективной является методика, показанная на схемах (80) и (81) и основанная на использовании дибромизоциануровой кислоты в сильных кислотах, что позволяет проводить в одну стадию пербромирование неактивированных ароматических соединений [58]



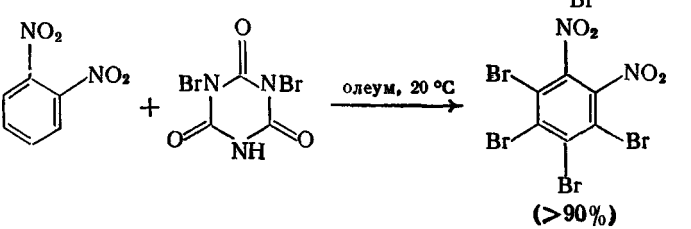
(78)



(79)



(80)



(81)

3.3. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ

3.3.1. Характеристики связей углерод-галоген

Некоторые усредненные характеристики связей в галогенпроизводных приведены в табл. 3.7, энергии диссоциации связей углерод-галоген — в табл. 3.8.

Из табл. 3.7 следует, что за исключением фтора для всех галогенов важную роль играют стерические факторы, а из табл. 3.8 видно, что существует четкая зависимость в энергии диссоциации при переходе от фтора к иоду. Сравнение энергии диссоциации связей в трифтор- и трихлорметильных производных также указывает на роль стерических факторов. В самом деле, между характеристиками связей метильной и трифторметильной группы существует большее соответствие, чем между характеристиками связей метильной и трихлорметильной группы; в последнем случае стерические факторы, по-видимому, играют большую роль. Действительно, именно пространственные затруднения ограничивают устойчивость перхлоралканов, где силы отталкивания быстро снижают энергию диссоциации связей C—C по мере роста длины углеродной цепи. По этой причине не удалось получить полиперхлорэтилен $(CCl_2—CCl_2)_n$ в то время как полиперфторэтилен $(CF_2—CF_2)_n$ существует и очень устойчив.

Эти данные указывают на удивительное сходство между свойствами полифторированных систем и соответствующих углеводородных соединений [7—10], и в принципе синтетическая органическая

Таблица 3.7. Усредненные характеристики связей [1, p. 21]

Связь	Длина связи, нм	Ковалентный радиус, нм	Ван-дер-ваальсов радиус, нм
C—H	0,1091	0,030	0,120
C—F	0,1381	0,064	0,135
C—Cl	0,1767	0,099	0,180
C—Br	0,1937	0,114	0,195
C—I	0,2135	0,133	0,215

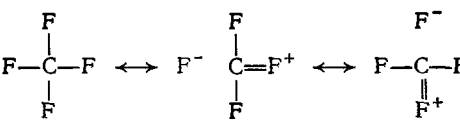
Таблица 3.8. Энергия диссоциации связей $CY_3—X$ [1, p. 687]

CY_3	Энергия диссоциации (кДж·моль$^{-1}$) для разных X					
	(при X=H)	(F)	(Cl)	(Br)	(I)	(CH_3)
CH_3	435	452	351	293	234	368
CF	444	544 *	360 *	297	226	418 *
CCl_3	402	444	305	226	—	—

* Величины, по-видимому, завышены.

химия может быть основана на фторуглеродах, как и на углеводородах, и уже существует обширная литература по этому вопросу. Стереохимические ограничения при получении других полигалогенуглеродных соединений относятся, естественно, только к многоатомным ненасыщенным системам, и известно огромное количество различных полигалогенуглеродов, однако относительная трудность структурных исследований полигалогенированных систем сдерживает развитие этой области химии. В то время как для изучения фторированных соединений можно использовать ЯМР на ядрах ^{19}F, для других галогенированных систем применима только ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{13}C, что и является главной причиной, которая тормозит изучение этих соединений.

Фактором, способствующим устойчивости полифторированных алканов, является хорошо известное в ряду фторметанов укорочение связей и повышение их прочности с увеличением числа введенных в молекулу атомов фтора. Причины этого эффекта были предметом многочисленных дискуссий. Согласно предположению Полинга [60] связи в CF_4 можно представить, как показано на схеме (82).



(82)

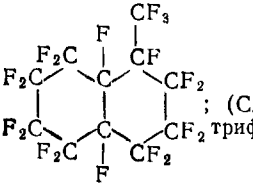
Однако независимо от природы этого эффекта, величина его очень значительна. Например, было установлено [61], что диспропорционирование фторметана на метан и тетрафторметан [уравнение (83)] проходит экзотермично с выделением 151 кДж на 1 моль тетрафторметана:

$$4CH_3F \rightleftarrows CF_4 + 3CH_4 \qquad \Delta H = -151 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \qquad (83)$$

3.3.2. Промышленное применение

Для многих полигалогенированных алканов характерны химическая инертность и высокая термическая устойчивость. Именно эти свойства способствуют их применению в промышленности, примеры такого применения указаны в табл. 3.9. Данные соединения используют в больших масштабах особенно в качестве хладоагентов, промышленных растворителей и аэрозольных пропеллентов. Довольно много написано и состоялось много дискуссий о влиянии хлорфторалканов на озоновый слой [62], проблема эта возникает из-за инертности этих соединений (например, CF_2Cl_2) пока они не достигают стратосферы. Только там под влиянием коротковолнового ультрафиолетового света может проходить их фотолиз с образованием атомов хлора, которые катализируют распад озона. Однако в настоящее время невозможно сказать, является ли этот

Таблица 3.9. Некоторые области промышленного применения галогеналканов и родственных соединений

Продукт	Применение
CCl_4; $CHCl{=}CCl_2$; CH_3CCl_3; $CF_2ClCFCl_2$	Промышленные растворители
CF_2Cl_2; $CF_2ClCFCl_2$	Хладоагенты, пропелленты (распылители для аэрозолей), вспенивающие агенты для пенопластов
CF_2ClBr; CF_2Br_2	Пламягасители
Различные полибром- и полихлорсоединения	Огнезащитные составы
 ; $(C_4F_9)_3N$; теломеры хлортрифторэтилена $X(CF_2CFCl)_nY$	Инертные жидкости
Поливинилхлорид $[CH_2CHCl]_n$; поливинилфторид $[(CH_2CHF)]_n$	Термопласты
Поливинилхлорид; поливинилидеихлорид $[CH_2CCl_2)]_n$	Волокна
Политетрафторэтилен $(CF_2CF_2)_n$; полихлортрифторэтилен $(CF_2CFCl)_n$; сополимер $CH_2{=}CF_2$ и $CF_3CF{=}CF_2$; эластомер „Витон А“, $[CH_2CF_2CF_2CF(CF_3)]_n$	Термостойкие и химически устойчивые материалы
$CF_3CHClBr$ („Флуотан“)	Анестетик общего действия
	Контрастные вещества для рентгенографических исследований внутренних органов
Фториды графита, напр. $(C_1F_1)_n$	Высокотемпературные смазки, катоды для литиевых батарей
ДДТ $(n\text{-}ClC_6H_4)_2CHCCl_3$; гексахлорциклогексан $C_6H_6Cl_6$	Инсектициды

эффект значительным по сравнению с наблюдающимися вариациями величины озонового слоя, например с изменением широты. Ответ на этот вопрос могут дать только тщательные исследования.

Полифторированные соединения обладают уникальными маслоотталкивающими свойствами и соответственно используются в качестве поверхностноактивных веществ, для поверхностной обработки тканей и т. д. Этот аспект применения полифторированных соединений приобретает все большее значение. Очень большое сходство между температурой кипения фторуглеродов и соответствующих углеводородов, несмотря на существенное увеличение молекулярной массы, объясняют необычайно низкими силами межмолекулярного взаимодействия во фторуглеродах. По этой же причине всем хорошо известный политетрафторэтилен так плохо

склеивается. Растет потребность в инертных фторуглеродных жидкостях, например для нужд электронной промышленности, некоторые из таких жидкостей предполагают применять даже в качестве потенциальных искусственных заменителей плазмы крови [63]. Такое применение фторуглеродов стало возможно потому, что они биохимически инертны и в то же время подобно многим другим органическим соединениям способны растворять довольно значительные количества кислорода. Удивительный результат был получен при полной замене всей крови в организме собак и обезьян на эмульсии перфторуглеродов — оказалось, что животные не только выживают, но и постепенно восстанавливают свое собственное кровеснабжение. При этих опытах не наблюдалось побочных явлений, а фторуглерод постепенно выводился через легкие. Конечно, потребуется еще много времени, пока этот метод можно будет применять в клинике при лечении людей, однако очень вероятно, что такие системы будут использоваться в медицине в качестве среды для временного сохранения органов, предназначенных для трансплантации.

В данном разделе невозможно рассмотреть все то огромное количество органических соединений, содержащих атомы галогенов, которые применяются в промышленности. Многие исследования направлены на введение только одного атома фтора в биологически важные молекулы или в уже известные лекарственные препараты [13, 21, 64]. Это связано с тем, что атом фтора часто повышает активность лекарственного средства или приводит к получению веществ, блокирующих ферменты. Многие галогенированные соединения, особенно хлорпроизводные [65], нашли широкое применение в качестве инсектицидов (например, ДДТ, гексахлоран) и средств защиты растений, хотя применение некоторых из этих соединений привело к возникновению сложных экологических проблем, так как в силу устойчивости эти вещества постепенно накапливаются в тканях птиц и животных, однако было бы ошибкой считать, что использование всех полихлорсоединений приводит к подобным последствиям.

Бромфторсоединения, такие как CF_3Br и CF_2BrCl, являются чрезвычайно важными средствами при борьбе с пожарами [66].

3.3.3. Нуклеофильное замещение галогена *

При сравнении процессов, включающих замещение галогена в насыщенных системах, необходимо учитывать следующее.

(1) Энергия связей углерод — галоген падает в ряду: $F > Cl > Br > I$, и поэтому в тех случаях, когда стадия, лимитирующая скорость, включает разрыв связи углерод — галоген, фторированные соединения часто проявляют наименьшую реакционную способность.

* См. [1, 67, 68].

(2) Энергия гидратации галогенид-ионов падает в ряду: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

(3) Энергия образования водородной связи с галогеном понижается в последовательности: F > Cl, Br, I.

(4) Ван-дер-ваальсовы радиусы галогена, связанного с углеродом, падают в ряду: I > Br > Cl > F, в силу чего связные взаимодействия при большем расстоянии между ядрами в случае иодпроизводных сильнее, чем в случае фторпроизводных.

(5) Доступность *d*-орбиталей, вызывающая увеличение ковалентности галогена, падает в ряду: I > Br > Cl > F.

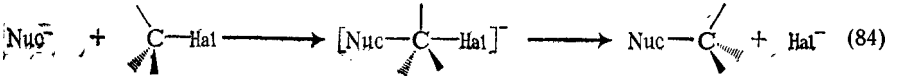
(6) Поляризуемость галогена уменьшается от иода к фтору.

Факторы (1)—(4) при определении реакционной способности галогенпроизводных могут действовать в противоположном направлении; иногда в особых условиях факторы (2) или (3) приобретают большее значение, чем (1). Очевидно, что факторы (4) и (6) важны в тех случаях, когда галоген участвует в образовании мостиковых карбениевых ионов, фактор (5) влияет на устойчивость карбанионов.

Как прямое, так и косвенное замещение галогена может проходить по различным механизмам, которые будут рассмотрены в следующих разделах с привлечением необходимых примеров.

3.3.3.1. Реакции S_N2 и родственные процессы

Даже этот хорошо установленный механизм является объектом здоровой критики [69]. Общепринятая модель включает разрыв связей в переходном состоянии (22) и вследствие этого инверсию конфигурации в хиральных системах [схема (84)]. Данные о замещении в изопентилгалогенидах, приведенные в табл. 3.10, ясно показывают более низкую реакционную способность фторидов.



(84)

(22)

Разумное объяснение влияния заместителей у реакционного центра на ход реакции S_N2 является темным местом в понимании данного механизма, однако очевидно, что при последовательном введении атомов галогена молекула дезактивируется, например в ряду: $CH_3Br \gg CH_2Br_2 > CBr_4$, реакционная способность резко падает.

Расчет показал, что перфторалканы должны быть термодинамически лабильны к гидролизу, причем экзотермический эффект должен быть более 305 кДж·моль$^{-1}$ [70], однако в действительности перфторуглероды весьма инертны в условиях гидролиза вплоть

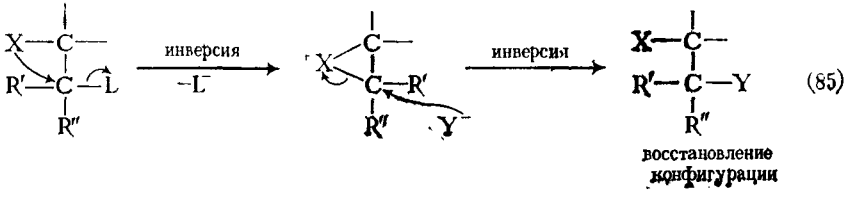
Таблица 3.10. Относительная реакционная способность изопентилгалогенидов $Me_2CH(CH_2)_2X$ в реакциях с пиперидином и метоксидом натрия при 18 °С

Реагент	Реакционная способность			
	при x=F	при x=Cl	при x=Br	при x=I
$C_5H_{11}N$	1	68,5	17 800	50 500
MeONa, MeOH	1	71	3 550	4 500

до 500 °С. Общепринято, что эти соединения защищены от гидролиза кинетическим барьером, что можно отнести за счет трудности подхода нуклеофила к углеродному скелету, который в этом случае защищен оболочкой из несвязанных электронных пар фтора.

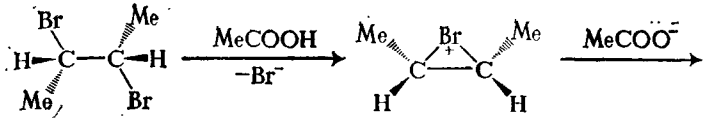
3.3.3.2. Соучастие соседних групп *

Рассмотрение тонких деталей механизма и противоречивых точек зрения по этому вопросу выходят за пределы данного раздела. Однако следует отметить, что в процессе замещения галогена могут участвовать соседние группы или атомы X, которые находятся в подходящем для этого положении [схема (85)]; при этом в действительности весь процесс замещения включает две S_N2-подобных реакции, что приводит в результате к сохранению конфигурации. При протекании реакции по такой схеме преимущество подобного пути по сравнению с прямым замещением Y^- состоит в меньшем изменении энтропии при внутримолекулярном процессе. Соучаствующая группа может быть подходящим нуклеофильным заместителем, таким как OH, SH, NH, Hal или COOH. В ходе реакции могут образовываться циклические интермедиаты с различным размером цикла. Кроме того, X может представлять собой π-электронную систему двойной связи или ароматического кольца или же, что более спорно [72, 73], это может быть σ-электронная система, которая, например в случае циклопропильных или норборнильных заместителей, может участвовать в реакции аналогично π-системе. Ряд примеров приведен на схемах (86)—(89).

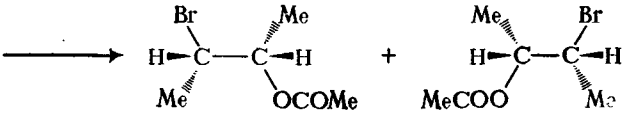


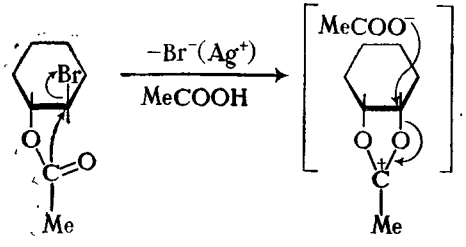
(85)

* См. [71—73].

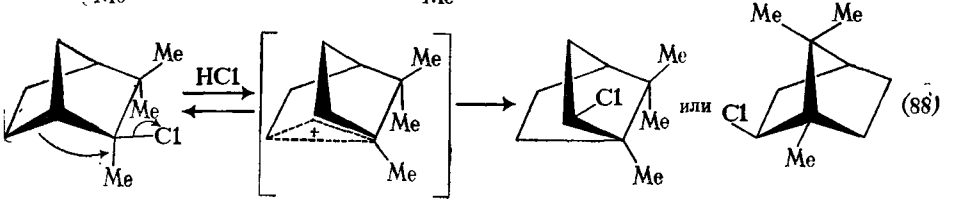


(86)

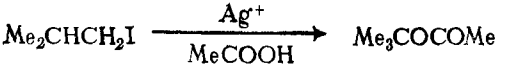




(87)



(88)



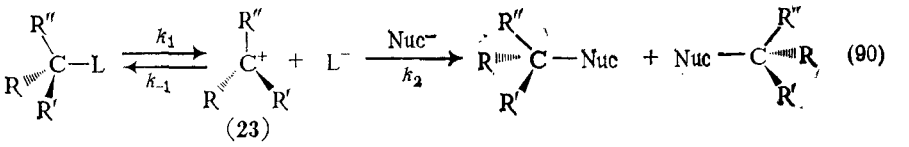
(89)

3.3.3.3. Реакции S_N1 и относительно долгоживущие карбениевые ионы *

Хотя реакции типа S_N1 могут быть представлены простой схемой [например, схемой (90)], включающей в качестве стадии, определяющей скорость всего превращения, ионизацию органического галогенида (κ_1) с последующим образованием рацемического продукта (κ_2) из промежуточного карбениевого иона (23), на самом деле реакция идет иначе. Только в редких случаях наблюдается полная рацемизация продукта, для объяснения этого было выдвинуто много различных предположений. Вероятно, что частичная инверсия может быть следствием того, что нуклеофил подходит предпочтительно со стороны, противоположной уходящей группе L, которая и после ионизации остается ассоциированной с карбениевым ионом. Реже наблюдается частичное сохранение конфигурации; в этом случае такое сохранение может быть следствием ассо-

* См. [74].

циации, например водородной связи между L^- и присоединяющимся нуклеофилом. Помимо того, в некоторых случаях очень большое значение имеет «внутренний возврат», т. е. реакция рекомбинации с константой скорости k_{-1}.



(90)

Замечательные успехи, достигнутые с помощью методов, разработанных Ола и сотр. для изучения ионизации галогенидов и других производных в растворах, например в пентафторантимонате или в диоксиде серы при низких температурах, сделали доступными изучению множество карбениевых ионов [см., например, уравнение (91) [74б]]. Однако в этом разделе мы рассматриваем только такие карбениевые ионы, которые содержат атомы галогенов

$$Me_2CHF \xrightarrow[37\ ^\circ C]{SbF_5} Me_2CH^+SbF_6^- \qquad (91)$$

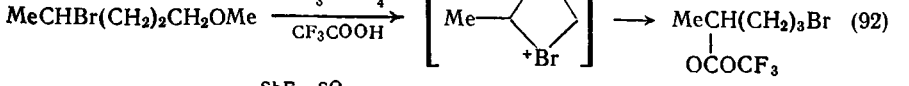
3.3.3.4. Галогениниевые ионы *

Первоначально предположение об образовании промежуточных галогениниевых ионов было выдвинуто для объяснения стереоспецифичности некоторых реакций с участием галогенов, например стереоспецифического *транс*-присоединения брома к *цис*- и *транс*-бутену-2. Затем было обнаружено, что соучастие галогена увеличивает скорость реакции например скорость ацетолиза (24) выше, чем (25) при X = Br или I

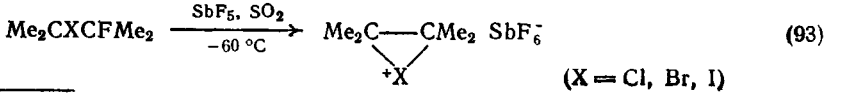


(24) (25)

В то же время соучастие хлора в таких системах не дает эффекта. Помимо участия соседнего галогена в образовании трехчленных циклов с галогениниевым ионом имеются доказательства в пользу образования в качестве промежуточных соединений четырех-, пяти-, шести- и, даже, семичленных циклов, например промежуточного бромониевого иона по схеме (92).



(92)

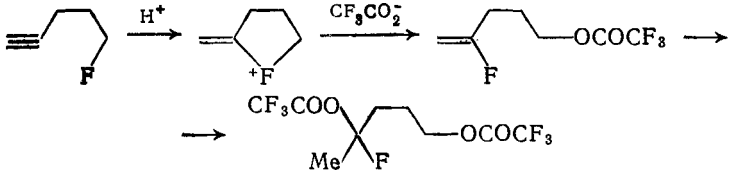


(93)

(X = Cl, Br, I)

* См. [75—77].

Прямое наблюдение галогенониевых ионов с помощью ЯМР-спектроскопии убедительно подтвердило существование частиц этого типа [см., например, уравнение (93)]. Полученные с помощью ЯМР данные о структуре продукта ионизации дифторпроизводного [уравнение (93) при X = F], были истолкованы как следствие быстрого равновесия этой частицы с немостиковым ионом, однако другие авторы считают, что эти данные не совместимы со структурой фторониевого иона [77]. Соучастие фтора, удаленного от реакционного центра, было, по-видимому, установлено в реакции 5-фторпентина-1 с трифторуксусной кислотой {схема (94)} [78].



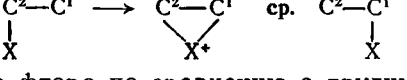
(94)

При реакции между алкилгалогенидами и комплексом метилфторида с пентафторидом сурьмы получены простые ациклические соли [схема (95)]. Полученные продукты представляют собой твердые кристаллические вещества, устойчивые при комнатной температуре; само собой разумеется, что они являются хорошими алкилирующими агентами.

$$MeX + [MeF,\ SbF_5] \longrightarrow \underset{(X = Cl,\ Br,\ I)}{MeX^{+}Me\ SbF_6^{-}} \xrightarrow{Et_2O} Et_2O^{+}Me \qquad (95)$$

3.3.3.5. Галогенсодержащие карбениевые ионы *

Из предыдущего обсуждения очевидно, что очень часто в силу возможного образования мостиковых ионов трудно провести различие влияния, какое оказывают на карбениевый ион атомы галогена, находящиеся в положениях С-1 или С-2 [схема (96)].



(96)

В случае атома фтора по сравнению с другими галогенами ситуация яснее, поскольку только этот атом в положении С-1 может проявлять стабилизующее действие. Стабилизация возникает за счет взаимодействия свободных *p*-электронов фтора с вакантными орбиталями углерода (т. е. $\overset{+}{C}—F : \leftrightarrow C{=}F^{+}$) однако это взаимодействие в значительной степени ослаблено дестабилизующим действием индуктивного оттягивания электронов фтором. Имеются доказательства, что общее суммарное влияние атома фтора в положении С-2 сводится к общей дестабилизации [7].

ЯМР-спектроскопия относительно устойчивых фторкарбениевых ионов [схема (97)] обнаружила существенное взаимодействие

* См. [8, 55, 79].

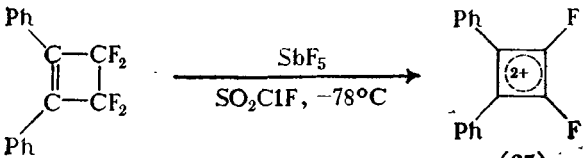
между свободными электронными парами фтора и вакантными орбиталями углерода. Сопряженные системы легче образуют долгоживущие фторированные карбениевые ионы и, что удивительно, наблюдались даже полифторированные карбениевые ионы [79—81], например (26)—(29) в уравнениях (98)—(101). Высказано предположение, что при необычной димеризации гексафторпропилена [80] {схема (102)} в качестве интермедиата образуется перфтораллильный катион (30).

$$Me_2CF_2 \xrightarrow[-60\ ^\circ C]{SbF_5,\ SO_2} Me_2CF^+\ SbF_5X^- \qquad (97)$$

$$MeCF{=}CH_2 \xrightarrow[SO_2,\ -60\ ^\circ C]{FSO_3H,\ SbF_5} \qquad (X = F,\ FSO_3)$$

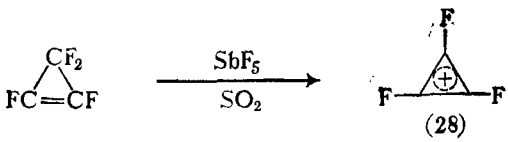
$$(C_6F_5)_3COH \xrightarrow[HSO_3F]{SbF_5} (C_6F_5)_3C^+\ SbF_6^- \qquad (98)$$

(26)



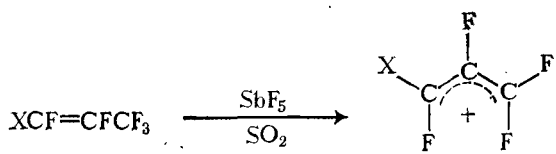
(99)

(27)

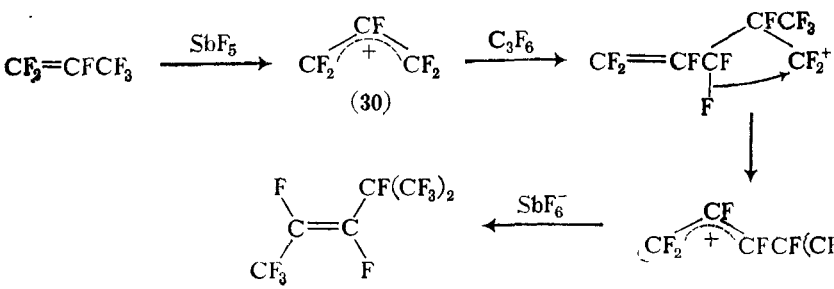


(100)

(28)

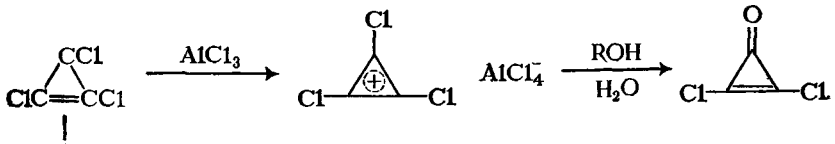


(X=*n*-C_6H_4OMe) (29) (101)

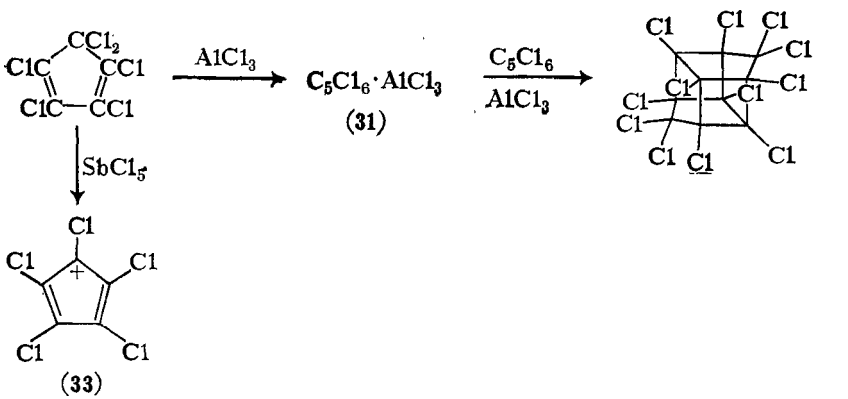


(102)

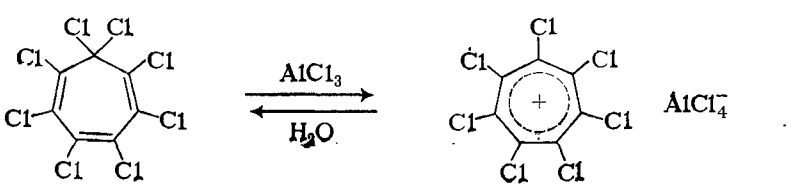
Известен ряд перхлорированных карбениевых ионов [схемы 03)—(105)] и некоторые из них удивительно устойчивы, что свигельствует о способности хлора стабилизовать расположенный дом положительный заряд на углероде [82]. При реакции гекса-орциклопентадиена с сильными кислотами Льюиса образуется к называемый «димер Принса» (32), хотя при использовании орида алюминия можно выделить промежуточно образующийся асный комплекс (31). Этот комплекс, по-видимому, не является нным антиароматическим катионом (33), хотя данные ЭПР-спек-оскопии указывают на возможность генерации такого катиона растворе $SbCl_5$, где он существует в основном триплетном эянии.



(103)



(104)



(105)

3.3.3.6. Механизм замещения с переносом электрона *

В принципе существует альтернативный механизм для реакции замещения галогена у атома углерода, который в качестве первой стадии включает перенос электрона, затем выброс галогена и стадию передачи цепи [схема (106)].

