

## СТРОЕНИЕ КАРБОНИЕВЫХ ИОНОВ \*

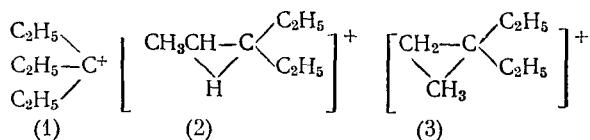
Д. Бетел и В. Голд

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение	106
	Терминология и номенклатура	106
	Экспериментальные методы исследования	107
II.	Заряд карбониевого иона	107
	Гибридизация и аналогия между боранами и карбониевыми ионами	107
	Делокализация заряда	108
	Внутренняя диссипация заряда	108
	Повышение устойчивости в ионах с сопряженными связями	109
	Степень планарности карбониевых ионов с сопряженными связями	111
	Химические последствия делокализации заряда	112
	Сольватация	114
	Межионыные силы	114
III.	Геометрия карбониевых ионов	117
	Стереохимия реакции $S_N 1$	117
	Стерические факторы скорости	118
	«Мостиковые» карбониевые ионы	118
IV.	Мостиковые карбониевые ионы	119
	Происхождение понятия	119
	Кинетические эффекты, происходящие от влияния соседних групп	121
	Стабилизация мостиковых структур	123
	Стереохимические доказательства	124
	Перераспределение изотопной метки	125
V.	Гомоаллильные и циклопропенильные катионы	128
VI.	Присоединение протона к ненасыщенным системам	129
	Образование устойчивых карбониевых ионов из олефинов и кислот	129
	Промежуточные ионные формы, образующиеся из ненасыщенных соединений в кислых средах	130
VII.	Неклассические ионы в газовой фазе	132
	Присоединение катионов к циклопропановому кольцу	132
	Заключение	132

## I. ВВЕДЕНИЕ

*Терминология и номенклатура.* Термин «карбониевый ион» обычно употребляют по отношению к однозарядным органическим катионам, которые нельзя представить обычными формулами, сохраняя четырехвалентность всех углеродных атомов. Их можно рассматривать, как образующиеся из нейтральной молекулы, которая теряет отрицательно заряженный атом или группу (а не только электрон), например, из спирта — путем отщепления гидроксила. Так, в случае исходного спирта  $(C_2H_5)_3COH$  простейшая структура (1) соответствующего иона содержит один трехвалентный положительно заряженный углеродный атом. Иначе этот ион можно было бы представить такими структурами, как (2) или (3), которые заключают в себе двухвалентный водородный или пятивалентный углеродный атом и цикл, отсутствующий в спирте:



\* Quart. Rev., 12, № 2, стр. 173—203 (1958). Перевод Г. С. Гусаковой, С. Я. Мельник, В. М. Полищенко, Г. И. Самохвалова.

Подобные представления, которые в той ли иной степени отражаются формулами (2) и (3), получили развитие лишь в последние годы (хотя следует указать, что для самого триэтилкарбониевого иона они очень мало вероятны). Структуры (2) и (3) часто называют «неклассическими» карбониевыми ионами или ионами «с мостиком» в противоположность таким «классическим», как (1). Реальность тех и других обсуждается в разделе IV.

Для структур типа (2) и (3) еще не разработано рациональной номенклатуры. В настоящее время лучше всего называть каждый отдельный ион, исходя из соответствующей нейтральной молекулы, по карбонильной системе. Тогда (1), (2) и (3) назывались бы триэтилкарбониевым ионом. В некоторых случаях несколько проще называть ион так же, как соответствующий радикал (например, фенилкарбониевый ион — бензил-катион). Ни те, ни другие наименования не отражают строения. Название «триэтилкарбониевый ион» может относиться к (1), (2) и (3) и не исключает существования изомерных ионных структур.

Данный обзор ограничивается рассмотрением карбониевых ионов — производных от спиртов. Он не касается ионов ацилия ( $\text{RCO}^+$ ), которым аналогично соответствуют карбоновые кислоты ( $\text{RCOOH}$ ).

*Экспериментальные методы исследования.* Некоторые карбониевые ионы (такие, как триарилкарбониевые) устойчивы при определенных условиях (часто в сильно кислом растворе), и выяснение их строения представляет обычную проблему органической химии, хотя зависимость их устойчивости от среды налагает ограничения на те методы, которые могут быть применены. Однако существование большинства известных карбониевых ионов кратковременно. Обнаружены они были в ходе исследования органических реакций, анализ механизма которых позволяет выяснить их тонкое строение.

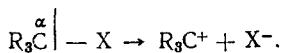
Устойчивые ионы можно изучать такими обычными методами, применимыми для ионных растворов, как измерение электропроводности и определение понижения точки замерзания в соответствующих растворителях. Можно снимать спектры поглощения этих ионов и использовать их для спектрофотометрического и колориметрического определения констант ионизации. О строении неустойчивых ионов судят на основе более косвенных экспериментальных доказательств. Сюда относятся энергия образования ионов, определяемая путем изучения масс-спектров, скорость и тонкие закономерности протекания реакций, в которых предполагается участие карбониевого иона, а также строение и состав продуктов этих реакций. Такими доказательствами служат также стереохимические соотношения между реагирующими и образующимися веществами, которые особенно важны, и перегруппировки в ходе реакций, включая переходные формы, наличие которых может быть показано введением меченых атомов в определенные положения. Далее, иногда бывает возможно судить о природе промежуточного карбониевого иона лишь по составу продуктов реакции.

Результаты этих различных направлений исследования (лишь поскольку они касаются обсуждения строения карбониевых ионов) будут рассмотрены в последующих разделах. Более общие обзоры по химии карбониевых ионов, включая историю вопроса и способы получения, уже опубликовались<sup>1</sup>. Отдельные аспекты недавно были рассмотрены более подробно<sup>2</sup>.

## II. ЗАРЯД КАРБОНИЕВОГО ИОНА

*Гибридизация и аналогия между боранами и карбониевыми ионами.* Соединения электрически нейтрального, связанного с четырьмя другими атомами углерода обладают тетраэдрическим расположением валентностей в соответствии с  $sp^3$ -гибридизацией валентных электронов. Карбо-

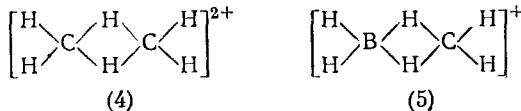
киевые ионы могут рассматриваться как соединения углеродного атома, отдавшего один валентный электрон, т. е. образовавшиеся при ионизации типа:



Если классическая формула, такая как (1) адекватна для образующегося катиона, то валентные электроны будут находиться в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, что должно привести к планарному тригональному расположению связей соединенных с  $\alpha$ -углеродным атомом.

То же количество электронов и вид гибридизации встречаются у бора и можно поэтому ожидать, что карбониевый ион  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  будет обладать той же структурой, что и его изоэлектронный борный аналог  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ . Планарность конфигурации триметилбора установлена методом дифракции электронов<sup>3</sup>.

Аналогию между боранами и карбониевыми ионами нельзя продолжить во всех деталях по разным причинам, главной из которых является электрическая заряженность карбониевого углеродного атома. Так димерный карбониевый ион (4), который аналогичен диборану, неизвестен, вероятно, вследствие перевеса сил электростатического отталкивания над возможной стабилизацией посредством водородных мостиков.



В противоположность этому представляется возможным существование соединений типа (5), хотя они, по-видимому, не привлекли до сих пор серьезного внимания. Ион, подобный (1), не имеет точной параллели в химии бора, так как содержит несколько углеродных атомов, только один из которых мог бы быть описан как изоэлектронный с бором в классическом представлении, в то время как в многоядерных боранах все атомы бора находятся в одном и том же валентном состоянии. С другой стороны, тенденция боранов к образованию водородных мостиков кажется сходной с неклассическим связыванием в карбониевых ионах [как в формуле (2)]. Оба разряда этих разновидностей молекул описываются<sup>4</sup> как «электрононедостаточные».

**Делокализация заряда.** Внутренне присущая неустойчивость заряженной молекулы (и следовательно ее тенденция освободиться от этого заряда посредством рекомбинации ионов) снимается внешней или внутренней диссипацией или делокализацией заряда. Внешняя диссипация достигается взаимодействием иона с окружающей средой (растворитель и противоположно заряженные ионы) (см. стр. 114). Термином «внутренняя диссипация» выражают различные электронные эффекты, которые приводят к делокализации заряда на большей части иона, чем это можно выразить при помощи классической формулы, такой как (1).

**Внутренняя диссипация заряда.** Чрезвычайно неустойчивый карбониевый ион  $\text{CH}_3^+$  стабилизируется, если водородные атомы заместить метильными группами, с образованием  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ . Являясь слабо электронодонорными заместителями, метильные группы понижают положительный заряд в центре иона, и поэтому значительно распространяют заряд (или по крайней мере большую часть его) по периферии иона. Это увеличение устойчивости может быть описано в понятиях индуктивного эффекта и гиперконъюгации, оно соответствует повышающейся стабильности алифатических карбониевых ионов, первичные < вторичные < третичные. Однако до сих пор не удалось придать этой теории более количественного вида.

Проявление внутренней диссипации и увеличения устойчивости в простых карбониевых ионах иллюстрируется потенциалами ионизации раз-

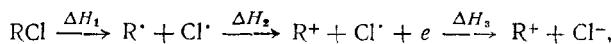
личных алкильных радикалов (собранными Стефенсоном и перечисленными в ссылке<sup>2в</sup>), которые переданы в последующей таблице. Эти значения соответствуют изолированным ионам в газовой фазе и поэтому не усложнены сольватацией или другими влияниями внешней диссипации заряда. Они иллюстрируют повышающуюся стабилизацию заряда в ряду  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 <$  изо- $\text{C}_3\text{H}_7 <$  трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$ . Таким образом, даже в этих простых ионах, по крайней мере значительная часть заряда должна быть локализована на внешних частях иона и не быть сконцентрированной на центральном углеродном атоме. В действительности различие потенциалов ионизации  $\text{CH}_3^+$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  (т. е. изменение энталпии в реакции  $\text{CH}_3^+ + (\text{CH}_3)_3\text{C}^{\cdot} \rightarrow \text{CH}_3^+ + (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ) соответствует порядку, ожидаемому согласно такой наивной электростатической модели реакции как перенос электронного заряда от малого заряженного проводника (размера метильной группы) к большему (размера трет. бутильной группы) \*.

Энергетика ионизации (по Стефенсону<sup>2в</sup>)

Н		Насыщенные радикалы				Сопряженные радикалы		
		метил	этил	<i>n</i> -пропил	<i>t</i> -Пропил	трет. бутил	$\text{CH}_2\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}_2$	$\text{PhCH}_2$
Потенциалы ионизации радикалов (ккал)	312	230	201	183	171	159	188	178
$\Delta H$ для реакции $\text{RCI} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$ в газовой фазе* (ккал)	328	220	192	177	168	149	158	152
223					150	161		

\* Значения в верхнем ряду основаны на теплотах образования аниона из соответствующего алканы и отвечают энергии диссоциации C—Н. Значения в нижнем ряду получены при измерении выходного потенциала R<sup>+</sup> в масс-спектре RCI и сродства к электронам хлора.

*Повышение устойчивости в ионах с сопряженными связями.* Значительно большая стабилизация карбониевых ионов бывает в сопряженных системах, где имеется возможность сопряжения π-электронов групп, присоединенных к центральному (или *a*) углеродному атому со свободной *p*-орбитой этого атома. Примерами этого рода являются, в ряду возрастающей устойчивости, ионы  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ . Действительно, значительная устойчивость трифенилкарбониевого иона давно известна (см. 1). Значения в таблице иллюстрируют качественное различие между насыщенными и сопряженными карбониевыми ионами. Следует отметить, что значения потенциалов ионизации аллильного и *n*-пропильного радикалов очень близки, что соответствует подобию величины и характера группировок в образующихся ионах. Тем не менее, ионизация аллилхлорида энергетически значительно более выгодна по сравнению с *n*-пропилхлоридом. Изменение энталпии при ионизации  $\text{RCI} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$  может быть разделено на три составляющие, соответственно трем гипотетическим ступеням:



где  $\Delta H_3$  — сродство атома хлора к электрону, очевидно, не зависит от природы R.  $\Delta H_2$  представляет потенциал ионизации радикала. Различие в значениях  $\Delta H$  для всего процесса ионизации между аллил- и пропилхлоридами должно быть отнесено к различию на первой ступени, то есть к значениям энергии диссоциации  $\Delta H_1$ . Так как аллилхлорид никоим

\* Так как три валентности углерода планарны как в радикале, так и в карбониевом ионе<sup>5</sup>, большее различие в устойчивости между  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\cdot}$ , чем между  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{CH}_3^{\cdot}$  не может быть отнесено за счет ослабления пространственного напряжения.

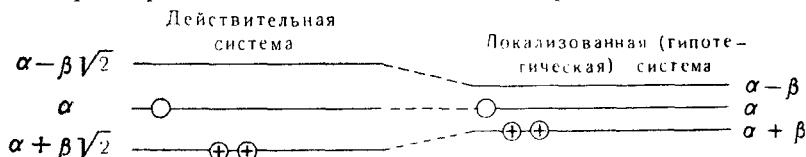
образом не является ненормально неустойчивым (например, в результате пространственных эффектов), меньшая эндотермичность диссоциации аллилхлорида на радикалы должна быть следствием повышенной устойчивости аллильного радикала. Другими словами, одна и та же степень дополнительной стабилизации найдена для аллильного радикала и аллильного катиона — во всяком случае, в первом приближении. Анализ данных, приведенных в таблице для бензильной группы, приводит к аналогичному заключению, что бензильные радикалы и бензильные катионы дополнительно стабилизированы, примерно, в одной и той же степени. Это повышение устойчивости является, следовательно, не результатом присутствия электрического заряда, а результатом квантово-механической делокализации электронов в образующейся сопряженной структуре. Это явление может быть описано как сопряжение



в случае радикалов или карбониевых ионов, соответственно. Сопряжение подобного типа, очевидно, невозможно для хлорида  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Это описание посредством формул с простыми валентными связями совпадает с экспериментальными данными о том, что аллильные радикалы и катионы стабилизируются сопряжением, примерно, в одной и той же степени.

Хюккелевское L. C. A. O. молекулярно-орбитальное приближение<sup>6</sup> приводит к тем же результатам. Разрешенные уровни энергии для электронов в аллильном углеродном скелете даны с левой стороны на рисунке. Имеется два  $\pi$ -электрона в катионе аллила и три в радикале. Низший («связывающий») уровень поэтому дважды занят и в катионе и в радикале, а средний («несвязывающий») уровень занят один раз только в радикале. Высший («разрыхляющий») уровень во всех случаях не занят. Общая энергия  $\pi$ -электронов системы является суммой энергий отдельных электронов, например, в случае радикала  $2(\alpha + \beta\sqrt{2}) + \alpha = -3\alpha + 2\beta\sqrt{2}$ . Правая часть рисунка показывает место энергетических уровней в гипотетическом аллиальном радикале, в котором двойные связи занимают фиксированное положение, как в хлориде.