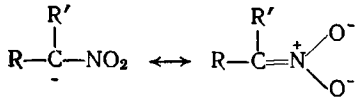
$$\begin{aligned}
&\mathrm{Nuc^- + RX \longrightarrow Nuc\bullet + [RX]^{\bullet -}} \quad (\mathrm{X = Hal})\\
&\mathrm{[RX]^{\bullet -} \longrightarrow R\bullet + X^-}\\
&\mathrm{R\bullet + Nuc^- \longrightarrow [RNuc]^{\bullet -}}\\
&\mathrm{[RNuc]^{\bullet -} + RX \longrightarrow RNuc + RX^{\bullet -}} \quad \text{(передача цепи)}
\end{aligned} \qquad (106)$$

Примеры реакций такого типа (см. ниже) были найдены при изучении замещения как в насыщенных, так и в ароматических соединениях.

Обработка солей алифатических нитросоединений (**34**) алкилгалогенидами приводит к алкилированию либо по атому углерода, либо по атому кислорода. В общем случае алкилирование по кислороду, которое по реакции S_N2 через промежуточное образование нитроновых эфиров (**35**) приводит к карбонильным соединениям и оксимам, лишь в очень малой степени или вообще не сопровождается алкилированием по углероду [схема (107)]. Однако Корнблюм и сотр. показали [83], что при реакциях 2-нитропропана с *п*-нитробензилгалогенидами протекает как О- так и С-алкилирование, соотношение между которыми зависит от природы замещаемого галогена. Удалось раздельно определить константы скорости О- и С-алкилирования для различных галогенидов, и оказалось, что если константа скорости О-алкилирования при переходе от Cl к Br и I возрастает в 900 раз, что согласуется с механизмом S_N2, то в случае С-алкилирования эти константы изменяются только в 6 раз. Такое небольшое изменение скорости противоречит механизму S_N2 и заставляет думать, что здесь имеет место радикально-цепной механизм, рассмотренный вначале этого раздела. Другими доказательствами такого механизма являются: обнаружение с помощью ЭПР-спектроскопии промежуточно образующихся радикалов, подавление С-алкилирования введением ингибиторов радикальных процессов, ускорение С-алкилирования при фотолизе. Дополнительные примеры замещения по механизму, включающему перенос электрона, приведены на схемах (108), (109)

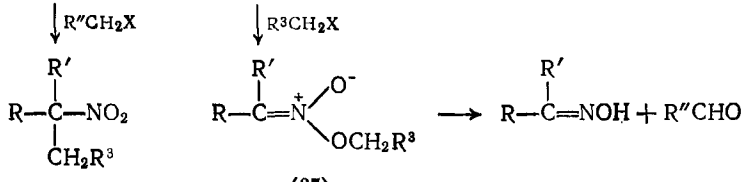
---

* См. [83].

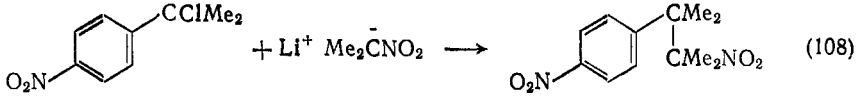


(34)

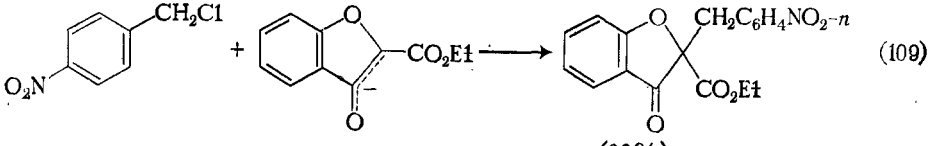
(107)



(35)



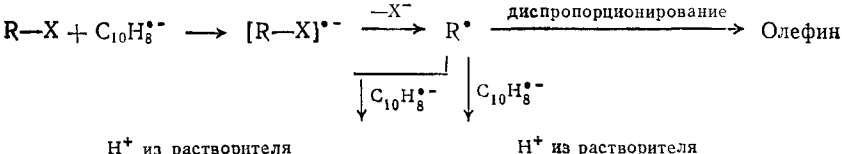
(108)



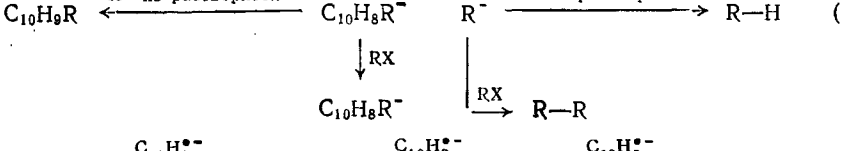
(90%)

(109)

Хорошо известны реакции с переносом электрона между щелочными производными нафталина и алкилгалогенидами [84]. Нафталин в 1,2-диметоксиэтане легко восстанавливается щелочным металлом, давая ионные соединения, содержащие катион щелочного металла и анион-радикал нафталина. Последующая реакция с алкилгалогенидами приводит к образованию ряда продуктов, как это показано на схеме (110). Высказано предположение [85], что в случае геминальных дигалогеналканов образуется карбеновый ион-радикал (36) [схема (111)]. Восстановление галогенидов металлами в спирте вероятнее всего также включает перенос электрона [схемы (112), (113)] [86, 87]. Другие примеры восстановления приведены в следующем разделе.



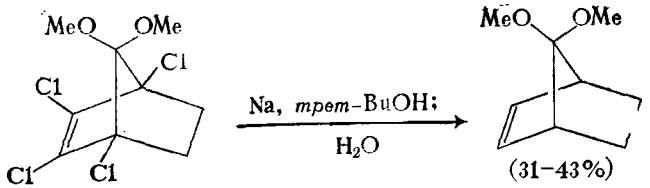
(110)



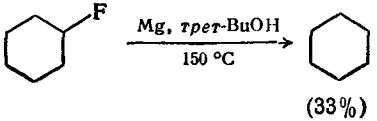
(111)

(X=галоген)

(36)



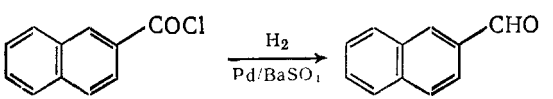
(112)



(113)

3.3.4. Восстановление

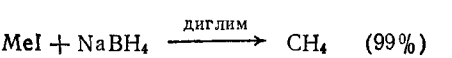
В некоторых случаях алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическим гидрированием [88], однако как правило, алкилгалогениды восстанавливаются значительно труднее арил-, аллил-, или винилгалогенидов. Ацилгалогениды очень легко восстанавливаются по Розенмунду [уравнение (114)]. Считают, что замещение галогена с помощью алюмогидрида (дейтерида) лития или боргидрида натрия протекает по механизму S_N2 {схемы (115), (116)} [88—90]. Однако в случае третичных галогенидов установлено, что реакция проходит по типу элиминирования-гидроборирования [схема (117)].



(114)



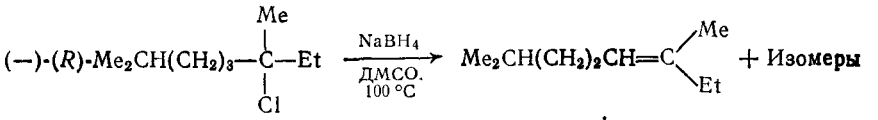
(115)



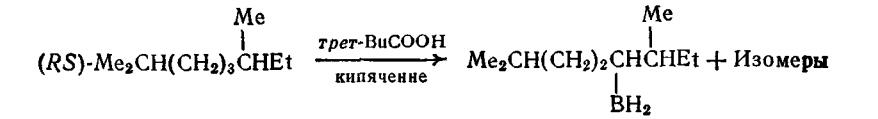
(116)

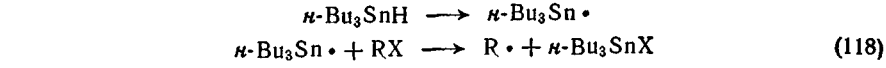
Применение комплексов металлгалогенидов ограничено системами, чувствительными к нуклеофильной атаке, и поэтому полезной альтернативой является использование гидридов триалкилолова [88]. Эти реагенты принимают участие в интересной свободнорадикальной реакции, включающей радикальную атаку на галоген [схемы (118), (119)]. В современной модификации этой реакции гидрид олова получают *in situ* из борогидрида и хлорида олова [91] {уравнение (120)}. Некоторые типы реакций восстановления, включающие в качестве интермедиатов α-галогенциклопропильные радикалы, проходят стереоспецифично, что указывает на малую

скорость инверсии промежуточно образующегося радикала [92] {уравнение (121)}.

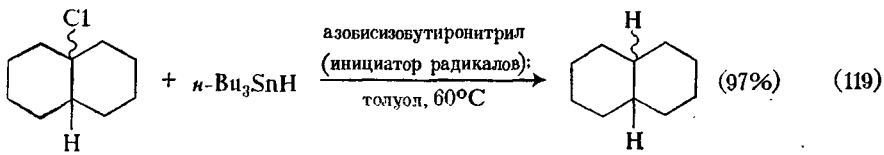


(117)

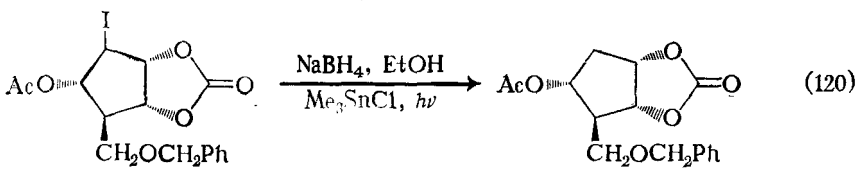




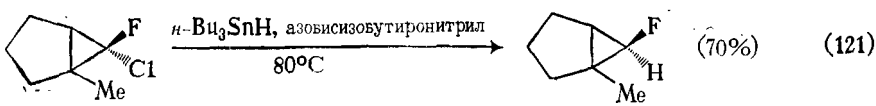
(118)



(119)

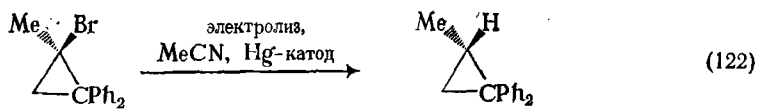


(120)

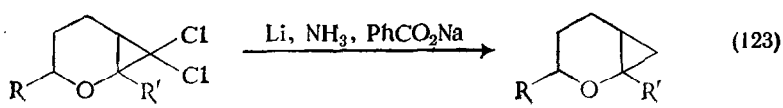


(121)

Некоторые другие методы восстановления [88] представлены уравнениями (122)—(127) {соответственно по работам [93—95, 87, 96, 97]}. Они включают электролиз, действие металлов в протонных растворителях и реакции с металлоорганическими соединениями.



(122)



(123)

$$Me_2CH(CH_2)_3\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}(Me)-Et \xrightarrow{Na,\ NH_3} Me_2CH(CH_2)_3\overset{\displaystyle Me}{\overset{|}{C}}HEt \qquad (124)$$

сохранение конфигурации

$$CCl_4 + Mg + изо\text{-}PrOH \longrightarrow CH_4 \quad (47\%) \qquad (125)$$

$$CCl_4 + изо\text{-}PrOH + RuCl_2(PPh_3)_3 \xrightarrow[\text{в азоте}]{140\ ^\circ C,\ запаянная\ трубка,} CHCl_3 \quad (98\%) \qquad (126)$$

$$н\text{-}Bu_2C{=}CHI + изо\text{-}PrMgCl \xrightarrow{1\%\ Mn(II),\ ТГФ} н\text{-}Bu_2C{=}CH_2 \quad (90\%) \qquad (127)$$

3.3.5. Замещение на металлы

Замещение галогенов на металл с образованием металлорганических соединений рассмотрено в подробных обзорах [98], поэтому в этом разделе будет обращено внимание только на некоторые интересные аспекты таких реакций.

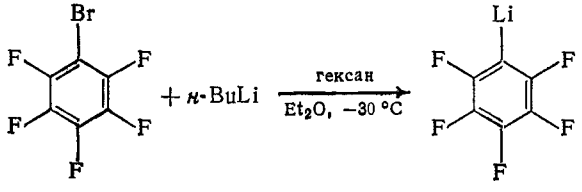
Процесс образования реактивов Гриньяра был исследован методом ХИДПЯ на ядрах ^1H и оказалось, что реакция имеет радикальную природу {схема (128)} [99]. Ход реакций с участием реактива Гриньяра можно изменить добавлением соединений переходных металлов {уравнение (129)} [100].

$$RX + Mg \longrightarrow RX^- + Mg^+ \longrightarrow R\bullet + \bullet MgX \longrightarrow RMgX \qquad (128)$$

$$MeMgBr + \begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ Me & & Br \end{matrix} \xrightarrow[ТГФ]{Fe(PhCOCHCOPh)_3} \begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ Me & & Me \end{matrix} \quad (99\%) \qquad (129)$$

Во многих случаях, например для реакций обмена [схемы (130) и (131)] вместо реактивов Гриньяра удобнее применять литийорганические соединения [101], которые теперь выпускаются промышленностью.

$$н\text{-}BuX + 2Li \xrightarrow{гексан} н\text{-}BuLi + LiX \quad (напр.\ X = Br) \qquad (130)$$



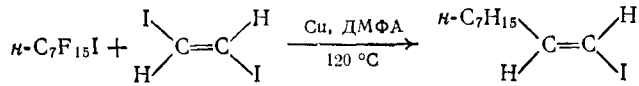
(131)

$$CCl_4 + Li \xrightarrow{800-1000\ ^\circ C} CLi_4 + C_2Li_4 \xrightarrow{D_2O} CD_4 + C_2D_4 \qquad (132)$$

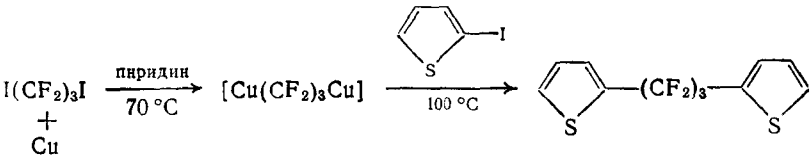
$$C_2Cl_6 + Li \xrightarrow{800-1000\ ^\circ C} C_2Li_6 \xrightarrow{D_2O} C_2D_6 \qquad (133)$$

Очень привлекательным, но мало изученным процессом является образование полилитиевых производных [102]; два примера приведены на схемах (132) и (133).

В последние годы все более широкое применение находят медьорганические соединения, которые обычно синтезируют с помощью гриньяровских или литийорганических производных, хотя в некоторых случаях их можно получить непосредственно [103, 104], как показано на схемах (134) и (135).



(134)



(135)

$$(CF_3)_2CFI + Ag\ (пары) \xrightarrow[-196\ ^\circ C]{MeCN} (CF_3)_2CFAg + AgI \qquad (136)$$

Перфторалкилсеребряные соединения получают в реакциях с атомарным серебром [уравнение (136)], однако они устойчивы только в растворе [105].

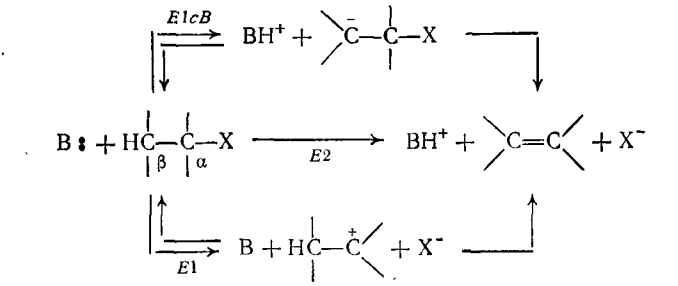
3.3.6. Элиминирование*

3.3.6.1. β-*Элиминирование*

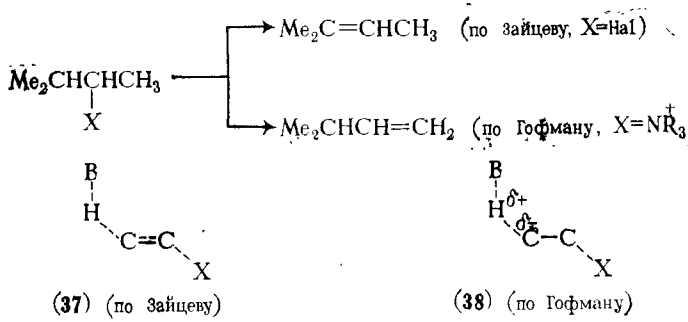
Хорошо знакомый механизм β-элиминирования галогеноводородов под действием основания показан на схеме (137). Как и можно ожидать, во всех этих реакциях очень важную роль играет природа уходящей группы. Одним из наиболее горячо обсуждаемых вопросов, связанных с изучением механизмов реакций в органической химии, является объяснение старых эмпирических правил, предсказывающих структуру олефинов, образующихся при реакции элиминирования. Согласно правилу Зайцева, которое относится к реакциям алкилгалогенидов, элиминирование протекает таким образом, что образуется олефин с наибольшим числом алкильных групп при двойной связи (наиболее термодинамически устойчивый изомер). Напротив, правило Гофмана, которое относится к отщеплению алкиламмониевых ионов, гласит, что

* См. [106, 107].

предпочтительно образуются наименее замещенные олефины [схема (138)].



(137)



(138)

(37) (по Зайцеву)

(38) (по Гофману)

По-видимому, наиболее общепринято и широко распространено мнение, что реализация того или иного направления элиминирования связана с величиной отрицательного заряда, возникающего в β-положении в переходном состоянии при элиминировании по механизму *E*2. Если X представляет собой «хорошую»» уходящую группу, то реализуется синхронное переходное состояние типа (37); если же X будет более «плохой» уходящей группой типа R_3N^+, то ее присутствие будет способствовать возникновению отрицательного заряда на β-углероде, как показано в (38), и, следовательно, присутствие алкильной группы в этом положении будет невыгодным. Результаты, приведенные в табл. 3.11, подтверждают такую модель; возрастание величины ρ соответствует возрастанию отрицательного заряда, возникающего в переходном состоянии, с уменьшением эффективности уходящей группы, в данном случае с изменением галогена. По-видимому, высокое значение ρ для Me_3N^+ обусловлено совместным действием низкой подвижности этой группы и повышением кислотности за счет влияния заряженной группы на β-водород. Однако результаты, представленные в табл. 3.12, свидетельствуют об отсутствии столь резкого различия между галогенидами и алкиламмонийными солями, как это подразумевается при применении указанных правил, поскольку ориентация по правилу Гофмана встречается и при элиминировании из алкилфторидов.

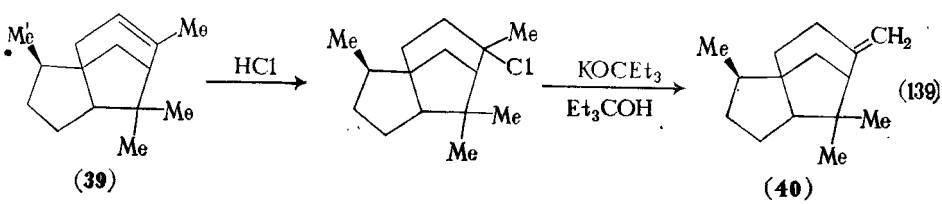
Таблица 3.11. E2-элиминирование из соединений $RC_6H_4CH_2CH_2X$ *при* 30 °C *под действием* EtO^- *в* EtOH [107]

X	Относительная скорость	ρ
I	26 600	2,07
Br	4 100	2,14
Cl	392	2,27; 2,50
F	1	3,12
Me_3N^+	760	3,77

Таблица 3.12. Элиминирование из гексил-2-галогенидов при 100 °C [107]

Галоген	Содержание гексена-1, %	
	в системе MeONa—MeOH	в системе *трет*-BuONa—*трет*-BuOH
I	19	69
B	28	80
Cl	33	88
F	70	97

Более того, ориентация по правилу Гофмана может наблюдаться даже для иодидов, если использовать основания более сильные, чем метилат-ион. По-видимому, более сильное основание сдвигает переходное состояние ближе к (**38**). Очень сильные основания применяют для синтеза термодинамически менее устойчивых изомеров некоторых олефинов [108], например для превращения α-цедрена (**39**) в β-цедрен (**40**) [109] {схема (139)}. Естественно, что элиминирование по Зайцеву наблюдается в том случае, когда реакция идет по механизму *E*1.

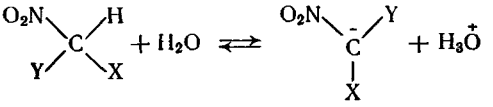


3.3.6.2. Галогенкарбанионы *

Присутствие галогена в органической молекуле приводит к значительному повышению кислотности остальных связей C—H, однако эффективность фтора зависит от его положения относительно образующегося карбанионного центра. Большинство сведений

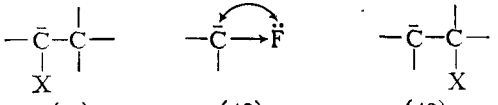
* См. [7].

Таблица 3.13. Кажущиеся константы ионизации замещенных нитрометанов (в воде при 25 °С)



Y	X	pK_a	Y	X	pK_a
COOEt	Cl	4,16	NO_2	Cl	3,80
COOEt	H	5,75	NO_2	H	3,57
COOEt	F	6,28	NO_2	F	7,70

в этой области было получено с помощью определения кинетической кислотности [110] при катализируемом основаниями обмене водорода на дейтерий или тритий. При этом было найдено, что в случае галогена, связанного с карбанионным центром (41), кислотность растет в ряду: Cl > F. В случае иода и брома важную роль могут играть участие *d*-орбиталей и влияние пространственных затруднений, однако тот факт, что фтор оказывает самое слабое влияние на кислотность свидетельствует, что в этом случае отталкивание электронных пар эффективно компенсирует индуктивный эффект (42). Влияние хлора и фтора на кислотность можно сопоставить также по величинам констант ионизации замещенных нитрометанов, приведенных в табл. 3.13. Трудно провести оценку сравнительного влияния различных атомов галогенов находящихся у атома, связанного с карбанионным центром (43), поскольку в этом случае β-элиминирование протекает чрезвычайно легко, однако, и в данном случае фтор по меньшей мере так же активен, как и хлор.



(41) (42) (43)

3.3.6.3. Элиминирование через карбанионы

Полигалогеналканы часто обладают достаточной кислотностью [уравнение (140)], для того, чтобы элиминирование проходило по механизму *E1cB*, однако часто крайне трудно отличить этот механизм от синхронного элиминирования. На ориентацию при элиминировании галогеноводородов из полигалогенированных систем влияют:

1) относительная кислотность атомов водорода в молекуле; 2) подвижность уходящего галогена; 3) подвижность фтора, связанного с углеродом, которая падает в ряду: $CH_2F > CHF_2 > CF_3$

[7]. Примеры [уравнения (141)—(143)] показывают, что на ориентацию элиминирования из соединений (44)—(46) влияет кислотность атома водорода, выделенного жирным шрифтом. В (47) [уравнение (144)] отщепление хлора от CCl_3 проходит легче, чем от CF_2Cl.

$$CF_3CHCl_2 + MeO^- \longrightarrow MeOH + CF_2{=}CCl_2 + F^- \quad (140)$$

$$CF_3\mathbf{CH_2}CHBrMe \xrightarrow[EtOH]{KOH} CF_3CH{=}CHMe \quad (141)$$

(44)

$$CF_2ClCHCH_2Cl \longrightarrow CF_2ClCCl{=}CH_2 \quad (142)$$

(45)

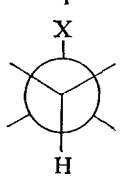
$$CHCl_2CCl_2CHF_2 \longrightarrow CCl_2{=}CClCHF_2 \quad (143)$$

(46)

$$CCl_3CH_2CF_2Cl \xrightarrow{KOH} CCl_2{=}CHCF_2Cl \quad (144)$$

(47)

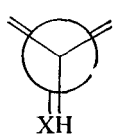
(1) *Стереохимия.* В настоящее время установлено, что в переходном состоянии типа *E2* уходящие группы предпочтительно располагаются копланарно, т. е. как в (48) и (49). Это является несомненно важным фактором, однако такое взаимное расположение уходящих групп приводит к тому, что *анти*-элиминирование становится выгоднее *син*-элиминирования. Такой подход позволяет понять причину хорошо известной устойчивости к некопланарному *анти*-элиминированию HCl из β-гексахлорциклогексана (50), а также причину, по которой копланарное *син*-элиминирование (51) проходит быстрее, чем некопланарное *анти*-элиминирование из (52). Однако совершенно ясно, что *син*-элиминирование является более обычным процессом, чем до сих пор думали, даже для ациклических систем. В связи с этим важную роль может играть изменение механизма, например в сторону *E1cB*, и природа растворителя. Некоторые примеры β-элиминирования даны в таблице 3.14.



(48)

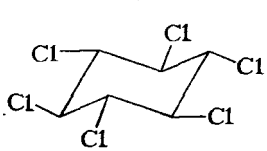
антикопланарно

X=Hal

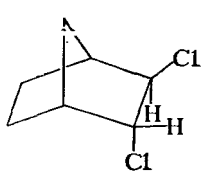


(49)

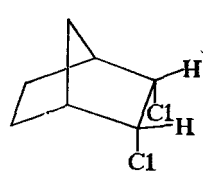
синкопланарно



(50)



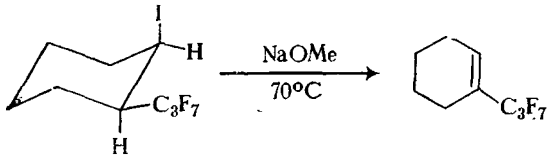
(51)



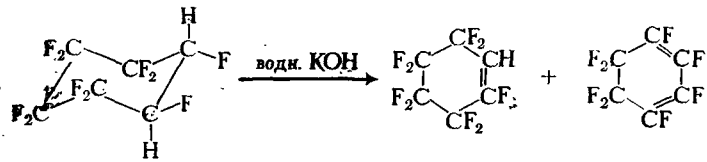
(52)

Таблица 3.14. Примеры реакций β-элиминирования

1. $C_3F_7CH_2CF_2I \xrightarrow{LiCl,\ ДМФА} C_3F_7CH{=}CF_2$ (91%) [110а]

2. 

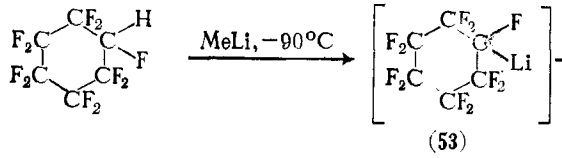
(77%) [110б]

3. 

[110в]

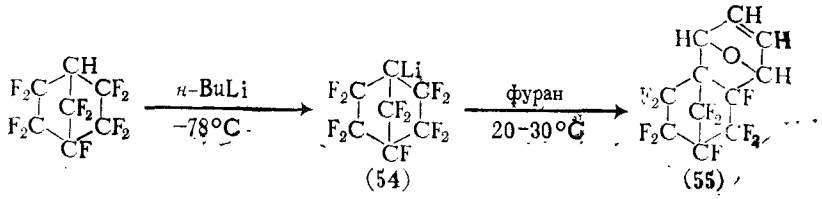
4. $ClFC{-}CClF \xrightarrow[55\ °C]{Zn,\ EtOH} FC{=}CF$ (85%) [110г]
$\quad\quad\quad

Тем не менее, связывая образующийся олефин фураном с образованием (55), удалось показать, что элиминирование все-таки происходит.



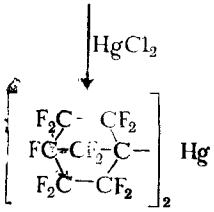
(146)

(53)



(147)

(54) (55)



3.3.6.5. α-Элиминирование (генерирование карбенов)

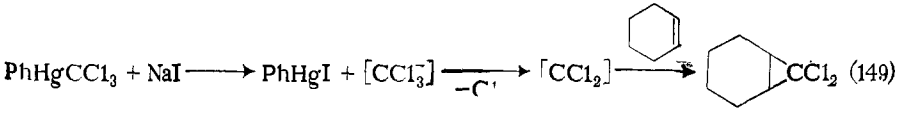
Этот тип элиминирования подробно обсуждается в других книгах [115, 116]. Способы получения карбенов можно грубо разделить на следующие группы.

(1) Распад галогенкарбанионов, который может протекать одновременно со стадией генерирования карбаниона, например, при декарбоксилировании (табл. 3.15). Механизм этого процесса можно представить схемой (148).



(148)

Карбанионы служат интермедиатами в синтезах, разработанных Сайфертом и сотр., которые основаны на использовании многочисленных реагентов, в ходе реакции превращающихся в карбены [117]. Примером может служить реакция (149).



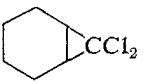
(149)

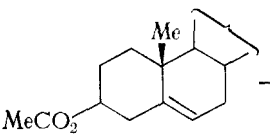
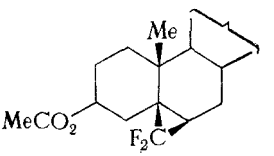
(2) Реакции фрагментации.

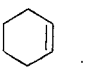
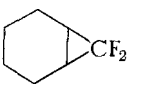
(3) Распад диазосоединений.

Примеры подобных реакций представлены в табл. 3.15.