Уровни энергии в аллильном радикале и катионе

○ — электроны, занимающие уровни в радикале,  $\oplus$  — электроны, занимающие уровни в катионе;  $\alpha$  — кулоновский интеграл;  $\beta$  — резонансный интеграл

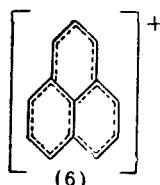
Различие в общей энергии между действительной и гипотетической системами называется энергией резонанса. При сравнении двух половин схемы можно видеть, что эта резонансная энергия остается той же самой, независимо от занятости среднего уровня, т. е. одной и той же и в радикале, и в катионе. Подобные рассуждения могут быть распространены на все радикалы и катионы с сопряженными связями, не обладающие циклами с нечетным количеством членов. Во всех случаях высший, однозамещенный уровень в радикале не является связывающим и соответствует энергии  $\alpha$ , поэтому резонансные энергии радикала и катиона идентичны.

С точки зрения структуры существенно, что теория позволяет вычислить среднее положение нечетного электрона или положительного заряда в радикале и катионе. В формулировках с валентными связями (см. выше) заряд мог быть помещен на любом из конечных углеродных атомов, но не на центральном. Он должен быть поровну распределен между двумя конечными углеродными атомами. В больших катионах с сопряженными связями (не обладающих циклами с нечетным количеством членов) заряд будет всегда распределен между «нечетными» углеродными атомами, например, 1, 3, 5, 7 и т. д., если мы начинаем нумерацию с конечного углеродного атома. Хюккелевский метод также приводит к определенным значениям плотности заряда для всех углеродных атомов, причем эти значения не совпадают для неэквивалентных положений. (Однако индукция может передавать часть заряда также к «четным» положениям.)

Хотя эта теория хорошо выражает многие особенности сопряженных карбониевых ионов, она не является удовлетворительной во всех деталях. Так, она предсказывает общее значение ( $\alpha$ ) потенциала ионизации для всех радикалов с сопряженными связями. Таблица на стр. 109 показывает неправильность этого заключения. Основная причина расхождения лежит, по-видимому, в пренебрежении электрическим отталкиванием, которое стремится сместить электрический заряд к периферии иона, но не проявляет соответствующего влияния на распределение нечетно-электронного спина в свободном радикале. Это отталкивание заряда может быть более облегчено в большем, нежели в меньшем ионе и, следовательно, можно ожидать, что потенциалы ионизации радикалов с сопряженными связями будут снижаться по мере возрастания величины радикала (иона). Это подтверждается двумя последними потенциалами ионизации в таблице. Эти отклонения точно воспроизводятся современной теорией молекулярных орбит, в которой подобное электростатическое взаимодействие принято во внимание<sup>7</sup>.

Более подробные сведения относительно устойчивых ионов с сопряженными связями известны из результатов изучения равновесий ионизации в растворах, особенно спиртов<sup>8</sup> и хлоридов<sup>9</sup> в кислой среде. Эти исследования подтвердили порядок устойчивости арилкарбониевых ионов (первичные < вторичные < третичные), в полуколичественном согласии с хюккелевской теорией молекулярных орбит<sup>10</sup> и показали, что устойчивость ионов повышается электроноотталкивающими заместителями в ароматическом ядре. По-видимому, самым эффективным примером влияния делокализации заряда может служить устойчивость недавно открытого циклогептатриенильного (тропилиевого) катиона<sup>11</sup>, который был предсказан<sup>6</sup> Хюккелем в 1931 г. Бромистый тропилий обладает свойствами ионного соединения. Этот ион настолько устойчив, что соединение может быть перекристаллизовано из этанола, растворителя, с которым большинство карбониевых ионов реагирует почти моментально.

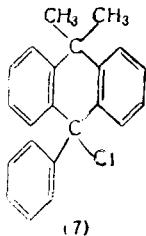
Резонансная стабилизация иона тропилия сравнима со стабилизацией бензола. Другой интересный случай составляет ион (6), представление о высокой устойчивости которого было выведено из теории молекулярных орбит<sup>12</sup> раньше, чем это было подтверждено наблюдением<sup>13</sup>.



*Степень планарности карбониевых ионов с сопряженными связями. Стабилизация сопряженных систем наиболее эффективна, когда все*

$\pi$ -связи лежат в одной плоскости. Полагают, что энергия взаимодействия между отдельными, некопланарными частями сопряженной молекулы снижается пропорционально первой или второй степени косинуса угла изгиба<sup>14</sup>.

Возникают проблемы структуры ди- и триарилкарбониевых ионов. Вычисления, основанные на принятии известных длин связей и ван-дер-ваальсовских радиусов указывают, что при планарной конфигурации трифенильного иона появились бы стерические препятствия между ортого-водородными атомами у соседних колец. Льюис, Магел и Липкин<sup>15</sup> предложили поэтому структуру, в которой каждое бензольное ядро в ионе повернуто к плоскости, в которой расположены три связи к центральному атому. Угол поворота при такой модели, определяют<sup>16</sup>, примерно, в 50° с соответствующим снижением энергии резонанса. Должны существовать две изомерные формы этой структуры: в одной все кольца повернуты в одном направлении, как в пропеллере, в то время как в другой («искривленная спираль») одно кольцо наклонено в противоположную сторону по отношению к двум другим. Оказалось возможным интерпретировать спектр иона кристалл-виолета в понятиях существования этих двух форм<sup>15</sup>. Простые вычисления по методу молекулярных орбит моно-, ди- и триарилкарбониевых ионов указывают<sup>10в</sup>, что резонанс действительно охватывает все кольца, и что изгибание не в такой непреодолимой степени снижает энергию резонанса. Это заключение совпадает с измерениями ионизации таких соединений, как (7), в котором два бензольных ядра стянуты почти до состояния копланарности<sup>17а</sup>. Результаты недавнего изучения инфракрасных спектров кристаллических комплексных галогенидов трифенилкарбониевого иона в сильной степени поддерживают пропеллерную структуру<sup>17,17б</sup>



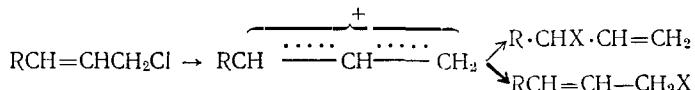
Для ди- и триарилкарбониевых ионов была предложена<sup>16, 18</sup> альтернативная структура, причем предполагается, что (точно копланарное) резонансное взаимодействие включает только одну или, в крайнем случае, две присоединенных арильных группы. Эта модель была предложена для объяснения сходства между электронными спектрами одинаково замещенных ди- и триарилкарбониевых ионов и для объяснения в деталях влияния замещающих групп на основность исходных спиртов<sup>8</sup>. Некоторым из этих явлений объяснение может быть дано и в понятиях пропеллерной модели<sup>10в</sup>.