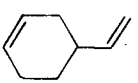
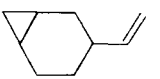
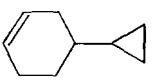
Таблица 3.15. Примеры реакций α-элиминирования

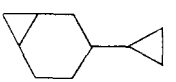
1. $CHCl_3 \xrightarrow{KOBu\text{-}трет} [CCl_2]$   [117а]

2.  $\xrightarrow[\text{кипячение}]{CClF_2CO_2Na,\ \text{диглим},}$  [117б]

3. $CF_2Br_2 \xrightarrow{n\text{-}BuLi} [CF_2BrLi]$   [117в]

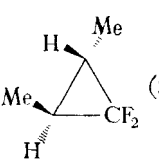
4. $CF_3HgI + NaI \xrightarrow[\text{кипячение}]{\text{бензол}} [CF_2] \xrightarrow{\text{и т.д.}}$ [117г]

5.  $+ CH_2I_2 + Zn(Cu) \longrightarrow$  (27%) $+$  (6%)

$+$  (67%) [117д]

6. $(CF_3)_2PF_3 \xrightarrow[24\ ч]{120°C} CF_2{=}CF_2 + F_2C\text{<}\overset{CF_2}{\diagup\diagdown}\text{>}CF_2 + (CF_2)_n$ [117е]
(10%) (80%) (10%)

7. $CF_3FC\text{<}\overset{O}{\diagup\diagdown}\text{>}CF_2 + CF_2{=}CFH \xrightarrow{185°C} F_2C\text{<}\overset{CF_2}{\diagup\diagdown}\text{>}CFH + CF_3COF$ [117ж]
(65%)

8. *транс*-MeCH=CHMe $+$  $\xrightarrow{\text{УФ-свет}}$  (33%) [117з]

транс-

9. *цис*-MeCH=CHMe + Cl_2C(—CCl_2—)CF_2 $\xrightarrow{\Delta}$ MeHC(—MeHC—)CF_2 (*цис*- 86%, *транс*- 2%) [117и]

3.4. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ

3.4.1. Синтез галогеналкенов

Общие методы введения галогена в органическую молекулу были обсуждены в разд. 3.2. Здесь мы рассмотрим некоторые характерные синтезы важных промышленных продуктов.

Фторалкены синтезируют из хлоралканов [118, 119а], используя в качестве источника фтора фтористый водород [схемы (150), (151)], хотя в лаборатории тетрафторэтилен удобнее всего получать путем простой и необычной термической деполимеризацией [119б] {схема (152)}. Перфторпропен и -бутены могут быть получены пиролизом тетрафторэтилена: процесс по-видимому, включает присоединение дифторкарбена к двойной связи с последующей изомеризацией.

Винилфторид, полимеры которого (ПВФ) используют как защитное покрытие для алюминия, получают из ацетилена [120] {уравнение (153)}. Для получения различных хлорэтиленов [121], производимых в огромных масштабах, предпочитают использовать синтезы на основе этилена. Это стало возможным в результате разработки метода оксихлорирования [121, 122]. Реакция протекает при пропускании этилена или дихлорэтилена в смеси с хлором и кислородом над медным катализатором при повышенной температуре [схемы (154)—(156)]. При этом способе хлор не теряется на образование хлористого водорода. Трихлорэтилен широко используют в качестве растворителя для обезжиривания металлов, перхлорэтилен — главным образом для химической чистки.

$$CHCl_3 \xrightarrow{HF,\ SbCl_5} CHClF_2 \xrightarrow[\text{Pt-трубка}]{\approx 700\ ^\circ C} HCl + [CF_2] \longrightarrow CF_2{=}CF_2 \qquad (150)$$

$$CCl_3CCl_3 \xrightarrow{HF,\ SbCl_5} CF_2ClCFCl_2 \xrightarrow{Zn,\ EtOH} CF_2{=}CFCl \qquad (151)$$

$$(CF_2CF_2)_n \xrightarrow{\approx 600\ ^\circ C,\ \text{вакуум}} CF_2{=}CF_2$$

$$\downarrow 450\ ^\circ C$$

$$\text{Продукт} \xrightarrow{700\ ^\circ C} \underset{(32\%)}{CF_2{=}CFCF_3} + \underset{(9\%)}{CF_2{=}CFC_2F_5} + \underset{(53\%)}{CF_2{=}CFCF(CF_3)_2} \qquad (152)$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HF,\ HgCl_2{-}BaCl_2} CH_2{=}CHF \quad (81\%) \qquad (153)$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{или каолин}]{500\ ^\circ C,\ \text{пемза}} CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow[\text{или каолин}]{500\ ^\circ C,\ \text{пемза}} CH_2{=}CHCl + HCl \qquad (154)$$

$$4HCl + O_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{медный}} 2Cl_2 + 2H_2O \qquad (155)$$

$$4CH_2ClCH_2Cl + 3Cl_2 + 3/2O_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{медиый}} 2CHCl{=}CCl_2 + 2CCl_2{=}CCl_2 + 3H_2O \qquad (156)$$

3.4.2. Нуклеофильная атака *

Моногалогеналкены и -арены, как правило, не вступают в реакцию нуклеофильного замещения, если только в молекуле нет активирующей группы, однако многие полигалогенированные соединения чрезвычайно активны, например перфторизобутилен при комнатной температуре реагирует с нейтральным метанолом [схема (157)].

$$MeOH + CF_2{=}C(CF_3)_2 \longrightarrow \left[MeO\overset{H}{\underset{|}{C}}F_2\overset{-}{C}(CF_3)_2\right]^{+} \longrightarrow MeOCF_2CH(CF_3)_2 \qquad (157)$$

Структура продукта реакции, образующегося при нуклеофильной атаке алкена (табл. 3.16), зависит от судьбы промежуточно образующегося карбаниона (56) [см. схему (158)]. Могут протекать: 1) отрыв протона от растворителя с образованием (57); 2) элиминирование галогенид-иона с образованием (58); 3) если это возможно, замещение галогенид-иона по механизму S_N2' с образованием (59).

В других случаях реакция протекает по механизму элиминирования-присоединения, в особых условиях возможна даже предварительная ионизация; подобное обсуждение такого рода реакций

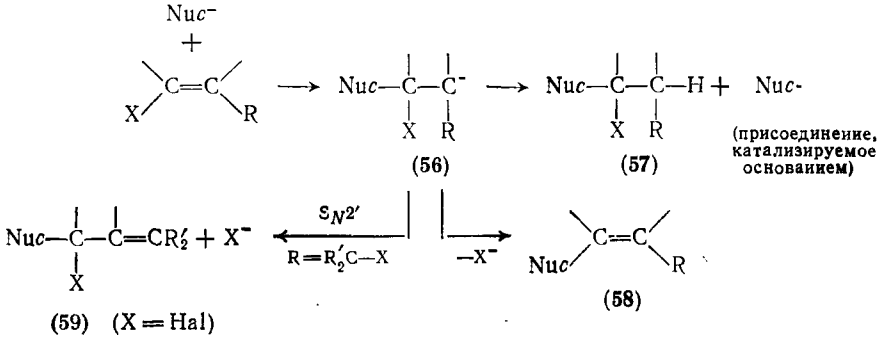
Таблица 3.16. Замещение галогена в п-$NO_2C_6H_4CH{=}CHX$ на PhS^- и MeO^- (в MeOH при 25 °C) [126]

Все константы выражены в л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$

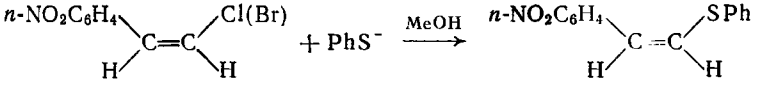
X	Для PhS^-		Для MeO^-	
	$k_{транс} \cdot 10^4$	$k_{цис} \cdot 10^4$	$k_{транс} \cdot 10^4$	$k_{цис} \cdot 10^4$
Br	22	6,9	0,016	Элиминирование
Cl	10,5	2,05	0,025	Элиминирование
F	111	22,3	7,21	1,68

* См. [123].

можно найти в работах [124—127]. Между порядком подвижности галогенов при замещении из винильного положения и хорошо известной подвижностью [F ≫ Cl, Br] при замещении в ароматических системах существует определенное сходство, хотя из сравнения данных, приведенных в табл. 3.16, следует, что наблюдаемые различия значительно меньше тех, какие обычно встречаются при замещении в ароматических системах.



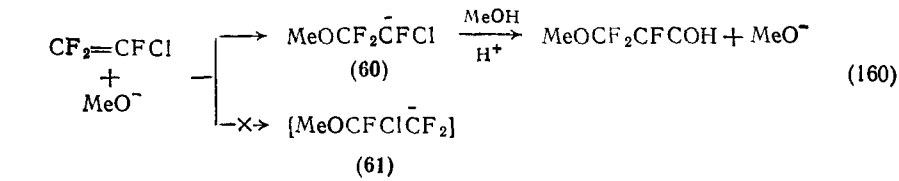
Чаще всего замещение протекает стереоспецифично, например уравнение (159), с сохранением конфигурации исходного олефина, однако, по-видимому, нет ни одного случая замещения, где была бы установлена истинная инверсия



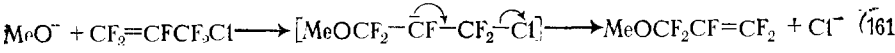
(159)

Региоселективность атаки на полигалогенированные олефины определяется, по-видимому, относительным стабилизующим влиянием атомов галогена на промежуточный карбанион. Так, метилатион реагирует с хлортрифторэтиленом только по дифторметиленовой группе (в самом деле, во всех фторолефинах, содержащих дифторметиленовую группу, предпочтительно атакуется именно она) [123]. Такое направление реакции можно объяснить, считая, что интермедиат **(60)** устойчивее **(61)** [схема (160)], поскольку хлор сильнее стабилизует структуру C^-—X, чем фтор. Аналогично, относительная реакционная способность полифторалкенов соответствует стабилизующему влиянию заместителя на карбанион, например реакционная способность возрастает в рядах: $CF_2{=}CF_2 <$ $< CF_2{=}CFCF_3 \ll CF_2{=}C(CF_3)_2$ и $CF_2{=}CF_2 < CF_2{=}CFCl <$ $< CF_2{=}CFBr$. В то же время более высокая реакционная способность тетрафторэтилена по сравнению с тетрахлорэтиленом связана с более низкой подвижностью хлора по сравнению с фтором при замещении. Совершенно иная ситуация возникает в тех случаях, когда имеется выбор между отрывом фторида и, например

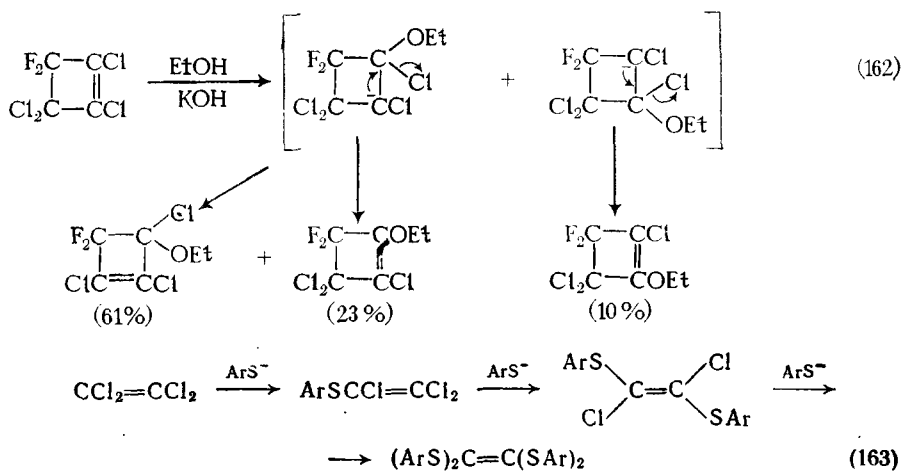
хлорида {схемы (161) и (162)} [128]. В этом случае порядок отрыва будет соответствовать механизму S_N2, при котором фторид отщепляется труднее всего. Так, из тетрахлорэтилена могут образовываться тиоарильные производные, причем в конечном счете замещаются все четыре атома хлора [схема (163)], хотя и в довольно жестких условиях [129].



(160)



(161)



(162)

(163)

3.4.2.1. Реакции, индуцируемые фторид-ионом *

Можно привести некоторую аналогию между ролью фторид-иона в реакциях с непредельными фторуглеродами и ролью протона в реакциях с соответствующими непредельными углеводородами. Так, при реакции фторид-иона с полифторалкенами могут генерироваться карбанионы, последующие реакции которых могут приводить, например, к димеризации или олигомеризации алкенов. Эти процессы сходны с хорошо известными реакциями алкенов, индуцируемыми протоном: ряд примеров приведен на схемах (164)—(167), соответственно по работам [131—134]. Используя

* См. [130].

реакционноспособные ароматические системы, можно провести полифторалкилирование {схема (168)} [135], которое можно рассматривать как нуклеофильный эквивалент реакции Фриделя—Крафтса.

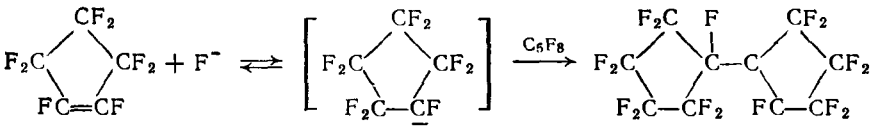
$$C_2F_4 \xrightarrow[\text{триглим}]{CsF,\ 99-100\ ^\circ C} C_8F_{16} + C_{10}F_{20} + C_{12}F_{24} + C_{14}F_{28} + \text{Остаток} \qquad (164)$$

Содержание, %				
3	65	21	2	9
6	21	25	42	6

$$CF_2{=}CF_2 + F^- \rightleftarrows [CF_3CF_2^-] \xrightarrow{C_2F_4} C_2F_5CF_2CF_2^- \xrightleftharpoons{-F^-}$$

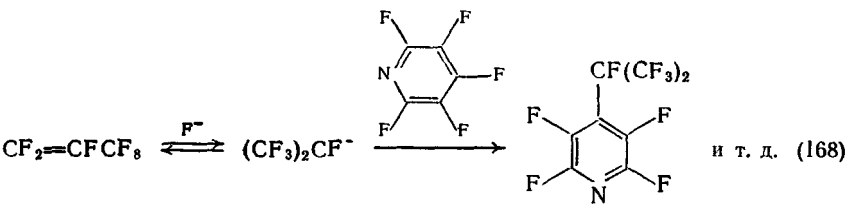
$$\rightleftarrows C_2F_5CF{=}CF_2 \xrightarrow[-F^-]{+F^-} CF_3CF{=}CFCF_3 \xrightarrow[-F^-]{C_2H_5^-} \begin{matrix} CF_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CFCF_3 \xrightarrow[-F^-]{+C_2F_5}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CF_3 \\ C_2F_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} CF_3 \\ C_2F_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CF_3 \\ C_2F_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} C_2F_5 \\ CF_3 \end{matrix} \qquad (165)$$



(166)

$$2CF_3CF{=}CF_2 + HgCl_2 \xrightarrow[50\ ^\circ C,\ KF]{(CH_2OMe)_2} Hg[CF(CF_3)_2]_2 \qquad (167)$$



и т. д. (168)

3.4.2.2. Другие реакции замещения

В некоторых случаях кислотность винильного протона достаточно велика, чтобы происходили реакции β-элиминирования-присоединения {схема (169)} [136]. Элиминирование как из 1,1-, так и из 1,2-дихлорэтилена приводит к хлорацетилену и, естественно, что при реакции этих соединений с метилат-ионом оба олефина дают один и тот же продукт [137] {схема (170)}. Образование циклогексадиена-1,2 (62) {схема (171)} [138] подтверждено

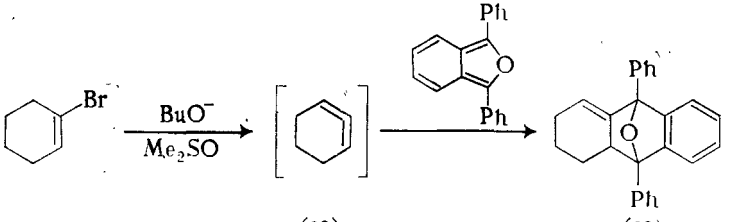
проведением реакции в присутствии 1,3-дифенилизобензофурана, что ведет к соответствующему аддукту Дильса — Альдера (**63**)

$$H_2C{=}CCl_2 \xrightarrow{RO^-} HC{\equiv}CCl \xrightarrow{ROH} H_2C{=}C(OR)Cl \xrightarrow{RO^-} \longrightarrow HC{\equiv}COR \xrightarrow{ROH} H_2C{=}C(OR)_2 \qquad (169)$$

$$H_2C{=}CCl_2 \text{ (или } ClCH{=}CHCl) \xrightarrow{MeOCH_2CH_2O^-} [HC{\equiv}CCl] \longrightarrow$$

цис- или *транс-*

$$\longrightarrow H_2C{=}C(OCH_2CH_2OMe)_2 \qquad (170)$$



(171)

(**62**) (**63**)

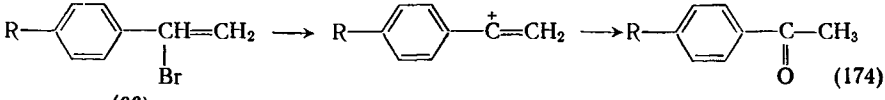
$$Ph_2C{=}CHF + EtO^- \longrightarrow Ph_2C{=}CHOEt + PhC{\equiv}CPh \qquad (172)$$

(**64**)

$$Ph_2C{=}CHCl\ (Br) + EtO^- \longrightarrow Ph_2C{=}CHOEt + PhC{\equiv}CPh \qquad (173)$$

(**65**)

Сравнение реакций фторпроизводного (**64**) и соответствующих хлор- или бромпроизводных (65) [уравнения (172), (173)] показывает, что в случае (**65**) α-элиминирование с последующей перегруппировкой в дифенилацетилен успешно конкурирует с реакцией присоединения-элиминирования [126]. В особых случаях [схема (174)], например для пара-замещенных бромстиролов (**66**), скорость реакции определяет стадия ионизации винилгалогенида. Сольволиз в 80%-ном водном этаноле приводит к соответствующим ацетофенонам, и из сравнения относительных констант скорости очевидно, что наиболее сильными активаторами этого процесса являются электронодонорные заместители [127].



(**66**) (174)

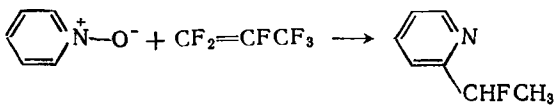
	$k_{отн}$
R = H	1
R = NH_2	$5{,}5 \cdot 10^8$
R = MeO	$8{,}5 \cdot 10^3$
R = MeCONH	$2{,}2 \cdot 10^3$

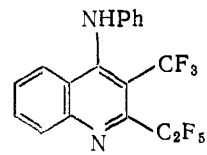
Другие примеры реакций нуклеофилов с галогенолефинами представлены в табл. 3.17.

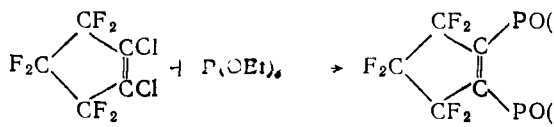
Таблица 3.17. Примеры реакций нуклеофилов с галогеналкенами

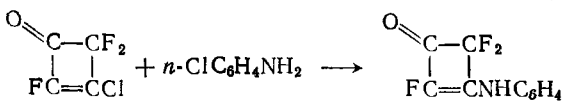
1. $CF_2{=}CF_2 + MeO^- \xrightarrow[\text{ТГФ}]{(MeO)_2CO} \underset{(74\%)}{MeOCF_2CF_2COOMe} + \underset{(12\%)}{(MeOCF_2CF_2)_2CO}$ [127а]

2. $(CF_3)_2C{=}CF_3 + NH_3 \xrightarrow[-60\,^\circ C]{Et_2O} \underset{(21\%)}{(CF_3)_2CHCN} + \underset{(13\%)}{(CF_3)_2CHCONH_2}$ [127б]

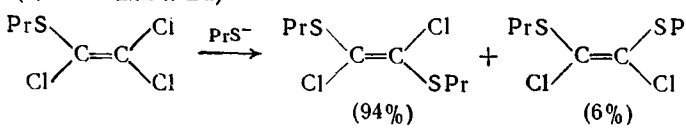
3.  [127в]

4. $CF_3CF_2CF{=}C(CF_3)_2 \xrightarrow{PhNH_2}$  [127г]

5.  [127д]

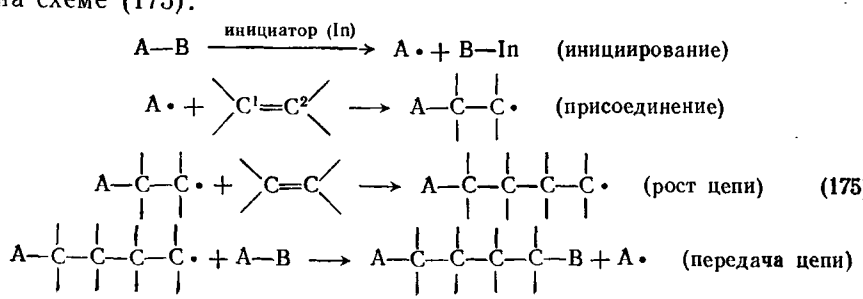
6.  [127е]

7. $CF_2{=}CFBr + RLi \longrightarrow RBr + [CF_2{=}CFLi] \xrightarrow{HgCl_2} Hg[CF{=}CF_2]_2$ [127ж]
(R = Me или *н*-Bu)

8.  [127з]

3.4.3. Радикальное присоединение

Общая схема радикального присоединения с использованием обычной терминологии для описания отдельных стадий приведена на схеме (175).



(175)

Очевидно, что, если связь A—B слаба, а концентрация A—B достаточно велика, то основная масса продукта будет образовываться в результате присоединения по двойной связи, т. е. в этом случае стадия передачи цепи будет успешно конкурировать со стадией роста цепи.

В общем для процесса присоединения наличие атомов галогена при C-1 ингибирует радикальную атаку, в то же время галоген при C-2 оказывает активирующее действие. Это видно из сопоставления относительных скоростей реакций (табл. 3.18); ингибирующее действие атома хлора при C-1 может быть связано как с пространственными, так и с полярными эффектами объемистого и электрофильного атома хлора. Однако атом фтора при C-1 ведет себя совершенно по-иному: он не проявляет сколько-нибудь заметного ингибирующего влияния, по крайней мере такого, которое может быть связано с пространственными эффектами, и, как было найдено, теплота полимеризации тетрафторэтилена равна 71 кДж/моль, что даже *выше* теплоты полимеризации этилена. Это и другие наблюдения, такие, как легкость вступления в реакции циклоприсоединения или нестабильность 1-фторалкинов, позволили предположить, что атомы фтора дестабилизуют π-электронные системы в результате отталкивания между π-электронными парами двойной связи C=C и несвязанными электронами фтора [7].

В отличие от ионных реакций радикальное присоединение к структурно несимметричным фторолефинам часто проходит по обоим возможным направлениям, особенно в тех случаях, когда в реакции участвует электрофильный радикал, хотя часто наблюдается ясно выраженная предпочтительность присоединения. Как показано на примере реакции присоединения бромистого водорода [схемы (176)—(178)], неспаренный электрон переходит на атом углерода олефина, несущий заместитель, согласно последовательности: $H < F < Cl$ [139, 140]. В настоящее время очевидно, что ориентация присоединения зависит не только от относительной устойчивости радикалов, образующихся при присоединении к алкену, но также и от природы возникшей при этом связи. В терми-

Таблица 3.18. Относительные константы скорости присоединения атомов хлора к хлоролефинам (при 25 °C) [18]

Все значения отнесены к значению $\kappa_{отн}$ (равному 0,5) для *транс*-CHCl-CHCl

Олефин	$\kappa_{отн}$ (в растворителях, не дающих комплексов)	$\kappa_{отн}$ (в CS_2)
$CH_2{=}CCl_2$	1,2	7,0
цис-CHCl=CHCl	0,6	0,9
транс-CHCl=CHCl	0,5	0,5
$CHCl{=}CCl_2$	0,7	0,9
$CCl_2{=}CCl_2$	0,2	0,03

Таблица 3.19. Примеры радикальных реакций галогенолефинов [7]

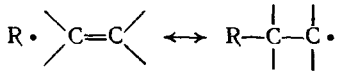
Олефин	Реагенты и условия	Продукты
$CF_2{=}CF_2$	CF_3I, $h\nu$	$CF_3(CF_2CF_2)_nI$
	PH_3	$CHF_2CF_2PH_2$ (53%)
		$(CHF_2CF_2)_2PH$ (7%)
		$H_2PCF_2CF_2PH_2$ (8%)
$CF_2{=}CCl_2$	Hg, $h\nu$	$CF_2ClCCl_2CCl_2CF_2Cl$
$CF_2{=}CFCF_3$	CF_3I, 194 °C	$CF_3[CF_2CF(CF_3)]_nI$ ($n = 1{-}4$)

нах теории валентных схем это эквивалентно тому, что переходное состояние должно быть представлено как (67а) ↔ (67б), а не только как (67б); отметим, что этой последней структуре придавалось в прошлом слишком большое значение.

$$CF_2{=}CFCl \xrightarrow[HBr,\ УФ\text{-}свет]{Br^\bullet} \begin{cases} \longrightarrow BrCF_2\dot{C}FCl \xrightarrow{HBr} BrCF_2CFClH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (предпочтительно) \\ \longrightarrow BrCFCl\dot{C}F_2 \xrightarrow{HBr} BrCFClCF_2H \end{cases} \quad (176)$$

$$HBr + CF_2{=}CHF \longrightarrow CHF_2CHFBr\ (57\%) + BrCF_2CH_2F\ (43\%) \quad (177)$$

$$HBr + CF_2{=}CH_2 \longrightarrow CHF_2CH_2Br \quad (178)$$



(67а) (67б)

Некоторые примеры радикального присоединнения к галогенолефинам приведены в табл. 3.19.

При радикальной полимеризации галогеналкенов $CF_2{=}CF_2$, $CF_2{=}CFH$ и $CF_2{=}CFBr$ образуются важные гомополимеры [141]. Исключительно сильные пространственные затруднения в гексафторпропене приводят к тому, что гомополимер может быть получен только в очень жестких условиях {уравнение (179)} [142], хотя сополимеры, например с $CF_2{=}CF_2$ или $CF_2{=}CH_2$, образуются существенно легче.

$$CF_2{=}CFCF_3 \xrightarrow[14\ ч,\ 3000\ атм]{(CF_3S)_2Hg,\ 225\ °C} [CF_2CF(CF_3)]_n \quad (179)$$

3.4.4. Электрофильное присоединение *

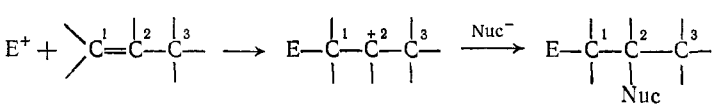
В случае присоединения, представленного на схеме (180), галоген, находящийся в положении С-2 к промежуточному карбениевому центру, способен вступать с ним в сопряжение и тем самым

* [22, 143, 144].

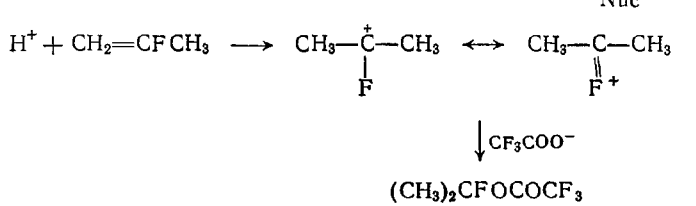
Таблица 3.20. Константы скорости первого порядка для реакции CF_3COOH *с* $CH_2{=}CXCH_3$ *при* 25 °С [145]

X	10^5 к, $с^{-1}$	$к_X/к_H$
H	4,81	1
F	340	71
Cl	1,70	0,35
Br	0,395	0,082

компенсировать индуктивное оттягивание электронов. В результате, как и в случае электрофильного ароматического замещения, суммарный эффект зависит от используемого реагента. Показано, что относительные константы скорости присоединения трифторуксусной кислоты к 2-галогенпропену (табл. 3.20) служат убедительным доказательством стабилизации образующегося 2-фторпропильного катиона фтором {схема (181)} [78, 145]



(180)



(181)

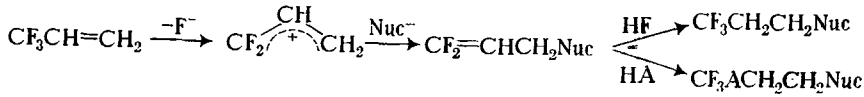
Присутствие хлора при С-3 (**68**), хотя и дезактивирует молекулу, все же приводит к присоединению по правилу Марковникова [уравнение (182)], вероятно в результате того, что хлор образует с возникающим у С-2 карбениевым ионом мостик, тогда как (**69**) является, по-видимому, примером соединения, для которого присоединение проходит только против правила Марковникова [уравнение (183)].

$$HCl + \underset{(68)}{CH_2{=}CHCH_2Cl} \longrightarrow CH_3CHClCH_2Cl \qquad (182)$$

$$HCl + \underset{(69)}{CH_2{=}CHCF_3} \longrightarrow ClCH_2CH_2CF_3 \qquad (183)$$

Тем не менее механизм электрофильного присоединения к (**69**) вызывал сомнение, и в результате экспериментов с дейтерированными соединениями был установлен иной механизм присоединения катализируемого сильными кислотами, который представлен на

схеме (184). В уравнении (185) показан особый случай присоединения такого рода [146].



(184)

$$CF_3CH{=}CH_2 + 2HSO_3Cl \longrightarrow ClCH_2CH_2CF_2OSO_2Cl + HSO_3F \quad (185)$$

Полигалогенолефины относительно устойчивы к атаке более обычных или мягких электрофильных реагентов. Это, естественно, согласуется с их повышенной чувствительностью к нуклеофильной атаке Тем не менее реакции присоединения подходящих электрофильных реагентов все же протекают {схемы (186) [147] и (187) [148]}

$$CF_2{=}CCl_2 + HF \xrightarrow{BF_3} CF_3CHCl_2 + \text{Полимер} \quad (186)$$

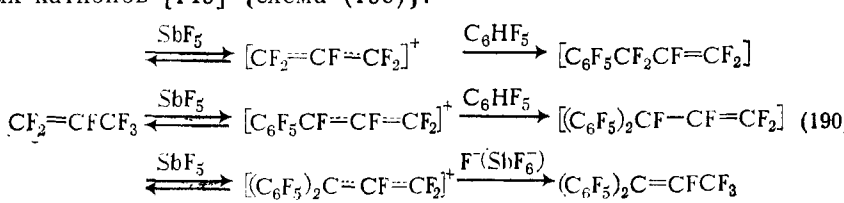
$$AgF + CF_2{=}CFCF_3 \xrightarrow[125\,^\circ C]{HF} [AgCF(CF_3)_2] \xrightarrow{HF} \underset{(47\%)}{HCF(CF_3)_2} + AgF \quad (187)$$

Проведение реакции полигалогенолефинов с рядом различных реагентов в безводном фтористом водороде позволило провести множество интересных реакций электрофильного присоединения XF (X = Cl, Br, I, NO_2 и т. д.) {уравнения (188) и (189)} [144].

$$\text{>N—Cl} + CF_2{=}CH_2 \xrightarrow[HF,\ -10\,^\circ C]{\text{гексахлормеламин}} CF_3CH_2Cl \quad (188)$$

$$CF_2{=}CF_2 \xrightarrow[20\,^\circ C]{HF,\ HNO_3} CF_3CF_2NO_2 \quad (93\%) \quad (189)$$

Генерация долгоживущих карбениевых ионов при взаимодействии полигалогеналкенов с кислотами Льюиса уже обсуждалась в разд. 3.3.3.5. Алкилирование типа Фриделя — Крафтса было достигнуто с использованием генерации перфторированных аллильных катионов [149] {схема (190)}.



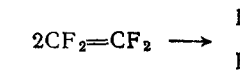
(190)

3.4.5. Циклоприсоединение

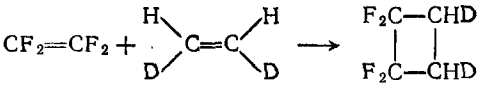
3.4.5.1. [2+2]-Циклоприсоединение

Необычным свойством фторалкенов является их склонность давать при димеризации четырехчленные циклы {уравнения (191)—(193)} [150—157]. Кроме того, проходит содимеризация и не

только между различными фторалкенами, но также и между фторалкенами и непредельными углеводородами и, более того, некоторые из этих смешанных реакций проходят легче, чем димеризация соответствующих фторалкенов

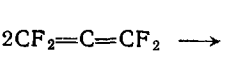


(191)



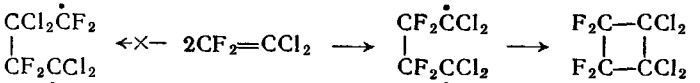
(192)

цис- и *транс-*



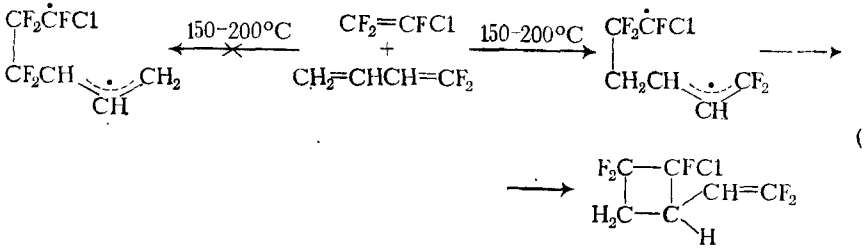
(193)

Термически индуцированное синхронное циклоприсоединение типа $[_{\pi}2_s + _{\pi}2_s]$ формально запрещено, и действительно, все имеющиеся данные можно объяснить только, если предположить образование бирадикальных интермедиатов. Например, 1,1-дихлордифторэтилен образует только димеры со структурой «голова-к-голове» {схема (194)}; при присоединении тетрафторэтилена к *цис*- или *транс*-1,2-$^2H_2$-этилену в обоих случаях образуются как *цис*-, так и *транс*-продукты [156].

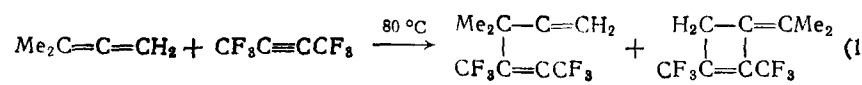


(194)

Состав продуктов алкен-диеновой конденсации (см. разд. 3.4.3) также можно объяснить промежуточным образованием более устойчивого бирадикала {схема (195)} [158]. Фторированные алкины также могут давать четырехчленные циклы {схема (196)} [159]



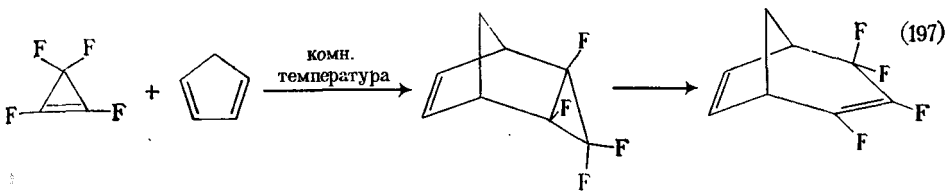
(195)



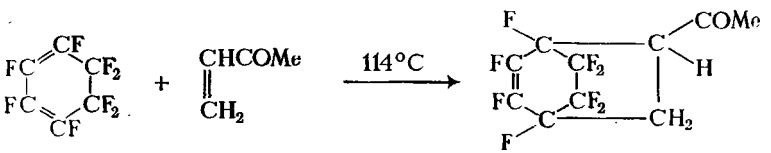
(196)

3.4.5.2. [4+2]-Циклоприсоединение *

Хотя продукты 1,2-циклоприсоединения являются весьма обычными в реакциях фторированных алкенов, реакции типа $[_{\pi}4_s + _{\pi}2_s]$ (реакции Дильса — Альдера) также относятся к достаточно общим процессам, и 1,4-аддукты часто могут быть основными продуктами реакции, как показано на схемах (197) [160] и (198) [161, 162].

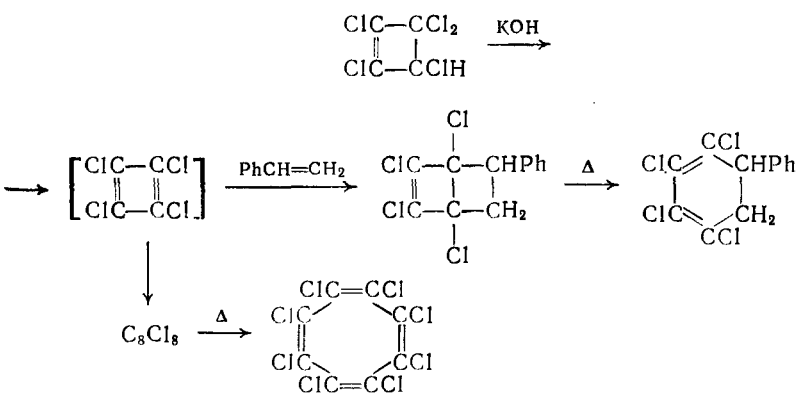


(197)



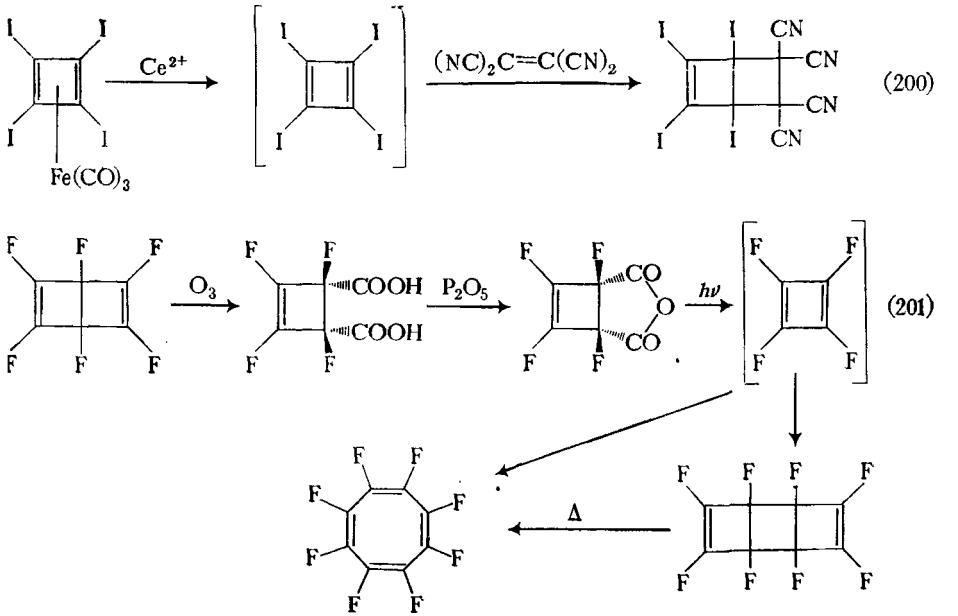
(198)

(1) *Реакции циклобутадиенов.* Получены доказательства образования тетрахлорциклобутадиена, который может быть зафиксирован в реакции со стиролом или циклогексадиеном. В отсутствие этих реагентов образуется димерный продукт, который при нагревании дает октахлорциклооктатетраен [схема (199)]. Имеются сообщения о генерации тетраиод-[164] и тетрафторциклобутадиенов [165] {схемы (200), (201)}.



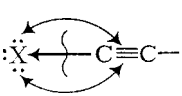
(199)

* См. [150].



3.5. ГАЛОГЕНАЛКИНЫ

Атомы фтора и хлора, непосредственно связанные с тройной связью, дестабилизованы [166]; устойчивость галогеналкинов растет в ряду: F < Cl < Br, J. Очевидно, что электроотрицательность атома галогена влияет на прочность связи углерод-галоген, однако поразительная неустойчивость фторалкинов обусловлена, вероятно, в основном, эффектом отталкивания электронных пар, как показано, например, в (70). В случае тройной связи, имеющей цилиндрическую симметрию, эффекты отталкивания электронных пар выражены сильнее, чем в случае двойной связи [167].

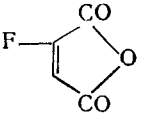

(70)

В противоположность этому $CF_3C{\equiv}CCF_3$ достаточно устойчив и не взрывается, как это свойственно дифтор- или дихлорацетиленам.

Примеры синтезов галогеналкинов приведены на схемах (202)—(207) {соответственно по работам [168—171, 77, 172]}.

трет-Бутилфторацетилен можно хранить при низких температурах, однако даже при температурах ниже 0 °С он образует олигомеры, главным образом тримеры. Два из этих тримеров являются валентными изомерами — это дьюаровский бензол (71) и бензва-

лен (**72**), которые при нагревании превращаются в ароматические соединения [уравнения (209), (210)]. Дихлорацетилен, который можно приготовить с соблюдением разумных мер безопасности в виде эфирного раствора, вступает в реакции циклоприсоединения [169] {уравнения (211), (212)}. Перхлорфенилацетилен при нагревании до 190—195 °С дает димеры и тримеры, структуру которых можно объяснить возникновением промежуточных валентных изомеров [схема (213)].



(202)

$$CCl_2{=}CHCl \xrightarrow{KOH,\ (CH_2OH)_2,\ 140\ ^\circ C} ClC{\equiv}CCl \quad (90\%) \qquad (203)$$

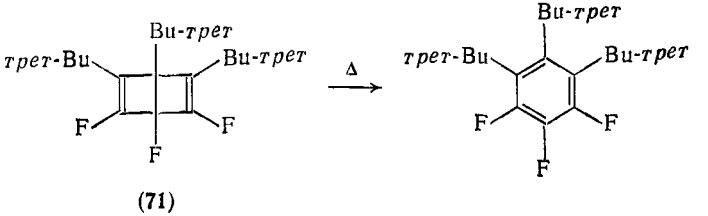
$$RCHO + LiCCl_2P(O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{ТГФ-Et_2O} RCH{=}CCl_2$$

$$RCH{=}CCl_2 \xrightarrow{LiNEt_2,\ ТГФ-Et_2O} RC{\equiv}CCl \qquad (204)$$

$$RCH{=}CBr_2 \xrightarrow{PhCH_2NMe_3OM} RC{\equiv}CBr \qquad (205)$$

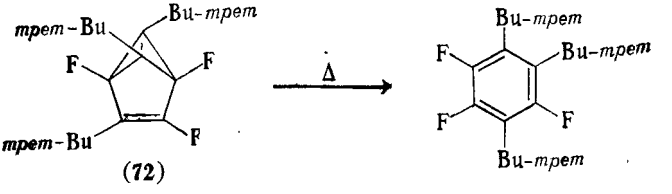
$$BrHC{=}CHBr \xrightarrow{LiNH_2,\ NH_3} BrC{\equiv}CLi \xrightarrow{I_2,\ -50\ ^\circ C} BrC{\equiv}Cl \quad (60\%) \qquad (206)$$

$$C_6Cl_5C{\equiv}CH \xrightarrow{Ag^+,\ ТГФ-H_2O} C_6Cl_5C{\equiv}CAg \xrightarrow{Cl_2,\ CCl_4} C_6Cl_5C{\equiv}CCl \qquad (207)$$



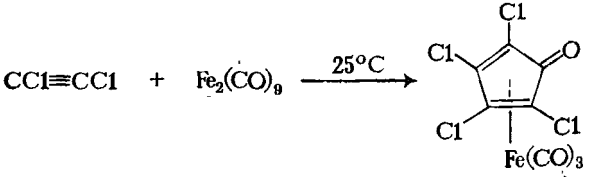
(209)

(71)

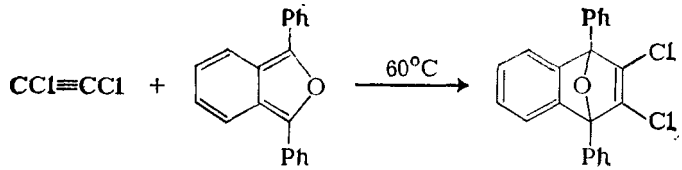


(210)

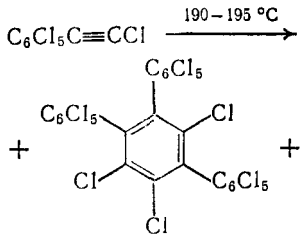
(72)



(211)

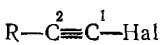


(212)

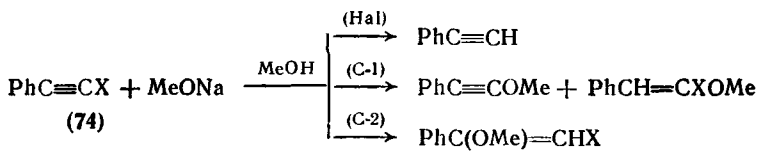


(213)

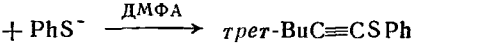
Галогеналкины вступают в реакции нуклеофильного замещения, сравнительно недавно были подробно рассмотрены возможные механизмы этих реакций. В принципе нуклеофильная атака в (73) может проходить по галогену, по C-1 или по C-2, и все эти возможности реализуются при реакции (74) с метилатом натрия в метаноле {схема (214)} [174]. Ряд других общих примеров нуклеофильного замещения приведен на схемах (215)—(218) [174а, 174б], хотя не все механизмы этих реакций достаточно ясны [173].



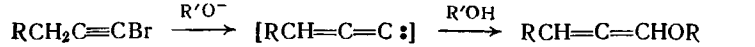
(73)



(214)

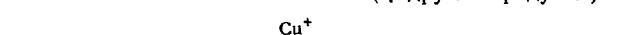


(215)

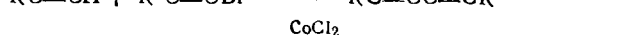


(+ другие продукты)

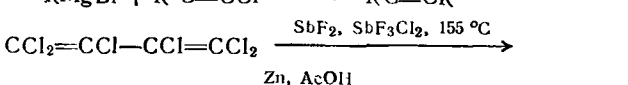
(216)



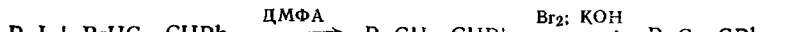
(217)



(218)



(219)

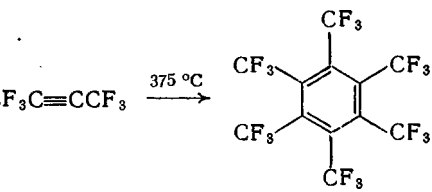


(220)

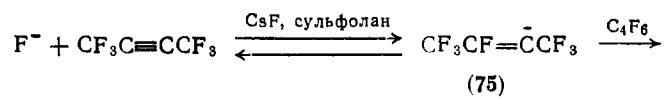
(R_F — перфторалкил)

В противоположность влиянию фтора, непосредственно связанного с тройной связью, введение перфторалкильных групп приводит к устойчивым системам {схемы (219), (220), соответственно по работам [175], [175а]}.

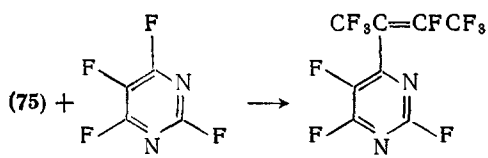
Наиболее широко изученным примером таких систем является гексафторбутин-2 [176]. Он дает тримеры, однако для этого требуются жесткие условия {уравнение (221)} [177]. Тройная связь очень чувствительна к нуклеофильной атаке, и при реакции с фторид-ионом образуется необычный полимер (77) {схема (222)} [178]. Образование промежуточных анионов (75) и (76) можно фиксировать проведением реакции в присутствии подходящих реакционноспособных систем [178, 179,], как показано в уравнениях (223), (224).



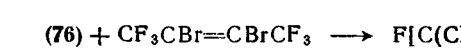
(221)



(222)



(223)



(224)

3.6. ГАЛОГЕНАРЕНЫ

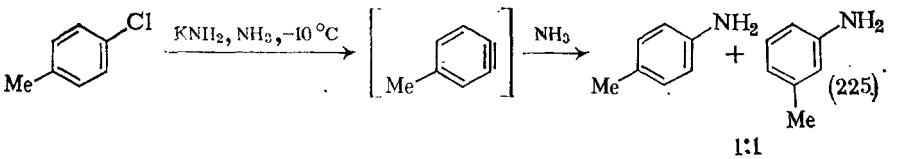
3.6.1. Замещение галогена

3.6.1.1. Элиминирование-присоединение

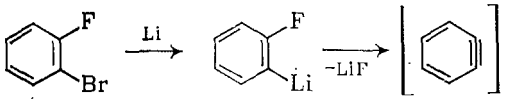
Хорошо известно, что неактивированные моногалогенароматические соединения достаточно устойчивы к нуклеофильному замещению галогена и при действии сильных оснований вначале отрывается протон, в результате чего протекает реакция элиминирова-

ния, приводящая к аринам [180] {схема (225)}. Арины могут быть получены также и из дигалогенаренов через промежуточное образование литий- или 1-магнийорганических соединений, или же путем элиминирования из серебряных солей карбоновых кислот {схемы (226), (227)} [180—182].

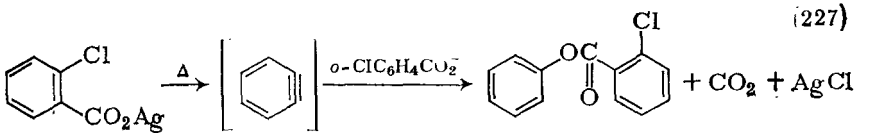
Реакции аринов уже обсуждались (см. разд. 2.8.3.3).



(225)



(226)

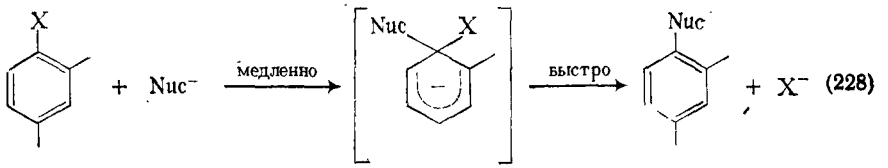


(227)

3.6.1.2. Присоединение-элиминирование

Нуклеофильное замещение галогена в активированных системах протекает чаще всего по двухстадийному механизму присоединения-элиминирования [183]; причем обычно, но не всегда, первая стадия {схема (228)} определяет скорость всей реакции. Одним из наиболее убедительных доказательств этого является установленный в классической работе Баннетта и сотр. порядок подвижности галогенов в этих реакциях: $F \gg Cl, Br, J$ [184]. Поскольку самой прочной в этом ряду является связь углерод—фтор, то в системах, где этот порядок соблюдается, это может указывать на малую степень разрыва этой связи на стадии, определяющей скорость реакции. Однако, трудно объяснить, почему фторированные соединения существенно более реакционноспособны, чем соединения других галогенов. Приводились доводы в пользу того, что приведенный выше порядок подвижности галогенов, обусловлен в основном полярностью связи $\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{F}$, т. е. усилением электрофильного характера атома углерода; в то же время на порядок подвижности

влияют, вероятно, также и различия в пространственных факторах для атомов галогенов.

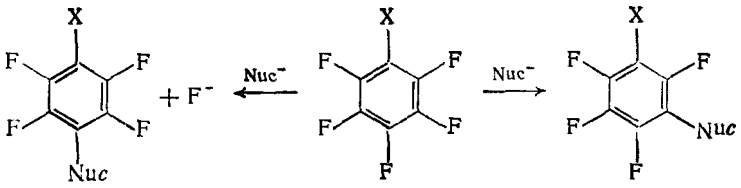


(228)

Проблемы, связанные с направлением замещения, которые возникают в случае полигалогенированных систем, сходны с классическими проблемами ориентации при электрофильном ароматическом замещении. Ориентация при замещении и реакционная способность полигалогенароматических соединений была предметом многочисленных дискуссий, и только в последнее время картина стала достаточно ясной [185, 186] {схема (229)}. В большинстве случаев замещение в перфторбензолах C_6F_5X приводит к замене атома фтора в *пара*-положении к заместителю X (> 90%) (X = H, Me, SMe, CF_3, NMe_2, NO_2 и т. д.) [187, 188]. В отдельных случаях преобладает *мета*-замещение ($X = NH_2$, O^-). Однако на константу скорости заместители влияют в том же направлении, что при нуклеофильном ароматическом замещении, т. е. электронодонорные группы понижают (например, $C_6F_5NH_2$ и $C_6F_5O^-$ сильно дезактивируют), а электроноакцепторные группы повышают скорость реакции. Относительные константы скорости [189], приведенные в табл. 3.21, показывают, что, как и в случае электрофильного ароматического замещения, эти величины очень сильно зависят от типа заместителя. Напротив, направление замещения мало чувствительно к типу заместителя.

Таблица 3.21. Относительные константы скорости реакции $NaOC_6F_5$ *с* C_6F_5X *в N,N-диметилацетамиде при* 106 °C

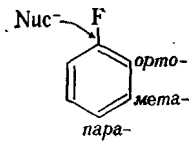
X	$k_{отн}$	X	$k_{отн}$
CF_3	$2{,}4 \cdot 10^4$	Cl	32
COOEt	$2{,}9 \cdot 10^3$	H	1
C_6F_5	$7{,}3 \cdot 10^2$	F	0,91
Br	39		



(229)

(напр., X = H, Me, CF_3) (X = NH_2, O^-)

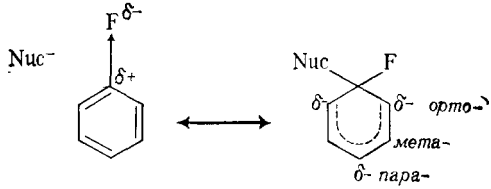
Причиной необычного ориентирующего влияния галогенов является различие в активирующем влиянии атомов фтора, находящихся в *орто-*, *пара-* и *мета*-положении относительно места нуклеофильной атаки.



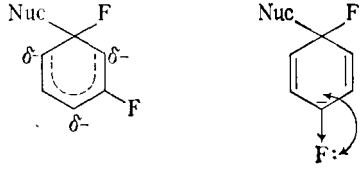
активирующее влияние F: *м-* > *о-* ≫ *п-*

Такого рода различия в активирующем влиянии были установлены для реакций с метилат-ионом в метаноле [186]; влияние атома фтора в *пара*-положении к реакционному центру мало чем отличается от влияния атома водорода в том же положении, однако атомы фтора в *мета-* и *орто*-положениях очень сильно активируют реакцию. Предложенное объяснение этих эффектов основано на принятии для переходного состояния на стадии, определяющей скорость процесса, модели типа (78) [185, 186]. В этом случае становится понятным активирующее влияние фтора в *мета*-положении, где он оказывается соседним с центром максимальной делокализации заряда в кольце [79]. Аналогично, малое влияние фтора в *пара*-положении является следствием конкуренции между индуктивным эффектом и отталкиванием электронных пар в (80). Однако принятие в качестве модели переходного состояния структуры (78б) приводит к трудностям при объяснении сильного активирующего влияния фтора в *орто*-положении, поскольку модель подразумевает сходное влияние фтора, находящегося как в *орто-*, так и в *пара*-положениях. Можно предположить, что атом фтора в *орто*-положении дополнительно активирует молекулу за счет усиления электрофильности углеродного атома, участвующего в реакции, при атаке первоначальной структуры (78а). Тем не менее, независимо от причины активирующего влияния фтора, очевидно, что нуклеофильная атака в C_6F_5X будет приводить, главным образом, к замещению в *пара*-положение к заместителю X, поскольку имен-

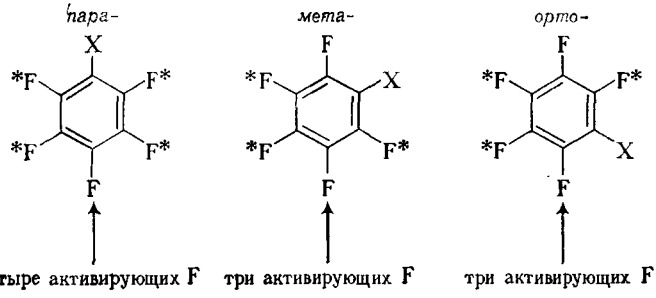
но в этом положении активирующее влияние атомов фтора будет проявляться в максимальной степени.



(78а) (78б)



(79) (80)



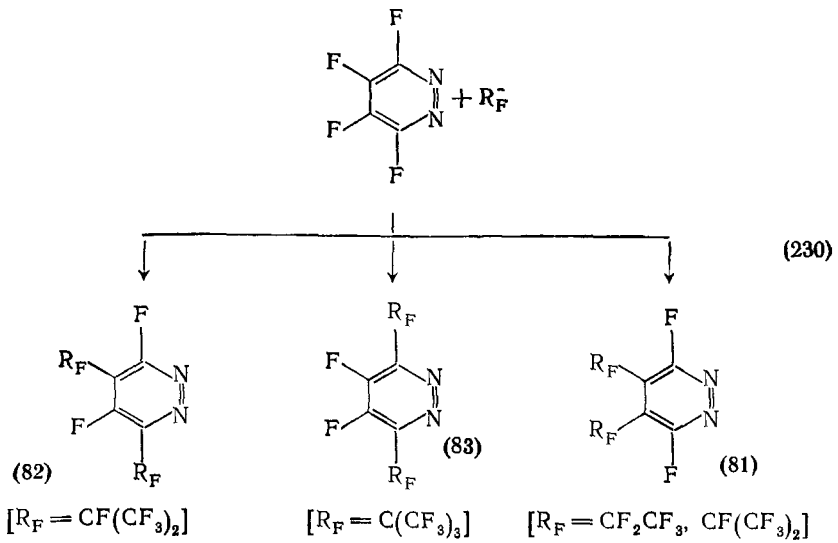
Ориентация замещения в полихлорированных соединениях [12] обычно менее селективна, чем в полифторированных системах, это связано с тем, что атом хлора в *пара*-положении является достаточно активным ориентантом (см. табл. 3.21). Соответственно различия в активирующем влиянии атомов хлора в C_6Cl_5X на *орто*-, *мета*- и *пара*-положения к заместителю X существенно меньше, чем в случае C_6F_5X.