**Химические последствия делокализации заряда.** Об устойчивости заряда в карбониевом ионе свидетельствует скорость его образования. Промежуточное состояние при сольволизе алкилхлорида (реакция  $S_N^1$ ) требует частичного разделения зарядов. Частичный положительный заряд будет распределен по органической части  $RCl$  таким же образом, как заряд в карбониевом ионе  $R^+$ . Вследствие этого такая структурная особенность, как присутствие «электроноотталкивающих» заместителей, стабилизирующих ион, повысит устойчивость промежуточного состояния, по отношению к исходному соединению и, таким образом, приведет к увеличению скорости ионизации. Так, скорости мономолекулярного сольволиза алкилхлоридов в муравьиной кислоте<sup>19</sup> располагаются по ожидаемому ряду  $CH_3Cl < C_2H_5Cl < \text{изо-}C_3H_7Cl < \text{трет.-}C_4H_9Cl$ . Несомненно, экспериментальные данные этого вида, определенные в основном Хью-

зом и Ингольдом и их школой<sup>20</sup>, предшествовали измерениям потенциалов ионизации радикалов и позволили прийти к правильным заключениям относительно стабильности карбониевых ионов, электронных эффектов заместителей и, следовательно, вытекающего отсюда рассредоточения зарядов. Однако необходимость учитывать силы сольватации и возможное появление пространственных затруднений при ионизации несколько усложняет интерпретацию явлений и это иногда давало повод к спорам.

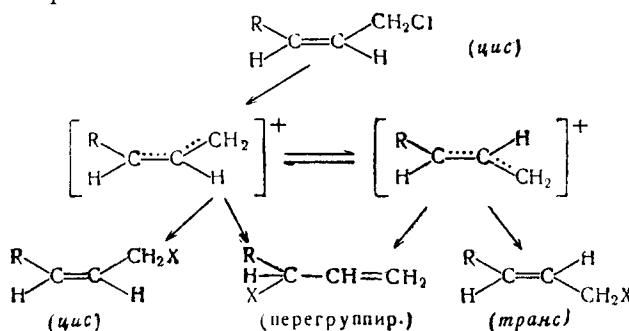
Скорость реакции для аллилхлорида представляется несколько аномальной, так как несмотря на мезомерный эффект, она примерно только в 25 раз больше скорости сольволиза *n*-пропилхлорида<sup>21</sup>.

Делокализация заряда имеет также более прямые химические последствия. Так, распределение заряда между положениями 1 и 3 в аллильном катионе указывает на то, что рекомбинация ионов (или последующая реакция иона с другими веществами) может включать каждое из этих положений и в замещенном аллильном ионе может привести или к соединению с первоначальным положением двойной связи, или к продукту перегруппировки<sup>22</sup>, как показано:



Анионотропные перегруппировки, аналогичные этой аллильной перегруппировке, возможны также в более протяженных конъюгированных системах. Однако всегда нужно иметь в виду, что вышеупомянутая мономолекулярная (*S*<sub>1</sub>) реакция через карбониевые ионы не является единственным механизмом, по которому может происходить перегруппировка<sup>23</sup>.

Можно также ожидать, что сопряжение в аллильном катионе, которое понижает ненасыщенный характер первоначальной двойной связи, делает систему менее «жесткой» и может облегчить геометрическую изомерию, например:



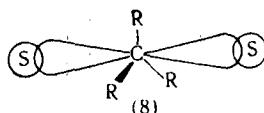
Эта проблема подробно не была изучена, однако имеются некоторые доказательства легкого *цис*-*транс*-взаимообращения конъюгированных карбониевых ионов<sup>24</sup>.

Отсюда также следует, что карбониевый ион, который более эффективно стабилизируется делокализацией заряда, будет менее реакционноспособным по отношению к нуклеофильным реагентам. Это явление подтверждается примерами инертности иона тропилия, упомянутого выше и сравнительной реакционной способностью различных диарилкарбониевых ионов в качестве алкилирующих агентов по отношению к анизолу: более устойчивый дифенилкарбониевый ион менее реакционноспособен, чем 4,4'-дихлордифенилкарбониевый ион<sup>25</sup>. Далее, устойчивые ионы, по-видимому, более «разборчивы»: их относительные скорости реакций с рядом реагентов различной нуклеофильной активности охватывают более широкий диапазон, чем соответствующие относительные скорости

для менее устойчивых (и более реакционноспособных) карбониевых ионов<sup>26</sup>.

**Сольватация.** Ионы, или более обще, электрические заряды, в растворе стабилизируются взаимодействием с молекулами растворителя. Это вполне обычное явление<sup>27</sup>, и его детальное рассмотрение в данной работе было бы неуместно. Существование сольватации указывает на то, что многие молекулы растворителя участвуют в каждом процессе ионизации. По этой причине многие исследователи склонны считать  $S_N1$  реакции скорее многомолекулярными, чем мономолекулярными. Эта, относящаяся к нашему обсуждению, но несколько спорная проблема — определенный ответ на нее в настоящее время недоступен — состоит в том, притянута ли часть сольватирующих молекул более близко, чем остальные, и имеют ли упомянутые силы притяжения свойства направленности. Имеются указания на то, что для простых неорганических ионов (как  $\text{Na}^+$  или  $\text{Br}^-$ ) силы сольватации не имеют ковалентной компоненты, т. е. притяжение чисто электростатическое и поэтому не направленное\*. Это конечно, не означает, что сольватация должна быть одинаково интенсивной по периферии всего иона, так как природа распределения заряда или форма иона, могут вызвать взаимодействие ион — растворитель сильнее по одним направлениям, чем по другим.

Числа сольватации, полученные из многих экспериментальных данных, являются статистическими средними числами (метод средних чисел соответствует изучаемому явлению), и сейчас обычно считают, что это не указывает на перманентную ассоциацию иона с определенным числом молекул растворителя, за исключением «гидратированных» ионов таких, как  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Можно было ожидать, что эти общие положения применимы к карбониевым ионам и, отсюда, что сольватация не имеет структурной направленности в обычном понимании этого слова. Однако противоположная точка зрения была высказана недавно Дерингом и Зейсом<sup>28</sup>, которые считают, что существует частично или полностью ковалентное присоединение двух молекул растворителя к карбониевому иону так, что карбониевый углеродный атом становится «пятивалентно связанным». Это включает в себя перекрывание обеих частей свободных  $p$ -орбит карбониевого иона с орбитами молекул растворителя ( $S$ ), дающее две C—S связи, которые слабее, чем другие связи иона (8).



Грюнвальд, Геллер и Клейн<sup>29</sup> высказали менее определенное предположение, по которому можно представить, что молекулы сольватной оболочки могут занимать определенное число положений вокруг иона. Оба эти предположения были высказаны, чтобы объяснить преобладание инверсии, сопровождающей реакции, и будут здесь в дальнейшем рассмотрены. Ориентированное взаимодействие между ионами и полярными молекулами, существование которого предполагалось в растворе бензола<sup>30</sup>, рассмотрим в связи с межионными силами в этом растворителе.

Обзор методов определения изменения энергии сольватации с изменением структуры карбониевого иона и природы и свойств растворителя лежит за пределами данной работы (см. 2<sup>в</sup>). Вообще говоря, относительно крупные размеры большинства карбониевых ионов вызовут большее снижение энергии сольватации, чем для катионов металлов.

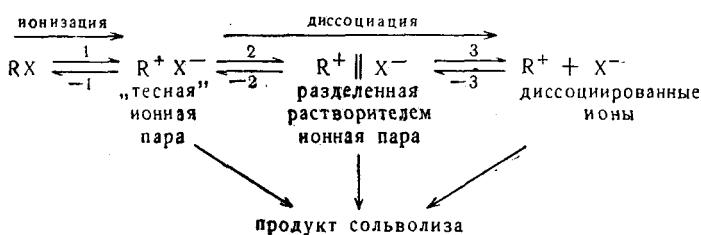
**Межионные силы.** Тесно связанным со стабилизацией путем сольватации является внешняя диссипация заряда и стабилизация ионов

\* Некоторые исследователи (см. ссылку<sup>1<sup>в</sup></sup>) используют термин «сольватация» для обозначения обычного ковалентного связывания между ионом и растворителем, но это не вошло в обычную практику.

межионным притяжением. В каждом ионном растворе некоторая стабилизация происходит от ориентации, являющейся следствием электростатического взаимодействия разноименных и одноименных зарядов. Для разбавленных растворов крупных ионов в растворителях с большой диэлектрической константой (как вода или серная кислота) это явление достаточно точно описано в теории Дебая — Хюкеля, как образование «ионных атмосфер». При высоких концентрациях или, что более подходит к настоящему обсуждению, в растворителях с низкой диэлектрической константой ориентационный эффект электростатической константой, положение менее ясно. Электростатическое притяжение или отталкивание изменяется обратно пропорционально диэлектрической константе ( $D$ ), и в растворителе с низкой диэлектрической константой ориентационный эффект электростатических сил приобретает большое значение по сравнению с эффектом термического колебания, нарушающим ориентацию молекул растворителя. Для удовлетворительного описания физического поведения (проводимости, показателя ионизации и т. д.) в таких системах пользуются понятиями об агрегации ионов в ионные пары, тройные ионы и большие системы<sup>31</sup>.

Последствия межионного притяжения в пределах теории Дебая — Хюккеля, связанные с образованием ионных атмосфер, не были рассмотрены с точки зрения их структурного значения. С другой стороны, кинетические и стереохимические характеристики реакций, включающих карбониевые ионы, особенно в среде с низкой диэлектрической константой, по-видимому, требуют, чтобы образование ионной пары или группы обладало пространственными свойствами в том смысле, что анион и катион, образованные ионизацией органического соединения, стремятся сохранить свою относительную ориентацию. Это указывает, например, на то, что отделяющийся анион стремится «экранировать» карбониевый ион от атаки другим реагентом по тому же самому направлению. Мы вернемся к стереохимическим представлениям на стр. 117.

*S*<sub>1</sub> реакции в уксусной кислоте ( $D=6,2$ ) и бензole ( $D=2,25$ ) обладают высокой чувствительностью к добавленному электролиту или полярным молекулам, и это наблюдаемое явление позволяет перейти к двум следующим предположениям относительно ионной ассоциации. Уинстейн и его сотрудники провели подробное изучение <sup>32</sup> ацетолиза *S*<sub>1</sub> и наблюдали, например, что действие добавленного перхлората лития на скорость реакции было линейным в пределах примерного диапазона концентраций 0,03—0,1 моля (названного авторами «нормальным» солевым эффектом), но что более сильный ускоряющий эффект (или «специальный» солевой эффект), подчиняющийся другой зависимости от концентрации соли, проявлялся ниже этого диапазона. Эти наблюдения интерпретировались в смысле существования двух отличимых и структурно различных типов ионных пар. Предполагается, что первоначально образованные «тесные» (или «внутренние», intimate) ионные пары отличаются от вторичных «свободных» (или «внешних», solvent separated) ионных пар тем, что ни одна молекула растворителя не разделяет ионы пары в первом случае, в то время как это происходит в последнем. Ионизация, диссоциация и сольволиз могут включать следующие стадии:



Последняя форма, то есть свободные ионы, является единственной, которая чувствительна к общеионному эффекту, и может не приниматься в расчет в рассматриваемом растворителе. Регенерации RX из ионной пары не способствует добавление общего иона X<sup>-</sup>, и она была названа «внутренним возвратом». По этой схеме «специальный» ускоряющий солевой эффект приписывается «очищающей» реакции между добавленной солью и разделенной растворителем ионной парой. Эта реакция эффективно конкурирует с реакцией «возврата ионной пары» (—2) и ведет к быстро сольволизуемой ионной паре. В ряде своих работ<sup>32</sup> Уинстейн и др. тщательно разработали это объяснение, в частности, рассмотрением того, как влияет устойчивость карбониевого иона на природу солевого эффекта. Так, считают, что «специальные» солевые эффекты отсутствуют, если реакционная способность иона так высока, что он полностью расстраивается действием растворителя на «тесную» ионную пару. Считают, что «нормальный» солевой эффект влияет на скорость ионизации (1).

В качестве альтернативного и более простого объяснения было предположено<sup>33</sup>, что «нормальный» и «специальный» солевые эффекты могут быть вызваны ионными парами и свободными ионами добавленной соли, в отдельности, но при условии, что предположение о двух видах ионных пар является излишним. Для того чтобы определить адекватность более простой схемы, было бы желательно детальное рассмотрение данных Уинстейна с этой точки зрения.

Исследования реакции перегруппировки, в которой *p*-толуолсульфонатная группа, меченая O<sup>18</sup> в спиртовом кислороде, мигрирует с одного места в молекуле к другому, показывают, что при этом происходит неравномерное распределение O<sup>18</sup> между тремя кислородными атомами сульфонатной группы. Этот результат был интерпретирован, как указывающий на определенное структурное прикрепление двух половин ионной пары<sup>34</sup>, но он может быть также результатом существования неионных внутримолекулярных путей перегруппировки.

Значение состояния ионной агрегации добавленных солей было подробно рассмотрено в связи с изучением S<sub>N</sub>1 реакций в бензоле<sup>30</sup>. Здесь также наблюдается электростатический катализ ионными парами, но отличительной чертой экспериментов явилось открытие внутримолекулярного обмена хлора, замещения азидов и метанолиза трифенилметилхлорида, причем, скорость реакций не зависела от концентрации, но зависела от природы заместителя. Интерпретация этих результатов основана на гипотезе, что мономолекулярное образование карбониевого иона сопровождается немедленной ассоциацией образующейся ионной пары с ионной парой) или (молекулой, в случае неэлектролита) реагента. Эта ступень, в свою очередь, сопровождается перегруппировкой в конфигурацию, благоприятную для реакции, например,



Предполагаемая скорость второй стадии становится понятной, если учесть величину электростатических сил в бензоле. Как указывает Ингольд<sup>30</sup>, два одновалентных противоположно заряженных иона притягиваются друг к другу в бензоле с энергией, эквивалентной значению кинетической энергии на расстоянии 500 Å. Расстояние между частицами в этих растворах составляет ~50 Å, и вполне соответствует расстоянию, при котором электростатическое притяжение между двумя ионными

парами превосходит их кинетическую энергию перемещения. Было также предложено применение этой схемы к мономолекулярным реакциям отщепления в газовой фазе.

Структурная концепция, введенная в эту теорию, состоит в представлении о так называемой «групповой изомерии», т. с. что может быть отличимо различное расположение четырех ионов в четверной группе. В данном случае нас не интересуют другие кинетические оттенки взглядов Уинстейна или Ингольда. Если бы структурные представления одной из схем имели физическую реальность, то им можно было бы найти поддержку и за пределами явлений, которые их вызвали. С этой точки зрения схема Ингольда представляется более интересной. Обнаружение такого подтверждающего доказательства может открыть новую перспективу в структурной химии.

### III. ГЕОМЕТРИЯ КАРБОНИЕВЫХ ИОНОВ

*Стереохимия реакций  $S_N1$ .* С первого взгляда кажется, что переход  $sp^3$  гибридизации центрального углеродного атома в  $sp^2$  при образовании карбониевого иона влечет за собой замену тетраэдрического расположения связей в исходной молекуле планарной конфигурацией в ионе и, следовательно потерю оптической активности, если центральный атом был единственным асимметрическим атомом в молекуле. В последнее время экспериментами показана необходимость изменения этого упрощенного взгляда. Наряду с фактами, указывавшими на образование карбониевого иона иногда отмечались и такие, которые явно противоречили его планарной конфигурации.