Реакции активированных фтораромати́ческих соединений с перфторалкильными анионами, генерированными взаимодействием фтор-ионов с перфторалкенами, можно рассматривать как прототип синтеза Фриделя — Крафтса с участием отрицательно заряженных интермедиатов [135]. Полизамещение вызывает некоторые осложнения по трем причинам: 1) присутствие полифторалкильных групп может в некоторых случаях влиять на направление последующего замещения; 2) некоторые из реакций являются обратимыми и 3) замещение в наиболее активированное положение

иногда ведет к возникновению пространственных затруднений и не приводит поэтому к наиболее термодинамически устойчивым системам. Все это может привести к любопытной конкуренции между кинетическим (81) и термодинамическим (82) или (83) контролем состава продуктов реакции [190], как это показано на схеме (230).

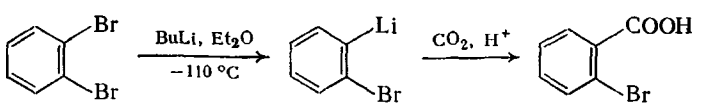
3.6.1.3. Нуклеофильная атака на галоген

Наиболее простым примером реакции такого типа является обмен атома галогена на металл в галогенароматическом соединении типа Ar—X, например под действием алкиллития {схемы (231)—(234), соответственно по работам [101, 191—193]}. В общем случае легкость обмена падает в ряду: X = I > Br > Cl ≫ F,



(230)

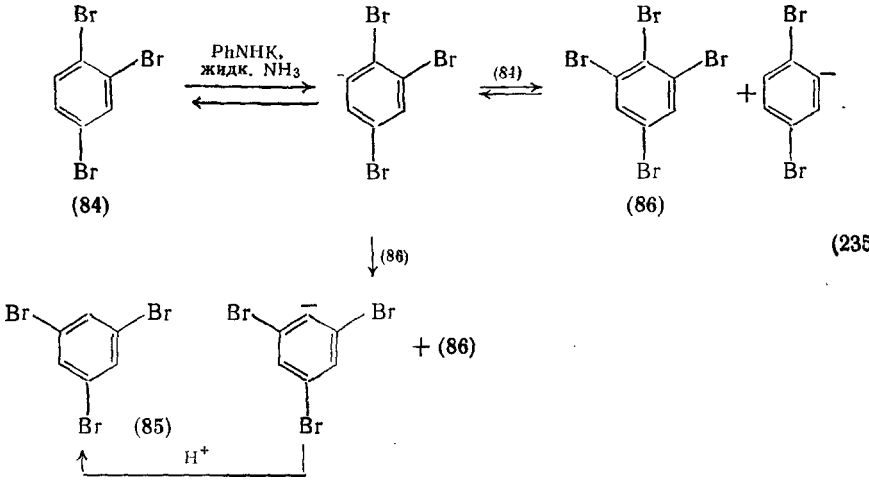
$$Li^{\delta+}R^{\delta-} + X{-}Ar \longrightarrow R{-}X + Li^{\delta+}Ar^{\delta-} \qquad (231)$$



(232)

$$C_6Cl_6 \xrightarrow[-70\ °C]{BuLi,\ ТГФ} 1,4 = Li_2C_6Cl_4 \quad (72\%) \qquad (233)$$

$$C_6F_5Cl \xrightarrow[-70\ °C]{BuLi,\ Et_2O} C_6F_5Li \quad (85\%) \qquad (234)$$



(235)

причем во фторпроизводных атом углерода обычно более чувствителен к нуклеофильной атаке, чем атом фтора.

Нуклеофильная атака на бром приводит чаще не к образованию арина, а к перераспределению атомов брома в молекуле по интересному механизму перемещения атомов галогена, происходящему при превращении (84) в (85), катализируемым (86), как показано на схеме (235) [194]. Кроме рассмотренных выше описано, естественно, много других примеров нуклеофильной атаки на галоген [22].

3.6.1.4. Перенос электрона

После открытия радикально-цепного механизма ($S_{RN}1$) замещения в *п*-нитробензилхлориде (см. разд. 3.3.3.6) Баннетт с сотр. [195] предложили аналогичный механизм для объяснения удивительно легкого замещения при действии нуклеофила на так называемые дезактивированные арилгалогениды [схема (236)].

$$\text{Донор электронов} + \text{Ar—X} \longrightarrow \underset{(\text{X} = \text{Hal})}{\text{Nuc}^{\bullet}[\text{ArX}]^{\bullet -}} \longrightarrow [\text{Ar}]^{\bullet} + \text{X}^{-}$$

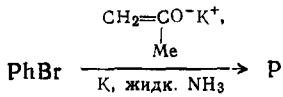
$$[\text{Ar}]^{\bullet} + \text{Nuc}^{-} \longrightarrow [\text{Ar—Nuc}]^{\bullet -} \qquad (236)$$

$$[\text{Ar—Nuc}]^{\bullet -} + \text{ArX} \longrightarrow \text{ArNuc} + [\text{ArX}]^{\bullet -} \quad \text{и т. д.}$$

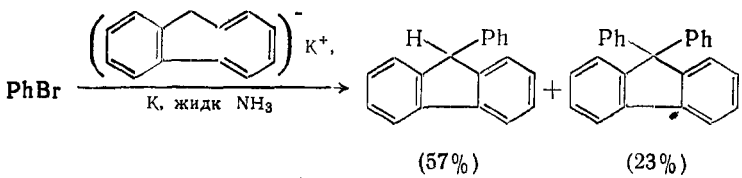
Доказательством того, что некоторые из таких реакций протекают по радикально-цепному механизму, является падение скорости реакции при добавлении ингибиторов радикалов, а также ускорение реакции при фотооблучении [195, 196]. Во многих случаях для проведения нефотохимических реакций с успехом использовали

щелочные металлы в жидком аммиаке, однако жидкий аммиак и ряд других растворителей может быть использован и для проведения фотоиндуцированных реакций [196]. Ряд примеров таких реакций приведен на схемах (237)—(242) {соответственно по работам [195] (две первые схемы) и [197—200]}.

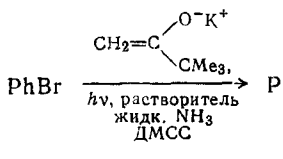
Генерацию анион-радикалов из галогенаренов можно осуществить электрохимическим восстановлением {схемы (243), (244)} [202]; постулируются факторы, способствующие радикально-цепному механизму при нуклеофильном замещении [201].



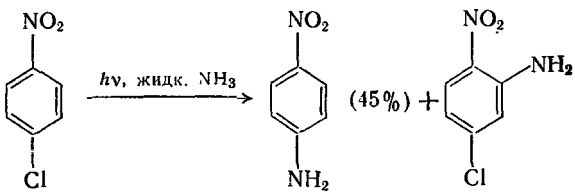
(237)



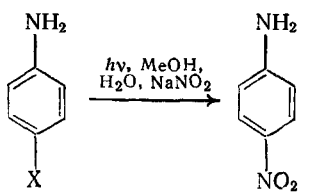
(238)



(239)

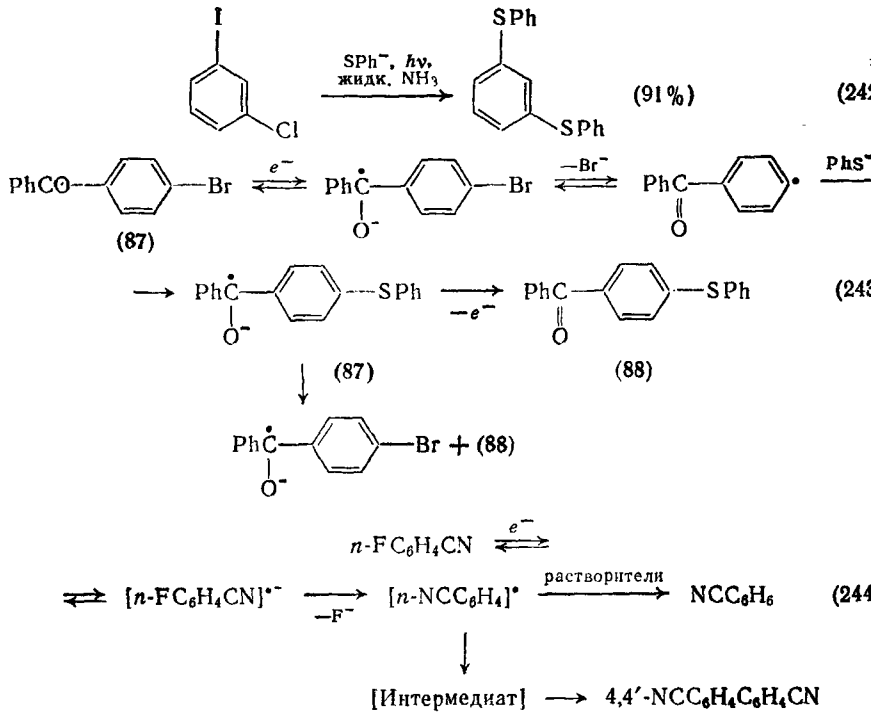


(240)



(241)

(X = F, Cl, Br, I) (выходы соответ. 18, 21, 20 и 10%)



3.6.2. Перегруппировки

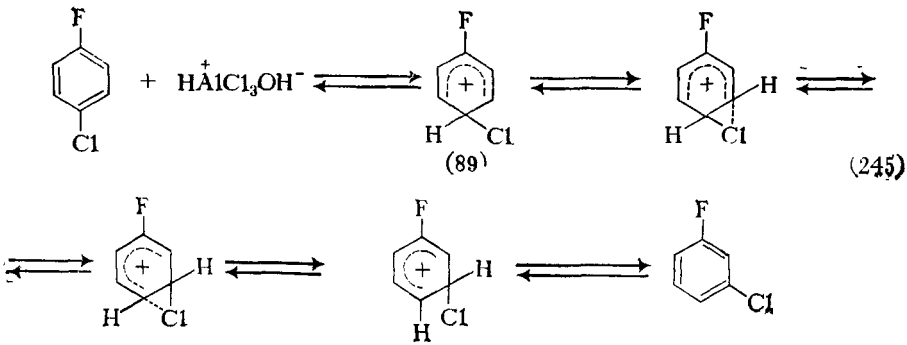
3.6.2.1. Перегруппировки под действием кислот Льюиса

Так же как и в случае алкилароматических систем, в присутствии кислот Льюиса наблюдаются перегруппировки и диспропорционирование галогенароматических соединений. При изучении этих реакций было установлено, что, как правило, атом фтора не способен к миграции, миграция хлора проходит вероятнее всего внутримолекулярно, а бром может мигрировать, как внутри-, так и межмолекулярно [203]. Иодпроизводные в этих условиях склонны к диспропорционированию [204].

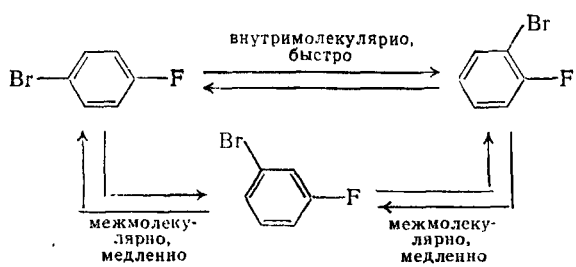
Например, изомеризация фторхлорбензолов, катализируемая хлоридом алюминия, активированным водой, протекает как внутримолекулярный 1,2-сдвиг хлора в промежуточном σ-комплексе (89) [схема (245)]. Равновесная смесь содержит 4% *орто*-, 64% *мета*- и 32% *пара*-фторхлорбензолов [205].

Сходным образом в результате медленного 1,2-сдвига брома проходит изомеризация *м*-бромфторбензола, катализируемая бромидом алюминия, активированным водой. Однако изомеризация *о*- и *п*-бромфторбензолов протекает путем быстрой внутримолекулярной миграции брома [схема (246)] с последующей существенно

более медленной перегруппировкой в равновесную смесь, содержащую 5% *орто*-, 63% *мета*- и 32% *пара*-бромфторбензола.



(245)

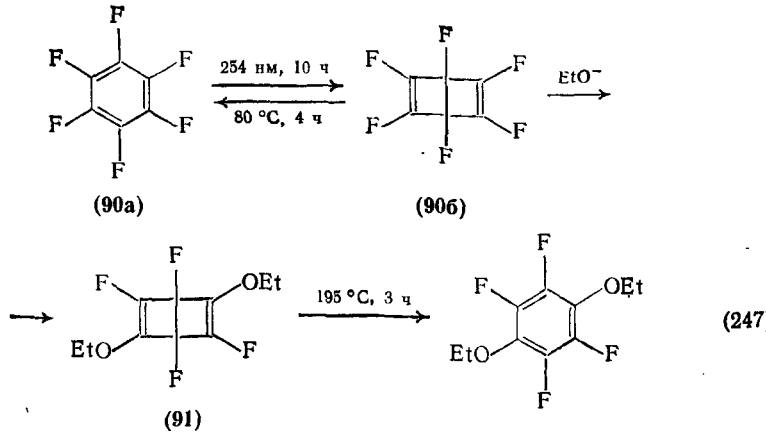


(246)

3.6.2.2. Образование валентных изомеров

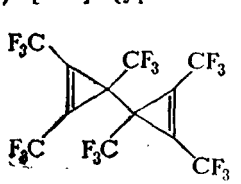
За последние десять лет были выделены и изучены различные валентные изомеры ароматических систем, которые до этого рассматривались только как чисто гипотетические структуры. Большая часть этих изомеров крайне неустойчива и быстро превращается в ароматические соединения, однако в настоящее время стали доступными некоторые чрезвычайно любопытные структуры, особенно содержащие в молекуле несколько перфторалкильных групп [206, 207].

Фотолиз гексафторбензола (**90а**) при 254 нм приводит к изомеру со связью между атомами углерода в *пара*-положении (**90б**), который достаточно устойчив до —15 °С, однако может взрываться при более высоких температурах [208]. Изомер (**90б**) вступает в реакции, типичные для фторалкенов [206] {схема (247)}.

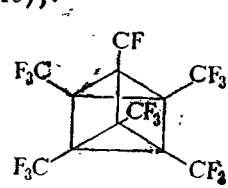


(90а) (90б) (91) (247)

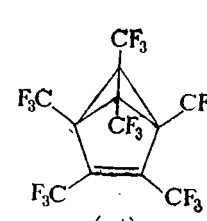
Замечательной системой является $C_6(CF_3)_6$ — это первое соединение, для которого были выделены и изучены все возможные валентные изомеры бензола. Весь набор этих валентных изомеров изображен формулами (92)—(96), рост нумерации от (92) до (96) соответствует уменьшению энтальпии. Изомеры (93)—(96) могут быть получены при фотолизе (96) в газовой фазе или в растворе [209, 210], как показано на схеме (248). Кинетические и термодинамические данные для реароматизации валентных изомеров [211, 211а], позволяют сделать вывод, что главное отличие $C_6(CF_3)_6$ от $C_6(CH_3)_6$ заключается в более высокой энтальпии изомера бензола, содержащего CF_3-группы. Можно полагать поэтому, что несвязные взаимодействия в перфторалкильных соединениях становятся максимальными при расположении заместителей в одной плоскости. В самом деле, при высокой температуре из бензольного производного (97) получают изомер со связью в *пара*-положении (98) [212] {уравнение (249)}.



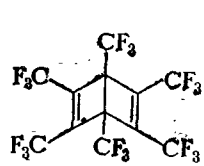
(92)



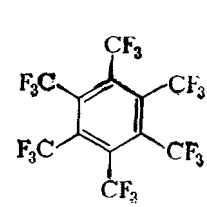
(93)



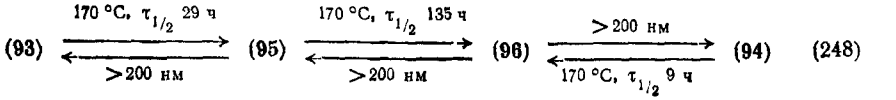
(94)



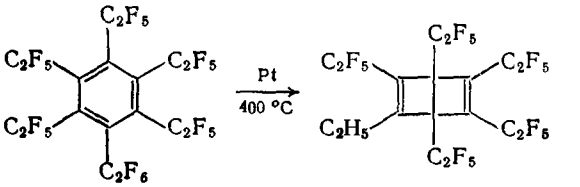
(95)



(96)



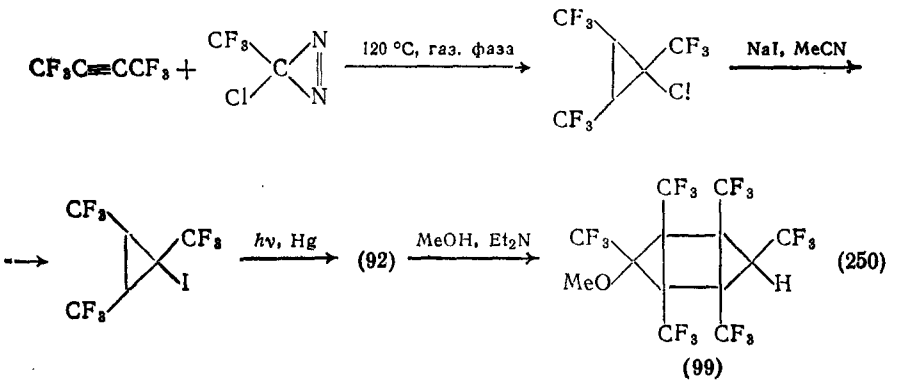
(248)



(249)

(97) (98)

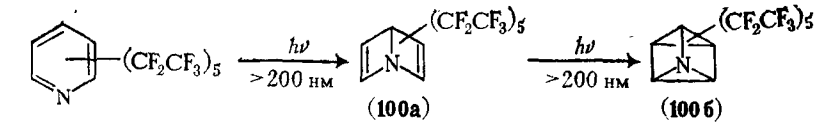
Исходя из гексафторбутина-2, получают бициклопропенильное производное (92), из которого при реакции с метилат-ионом в результате изящного процесса циклизации [213], показанного на схеме (250), образуется единственный стереоизомер (99). Описаны также превращения других перфторалкилбензолов [214].



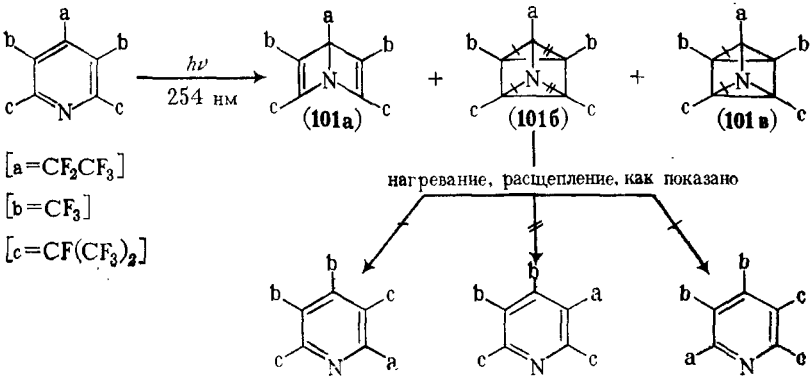
(250)

(99)

Устойчивые валентные изомеры были выделены также для перфторалкильных производных азааароматических соединений. Присутствие в молекуле пяти перфторалкильных групп [215, 216] приводит [см. схемы (251), (252)] к смеси 1-азабициклогексадиеновых производных и к удивительно устойчивому азапризману [см. (100а, б) и (101а—в)]. В то же время присутствие четырех или трех перфторалкильных групп приводит к образованию устойчивых производных 2-азабициклогексадиена (например, (102) и (103) [217] в уравнениях (253) и (254)).

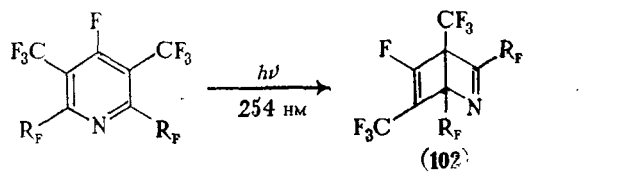


(251)

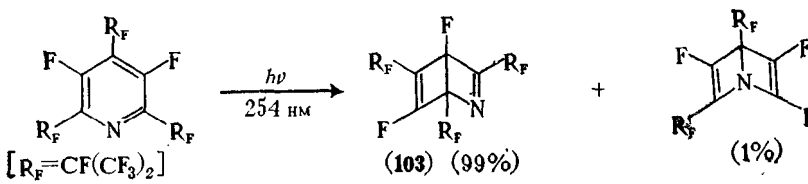


(252)

[a=CF_2CF_3]
[b=CF_3]
[c=$CF(CF_3)_2$]



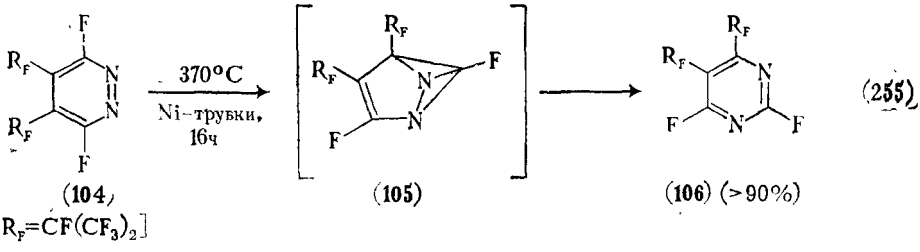
(253)



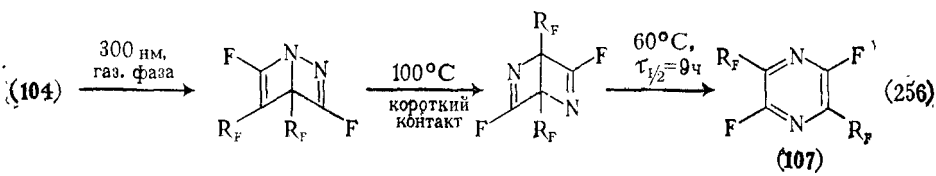
(254)

Фторированные пиридазины при пиролизе [218] и фотолизе [219, 220] претерпевают совершенно удивительную перегруппировку, показанную на примере (**104**). Превращение этого соединения при нагревании в пиримидин (**106**) с очень высоким выходом {схема (255)} проходит, по-видимому, через промежуточное образование диазабензвалена [**105**]. Это подтверждается в высшей степени характерным распределением заместителей в (**106**) так же как и в продуктах пиролиза других фторированных пиридазинов [218]. В отличие от фотолиза (**104**) и родственных ему диазинов, при котором было установлено образование относительно устойчивых интермедиатов со связью между *пара*-атомами и была твердо идентифицирована каждая стадия при превращении (**104**) в пиразин (**107**) [схема (256)], в случае фторированных пиридазинов не было выделено никаких промежуточных валентных изомеров.

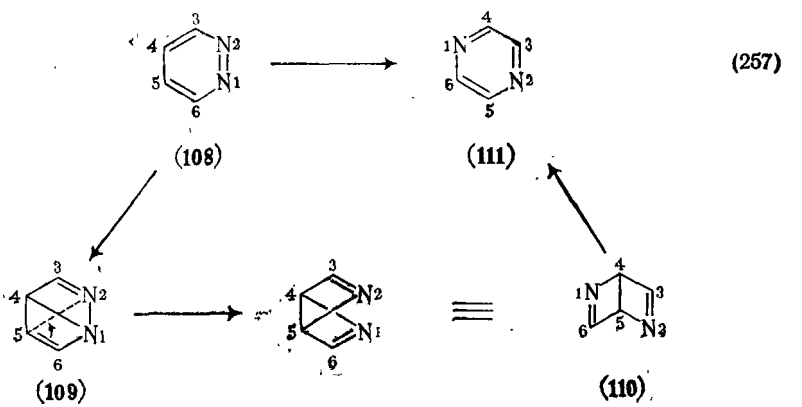
Исследование реакций различных фторированных диазинов с применением ловушек и установлением структуры соответствующих промежуточных соединений позволила обнаружить новый механизм перегруппировки (108) в (111), показанный на схеме (257).



(104), $[R_F=CF(CF_3)_2]$ (105) (106) (>90%) (255)



(104) (107) (256)



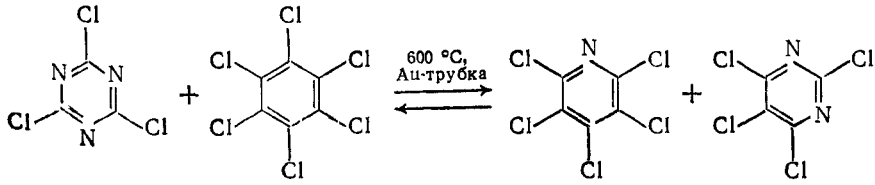
(108) (111) (257)

(109) (110)

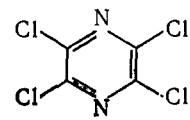
При нагревании гексахлорбензола и трихлор-1,3,5-триазина при 600°С [221] наблюдалась интересная реакция метатезиса с распределением изомеров, близким к равновесному [схема (258)]. Эта реакция характерна и для некоторых других перхлорированных азотсодержащих гетероциклов.

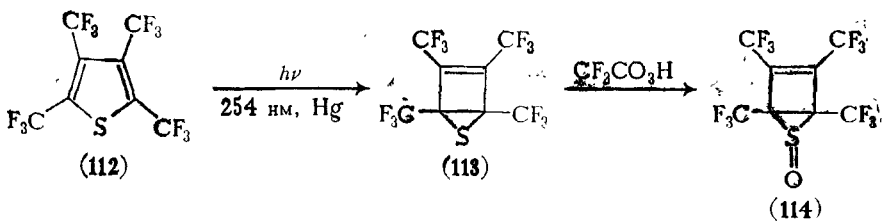
При фотолизе перфтортетраметилтиофена (112) [222] образуется валентный изомер (113), который можно превратить в сульфоксид (114). Последний представляет собой удивительно подвижную молекулу, дающую только один сигнал ^{19}F в ЯМР-спектрах трифторметильных групп даже при —95°С. Этот факт можно объяснить, как показано на схеме (259), предполагая процесс

внутреннего замещения с участием несвязных электронных пар [223]. Недавно наблюдалось также установление равновесного распределения трифторметильных групп в (112) [224].



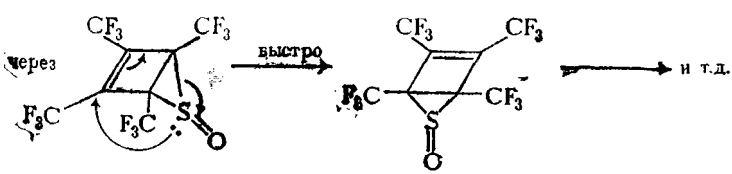
(258)





(112) (113) (114)

(259)



ЛИТЕРАТУРА

1. «The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond», ed. S. Patai, Wiley, New York, 1973, (i) part 1, (ii) part 2.
2. «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», Thieme, Stuttgart, 1962, Vol. 5/3, «Flour- und Chlor-verbindungen».
3. «Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)», Thieme, Stuttgart, 1960, vol. 5/4, «Brom- und iod-verbindungen».
4. «Organic Chlorine Compounds», ed. E. H. Huntress, Wiley, New York, 1948.
5. «Bromine and its Compounds», ed. Z. E. Jolles, Benn, London, 1966.
6. «Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmar)», Wiley-Interscience, (i) 1964, vol. 3, bromine, (ii) 1964, vol. 5, chlorine, (iii) 1966, vol. 9, fluorine, (iv) 1966, vol. 11, iodine.
7. *R. D. Chambers*, «Fluorine in Organic Chemistry», Wiley-Interscience, New York, 1973.
8. *W. A. Sheppard and C. M. Sharts*, «Organic Fluorine Chemistry», Benjamin, New York, 1969.
9. *W. J. Feast*, in «Rodds Chemistry of Carbon Compounds, Supplement IAB, Aliphatic Compounds», ed. M. F. Ansell, Elsevier, Amsterdam, 1975.