На связь между механизмом и стереохимией реакций замещения указывали в 30-х годах Хьюз, Ингольд и сотрудники<sup>20</sup>. Их представления сводились к следующему. Мономолекулярный механизм ( $S_N1$ ) реакции заключается в промежуточном образовании карбониевого иона. Если асимметрический углеродный атом в оптически деятельном исходном соединении является реакционным центром, то ионизация даст ион, который, благодаря своей планарности, будет реагировать с образованием рацемических продуктов, что было отмечено, например, в реакциях некоторых диарилметильных производных<sup>35</sup>. В одноступенчатом замещении (бимолекулярный механизм,  $S_N2$ ) геометрия переходного состояния такова, что замещение в каждой отдельной молекуле обращает конфигурацию центрального (асимметрического) углеродного атома.

Однако во многих реакциях, протекающих по мономолекулярному механизму, образуются оптически деятельные продукты, что указывает на частичное обращение конфигурации наряду с основным процессом рацемизации. Например, ацетолиз оптически деятельного 1-фенилэтилхлорида дал продукт, на 15% инвертированный и на 85% рацемизированный<sup>36</sup>. При метанолиз наблюдалась степень инверсии до 54%<sup>28</sup>. Интересен случай кислородного обмена спиртов с водой в кислом растворе: в нем, как полагают, участвуют карбониевые ионы, образующиеся из спирта путем присоединения к нему протона и последующего отщепления воды; одновременно происходит полная инверсия<sup>37</sup>.

Эти наблюдения могут найти удовлетворительное объяснение, если принять во внимание экранирование карбониевого иона и время его существования. Устойчивый по природе ион существует сравнительно долго и испытывает какое-то количество столкновений прежде, чем вступит, наконец, в реакцию с нуклеофильным реагентом. За время своего существования он может полностью освободиться от аниона (отщепляющейся группы) и стать «спереди» и «сзади» равноценным. В этом случае продукт реакции неизбежно оказывается рацемическим. С другой стороны, менее устойчивый карбониевый ион склонен реагировать вскоре после своего образования и даже до того, как он

полностью освободится от отщепляющейся группировки, т. е. когда он еще связан со своим первоначальным анионом в ионную пару. Отщепляющаяся группировка, таким образом, как бы экранирует карбониевый ион с одной стороны, способствуя тому, чтобы реакция протекала с противоположной стороны, что приводит к частичной инверсии. Эта теория имеет в виду определенную пространственную ориентацию ионов во вновь образовавшейся ионной паре, которую, по терминологии Уинстейна, может быть следовало бы называть «тесной» (*intimate*).

Количественная сторона этих теорий разработана Грюнвальдом, Геллером и Клейном<sup>29</sup>. Они считают, что при взаимодействии с молекулами растворителя (которые сначала сольватируют, а затем разрушают катион) отщепляющаяся группа занимает место одной из сольватирующих молекул и тем самым асимметрично уменьшает число возможных мест атаки катиона со стороны уходящего заместителя. Экспериментально найденную избыточную инверсию можно использовать для расчета числа сольватации. При этом получаются малые и средние величины.

У Дёринга и Зейса<sup>28, 29</sup> своя система. Она по существу основывается на тех же представлениях, согласно которым отщепляющаяся группировка находится по одну сторону плоскости карбониевого иона вместо сольватирующей молекулы. В случае устойчивого карбониевого иона за время его существования анион вытесняется молекулой растворителя, что ведет к образованию симметричного карбониевого иона (и к рацемизации); неустойчивый карбониевый ион атакуется молекулами растворителя прежде, чем уйдет анион. Отличительной особенностью этой системы является гипотеза, что карбониевый ион сольватируется лишь одной молекулой с каждой стороны плоскости, в которой расположены карбониевые валентности. Кроме того, считают, что обе эти молекулы растворителя (или молекула растворителя и отщепляющаяся группировка) удерживаются ковалентными связями [см. (8)]. Понятие «время существования» карбониевого иона можно заменить эквивалентным понятием констант скорости замещения экранирующего иона и атаки карбониевого иона молекулами растворителя, как это сделано Дёрингом и Зейссом.

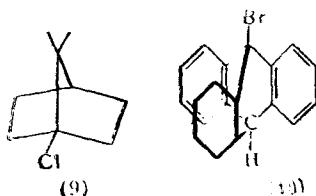
*Стерические факторы скорости.* Образование планарного карбониевого иона из молекулы тетраэдрической конфигурации ведет к увеличению угла между оставшимися связями от 109 до 120°. Таким образом, пространственные затруднения между группами, связанными с центральным атомом, при ионизации уменьшаются, что, вероятно, можно заметить по величине констант равновесия образования, например, триарилкарбониевых ионов с большими орто-заместителями<sup>16, 18</sup>.

Можно ожидать, что сольволиз органических галогенидов с пространственно затрудненной структурой тоже будет идти быстрее, чем аналогичных, но не затрудненных структур, так как в переходном состоянии ионизации величина угла между связями будет где-то в пределах от 109 до 120°. Такая зависимость наблюдалась при сольволизе ряда соединений, содержащих большие третичные алкильные остатки, например, три-трет-бутилметилгалогенидов<sup>38</sup>. Но нужно иметь в виду, что иногда возможно другое объяснение этого «стерического» ускорения, например, гиперконьюгацией<sup>39</sup> или образованием карбониевых ионов с мостиком<sup>17, 40</sup>.

«Мостиковые» карбониевые ионы. Точно так же, как в некоторых третичных галогенидах пространственные затруднения между группами, связанными с центральным углеродным атомом, могут ослабляться при ионизации и способствовать ускорению сольволиза, так и структуры, препятствующие увеличению углов между связями при ионизации, должны проявлять меньшую реакционную способность в мономолекулярных реакциях, что и наблюдалось в бициклических галогенидах, в которых галоид связан с «предмостиковым» углеродным атомом. Так,

✓

кипячение 1-апокамфанилхлорида (9) с водно-спиртовым едким кали или азотнокислым серебром не привело к удалению галоида<sup>41</sup>. Бромтриптицен (10) также не обнаружил реакционной способности, несмотря на наличие трех фенильных групп. При благоприятной ориентации [но не в напряженной структуре, изображенной формулой (10)] фенильные группы стабилизировали бы соответствующий карбониевый ион (сравните с трифенилкарбониевым ионом). В отличие от трифенилметилгалогенидов бромтриптицен растворяется в жидким сернистом ангидриде, давая бесцветный, не обладающий электропроводностью раствор<sup>42</sup>.



В формуле (10) три о-фениленовых кольца в бромтриптицене расположены симметрично относительно оси Br—C—C—H. Связи Кекуле в выступающем вперед кольце для ясности опущены.

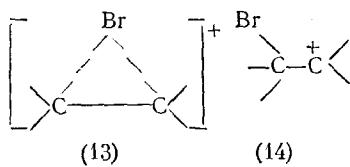
В обоих случаях жесткая циклическая структура не допускает образования копланарной системы связей «предмостикового» углеродного атома, тем самым препятствуя ионизации. Уже указывалось<sup>17</sup>, что циклическая структура, затрудняющая приближение нуклеофильных реагентов «с тыла», не позволяет реакции идти по механизму  $S_N2$ .

Прямое доказательство трудности образования «мостиковых» карбониевых ионов дали исследования методом бомбардировки электронами<sup>43</sup>. Потенциалы образования ионов (11) и (12) оказались заметно больше, чем у аналогичного планарного, триметилкарбониевого иона. Значительно, что ион (12) имеет более низкий потенциал образования, чем его аналог (11), наряду со своей более подвижной структурой, которая допускает большую копланарность трех связей карбоний-углеродного атома. Кроме того, можно провести качественную параллель между потенциалами образования этих ионов и реакционной способностью соответствующих бромидов при мономолекулярном сольволизе<sup>44</sup>.