10. *M. Hudlicky*, «Chemistry of Organic Fluorine Compounds», Ellis-Horwood, Chichester, 1976.
11. Specialist Periodical Reports, «Fluorocarbon and Related Chemistry», ed. R. E. Banks and M. G. Barlow, The Chemical Society, London, (i) 1971, vol. 1, (ii) 1974, vol. 2, (iii) 1976, vol. 3.
12. «Polychloroaromatic Compounds», ed. H. Suschitzky, Plenum, New York, 1974.
13. (i) «Biochemistry Involving Carbon — Fluorine Bonds», ed. R. Filler, A. C.S. Symposium Series No. 28, American Chemical Society, Washington, 1976; (ii) Ref. 1, p. 865; (iii) «Carbon — Fluorine Compounds, Chemistry, Biochemistry, and Biological Activities», Ciba Foundation Symposium, Elsevier, Amsterdam, 1972.
14. *M. L. Poutsma*, in «Methods in Free Radical Chemistry», ed. E. S. Huyser, Dekker, New York, 1969, vol. 1.
15. *W. A. Thaler*, in «Methods in Free Radical Chemistry», ed. E. S. Huyser, Dekker, New York, 1969, vol. 2.
16. *J. M. Tedder*, Quart. Rev., 1960, **14**, 336.
17. *W. A. Pryor*, «Free Radicals», McGraw-Hill, New York, 1966.
18. *D. C. Nonhebel and J. C. Walton*, «Free-Radical Chemistry», Cambridge University Press, 1974.
18a. *C. M. Sharts and W. A. Sheppard*, Org. Reactions, 1974, **21**, 125.
19. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, R. E. Markwell, M. M. Pechet, and H. T. Toh*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 3034.
20. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, R. E. Markwell, M. M. Pechet, and S. Rozen*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 3036.
21. *J. Kollonitsch and L. Barash*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5591.
22. *P. B. D. de la Mare*, «Electrophilic Halogenation», Cambridge University Press, 1976.
23. *S. J. Cristol and W. C. Firth*, Jr., J. Org. Chem., 1961, **26**, 280.
24. *P. Gouverneur and J. P. Soumillion*, Tetrahedron Letters, 1976, 133.
25. *J. G. Traynham*, Tetrahedron Letters, 1976, 2213.
25а. Cc. 1, part 1, p. 549.
25б. Cc. 2, p. 597.
25в. Cc. 2, p. 741.
25г. Cc. 3, p. 334.
25д. Cc. 1, p. 79.
25е. *J. P. West and L. Schmerling*, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3225.
25ж. *D. D. Tanner and G. C. Gidley*, ibid., 1968, **90**, 808.
25з. Cc. 5, p. 267.
25и. Cc. 2, p. 782.
25к. Cc. 3, p. 225.
25л. *R. Breslow, R. J. Corcoran, B. B. Snider, R. O. Doll, P. L. Khanna, and R. Kaleya*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 905.
25м. Cc. 2, p. 634.
25н. Cc. 2, p. 619.
25о. Cc. 2, p. 626.
25п. *Y. Agata, T. Harada, K. Matsuyama, and T. Ikejiti*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 2960.
25р. *V. Calo, L. Lopez, and G. Pesce*, J. C. S. Perkin I, 1977, 501.
25с. *J. San Filippo, Jr., A. F. Sowinski, and L. J. Romano*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 3463.
25т. *N. Inukai, H. Iwamoto, T. Tamura, I. Yanagisawa, Y. Ishii, and M. Marakami*, Chem. Pharm. Bull. (Japan), 1976, **24**, 820.
25у. *J. K. Kochi*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 5274.
25ф. *C. F. H. Allen and C. V. Wilson*, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 1955, 578.
25х. *D H. R. Barton, H. P. Faro, E. P. Serebryakov, and N. F. Woolsey*, J. Chem. Soc., 1965. 2438.
26. *H. L. Goering and D. W. Larsen*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, 5937.
27. *P. I. Abell and L. H. Piette*, J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 916.
28. «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, Wiley, New York, 1973, vol 2.
28а. *F. R. Mayo*, in «Vistas in Free Radical Chemistry», ed. W. A. Waters, Pergamon, New York, 1959, p. 139.

28б. Cc. 3, p. 115.
28в. Cc. 3, p. 116.
28г. *H. L. Goering and L. L. Sims*, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3465.
28д. *N. A. Le Bel*, ibid., 1960, **82**, 623.
28е. *R. F. Merritt and F. A. Johnson*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 416.
28ж. *J. M. Tedder*, Adv. Fluorine Chem., 1961, **2**, 104; *W. T. Miller*, Jr., *J. O. Stoffer, G. Fuller, and A. C. Currie*, J. Amer. Chem. Soc., 1964, **86**, 51.
28з. Cc. 2, p. 534.
28и. Cc. 2, p. 534.
28к. Cc. 2, p. 551.
28л. *M. L. Poutsma and J. L. Kartch*, Tetrahedron, 1966, **22**, 2167.
28м. *M. L. Poutsma*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 4285.
28н. *P. S. Skell and R. R. Pavlis*, ibid., 1964, **86**, 2956.
28о. *I. Urasaki and Y. Ogata*, J. C. S. Perkin I, 1975, 1285.
28п. Cc. 3, p. 100.
28р. *M. S. Kharasch and H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 3432.
28с. *A. Debon, S. Masson, and A. Thuillier*, Bull. Soc. chim. France, 1975, **11—12**, Pt. 2, 2493.
28т. *A. Zareski, J. Wicha, and M. Kocor*, Tetrahedron, 1976, **32**, 559.
28у. *S. Vemura, H. Okazaki, A. Onoe, and M. Okano*, J. C. S. Perkin I, 1977, 676.
28ф. *J. San Filippo, Jr., A. F. Sowinski, and L. J. Romano*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 1599.
29. *G. A. Olah*, Chem. Technol., 1971, 566.
30. *G. A. Olah, R. Renner, P. Schilling, and Y. K. Mo*, J. Amer. Chem. Soc., 1978, **95**, 7686.
31. *P. B. D. de la Mare and R. Bolton*, «Electrophilic Additions to Unsaturated Systems», Elsevier, Amsterdam, 1966.
32. *H. O. House*, «Modern Synthetic Reactions», 2nd edn., Behjamin, Menlo Park, California, 1972. (для углубленного изучения вопросов присоединения галогеноводородов к алкенам см. гл. 8).
33. *C. A. Clarke and D. L. H. Williams*, J. Chem. Soc. (B), 1966, 1126 и цитированные там ссылки.
34. *S. J. Cristol, F. R. Stermitz and P. S. Ramey*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 4939.
35. См. cc. 22, p. 78.
36. *V. Grakauskas*, J. Org. Chem., 1969, **34**, 2835; 1970, **35**, 723.
37. *R. O. C. Norman and R. Taylor*, «Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds», Elsevier, Amsterdam, 1965.
38. Specialist Periodical Report, «Aromatic and Heteroaromatic Chemistry», The Chemical Society, London, 1973—76, vols. 1—4.
38а. *Y. Halpern*, Israel J. Chem., 1975, **13**, 99 (Chem. Abs., 1976, **85**, 32350).
38б. *G. A. Olah, P. Schilling, R. Renner, and I. Kerekes*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3472.
38в. Cc. 5, p. 523.
38г. *C. R. Eck, R. W. Mills, and T. Money*, J. C. S. Perkin I, 1975, 251.
38д. *R. E. A. Dear*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 1703.
38е. *M. Zupan and A. Pollak*, J. C. S. Perkin I, 1976, 971.
38ж. *D. H. R. Barton*, Pure Appl. Chem., 1970, **21**, 285.
38з. Cc. 22, p. 116.
38и. *M. Adinolfi, M. Parrilli, G. Barone, G. Laonigro, and L. Mangoni*, Tetrahedron Letters, 1976, 3661.
38к. *M. J. S. Dewar and R. C. Fahey*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3645.
38л. *D. J. Pasto, G. R. Meyer, and S. Kang*, ibid., 1969, **91**, 2163.
38м. *T. Greibrokk*, Acta Chem. Scand., 1973, **27**, 3368.
38н. Ibid., 1972, **26**, 3305.
38о. *A. Hassner and J. Keogh*, Tetrahedron Letters, 1975, 1575. (использовалась для получения азиридина с низким выходом).
38п. *A. Hassner, G. J. Mathews, and F. W. Fowler*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 5046.

38р. *T. Kanal, M. Ichino, and T. Nakamura*, Japan Kokai, **74**, 76882 (Chem. Abs., 1975, **82**, 16863).
38с. *R. L. Datta and H. K. Mitter*, J. Amer. Chem. Soc., 1919, **41**, 287.
38т. Сс. **37**, p. 255.
38у. *R. C. Cambie, P. S. Rutledge, T. Smith-Palmer, and P. D. Woodgate*, J. C. S. Perkin I, 1976, 1161.
38ф. Сс. 101, p. 42, *R. D. Chambers* (неопубликованное сообщение).
38х. *W. D. Watson*, Tetrahedron, 1976, **30**, 2591.
38ц. *V. Calo, L. Lopez, G. Pesce, F. Ciminale, and P. E. Todesco*, J. C. S. Perkin II, 1974, 1189.
38ч. *P. Menzel and F. Effenberger*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, **11**, 922.
38ш. *M. W. Rathke and A. Lindert*, Tetrahedron Letters, 1971, 3995.
38щ. *E. Kloster-Jenson*, Tetrahedron, 1971, **27**, 33.
38э. *J. F. Normant, C. Chuit, G. Cahiez, and J. Villieras*, Synthesis, 1974, 803.
38ю. *H. C. Brown, M. W. Rathke, and M. M. Rogic*. J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 5038.
38я. *E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, and Posner*, ibid., 1967, **89**, 4245.
39. *C. L. Liotta and P. H. Harris*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 2250.
40. *C. M. Starks and R. M. Owens*, J. Amer Chem. Soc., 1973, **95**, 3613.
41. *D. Landini, F. Montanari, and F. M. Pirisi*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, **879**.
42. *H. Zollinger*, «Diazo and Azo Chemistry», Interscience, New York, **1961**.
43. *H. Suschitzky*, Adv. Fluorine Chem., 1965, **4**, 1.
44. *K. L. Kirk and L. A. Cohen*, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 3060.
45. *G. A. Olah and J. Welch*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 208.
46. *I. L. Knunyants*, Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., 1974, **23**, 1046.
47. *S. P. Anand, L. A. Quarterman, H. H. Hyman, K. G. Migliorese, and R. Filler*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 807.
48. *S. W. Tobey and R. West*, J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, **2481**.
48а. Сс. 18а.
48б. Сс. 18а.
48в. *E. J. Corey and J. E. Anderson*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 4160.
48г. *D L. J. Clive and C. V. Denyer*, Chem. Comm., 1971, 1112.
48д. *E. J. Corey, C. U. Kim, and M. Takeda*, Tetrahedron Letters, 1972, **4339**.
48е. *S. R. Sandler*, J. Org. Chem., 1970, **35**, 3967.
48ж. Сс. 3, p. 631.
48з. Сс. 7, p. 48.
48и. Сс. 7, p. 49.
48к. Сс. 7, p. 49.
48л. Сс. 7, p. 52.
48м. См. 2, p. 913.
48н. *L. Gruber, I. Tomoskozi, and L. Radics*, Synthesis, 1975, 708.
48о. *J. Blum, E. Oppenheimer, and E. D. Bergmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 2338.
48п. *M. P. Doyle, B. Siegfried, and J. J. Hammond*, ibid., 1976, **98**, 1627.
48р. *G. A. Olah and J. Welch*, Synthesis, 1974, 652.
48с. *K. O. Christie and A. E. Pavlath*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 559.
48т. Сс. 2, p. 896.
48у. Н. Солдаболз, Ж. огр. хнм., 1976, **12**, 1592.
48ф. *R. Kumar and P. R. Singh*, Tetrahedron Letters, 1972, 613. (радикальное замещение диазониевой солн).
48х. Сс. 7, p. 16.
48ц. Сс. 7, p. 102.
48ч. Сс. 5, p. 383.
48ш. *J. San Filippo, Jr., A. F. Sowinski, and J. L. Romano*, J. Org. Chem., 1975, 40, 3295.
48щ. *E. C. Friedrich, P. F. Vartanian, and R. L. Holmstead*, J. Organometallic Chem., 1975, **102**, **41**.
48э. Сс. 7, p. 16.
48ю. Сс. 7, p. 39.

48я. *J. San Filippo, Jr., and L. J. Romano*, J. Org. Chem., 1975, **40**, 782.
48аа. Cc. 39.
48бб. Cc. 5, p. 383.
48вв. *J. A Miller and M. J. Nunn*, J. C. S. Perkin 1, 1976, 416.
48гг. *W E Willy, D. R. McKean, and B. A. Garcia*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, **49**, 1989.
48дд. *C. M. Starks*, J. Amer Chem. Soc., 1971, **93**, 195, and Cc. 40.
48ее. *J. Sauer and R. Huisgen*. Angew. Chem., 1960, **72**, 294.
49. *J. L. Adcock, R. A. Beh, and R. J. Lagow*. J. Org. Chem., 1975, **40**, 3271.
50. *R. J. Lagow, L. A Shimp, D. K. Lam, and R. F. Baddour*, Inorg. Chem., 1972, **11**, 2568.
51. *I. Burdon, J. R. Knights, I. W. Parsons, and J. C. Tatlow*, Tetrahedron, 1976, **32**, 1041; *M. Stacey and J. C. Tatlow*, Adv. Fluorine Chem., 1960, **1**, 166.
52. *R. D. Chambers, D. T. Clark, T. F. Holmes, W. K. R. Musgrave, and I. Ritchie*, J. C. S. Perkin 1, 1974, 114.
53. *A. T. Kuhn*, Encycl. Electrochem. Elem. 1975, **4**, 43.
54. *R. D. Chambers, R. Daniels, W. K. R. Musgrave, and P. L. Russel*, J. C. S. Perkin I, 1976, 1069.
55. *T. Chivers*, in Ref. 1 (ii), p. 917.
56. *M. Ballester and S. Olivella*, см. cc. 12, p. 1.
57. *D. E. Moore, J. F. Mills and J. A. Schneider*, U. S. Pat. 3 845 146 (Chem. Abs., 1975, **82**, 31, 101).
58. *W. Gottardi*, Monatsh., 1969, **100**, 42 (Chem. Abs., 1969, **70**, 96331).
59. *B. Iddon, O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, J. A. Taylor, and B. J. Wakefield*, Tetrahedron Letters, 1976, 627.
60. *L. Pauling*, «The Nature of the Chemical Bond», 3rd edn., Cornell University Press, New York, 1960, p. 314.
61. *J. Hine*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 3239.
62. *A. Eggleton, T. Cox, and D. Derwent*, New Sci., 1976, **70**, 402.
63. See Ref 13 (i). Proceedings of American Societies for Experimental Biology.
64. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, H. T. Toh, and M. M. Pechet*, J. Org. Chem., 1972, **37**, 329
65. «Basic Organic Chemistry. Part 5. Industrial Products», ed. J. M. Tedder, A. Nechvatal, and A. H. Jubb, Wiley, New York, 1975.
66. «Halogenated Fire Suppressants», ed. R. G. Gann, A. C. S. Symposium Series 16, American Chemical Society, Washington, 1975.
67. *C. K. Ingold*, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», 2nd edn., Cornell University Press, New York, 1969. [*К. Ингольд*. Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973].
68. *S. R. Hartshorn*, «Aliphatic Nucleophilic Substitution, Cambridge University Press, 1973.
69. *R. A. Sneen*, Accounts Chem. Res., 1973, **6**, 46. Доводы против этой точки зрения см. *D. J. McLennan*, ibid., 1976, **9**, 281.
70. Cc. 8, p. 43.
71. *B. Capon*, Quart. Rev., 1964, **18**, 45; *B. Capon and S. P. McManus*, «Neighbouring Group Participation», Plenum, New York, 1976, vol. 1.
72. *G. D. Sargent*, Quart. Rev., 1966, **20**, 301.
73. *H. C. Brown*, Accounts Chem. Res., 1973, **6**, 377.
74. «Carbonium Ions», ed G. A. Olah and P. von R. Schleyer, Wiley-Interscience, New York, (а) vol. 1, 1968, (б) vol. 2, 1970, (в) vol. 3, 1972.
75. *G. A. Olah*, «Haloniym Ions», Wiley, New York, 1975.
76. *S. P. McManus and P. E. Peterson*, Tetrahedron Letters, 1975, 2753.
77. *G. M. Brook*, «Halogeno Compounds», in MTP International Review of Science, Organic Chemistry, Series One, vol. 2, «Aliphatic Compounds», Butterworths, London, 1973.
78. *P. E. Peterson*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 407.
79. *G. A. Olah and Y. K. Mo*, Adv. Fluorine Chem., 1973, **7**, 69; *G. A. Olah and J. S. Staral*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 6290.
80. *R. D. Chambers, A. Parkin, and R. S. Matthews*, J. C. S. Perkin 1, 1976, 2107.
81. *B. E. Smart and G. S. Reddy*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 5593.

82. *R. West*, Account Chem. Res., 1970, 3, 130; *J. S. Chickos, E. Patton and R. West*, J. Org. Chem., 1974, 39, 1647.
83. *N. Kornblum*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1975, **14**, 734.
84. *J. F. Garst*, Account Chem. Res., 1971, 4, 400.
85. *G. D. Sargent, C. M. Tatum, Jr., and S. M. Kastner*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 7174.
86. *P. G. Gassman and J. L. Marshall*, Org. Synth., 1968, 48, 68.
87. *D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, and E. T. Blues*, Proc. Chem. Soc., 1963, 219.
88. См. сс. 32, chapters 2, 3.
89. *N. G. Gaylord*, «Reduction with Complex Metal Hydrides», Wiley-Interscience, New York, 1956.
90. *H. M. Bell, C. W. Vanderslice, and A. Spehar*, J. Org. Chem., 1969, 34, 3923.
91. *E. J. Corey and J. W. Suggs*, J. Org. Chem., 1975, 40, 2554.
92. *T. Ishihara, E. Ohtani, and T. Ando*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 367.
93. *J. L. Webb, C. K. Mann, and H. M. Walborsky*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2042.
94. *A. J. Duggan and S. S. Hall*, J. Org. Chem., 1975, 40, 2238.
95. *P. E. Verkade, K. S. de Vries, and B. M. Wepster*, Res. Trav. chim., 1964, 83, 367.
96. *Y. Sasson and G. L. Rempel*, Tetrahedron Letters, 1974, 3221.
97. *G. Cahier, D. Bernard, and J. F Normant*, J. Organometallic Chem., 1976, 113, 107.
98. *G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade*, «Organometallic Compounds», 3rd edn., Methuen, London, 1967.
99. *B. J. Schaart, H. W. J. Bodewitz, C. Blomberg, and F. Bickelhaupt*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3712.
100. *S. M. Neumann and J. K. Kochi*, J. Org. Chem., 1975, 40, 599.
101. *B. J. Wakefield*, «The Chemistry of Organolithium Compounds», Pergamon, Oxford, 1974.
102. *C. Chung and R. J. Lagow*, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 1078; *L. G. Sneddon and R. J. Lagow*, ibid., 1975, 302.
103. *V. C. R. McLoughlin and J. Thrower*, Tetrahedron, 1969, 25, 5921.
104. *P. L. Coe, N. E. Milner, and J. A. Smith*, J. C. S. Perkin I, 1975, 654.
105. *K. J. Klabunde*, J. Fluorine Chem., 1976, 7, 95.
106. *W. H. Saunders and A. F. Cockerill*, «Mechanisms of Elimination Reactions», Wiley, New York, 1973.
107. Сс. 1, chapter 9.
108. *R. A. Bartsch and J. F. Bunnett*, J. Amer Chem. Soc., 1969, 91, 1376.
109. *S. P. Acharya and H. C. Brown*, Chem. Comm., 1968, 305.
110. *J. Hine, N. W. Burske, M. Hine, and P. B. Langford*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 1406.
110а. *M. Hauptschein and R. E. Oesterling*, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2868.
110б. *N. O. Brace*, ibid., 1964, 86, 2428.
110в. *R. P. Smith and J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1957, 2505; *S. F. Campbell, F. Lancashire, R. Stephens, and J. S. Tatlow*, Tetrahedron, 1967, 23, 4435.
110г. *P. V. Sargeant and C. G. Krespan*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 415.
110д. *A. W. Frank and C. F. Baranauckas*, J. Org. Chem., 1965, 30, 3970.
110е. *B. Gething, C. R. Patrick, M. Stacey, and J. C. Tatlow*, Nature, 1959, 183, 588.
111. *O. R. Pierce, E. T. McBee, and G. F. Judd*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 474; сс. 7, p. 118.
112. Сс. 1, p. 938.
113. *S. F. Campbell, R. Stephens, and J. C. Tatlow*, Tetrahedron, 1965, 21, 2997.
114. *F. Hardwick, A. E. Pedler, R. Stephens, and J. C. Tatlow*, J. Fluorine Chem., 1974, 4, 9.
115. *J. Hine*, «Divalent Carbon», Ronald, New York, 1964.
116. *W. E. Kirmse*, «Carbene Chemistry», Academic, New York, 1964.
117. *D. Seyferth*, Accounts Chem. Res., 1972, 5, 65.
117а. *W. V. E. Doering and A. K. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 6162.
117б. *L. H. Knox, E. Verlarde, S. Berger, D. Cuadriello, P. W. Landis, and A. D. Cross*, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1851.

117в. *V. Franzen*, Chem. Ber., 1962, **95**, 1964.
117г. Сс. 117.
117д. *S. D. Koch, R. M. Kliss, D. V. Lopiekes, and R. J. Wineman*, J. Org. Chem., 1961, **26**, 3122.
117е. *W. Mahler*, Inorg. Chem., 1963, **2**, 230.
117ж. *P. B. Sargeant and C. G. Krespan*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 415.
117з. *R. A. Mitsch*, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 758.
117и. *J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, and D. W. Roberts*, Chem. Comm., 1967, 287.
118. Сс. 7, p. 147.
119. Сс. 10, p. 483, pp. 515—516.
120. *A. E. Newkirk*, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2467.
121. См. сс. 65, p. 166.
122. *A. Campbell and R. Thompson*, «The Modern Inorganic Chemicals Industry», Special Publication No. 31, The Chemical Society, London, 1977.
123. *R. D. Chambers and R. H. Mobbs*, Adv. Fluoride Chem., 1965, **4**, 50.
124. *Z. Rappoport*, Adv. Phys. Org. Chem., 1969, **7**, 1; *S. Patai and Z. Rappoport*, «The Chemistry of Alkenes», ed. S. Patai, Wiley, London, 1964, chapter 8.
125. Сс. 1, p. 466.
126. *G. Modena*, Accounts Chem. Res., 1971, **4**, 73.
127. *M. Hanack*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 364.
127а. *C. W. Wiley*, U. S. Pat, 2 988 537 (1961); Chem. Abs., 1962, **56**, 330.
127б. *I. L. Knunyants, L. S. German, and B. L. Dyatkin*, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk. 1956, 1353; Chem. Abs., 1957, **57**, 8037.
127в. *R. E. Banks, R. N. Haszeldine, an J. M. Robinson*, J. C. S. Perkin I, 1976, 1226.
127г. *W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, C. R. Owen, and Thomas*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 134; *N., Ishikawa, A. Nagashima, and A. Sekiya*, Chem. Letters, 1974, 1225.
127д. *A. W. Frank*, J. Org. Chem., 1965, **30**, 3663.
127е. *O. Scherer, G. Horlein, and H. Millauer*, Chem. Ber., 1966, **99**, 1966.
127ж. *P. Tarrant, P. Johncock, and J. Savory*, J. Org. Chem., 1963, **28**, 839.
127з. Сс. 129.
128. *J. D. Park, R. J. McMurtry, and J. H. Adams*, Fluorine Chem. Res., 1968, **2**, 55.
129. *W. E. Truce and R. Kassinger*, J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, 6450; *W. E. Truce, M. G. Rossmann, F. M. Perry, R M. Burnett, and D. J. Abraham*, Tetrahedron, 1965, **21**, 2899.
130. Сс. 7, p. 163.
131. *H. C. Fielding and A. J. Rudge*, Brit. Pat. 1082127 (1966); Neth. Appl. 6604357 (Chem. Abs., 1967, **66**, 55009).
132. *D. P. Graham*, J. Org. Chem., 1966, **31**, 955.
133. *R. D. Chambers, M. Y. Gribble, and E. Marper*, J. C. S. Perkin I, 1973, 1710.
134. *B. J. Dyatkin, S. R. Sterlin. B. I. Martynov, E. I. Mysov, and I. L. Knunyants*, Tetrahedron, 1971, **27**, 2843.
135. *R. D. Chambers, J. A. Jackson, W. K. R. Musgrave, and R. A. Storey*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 2221; *R. D. Chambers, J. A. Jackson, S. Partington, P. D. Philpot, and A. C. Young*, J. Fluorine Chem., 1975, **6**, 5.
136. *W. C. Kuryla and D. G. Leis*, J. Org. Chem., 1964, **29**, 2773.
137. *W. C. Kuryla*, J. Org. Chem., 1965, **30**, 3926.
138. *G. Wittig and P. Fritze*, Angew. Chem. Internat. Edn., 1966, **5**, 846.
139. Сс. 10, pp. 229, 425.
140. *J. M. Tedder and J. C. Walton*, Accounts Chem. Res., 1976, **9**, 183.
141. «Fluoropolymers», ed. L. A. Wall, Wiley-Interscience, New York, 1972.
142. *H. C. Eleuterio*, U. S. Pat. 2 958 685 (1960); Chem. Abs., 1961, **55**, 6041.
143. *P. B. D. de la Mare and R. Bolton*, «Electrophilic Additions to Unsaturated Systems», Elsevier, Amsterdam, 1966.
144. *Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц*, Усп. хим., 1966, **35**, 417; *B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, and I. L. Knunyants*, Fluorine Chem. Rev., 1969, **3**, 45.
145. *P. E. Peterson and R. J. Bopp*, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 1283.

146. *P. C. Myhre and G. D. Andrews*, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 7596.
147. *A. L. Henne and R. C. Arnold*, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 758.
148. *W. T. Miller, Jr., M. B. Freedman, J. H. Fried, and H. F. Koch*, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4105.
149. *В. В. Бровк и др.*, Ж. орг. хим., 1975, 11, 1031.
150. *D. R. A. Perry*, Fluorine Chem. Rev., 1967, 1, 253.
151. *W. H. Sharkey*, Fluorine Chem. Rev., 1968, 2, 1.
152. *P. D. Bartlett*, Quart Rev., 1970, 24, 473.
153. *R. Hulsgen, R. Grashey, and J. Sauer*, in «The Chemistry of Alkenes», ed. S. Patal, Wiley-Interscience, New York, 1964, p. 779.
154. *D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer, and M. S. Raasch*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 490.
155. *J. L. Anderson, R. E. Putnam, and W. H. Sharkey*, J. Amer. Chem., Soc., 1961, 83, 382.
156. *P. D. Bartlett, G. M. Cohen, S. P. Elliott, K. Hummel, R. A. Minns, C. M. Sharts, and J. Y. Fukunaga*, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 2899.
157. *R. E. Banks, R. N. Haszeldine, and D. R. Taylor*, J. Chem. Soc., 1965, 978.
158. *D. Lomas and P. Tarrant* J. Org. Chem., 1969, 34, 323.
159. *B. E. Kirk and D. R. Taylor*, J. C. S. Perkin I, 1974, 1844.
160. *R. B. Sargeant*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3061.
161. *R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, and D. A. Pyke*, Chem. and Ind. (London), 1965, 564.
152. *L. P. Anderson, W. J. Feast, and W. K. R. Musgrave*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 211.
163. *K. V. Scherer, Jr., and T. J. Meyers*, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6253; Abs. of Papers, 158th National Meeting, Amer. Chem. Soc., New York, 1969, No. ORGN-59.
164. *G. Amiet, K. Nicholas, and R. Pettit*, Chem. Comm., 1970, 161.
165. *M. J. Gerace, D. M. Lemal, and H. Ertl*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 5584.
166. *S. Y. Delavarenne and H. G. Viehe*, in «Chemistry of Acetylenes», ed. H. G. Viehe, Dekker, New York, 1969, chapter 10.
167. Cc. 7, p. 144.
168. *W. J. Middleton and W. H. Sharkey*, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 803.
169. *C. G. Krespan*, J. Org. Chem., 1945, 40, 261.
170. *J. Villieras, P. Perriot, and J. F. Normant*, Synthesis, 1975, 458.
171. *A. Gorgues and A. le Coq*, Bull. Soc. chim. France, 1976, 125.
172. Cc. 12, p. 112.
173. *S. I. Miller and J. I. Dickstein*, Accounts Chem. Res., 1976, 9, 358.
174. *R. Tanaka, M. Rodgers, R. Simonaitis, and S. I. Miller*, Tetrahedron, 1971, 27, 2651.
174a. *C. D. Beard, J. C. Craig, and M. D. Solomon*, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 7944.
174б. *W. Chodkiewicz*, Ann. Chim. (France), 1957, 2, 819.
175. *A. L. Henne and W. G. Finnegan*, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 298.
175a. *R. J. de Pasquale, C. D. Padgett, and R. W. Rosser*, J. Org. Chem., 1975, 40, 810.
176. *M. I. Bruce and W. R. Cullen*, Fluorine Chem. Rev., 1969, 4, 79.
177. *H. C. Brown, H. L. Gewanter, D. M. White, and W. G. Woods*, J. Org. Chem., 1960, 25, 634.
178. *R. D. Chambers, S. Partington, and D. B. Speight*, J. C. S. Perkin I, 1974, 2673.
179. *W. T. Miller, R. J. Hummel, and L. F. Pelosi*, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 6850.
180. *H. Heaney*, Chem. Rev., 1962, 62, 81.
181. *T. L. Gilchrist and C. W. Rees*, «Carbenes, Nitrenes and Arynes», Nelson, Bath, 1969.
182. *R. W. Hoffmann*, «Dehydrobenzene and Cycloalkynes», Academic, New York, 1967.
183. *J. Miller*, «Aromatic Nucleophilic Substituion». Elsevier, Amsterdam, 1968.
184. *J. F. Bunnett and R. E. Zahler*, Chem. Rev., 1951, 49, 273; *J. F. Bunnett*, Quart. Rev., 1958, 12, 1.

185. *R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. S. Waterhouse, D. L. H. Williams, J. Burdon, W. B. Hollyhead, and J. C. Tatlow*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 239.
186. *R. D. Chambers, J. S. Waterhouse, and D. L. H. Williams*, J. C. S. Perkin II, 1977, 585.
187. *J. C. Tatlow*, Endeavour, 1963, **22**, 89.
188. *J. Burdon*, Tetrahedron, 1965, **21**, 3373.
189. *R. J. de Pasquale and C. Tamborski*, J. Org. Chem., 1967, **32**, 3163.
190. *S. L. Bell, R. D. Chambers, M. Y. Gribble, and J. R. Maslakiewicz*, J. C. S. Perkin I, 1973, 1716.
191. *H. Gilman and R. D. Gorsich*, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2217.
192. *I. Haiduc and H. Gilman*, Rev. Roumaine Chim., 1971, **16**, 907; Chem. Abs., 1971, **75**, 76 908.
193. *S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, D. M. Roe, A. J. Tomlinson, adn A. G. Massey*, J. Organometallic Chem., 1968, **14**, 241.
194. *J. F. Bunnett*, Accounts Chem. Res., 1972, **5**, 139.
195. *J. F. Bunnett*, J. Chem. Educ., 1974, **51**, 312.
196. *J. Cornelisse and E. Havinga*, Chem. Rev., 1975, 75, 353.
197. *R. G. Scamehorn and J. F. Bunnett*, J. Org. Chem., 1977, **42**, 1449, 1457.
198. Cc. 196, p. 366.
199. *А. В. Эльстов и др.*, Ж. орг. хим., 1972, 8, 76; 1970, **6**, 1943.
200. *J. F. Bunnett and X. Creary*, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3611.
201. *J. Pinson and J. M. Saveant*, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 933.
202. *M. R. Astrvathan and M. D. Hewley*, J. Amer. Chem. Soc., 1975, **97**, 5024.
203. *H. J. Shine*, «Aromatic Rearrangements», Elsevier, New York, 1967.
204. *P. H. Gore, S. Thorburn, and D. J. Weyell*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 2362.
205. *G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, and R. E. A. Dear*, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3441, 3455; *G. A. Olah and M. W. Meyer*, ibid., 1962, **27**, 3464.
206. Cc. 7, p. 328.
207. *D. Bryce-Smith and A. Gilbert*, «Photochemical Reactions of Aromatic Compounds», in «MTP International Review of Science, Organic Chemistry Series One», vol. 3, «Aromatic Compounds», Butterworths, London, 1973; Tetrahedron, 1976, 32, 1309.
208. *G. Camaggi and F. Gozzo*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 489.
209. *D. M. Lemal, J. V. Staros, and V. Austel*, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 3373.
210. *M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, and R. Hubbard*, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1232.
211. *D. M. Lemal and L. N. Dunlap, Jr.*, J Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, 6562.
211a. *A. M. Dabbagh, W. T. Flowers, R. N Haszeldine, and P. J. Robinson*, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 323.
212. *E. D. Clifton, W. T. Flowers, and R. H. Haszeldine*, Chem. Comm., 1969, 1216.
213. *M. W. Grayston and D. M. Lemal*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 1278.
214. *M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, and M. J. Kershaw*, Tetrahedron, 1975, 31, 1649, and earlier parts.
215. *M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, and J. G. Dingwall*, J. C. S. Perkin I, 1973, 1542.
216. *R. D. Chambers and R. Middleton*, J. C. S. Perkin I, 1977, 1500.
217. *R. D. Chambers and R. Middleton*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 154.
218. *R. D. Chambers, M. Clark, J. R. Maslakiewicz, W. K. R. Musgrave, and P. G. Urben*, J. C. S. Perkin I, 1974, 1513.
219. *R. D. Chambers, J. A. H. MacBride, J. R. Maslakiewicz, and K. S. Srivastava*, J. C. S. Perkin I, 1975, 396.
220. *R. D. Chambers, J. R. Maslakiewicz, and K. C. Srivastava*, J. C. S. Perkin I, 1975, 1130.
221. *W. Mahler and T. Fukunaga*, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 307.
222. *H. A. Wiebe, S. Braslavsky, and J. Heicklen*, Canad. J. Chem., 1972, **50**, 2721.
223. *J. A. Ross, R. P. Seiders, and D. M. Lemal*, J. Amer. Chem. Soc., 1976, **98**, 4325.
224. *C. H. Bushweller, J. A. Ross, and D. M. Lemal*, J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, 629.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсцисовая кислота 242
Адамантан 68, 130
  гальгенироваиие 161
  окисление 148
  получение 148
  структура 64, 76, 116
  энергетика 118, 119, 122, 129
Адамантан (производные)
  1-метил- 123
  2-метил- 123
  тетраметил- 123
  2-тозилокси- 536
  1-хлор- 351
Адамантанол-1 647
Адамантеи 174
Адамантил-1-катион 520
Адамса катализатор 131
Адипиновая кислота 171
Адиподинитрил 258
Азепин, производные 402
Азобензол 574
Азобисизобутиронитрил 574, 575
Азулен
  основность 521
  получение 447
  протонирование 519
  структура 295, 304, 317, 447
  формилирование 362
  энергетика 447
Азулен (производные) 447, 448
  2-изопропил-4,8-диметил- 447
Акриловая кислота 171
  нитрил
    полимеризация 170, 232, 548
    получение 70, 258
  р-ии присоединения 404, 410
  эфир 548
Акролеин 70, 256
Аксиальные связи 43, 44, 84
Аланин 626, 648
Алициклические соединения 61 сл.
Алканы 56 сл.
  горение 95 сл.
  неразветвленные 57
  номенклатура 56 сл.
  нормальные 57
  получение 67 сл., 134 сл.
  разветвленные 57
  реакции 149 сл.
  стереохимия 75 сл.
  физ. свойства 71—73
Алкены 169 сл.
  галоген- 681 сл.
Алкины 170, 185, 257 сл., 326 сл.
  галоген- 694—697
Аллен
  галогенирование 255
  олигомеризация 256
  структура 25, 171
Аллен (производные)
  1,3-диметил- 36
  1,3-дифенил- 443
  1-метил-1-фенил 443
Аллена схема 102
Аллены 36, 171, 175, 250 сл., 442 сл.
Аллил-анион 300, 493
Аллилбромид 515
Аллил-катион 525
Аллилхлорид 171, 537
Аллоксантин 271
Алмаз, длины связей 75
Амил- 59
Амилоза, циклогекса- 23
Анациклин 249
Анизол
  алкилирование 351, 353
  ацилирование 358
  галогенирование 384
  гидрирование 393
  гидроксилирование 369
  р-ии присоединения 406
Анизол (производные)
  4-бром- 339
  дигидро- 394
  2,4-динод- 299
  2,6-диметил- 384
  2-иод- 426
  4-иод- 399
  4-иод-2,6-диметил- 339
  2-иод-4-нитро- 339
  2-метил- 384
Анилин
  азосочетание 367
  галогенирование 375, 379
  окисление 419
Анилин (производные)
  бром- 379
  4-бром-N,N-диэтил- 379
  N,N-диметил- 362
  N,N-диэтил- 379
  N-метил- 363
  N-метил-N-формил- 363
  нитро- 373
  N,N,N-триметил-3-метокси- 384
Аннулены
  [6]- см. Бензол
  [8]- см. Циклооктатетраен
  [10]- 461, 470, 474
    1,6-имино- 463
    метано- 295, 394, 459, 460, 471—473
    оксидо- 463

Аннулены
[12]- 462, 463, 474, 482, 501
метано- 464, 474, 484
трибензо- 465
[14]- 473, 474
бисметано- 471, 473
бисоксидо- 473
метаноксидо- 395, 473
пропано- 464
[16]- 300, 301, 461, 462, 474
[18]- 459, 460, 465 сл., 474, 502
триоксидо- 466, 470
[20]- 476, 482
[22]- 475, 482
[30]- 459, 483
Аннулеины (производные)
аннелированные 485 сл.
дегидро- 483 сл.
ноны 495 сл.
Антиароматичность 299 сл.
Антраниловая кислота 606
9,10-Антрахинон 414, 419
Антрацен 64
алкилирование 354
гидрирование 390
олигомеризация 407
р-ции присоединения 402, 409, 410, 615
спектры 322
структура 282, 292, 293, 304
сульфирование 372
физ. свойства 320
формилирование 362
энергетика 387
Антрацен (производные) 65
9-ацетокси- 417
бенз- 318, 320, 358
9,10-диметил- 354, 373, 407
1,4-диметокси- 615
9,10-дифенил- 421
2-метил- 415
9-нитро- 387
пергидро- 40, 64, 65, 119, 123
радикал 583
сульфо- 372
9-циано- 407
Апокамфан, производные 352, 353
Арабиноза 37
Арены 314 сл., 697 сл.
номенклатура 315 сл.
получение 322 сл.
спектры 319—321
реакции 329 сл., 390 сл., 697 сл.
физ. свойства 319 сл.
Арины 601 сл., 697, 698
Ароматичность 281 сл., 289 сл., 303 сл.
антиАроматичность 299 сл.
неАроматичность 305
Ассиметрический центр 21
Аспиреон 248, 250
Астераны 66
Асфальт 68
Атропоизомерия 45, 442
Ахиральность 20
статистическая 26
Ацеанафтен 319, 320, 416, 362
Ацеанафтилен 318, 320, 381, 414
5-иод- 381
Ацеины 321
Ацетальдегид
получение 155, 171, 225, 258, 263
структура 28
Ацетанилид 384
Ацетилен
галогенирование 263
гидратация 263
гидрогалогенирование 257, 263, 681
горение 96
олигомеризация 233, 268, 272, 326, 457
получение 70, 71, 258
структура 25, 170
физ. свойства 282
Ацетилен (производные)
бензилфенил- 442
дифтор- 694
дихлор- 694
дициано- 396
фенил- 641, 695
хлор- 24
Ацетилендикарбоновая кислота, диэфиры 267, 405, 409
Ацетон
галогенирование 630
кислотность 564
получение 70, 171
физ. свойства 516
Ацетонитрил 516, 546, 629
Ацетоуксусная кислота, этиловый эфир (Ацетоуксусный эфир) 31
Ацетофенон 324, 415, 546, 629
диметил- 357
4-метил- 360
Ацилоиновая конденсация 143

Байера теория 80
Баллоновый газ 69
Бальца — Шимана реакция 646
Бамфорда — Стивенса реакция 591
Баррелен, бензо- 319, 396, 397
Бартона реакция 193
Баскетан 67
Бензальдегид 48, 51, 36, 647
4-гидрокси- 362
диметил- 361
4-N,N-диметиламино- 362
диизопропил- 361
4-нитро- 415

Бензамид 392
Бензвален 175, 411, 412, 694
Бензгидрол 317, 415
Бензидиновая перегруппировка 428
Бензил-анион 552, 558
Бензилбромид 317, 388, 515
Бензил-катион 525, 539
пентаметил- 519
Бензил-радикал 571, 583, 584
Бензилхлорид 354, 537
Бензин 68—70
Бензойная кислота
восстановление 393
декарбоксилирование 282, 315
металлирование 345
получение 415
Бензойная кислота (производные)
2-диазо- 606
Бензол
алкилирование 322 324, 347—349, 351, 354
ацилирование 358, 360
галогенирование 282, 341, 375, 381, 388, 654
гидрирование 138, 322, 390—392
гидроксилирование 369
горение 69, 96
изомеризация 411, 412
кислотность 547
металлирование 345
нитрование 332—335, 340
нитрозирование 366
окисление 322
получение 159, 282, 315, 322
протонирование 343
реакции присоединения 395 сл., 582, 583
спектры 293, 296—298, 319—321
структура 25, 282 сл., 290, 292 сл., 320, 456
сульфирование 372, 374
физ. свойства 282, 290, 314, 315, 319, 320
формилирование 380 сл.
энергетика 96, 290, 386
Бензол (производные)
амино- см. Анилин
бром- 377, 605
1-бром-2,4-динитро- 649
1-бром-2-нитро- 426
бромпентафтор- 672
бромфтор- 602, 606, 704
трет-бутил- 349, 377, 379, 384, 393
винил- см. Стирол
винил-2,4,6-триметил- 548
гексаметил-
галогенирование 379
гидроксилирование 370
р-ин циклоприсоединения 397
структура 292—294
Бензол (производные)
физ. свойства 319, 320
гексатрифторметил- 707
гексафенил- 544
гексафтор- 412, 706
гексахлор- 710
гидрокси- см. Фенол
дегидро- 396—400, 601 сл.
галогенпроизводные 397 сл., 611
1,4-дибром- 339
2,5-дибром-1-нитро- 340, 425
1,2-ди-*трет*-бутил- 412
1,3-ди-*трет*-бутил- 349
1,2-дигидрокси- см. Пирокатехин
1,3-дигидрокси- см. Резорцин
1,4-дигидрокси- см. Гидрохинон
диметил- см. Ксилолы
2,3-диметил-1-нитро- 397
2,5-диметил-1-нитро- 236, 237
3,4-диметил-1-нитро- 397
1,3-диметокси- 381
1,2-динитро- 656
1,3-динитро- 354
дирадикал 609
1,4-дистирил- 432
дихлор- 609, 627
дьюаровский 175, 411, 412, 694
изопропил- см. Кумол
изопропилметил- см. Цимолы
иод- 381, 426, 605, 607
4-иод-1,3-диметокси- 381
3-иод-1-нитро- 381
ион-радикал 586
метил- см. Толуол
метокси- см. Анизол
нитро-
алкилирование 354
галогенирование 375, 377, 378, 382, 639, 648, 656
горение 96
1-нитро-2-хлор- 425
пентабромнитро- 378
пентаметил- 340, 368
пентафтор- 643, 700
н-пропил- 348
тетра-*трет*-бутил- 413
1,2,3,4-тетраметил- 370
1,2,3,5-тетраметил- 368, 370
1,2,4,5-тетраметил-
азосочетание 368
ацилирование 294
гидрирование 370
р-ии циклоприсоединения 396
физ. свойства 319, 320
1,2,4-три-*трет*-бутил- 413
1,3,5-три-*трет*-бутил- 349, 379, 413
2,4,6-три-*трет*-бутил-1-нитро- 340
триизопропил- 361
3,4,5-трииод-1-нитро- 382
1,2,4-триметил- 395, 397

Бензол (производные)
1,3,5-триметил- см Мезитилен
триметилнитро- 397
фенил- см. Бифенил
фтор- 344, 375, 605, 639, 654
фторхлор- 704
хлор- 38, 604, 605
этил-
галогенирование 389, 390, 628
гидрирование 393
дегидрирование 171, 324
изомеризация 325
окисление 324, 415
получение 171, 322, 348
физ. свойства 69, 320
Бензолсульфохлорид 374
Бензофенон 415, 448, 647
2-амино- 423
2-иод- 425
1,2-Бензохинон 419
тетрахлор- 420
1,4-Бензохинон 419
2,6-диметил- 244
тетрахлор- 420
Бенкезера восстановление 186
Берча восстановление 186, 392
Биарилы 31, 40, 41, 45, 422 сл.
Бибензил 334
Бинафтил 444
4,4′-диамино- 444
2,2′-дигидрокси- 417
Биноры 67
Бисаболен 172
Бисгомокубан 67
Бисгомопентапризман 67
Битум 67, 68
Бифенил
галогенирование 380
гидрирование 393
стереохимия 443, 444
структура 301, 304
физ. свойства 320
формилирование 361, 364
энергетика 387
Бифенил (производные)
4-винил- 548
4,4′-дибром-2,2′-динитро- 428
2,2′-ди-*трет*-бутил- 443
2,2′-диод- 427
2,2′-динитро- 425
2,2′-дихлор- 31
диэтинил- 436
2-иод-2′-этинил- 436
2-литий- 429
4-метокси- 423
2-метокси-2′-нитро- 426
пентафтор- 426
4-формил- 361
Бифенил (производные)
4-хлор- 379
Бифенил-2,2′-дикарбоксальдегид 414
Бифенил-2,2′-дикарбоновая кислота 426
6,6′-динитро- 40, 41, 43, 443, 445
Бифенил-3,3′-дикарбоновая кислота, 6,6′-ди-*трет*-бутил- 443
Бифенил-2,2′-дисульфоновая кислота 443
Бифенилен
получение 427
структура 301, 304, 317
физ. свойства 320
Бифенил-4-карбоксальдегид 361
Бициклические соединения 62 сл., 76, 119 сл., 462, 499, 500
Бломквиста метод 145
Бомбикол 237
Борнан, тозилокси- 176
Бредта правило 174
Бульвален 52
Бутадиен
гидрогалогенирование 239
олигомеризация 195, 246, 256
полимеризация 172, 213, 233, 541, 548
получение 70, 171, 233
π-ии присоединения 146, 246
структура 170
циклизация 309, 310
Бутадиен (производные)
2,3-диметил- 548
1,4-дифенил- 244, 430
2-метил- см. Изопрен
Бутан 31, 59, 68
галогенирование 628
горение 96
дегидрирование 233
изомеризация 156
окисление 154, 155
получение 68, 130
стереохимия 78, 79
структура 57, 58, 98, 106
физ. свойства 72, 73
Бутан (производные)
2,3-дибром- 179
2,2-диметил- 69, 73, 98, 106
2,3-диметил- 98, 106, 625
2-метил- 59
галогенирование 152
структура 58, 98, 99, 106
физ. свойства 69
2,2,3,3-тетраметил- 98, 99, 106
2,2,3-триметил- 98, 106, 109
1-хлор- 624
Бутановая кислота см. Масляная кислота
Бутанол-1 647

Бутанол-2 70
Бутанон-2 70
3-фенил- 49, 51
Бутатриен-1,2,3 170, 257
Бутен-1 70, 71, 171
перфтор- 681
Бутен-2 31, 32
галогенирование 207, 634, 642, 664
дегидрирование 171
получение 70, 71, 179
р-ии присоединения 215
стереохимия 25, 32
структура 38, 169
Бутен-2 (производные)
2-бром- 631
2,3-диметил- 207, 407
3-метил- 240
перфтор- 681
Бутен-1-ин-3 170, 233, 272
Бутил- (*н*-Бутил-) 59
втор-Бутил- 59
трет-Бутил- 59
трет-Бутилбромид 532
трет-Бутил-катион 525, 526, 528, 529, 530
трет-Бутиловый спирт 70
трет-Бутилхлорид 152, 516
Бутин, гексафтор- 396—398, 697, 708
Бутиролактон 358
Бутокси-радикал 572, 576, 579

Ванилин 315
Ванны конформации 85, 112
β-Ветивон 447
Вильсмайера формилирование 330, 362
Винилацетат 258, 541
Винилацетилен см. Бутен-1-ин-3
Винилфторид 681
Винилхлорид 70, 257, 263
Виниые кислоты 21, 23, 32
Виттига реакция 183, 188 сл., 235, 254, 272, 465, 563
Виттига — Хориера реакция 467
Вольфа перегруппировка 600
Вторичная структура полимеров 33
Вторичные алкилы 59
Вудварда — Гофмана правило 217, 312, 462
Вюрца реакция 135, 136, 138, 196, 197

Газ
балонный 69
природный 68
Газойль 68, 158
Газолин 68, 69
Галогеналкаиы 149 сл., 202 сл., 651 сл.
Галогеналкены 681 сл.
Галогеиалкины 694—697
Галогенарены 697 сл.
Галогенид-радикалы 576, 578, 581, 623, 624
Галогеноииевые ионы 664, 665
Гаммета
коистаиты 537
уравнение 384, 385
Гаттермана — Коха реакция 330, 360, 361
Гаттермана реакция 330, 361, 646
Гексагелицен 41, 321, 432
Гексадекаи 57, 72, 98, 107, 134
Гексадиен-2,4-овая кислота, 5-хлор- 39
Гексадиин-1,5 328
Гексакозан 72
Гексаконтан 57, 72
Гексан 57
галогенирование 152
коиформацни 111
структура 98, 106
физ. свойства 69, 72, 73
Гексаи (производиые)
2-бром- 675
диметил- 98, 106
3,5-диметнл-3,5-диэтил- 98
3,4-диэтил- 98
2-иод- 675
2-метил- 98, 106
3-метнл- 98, 106
пентаметил- 98, 106
тетраметил- 98, 99
триметил- 98, 106
2-фтор- 675
хлор- 152, 675
3-этнл- 98, 106, 109
Гексатриен 309, 310
1,6-дифенил- 430
Гексен-1 207
Гексенил-радикал 581
Гектан 57, 136
Гелицены 41, 321, 432—435
Гентриаконтан 57
Генэйкозан 57, 72
11-децил- 107
Геометрическая изомерия 32, 33
Гептадекан 57, 72, 98
Гептадиин-1,6 328
Гептакозан 72
Гептаконтан 57, 72
Гептален 301, 505
иоиы 505, 506
Гептан 57
крекинг 159
структура 98, 106, 109
физ. свойства 69, 72, 73
Гептан (пронзводные)
2,2-диметнл- 106
3,5-диметил-3,5-диэтил- 107
2-метил- 98, 106, 109
3-метил- 98, 106, 109, 155

Гептан (производные)
4-метил- 98, 106
4-метил-3-этил- 98
тетраметил- 98, 107
триметил- 98
триметил-2-этил- 98
4-этил- 98
Гептанол-3, 3-метил- 155
Гептен-1 215
Гермакрен 211
Германа — Могена система 23
Гетеротопия 46—48
Гетерохиральность 26
Гидразилы 571
Гидрориформинг 71
Гидрохинон 369, 419
Глазера реакция 269, 270, 461
Глауцин 422
Глицериновый альдегид 31, 32, 35, 37
Глюкоза 96
Гомберга — Бахмана — Хея реакция 422
Гомберга реакция 575
Гомоароматичность 506, 507
Гомокубан 67
Гомологические ряды 57
Гомопентапризман 67
Гомотопия 46—48
Гомотропилия ионы 493, 506
Гомохиральность 26
Горение алканов и циклоалканов 95 сл.
Гофмана правило 176, 673—675
Группы симметрии 22 сл.
Губена — Гёша ацилирование 331, 365

ДДТ 659, 660
Дегидроаннулены 483 сл.
Декадиини-2,8 269
Декалин 64
конформации 44, 94, 95
структура 40, 63, 122
энергетика 119
Декан 57, 58
получение 131
структура 98, 107
физ. свойства 72, 73
Декан (производные)
4,7-диметил- 137
Децен 131
Диадеман 67
Диазабеизвален 709
Диамантан 66, 123, 130, 148, 161
метил- 124
Диастереомерия 32
Диастереотопные лиганды 46
Диатропные системы 302
Динмид 131
дибензил- 574
диметил- 574
Дикмана циклизация 143
Дильса — Альдера
реакция 144—146, 194, 217, 240 сл., 267, 274, 329, 395 сл., 693
ретрореакция 184
Ди-π-метановая перегруппировка 229
Диметилсульфоксид 516
Диметилформамид 516
Дисиамилборан 234
Диспирододекан 65
Диссимметрия молекул 20
Дифеновая кислота см. Бифенил-2,2′-дикарбоновая кислота
Диэтиловый эфир 516
Додекан 57
галогенирование 641
получение 137
структура 98, 107
физ. свойства 72
Додекаэдран 67
Додецен 215
Докозан 57, 72
бутил- 107
Дотриаконтагектан 57
Дотриакоитан 57
Дотрикозан 107
Дурол см. Беизол, 1,2,4,5-тетраметил-
Дьюаровский
беизол 175, 411, 412, 694
нафталин 413

Еновые реакции 222

Зайцева правило 176, 673—675
Заидмейера реакция 460, 578, 646
Заслоненные конформации 41, 42, 78
Заторможенные конформации 41, 42, 78
Зеркально-поворотные оси 20
Зетрин 436

Изоамил- 59
Изобензофуран, 1,3-дифенил- 614
Изобориилхлорид 513
Изобутан см. Пропан, 2-метил-
Изобутен см. Пропен, 2-метил-
Изобутил- 59
Изобутилхлорид
Изогистрионикотоксин 274
Изология молекул 112
Изомерия 30 сл.
геометрическая 32, 33
конформационная 45
оптическая 21, 32
стерео- 31 сл.
структурная 31, 58
топологическая 33
цис/транс- 32
Изомеры 30
Изооктан 152

Изопентан см. Бутан, 2-метил-
Изопентенилпирофосфат 172
Изопентил- 59
Изопрен 171
  восстановление 240
  олигомеризация 247
  полимеризация 172, 233, 541, 548
  получение 172, 233
Изопропилбензол см. Кумол
Изопропил-катион 525
Изопропиловый спирт 70, 171
Инверсия (и)
  конформации 86
  центр 19, 20
Индан 319, 320
Инданон-1 358
Индантрион-1,2,3 609
Индаценил-ионы 505
Инден 298, 299, 317, 320, 398
Инденил-анион 551
Индол 355, 364
Инкременты групп 103 сл.
Ицнан 67

Кадио — Ходкевича конденсация 270
Камфан 63
Камфен 172
Камфора 186, 188
Камфорсульфоновая кислота, бром- 443
Кана — Ингольда — Прелога система обозначений 34—37
Карбанионы 545 сл., 675—677
Карбенневые ионы 511 сл.
Карбеноиды 588 сл.
Карбены 148, 586 сл., 679—681
Карбокатионы 511 сл., 665—667
Карбониевые ионы 512
Кариофиллен 172, 222
Каркасные структуры 66
β-Каротин 173
Каротиноиды 173, 250
Кастро — Стивенса реакция 261
Катенаны 33, 66
Каучуки 70, 171, 172, 233
Квадрициклан 64, 120
Квинацен 67
  пергидро- 122
Кельша радикал 569
Керосин 68
Кетен 592
Кижнера — Вольфа восстановление 132, 138, 349
Кислотность соединений, типы 546, 547
Клеменсена восстановление 132, 143, 349
Кляйзена перегруппировка 272
Конверта информации 81, 82
Коиго красный 368
Кольбе конденсация 135, 137
Конденсированные системы 64
Конфигурации 32 сл.
Конформации 32, 40—44, 78 сл.
Конформационная изомерия 45
Коричная кислота, эфиры 410
Коричный альдегид 315
Коричный спирт 317
Коронен, бензо- 433
Короны конформация 92
Кортикроцин 248, 262
Кортисалии 250
Коупа
  перегруппировка 194, 223, 273, 311
  элиминирование 178
Коха — Хаафа реакция 211
Крама правила 49
Крезолы
  галогенирование 643
  нитрозирование 366
  окисление 417
  получение 369
Крекинг
  алканов 157 сл.
  нефти 70, 71, 171
Кресла конформации 43, 83, 86, 112, 118
Криптохиральность 27
Кристаллический фиолетовый 521
Ксантомонадин 250
Ксилил- 316
Ксилит 51
Ксилолы
  ацилирование 357
  изомеризация 412
  окисление 322, 414
  нитрование 335, 337
  получение 70, 325
  структура 315
  физ. свойства 69, 319, 320
Кубан 25, 64, 67, 121, 163
Кумил- 316
Кумилхлорид 537
Кумол
  гидрирование 393
  получение 70, 171, 322, 324
  структура 315
  физ. свойства 320
Кумулены 170, 250, 257
Кунеаи 67, 163