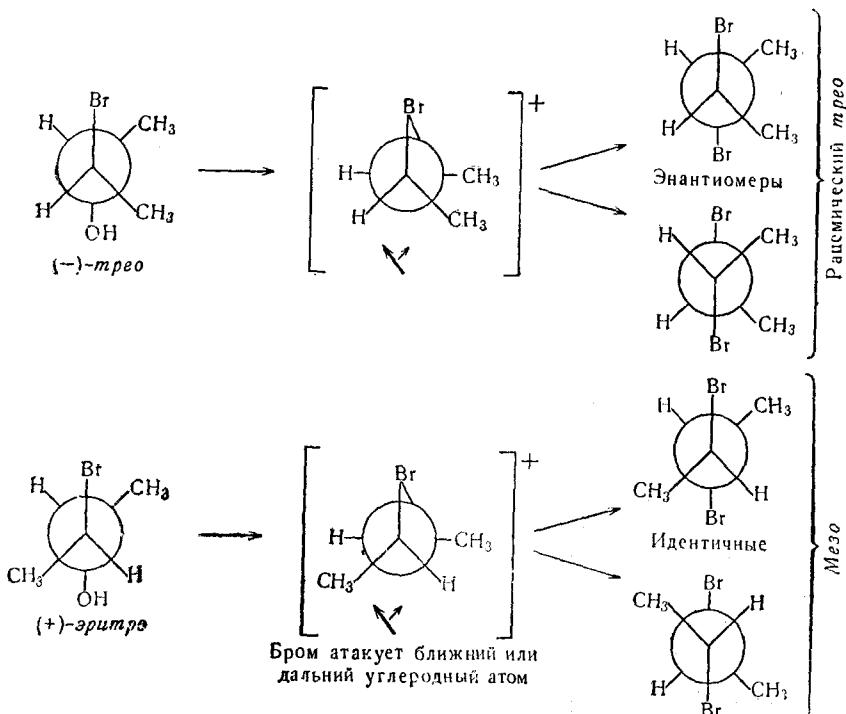


#### IV. МОСТИКОВЫЕ КАРБОНИЕВЫЕ ИОНЫ

*Происхождение понятия.* В последние годы собраны доказательства того, что структуры некоторых карбониевых ионов не могли быть адекватно представлены нормальными (или «классическими») валентными формулами, рассмотренными в разделах II и III. Ионы, которые должны быть описаны при помощи более современных и чуждых условностей формул, обозначаются теперь как «неклассические». Некоторые структурные представления были даны во введении. Представление о мостиковых неклассических ионах возникло из предложенного Робертсоном и Кимбаллом двадцать лет назад<sup>45</sup> объяснения полярного присоединения брома к двойной связи, приводящего исключительно к «транс»-продукту. Они предположили, что ион (13) является промежуточным в реакции, где свободная орбита карбониевого углеродного атома (в классическом ионе) перекрывается орбитой неспаренной пары электронов брома, создавая, таким образом, мостиковую структуру.

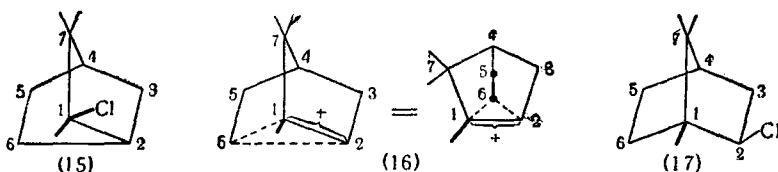


Вращение вокруг углерод-углеродной связи [которое может происходить в классическом ионе (14)], благодаря этому, было бы затруднено, и последующая атака ионом брома направлялась бы со стороны, противоположной бромному мостику. Доказательство существования подобных мостиковых «бромониевых» ионов вытекает также из изучения реакций замещения<sup>46</sup>. Конфигурация дигалогенидов, образующихся при реакции бромистого водорода с *трех-* и *эритро*-бромгидринами отвечает гипотезе, согласно которой первый атом брома закрепляет конфигурацию по центральной связи в промежуточном ионе. Обобщение изученных реакций замещения содержится в схеме превращений, приведенной ниже, в которой стереохимическое изображение формул применено согласно Ньюменовским условиям<sup>47</sup>. (Молекулы изображены в виде замещенного этана, рассматриваемого «с конца» вдоль оси С—С. Связи в плоскости круга направлены к группам, присоединенным к углеродному атому, ближайшему к читателю. Связи, возникающие из-за круга, относятся к углеродному атому, расположенному далее.) Связывание первого атома брома с обоими углеродами в промежуточном ионе существенно для объяснения строения образующихся соединений. Возникновение трехчленного цикла на первой ступени сопровождается вальденовским обращением у расположенного сзади углеродного атoma (от которого элиминируется OH-группа), и тем же путем достигается прикрепление брома и разрыв кольца на второй ступени реакции.



Реакции были разобраны детально, так как их подчиненность стереохимическим закономерностям образует также основу изящного доказательства (Крам) образования мостиков посредством фенильных групп, о ко-

тором будет упомянуто ниже, хотя общее рассмотрение органических катионов, содержащих другие элементы, кроме углерода и водорода, выпадает из кругозора этого сообщения. Невел, де Салас и Уилсон<sup>48</sup> распространяли концепцию мостиковых структур на ионы, содержащие только углерод и водород. Они предположили, что промежуточный катион в катализируемой кислотами перегруппировке гидрохлорида камфена (15) в изоборнилхлорид (17), имеет структуру (16). В классической формуле для этого иона или  $C_{(1)}$  или  $C_{(2)}$  должны были бы быть наименованными как трехвалентные и несущие положительный заряд (отвечающий соответственно, первоначальной и конечной структуре в перегруппировке). В неклассической формуле положительный заряд распределяется между углеродными атомами  $C_{(1)}$  и  $C_{(2)}$ , которые в этот момент связаны с  $C_{(6)}$ , образующим, таким образом, мостик между этими атомами\*.

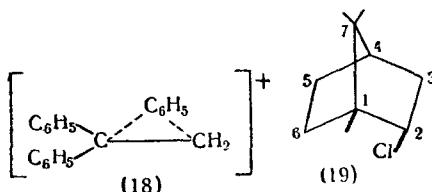


Последние годы дали многочисленные примеры химических превращений, которые протекают с участием структур этого типа. Доказательства получены преимущественно при изучении реакций сольволиза типа  $S_N1$  методами кинетики, стереохимии и меченых атомов. Однако нет никаких подтверждений в пользу существования мостиковых структур в устойчивых карбониевых ионах.