Лайдлера схема 102
Лауданозин 422
Лигроин 68
Ликопин 173
Лимонен 172
Лиидлара катализатор 185

«Магическая кислота» 518
Макроциклы 62

Макскарелли реакция 435
Малахитовый зеленый 521
4-нитро- 540
Малеинимид, *н*-бутил- 403
Малеиновая кислота 29, 51
эфир 146
Малеиновый ангидрид 398, 499, 402—404
Малоновая кислота
динитрил 546
диэфир 640
Малые циклы 61
Манксан 63, 123
Маннит 21, 23
Манниха реакция 355
Масляная кислота 59, 629
γ-фенил- 358
Меервейна реагент 426
Мезитил- 316
Мезитилен
азосочетание **368**
ацилирование 360
гидрирование 392
гидроксилирование **369**
протонирование 343
структура 315
сульфирование 374
физ. свойства 320
Мезитилен (производные)
винил- 548
Мезитол см. Фенол, 2,4,6-триметил-
Меллитовая кислота 416
Метакриловая кислота
нитрил 548
эфир 548, 560
Металлоцены 494, 495
Метан
в природе 56, 68
галогенирование 149—153, 623, 635
горение 96
кислотность 547
конфигурация 77
конформации 77
крекинг 158
нитрование 153
окисление 155
получение 68, 70, 130, **155**
структура 25, 56, **57**, **76**, **98**, 290
физ. свойства 72, 73
энергетика 290
Метан (производные)
бром- 515, 661
бромдифторхлор- 660
бромиодхлор- 34
бромтрифтор- 660
динитро- 546
дифенил- 389, 390, 546
дихлор- 19, 24, 48
нитро- 153, 546
тетрабром- 661
Метан (производные)
тетранитро- 645
тетрафтор- 657
тетрахлор- 651, 659, 672
три-*трет*-бутил- 75, 76
трифенил- 298, 546
трифенилхлор- 317, 513, 537, 568
трихлор- 19, 24
фтор- 151, 658
хлор- 150, 153
Метанол 70, 96, 262, 516
трифенил- 513
Метатезиса реакции олефинов 223
Метил- 59
Метил-аннон 545, 552
дифенил- 552, 554, 555
тригалоген- 593
трифенил- 552, 554, 556, 557, 562, 568
фенил- 552
Метилен
получение 590, 592, 594
реакции 596, 598, 599
структура 586, 587
Метилен (производные)
дифенил- 587
дифтор- 596, 598, 681
Метил-катион 517, 525, 540
дифенил- 525, 529, 531, 539
трифенил-
получение 525
реакции 495, 539, 540, 544
спектры 528—530
структура 527, 532
Метил-радикал 624
получение 568
реакции 571, 576—578, 580, 581, 584
устойчивость 569
Метил-радикал (производные)
трифенил- 574
трифтор- 572, 580, 581
трихлор- 580, 584
Метилэтилкетон см. Бутанон-2
Механизмы реакций
Ad_E2 199
Ad_E3 199
$A—S_E2$ 329
*E*1b 676
E2 677
S_N1 514, 535, 663
S_N2 533, 535, 661
$S_{RN}1$ 703
Мёбиуса топология 308
Миндальная кислота, нитрил 48
Мирцен 172, 246
Михаэля реакция 560
Молекулярных орбиталей методы 523 сл.
Морковникова правило 200, 205
Мостиковые системы 62—64

Муравьиная кислота 516
амид см. Формамид
Мускон 256

Найлон 258
Напряжение в циклах 80 сл., 113 сл.
Нафталин
алкилирование 354
ацилирование 358, 360
галогенирование 380, 634
гидрирование 390, 392, 393, 463, 669
окисление 414, 420
олигомеризация 408
р-ии присоединения 398, 402, 409, 410
структура 282, 292—295, 304, 317
сульфирование 372
формилирование 361, 362, 364
физ. свойства 319, 320
энергетика 387
Нафталин (производные)
ацетил- 360, 410
2-ацетиламино- 376
2-ацетиламино-1-фтор- 376
1,8-бис(фенилэтинил)- 437
винил- 548
гидрокси- см. Нафтол
1,2-дегидро- 602, 612
1,8-дегидро- 400, 603, 609
9,10-дигидро- 461
2,3-дигидроксн-1,4-дифенил- 420
1,8-дииод- 436
1,8-диэтинил- 436
дьюаровский 413
8-иод-1-этинил- 436
2-метил- 408
пергидро- см. Декалин
сульфо- 372
1,3,6,8-тетра-*трет*-бутил- 413
тетрагидро- 319, 320, 392, 400
1,3,8-три-*трет*-бутил- 413
1-фенил- 430
2-фтор- 344
1-хлор- 380
Нафтальдегид 432
Нафтацен 407, 416
Нафтвален 411
Нафтол-2 398, 407
1-амино- 419
Нафтохиноны 419, 420
Неклассические ионы 512
Неопентан см. Пропан, 2,2-диметил-
Неопентил- 59
Неопрен 233, 273
Нефть 67—71, 171, 323
Нитроксиды 571, 572
Нонадекан 57, 72, 98
Нонадиен-1,2 256

Нонакозан 72
Нонаконтан 57
Нонан 57, 72, 73, 98, 107
Нонан (производные)
4,6-диметил-4,6-диэтил- 98, 107
2-метил- 98, 107
5-метил- 98, 107
4,4,6,6-тетраметил- 98, 107
Нонен-2 256
Норадамантан 67
Норандростадиен-1,4-дион-3,17 376
Норборнадиен 598
Норборнан 40, 63, 119, 120
диметил- 121
Норборнен 173, 174, 212, 221
Норборнил-катион 512
Норборнин-2 175
Норкараднен 401
7-трифторметил-7-цнано- 45
Норкараднен-циклогептатриенильная перегруппировка 468 сл.
Норкаран 594
Нормальные алкилы 57
Нортрициклан 120

Обычные циклы 62
Оксетан 45
Октадекан 57, 72, 98, 107
Октадиин-1,7 328
Октакозан 72
Октаконтан 67
Октан 57
галогенирование 628
горение 96
структура 98, 106
физ. свойства 69, 72, 73
Октан (производные)
1-бром- 176
диметил- 98
3,3,6,6-тетраметил- 98, 107
1-хлор- 649
4-этил- 98
Октановые числа углеводородов 69
Октен-1 176, 215
Октен-4-диин-1,7 461
Олефины 169 сл., 264, 265, 681 сл.
Оптическая изомерия 21, 32
Оранжевый II 368
Ориентация замещения в аренах 382
Оси симметрии 19, 20

Паратропные системы 302
Парафин 68
Парафины 56 сл., 149
Патерно — Бюхи реакция 220
Пентадекан 57, 72, 98
Пентадиен-1,3 244
Пентадиен-1,4 170
Пентадиен-2,3 36

Пентакозан 72
Пентаконтан 57, 72
1-иод- 136
Пентален 306, 447, 504, 505
дианион 504
Пентан 57
окисление 155
получение 134
структура 98, 99, 106
физ. свойства 69, 72, 73
Пентан (производные)
2,2-диметил- 98, 106, 109
2,3-диметил- 60, 73, 98, 106, 109
2,4-диметил- 98, 106, 109
3,3-диметил- 98, 106, 107
3,3-диэтил- 98, 106, 107
2-метил-
алкилирование 157
получение 156, 157
структура 98, 106
физ. свойства 69, 73
3-метил- 73, 98, 106
2-метил-3,3-диэтил- 98
2-метил-3-этил- 98, 106
3-метил-3-этил- 98, 106
пентаметил- 98, 99
тетраметил- 98, 106
2,2,3-триметил- 98, 99, 106
2,2,4-триметил- 61, 69, 98, 106
2,3,3-триметил- 98, 106
2,3,4-триметил- 98, 106
1,1,1-трифтор- 624
3-этил- 98, 106
Пентандиол-2,4 36, 38
Пентанол-1, 5-феиил- 416
Пентапризман 67
Пентил- (*н*-Пентил-) 59, 60
трет-Пентил- 59
Пентин-1, 5-фтор- 665
Первичная структура полимеров 33
Перистилан 67
Перициклические реакции 217, 309
Петерсона реакция 181, 183, 192, 254
Петролейный эфир 68
Пивалофенон 445
α-Пинен 21, 23, 46, 172
Пирен
окисление 414
структура 292—295, 304, 317
Пирен (производные)
15,16-дигидро- 174
15,16-дигидро-15,16-диметил-
получение 441, 459, 465
реакции 474, 501
структура 295, 479
гексагидро- 441
Пиретролон 246, 250
Пиридазин-1-оксид 272
Пирокатехин 369, 419
Пиромеллитовая кислота 416
Пиррол 355, 364
Плоскость симметрии 19, 20
Полибутадиен 233
Поливинилацетат 258
Поливинилиденхлорид 659
Поливинилфторид 659
Поливинилхлорид 659
Полиизопрен 233
Поликсилол 439
Полимеры
«живые» 548, 558, 560
типы структур 33
Полиперфторэтилен 657, 659
Полиперхлорэтилен 657
Полипропилеи 213
Полистирол 214, 322, 548, 558
Политетрафторэтилен 657, 659
Полициклические ионы 503—506
Полициклоалканы 62 сл.
Полиэтилен 70
Полукресла конформации 81, 82, 85
Принса
димер 667
реакция 210
Пробковая кислота 141
Пропадиен-1,2 см. Аллен
Пропан 68
галогенирование 151
конформации 78, 79
получение 68, 130, 131
структура 75, 79, 98, 106, 113, 114
Пропан (производные)
2-бром- 536
1,3-дибром- 139
2,2-диметил-
галогенирование 389, 641
конформации 79
нитрование 153
окисление 159
получение 136
структура 58, 75, 76, 98, 99, 106
2-метил- 31, 59
галогенирование 152, 153, 628 641
конформации 79
получение 70, 106, 130
структура 58, 75, 98
2-метил-1-хлор- 152
2-метил-2-хлор- 152, 516
2-нитро- 668
1,2,2,3-тетрабром- 255
2-тозилокси- 536
3-фтор-1-хлор- 347
хлор- 152, 537
Пропанол-1 46
Пропаргильные перегруппировки 262, 263
[3.3]Пропелладиен 406
Пропелланы 65, 66

Пропеллицен 485
Пропен
гидрогалогенирование 633, 636
полимеризация 171
получение 70, 71, 158, 171
Пропен (производные)
1-бром- 672
2-бром- 636, 690
3-бром- 633
гексафтор- 666, 681, 689, 692
2,3-дибром- 255
1,1-дифтор- 633
2-метил- 171, 541
перфтор- 682
3,3,3-трифтор- 693
1-фенил- 202, 204, 638
1-фенил-1,2-дифтор- 638
2-фтор- 666, 690
2-хлор- 690
Пропил- 59
Пропилен см. Пропен
Пропиленоксид 171
Пропил-2-катион 525, 530, 531
Пропионовая кислота 624, 629
β-фенил-, хлорангидрид 358
Пропсевдосимметрия 29, 51
Пропсевдохиральность 29
Простогландины 241, 245
Протоадамантан 67, 122
Прохиральность 29, 30, 49, 51
Псевдовращение в циклах 82
Псевдопельтьерин 453
Псевдохиральность 29, 30, 51
Пуммерера кетои 417
Пшорра реакция 423—425

Радикалы 568 сл.
Радикальные реакции 573 сл.
Разветвленные алканы 57
Раймера — Тимана реакция 364
Рамберга — Беклунда реакция 182, 194, 562
Ревердина перегруппировка
Региоселективность 53
Резонансные энергии 305 сл.
Резорцин 391
2,4,6-триметил- 369
Ренея никель 131
Реформатского реакция 179
Рибит 51
Риттера реакция 151, 211
Риформинг
нефти 70, 71, 323
алканов 159
Розенмунда восстановление 670
Ротаны 67
Рубрен 421

Салициловая кислота 339, 376
Сахароза 96
Свартса реакция 651
Седла конформации 92
Сигматропные реакции 311
Симметрия, элементы и операции 19 сл.
Симмонса — Смита
реагент 148, 218
реакция 594
«Синтез — газ» 71
Сквален 172
Скелла правило 596
Скошенные конформации 41, 42
Сноутан 67
Соланофуран 242
Спартеин 253, 443
Спиро[3.3]гептан 65
Спиро[4.5]декан 122
Спиро[2.2]пентан 65, 120
Спиросоединения, номенклатура 65
Спиро[5.5]ундекан 122
Средние циклы 62
Старшинства правила 34—36
Стеганон 267, 422
Стереогетеротопия 46
Стереомеры 31, 32
Стереоселективные реакции 53
Стереоспецифичные реакции 53
Стеркуловая кислота 268
Стивенса перегруппировка 563, 612
Стильбен 179, 430, 431
2-бром- 430
3,3′-диметил- 430
2-иод- 430
Стильбендиол-4,4′, α,α′-диэтил- 431
Стирол
галогенирование 644
конформации 445
полимеризация 171, 172, 209, 213, 541, 548, 560, 579
получение 171, 322, 324
р-ии присоединения 215, 398—400
структура 315
физ. свойства 320
Стирол (производные)
метил- 548
4-метокси- 548
нитро- 244
хлор- 317, 548
Структурная изомерия 31, 58

Тафта — Ингольда константы 537
Твистан 24, 67
Твист-конформации 85, 86
Тексилборан 234
Теплоты образования углеводородов 97 сл.
Терефталевая кислота 70
Терпены 71, 172 сл.
Терфенил 432
2-амино- 424

Тетрадекан 57, 72, 98
Тетракозан 57, 72
Тетраконтан 57, 72
Тетрамантан 66, 149
Тетрастеран 65
Тетрациклон 614
Тетраэдран 67, 477
Тиофен
тетраметилперфтор- 710
Толил- 316
Толилдиизоцианат 322
Толил-радикал 583
Толуиловый альдегид 361
Толуол
алкилирование 349
ацилирование 365
галогенирование 341, 375, 383, 386, 388—390, 639
гидрирование 393
гидроксилирование 369
дезалкилирование 322, 323
металлирование 345, 386
нитрование 332—335, 341, 360, 383, 386
нитрозирование 367
получение 68, 70, 159
р-ии присоединения 396, 405
сульфирование 372, 373
физ. свойства 320
формилирование 361
Толуол (производные)
2,6-бис(бромметил)- 441
2,6-бис(метилтио)- 441
2-бром- 642
трет-бутил- 337
4-иод- 381
литий- 554, 555
нитро- 333, 345, 360, 415
пентафтор- 699—701
сульфо- 372, 373
этил- 349
Топизм 46 сл.
Топологическая изомерия 33
Топология химическая 27 сл.
Топомерия 52
Торпа реакция 142
Торпа — Циглера реакция 142
Треоза 37
Третичная структура полимеров 33
Третичные алкилы 59
1,3,5-Триазин, трихлор- 710
Триазол, 1-аминобензо- 608
Триаконтан 57, 72
Триамантан 62, 64, 66, 75, 148
2-метил- 75
Триастеран 65
Тридекан 57, 72, 73, 98
Трикозан 57, 72
Триптицен 319, 398
пергидро- 22
Тритил- см. Метил-, трифенил-
Три-*о*-тимотид 23, 26, 41
Тритриаконтан 57
Трифенилен 304, 317, 416, 424, 429, 432
Трициклогептан 64, 120
Трициклододекан 64
Трициклододекатетраен 481
Трициклооктадиен 163
Тропилий-катион 531
кислотность 298, 299
получение 495, 525
реакции 351, 490
спектры 496, 526, 528—530
структура 490, 521
Тропилий-катион (производные)
бензо- 486

Углеводороды 56 сл.
Угли, сгорание 96
Уиланда интермедиат 289, 330
Уксусная кислота
получение 70, 154, 155, 258
физ. свойства 516
Уксусная кислота (производные)
нитрил см. Ацетонитрил
трифтор- 690
Ульмана реакция 422, 425—428
Ундекан 72, 98, 107
5,5,7,7-тетраметил- 98, 107
Ундецил- 60

Фаворского перегруппировка 562
β-Фариезен 172
Фаянса схема 101
Фенантрен 64
галогенирование 380
гидрирование 390, 392, 395
окисление 414, 420
получение 430, 431
структура 282, 294, 304, 317
физ. свойства 320
энергетика 387
Фенантрен (производные)
5-амино-4-метил- 436
9,10-бис(бромметил)- 436
9,10-дегидро- 610, 612
дибензо- 318, 444
9,10-дигидро-4,5-диметил- 444
9,10-дигидро-9-фенил- 436
4,5-диметокси- 430
4,5-метано- 436
пергидро- 64, 65
Фенантридон 423, 430
Фенестран 67
Фенил- 316
Фенилазотрифенилметан 573, 584
Феннл-радикал 569, 578, 582, 583
Фенол
галогенирование 341, 643, 648

Фенол
нитрозирование 366
окисление 419
получение 171, 322, 604
формилирование 362
Фенол (производные)
4-бром-2,6-ди-*трет*-бутил- 378
2,6-ди-*трет*-бутил- 378
метокси- 369
2,4,6-триметил- 369
2,4,6-тринитро- 646, 648
Фены 321
Ферроцен 22, 495
Ферроценил-катионы 522
Филлокладен 172
Фишера — Тропша процесс 71
Фишера — Хеппа перегруппировка 365
Флавинантин, О-метил- 422
Флексирубин 248, 250
Флуораден 298, 299, 448
Флуораденил-анион 551
Флуорантен 317
7-фенилбензо- 437
Флуорен
галогенирование 381
кислотность 298, 299
окисление 562
протонирование 558
структура 317, 318
физ. свойства 320
Флуорен (производные)
9-бензил- 436
Флуоренил-анион 551—553, 555
Флуоренилиден 596
Флуоренон 423, 425
Фогеля метод 463
Формальдегид 48, 155, 234
Формамид, N-метил- 32
Фриделя — Крафтса
алкилирование 330, 346 сл., 385, 542
ацилирование 330, 349, 355 сл., 542
Фрилингин 271
Фрича — Буттенберга — Вихелля перегруппировка 258
Фталевая кислота 414, 416
Фталевый альдегид 465
Фталевый ангидрид 358, 382, 609
1,4-дигидро- 410
тетрагидро- 233
тетраиод- 382
Фталоилпероксид 608
Фталоновая кислота 416
Фукоксантин 257
Фульвен 306, 411, 412
Фумаровая кислота 29, 51
эфиры 409
Фунгихромин 133
Фуран 602, 614
тетрагидро- 516

Хемоселективность 53
Хиральность 20 сл., 29 сл.
Хлоропрен 233
Хлороформ см. Метан, трихлор-
Холестерин 21, 23
Хорнера реакция 236, 254
Хризантемовая кислота 247
Хризен 294, 295, 430
пергидро- 65
Хуан — Минлоиа метод 132
Хунига основание 176
Хуисдикера реакция 137, 627
Хэммонда постулат 535
Хюккеля
правило 289
теория ароматичности 286 сл., 490
топология 308

Цана схема 102
Цедреи 243, 675
Циглера — Натта процесс 213
Циклоалканы 56, 61 сл., 109 сл., 159 сл.
Циклобутадиен
образование 478
спектры 480
структура 299, 300, 303, 306, 456, 477, 480
Циклобутадиен (производные)
тетранод- 693
тетрафтор- 693
тетрахлор- 693
Циклобутадиенил-ионы 492—494
Циклобутадиенкарбоновая кислота
три-*трет*-бутил-, эфир 479
Циклобутан 61
гидрогенолиз 159
конформации 45, 80, 117
получение 139
структура 75, 76, 114, 117
физ. свойства 74
энергетика 115
Циклобутан (производные)
1,2-дибром- 456
1,3-диметил- 81
дифтордихлор- 24
1,2,3,4-тетрахлор- 22
три-*трет*-бутил- 479
этил- 114
Циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота, 1,2-дибром- 456
Циклобутен 184
бензо- 370
1-бром- 456
3,4-диметил- 406
3,4-дихлор- 404

Циклобутенил-катион 528
Циклобутенкарбоновая кислота
бензо- 614
2-бром- 456
Циклобутилиден 601
Циклогексадекан 74, 114, 115
Циклогексадиен-1,2 686
Циклогексадиен-1,3 170, 295
Циклогексадиен-1,4 186
Циклогексадиенил-катион 531
пентаметил- 544
Циклогексадиен-2,5-он, производные 378, 379
Циклогексан
галогенирование 390, 628
горение 96
дегидрирование 159
изомеризация 162
кислотность 298, 547
конформации 43, 44, 83—86, 111—113
получение 139, 145
спектры 25, 27
структура 75, 76, 97, 114
физ. свойства 69, 74
энергетика 115, 117, 129
Циклогексан (производные)
1-бром-5-нод-3-хлор- 38
н-бутил- 114
4-*трет*-бутил-1-циано- 561
гексахлор- 659, 660, 677
н-гептил- 114
н-децил- 114
н-додецил- 114
1,2-диметил- 69, 89, 90, 114, 146
1,3-диметил- 32, 38, 39, 89, 90, 114
1,4-диметил-
конфигурации 39
конформации 89, 90, 112
получение 146
структура 32, 114
1,1-дифтор- 52
метил- 87, 88, 112, 114
н-пропил- 114
1,1,3,5-тетраметил- 91
фтор- 670
хлор- 44, 633
этил- 114
Циклогексанол, 1,4-диметил- 39
Циклогексанон 647
Циклогексатриен 290, 291, 547
Циклогексен 594
галогенирование 207, 633—635, 641
гидрирование 227
получение 145, 146
р-ии циклоприсоединения 269
структура 295
энергетика 290, 291
Циклогексен (производные)
1-бром- 686
Циклогексен (производные)
1-метил- 215
3-метил- 169
Циклогексин 175
Циклогептадекан 74, 114, 115
Циклогептан
изомеризация 162
конформации 92
получение 139
структура 114
физ. свойства 74
энергетика 115
Циклогептанон 141
Циклогептатриен 285, 298, 401, 495, 617
7-метокси- 497
7-трифторметил-7-цианo- 45
Циклогептатриенил-анион 497
Циклогептатриенил-катион см. Тропилий-катион
Циклогептатриенил-радикал 525
Циклогептин 175
тетраметил- 175
Циклодекан 74, 93, 114, 115, 118
Циклодецен 227, 229
Циклодиастереомеры 33
Циклододекан 74, 114, 115
Циклононадиен-1,2 37, 171, 175
Циклононан 74, 93, 114, 115, 119
амино- 93
Циклононатетраенил-ионы 497, 499, 551
Циклононатриен-1,4,7 506
Циклооктадекан 74
Циклооктадиен-1,2 175
Циклооктадиен-1,5 216
Циклооктан 74, 92, 114, 115
Циклооктатетраен 496, 497
восстановление 497, 498
изомеризация 506
получение 268, 285, 456, 457
протонирование 521
р-ии присоединения 459
структура 285, 288, 295, 297, 300, 301, 456—459, 480, 505
Циклооктатетраен (производные)
анион-радикал 497
дианион 497, 505
дикатион 497
тетраметил- 480, 497
Циклооктатетраен-1,2-дикарбоновая кислота, диэфир 405
Циклооктатриен-1,3,5 301
Циклооктатриенил-ионы 486, 497, 551
Циклооктен 114, 227, 301, 405
бензопроизводные 446
Циклооктин 175
Циклопентадекан 74, 114, 115
Циклопентадиен
галогенирование 640

Циклопентадиен
кислотность 298, 303
р-ии циклоприсоединения 146, 241, 617
структура 285
Циклопентадиен (производные)
5-бром- 493
гексахлор- 667
литий- 494
5-хлор- 493
Циклопентадиенил-анион 298, 490, 494, 495, 551, 563
Циклопентадиенил-катион 300, 493, 525
пентафенил- 493
пентахлор- 493
Циклопентадиенил-радикал 525
Циклопентан
изомеризация 162
конформации 80—82
получение 139
структура 75, 76, 114
физ. свойства 69, 74
энергетика 115
Циклопентан (производные)
1,1-диметил- 114
1,2-диметил- 114
1,3-диметил- 82, 114
метил- 82, 114
пропил- 114
1,2,4-трибром- 39
хлор- 629
этил- 112, 114
Циклопентанон 141
Циклопентен 406, 628
Циклопентин 171
Циклоприсоединение
к аренам 395 сл.
— ариинам 609 сл.
— ацетиленам 266—268
— галогеналкенам 691 сл.
— олефинам 144 сл., 216 сл., 691 сл.
Циклопропан
галогенирование 160, 161
гидрогенолиз 159, 160
изомеризация 159
кислотность 298, 547
конформации 80, 113, 117
получение 139
р-ии с аренами 346
структура 25, 75, 76, 80, 114
физ. свойства 74
энергетика 115—117
Циклопропан (производные)
1,2-дибром- 160
1,1-дибром-2-метил-3-фенил- 443
1,1-диметил- 114
1,2-диметил- 80
1,1-дихлор- 61
Циклопропан (производные)
циклопропил- 120
Циклопропен 173, 212, 493
тетрафтор- 666
тетрахлор- 667
Циклопропенил-анион 299, 300, 493, 495
трифенил- 493, 556
Циклопропенилиден 598
Циклопропенил-катион 299, 492, 521, 528, 530, 543
три-*н*-пропил- 492
трис(диметиламино)- 527
трифенил- 492, 544
Циклопропил-анион 299, 300, 493
Циклопропил-гомоаллильная перегруппировка 584
Циклотетрадекан 74, 114, 115
Циклотетраконтан 74
Циклотриаконтан 74
Циклотридекан 74, 114, 115
Циклоундекан 74, 114, 115
Циклоундекапентаенил-катион 500
Циклофаны 408, 421, 437 сл.
Циклоэйкозан 74
Циклоэлиминирование 182 сл.
Циклоэнантиомерия 33
Циклы, классификация 61, 62
Цимолы 315, 320, 340
Цитохаласан 243

Числа симметрии 22

Шанфлиса система 23
Штрауса конденсация 270, 272

Эйкозан 57, 72, 73, 98
Экваториальные связи 43, 44 84
Электроциклические реакции 194 сл.
α-Элиминирование 679
β-Элиминирование 673—679
Энантиомерия 21, 32
Энантиотопные лиганды 46
Эргостерин 245
Эстрадиол, эфир 393
Этан 68
галогенирование 151, 153, 388
конформации 77, 79
крекинг 158
нитрование 153
получение 68, 70, 130
структура 57, 75, 98, 106, 290
физ. свойства 72, 73
энергетика 290
Этан (производные)
бром- 352
1-бром-1-фенил- 396
1-бром-2-фенил- 252
гексафенил- 446, 568
1,2-дибром-1,2-дифенил- 179

Этан (производные)
1,2-дифтор-1,2-дихлор- 20
1,2-дихлор- 45
нитро- 153
1-фенил-1-хлор- 290
2-фенил-1-хлор- 290
хлор- 70, 151
Этанол
горение 96
получение 70, 171
структура 24, 46, 50
физ. свойства 516
Этен см. Этилен
Этил- 59
Этилен
галогенирование 632
горение 96
окисление 225
оксихлорирование 681
полимеризация 171, 688
получение 70, 71, 158, 171
р-ии с дегидроаренами 613
— с литийалкилами 212
— циклоприсоединения 692
структура 25, 169
Этилен (производные)
бромтрифтор- 687, 689
ди-трет-бутил- 174, 227
1,2-дидейтеро- 169
1,1-дифенил- 548, 607
1,1-дифтор- 689
1,1-дифтор-2,2-дихлор- 689, 692
дихлор- 681, 685, 688
нитро- 241
тетрафтор- 681, 683, 687
тетрахлор- 683, 684
тетрациано- 397, 398, 403, 405
трифтор- 581, 689
трифторхлор- 683
трихлор- 681, 688
феннл- см. Стирол
хлор-
Этиленоксид 70, 171, 346, 647
Этил-катион 525
Этил-радикал, производные 571
Этии см. Ацетилен
Эфирные масла 71

Яблочная кнслота 48, 50

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том I

Редакторы:
М. Н. ПАСТУШЕНКО,
Г. Н. ГОСТЕЕВА,
О. И. СЛУЦКИЙ

Художник
Н. В. НОСОВ

Технический редактор
Г. И. КОСАЧЕВА

Корректор
В. М. БЕЛЯЕВА

ИБ № 1149

Сдано в наб. 17.03.81.
Подп. в печ. 07.09.81.
Формат бумаги 60 × 90 1/16.
Бумага тип. № 1.
Литературная гарнитура.
Печать высокая.
Усл. печ. л. 46,0. Усл. кр.-отт. 46,0.
Уч.-изд. л. 54,15. Тираж 15 000 экз.
Зак. 1069. Цена 4 р. 30 к.
Изд. № 2057.

Ордена „Знак Почета"
издательство „Химия",
107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 2
головное предприятие ордена
Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении
Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете
СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Из-
майловский проспект, 29.

Отсканировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1