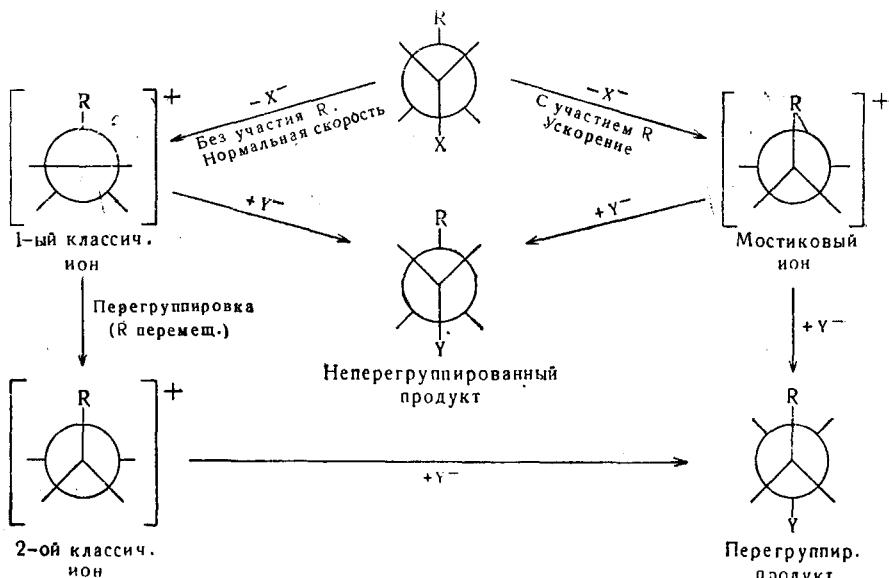
*Кинетические эффекты, происходящие от влияния соседних групп.* Внутримолекулярные реакции сольволиза ( $S_N1$  и  $E1$ ) имеют в качестве первой общей определяющей скорость реакции ступени, образование карбониевого иона путем гетеролиза исходных продуктов. Некоторые реакции этого типа сопровождаются перестройкой углеродного скелета (перегруппировка Вагнера—Меервейна), причем было показано, что такие специфические реакции сольволиза протекают часто (но не всегда) непредвиденно быстро. Простыми примерами являются неопентилхлорид  $(CH_3)_3CCH_2Cl$  и 2,2,2-трифенилэтилхлорид  $(C_6H_5)_3CCCH_2Cl$ , которые реагируют с муравьиной кислотой при  $95^\circ$  по внутримолекулярному механизму, давая продукт перегруппировки (трет.амил- и трифенилэтиленовое соединения, соответственно). Порядок скорости реакции для первого соединения близок к ожидаемому для ионизации первичного галоидного алкила этого типа, в то время как скорость для второго соединения в 60 000 раз больше<sup>49</sup>, т. е. слишком большая, чтобы отнести ее за счет индуктивного эффекта метильной или фенильной группы. Ускоренная внутримолекулярная реакция трифенилэтилхлорида демонстрирует проявление дополнительного влияния, облегчающего ионизацию. Это может быть объяснено участием соседних фенильных групп в ионизации, с образованием неклассического иона (18), в котором имеется мостик из фенильной группы\*\*.

\* Ингольд употребил слово «synarthesis» для описания этого рода явления. Это название должно выразить, что «расщепленная одинарная связь» «связывает» крайние положения расщепленного ионного заряда<sup>20</sup>.

\*\* Уинстейн ввел определение «анхимерный» (anchimeric) для описания эффекта участия соседних групп, результатом которого может быть ускорение определяющей общую скорость реакции ионизации. Термин приложим к соседним с углеродом атомам водорода, а также к функциональным группам<sup>50</sup>.



Различные возможности для ионизации, перегруппировок и образования новых соединений в системах этого общего типа суммированы в нижеследующей схеме, которая также указывает на предполагаемое стереохимическое направление реакций. В двух классических ионах возможно



вращение по связи, вдоль которой мы смотрим. Образование мостикового иона может быть уподоблено<sup>51а</sup>  $S_N;2$  замещению по ближайшему углеродному атому, а его разрыв —  $S_N;2$  замещению, происходящему или у дальнего углеродного атома, или у ближнего, в зависимости от структуры образующегося продукта.

Образование мостикового иона в предпочтение к классическому иону в какой-либо реакции понятно, если неклассический ион является более устойчивым. В таком случае переходное состояние для образования мостикового иона стабилизировалось бы, соответствующим образом, начинаящимся образованием мостика, т. е. участием соседней группы. Скорость, соответственно, возросла бы и первой ступенью реакции было бы образование мостикового иона.

Факт перегруппировки сам по себе не может быть доказательством структуры иона. Перегруппировка может иметь место, даже если классический ион более стабилен, чем мостиковый. В таком случае перегруппировка включала бы активированное превращение одного классического иона в другой. Промежуточное состояние этой перегруппировки имеет сходство в расположении групп со стабильными мостиковыми ионами, однако отличается от них более высоким (а не низким) содержанием энергии, чем в классической структуре. Пример с неопентилкалионом, описанный выше, может быть примером такой перегруппировки\*.

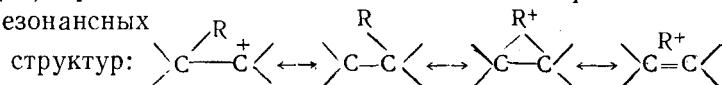
\* Детальное рассмотрение скоростей реакций у неопентильных соединений, привело к заключению, что даже в этом случае имеет место участие соседних групп посредством образования мостиков через метильную группу<sup>52</sup>.

Ненормально высокие скорости ионизации являются важным доказательством образования мостиковых ионов, однако эта интерпретация не всегда единственно возможная. В особенности они могут быть вызваны способствующими реакции пространственными факторами, т. е. быть следствием эффекта соседних групп, которые вызывают ионизацию за счет уменьшения пространственного напряжения. Во многих случаях эта возможность исключается. Например,  $S_N1$  этанолиз изоборнилхлорида (17) в 10<sup>5</sup> раз быстрее<sup>49, 53</sup>, чем таковой для борнилхлорида (19). Так как отделение хлора менее затрудлено в изоборнильных соединениях, чем в борнильных, степень различия в скоростях ионизации не может вытекать из пространственных факторов, но, можно думать, служит признаком промежуточного образования иона (16).

В изоборнилхлориде конформационное расположение соседних групп и отделяющегося хлора благоприятно для образования линейного переходного состояния в реакции внутреннего замещения, в то время как оно неблагоприятно для образования мостикового иона из борнилхлорида.

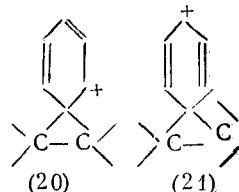
В некоторых случаях небольшое возрастание скорости (десетикратное или менее) может быть отнесено за счет участия соседних групп. Такие объяснения должны рассматриваться с осторожностью если они не подтверждены другими доказательствами. Небольшое ускорение вполне может быть следствием обычного индуктивного эффекта соседних групп. Иногда, может быть слишком спешно, предполагают, что сольволиз протекает по  $S_N1$  механизму.

*Стабилизация мостиковых структур.* Причина особой устойчивости, приписываемой некоторым мостиковым ионам не вполне ясна. К стабилизирующим факторам можно было бы отнести сопряжение, распределение индуктивного заряда, стерические (включая сюда конформационные) влияния. Только первый из этих факторов, по-видимому, может давать эту особую устойчивость. Сопряжение, разумеется, выражается такими формулами, как (16) при помощи частичных связей. Это равноценно написанию ряда резонансных



как это иногда делается. Однако, неясно, почему резонанс должен иметь здесь такое большое значение, тогда как в других случаях делокализация  $\sigma$ -связей C—C (или C—C гиперконъюгация) не связана со значительными изменениями энергии. В широком качественном смысле это влияние можно приписать электронной недостаточности (электронный секстет) карбониевого углеродного атома. Как и в случае бора это вызывает необычные электронные эффекты, так что свободные уровни могут казаться частично занятymi<sup>51б</sup>.

Эта резонансная стабилизация выглядит, возможно, более убедительно в случае образования мостика посредством фенильной группы, чем посредством алкильных групп. Резонанс в этих ионах (которые Крам назвал «фенониевыми» ионами) может быть описан структурами (20) и (21), помимо приведенных выше структур с алкильными мостиками, хотя против этого говорит утрата резонанса бензольного ядра в образующий мостик фенильной группе.

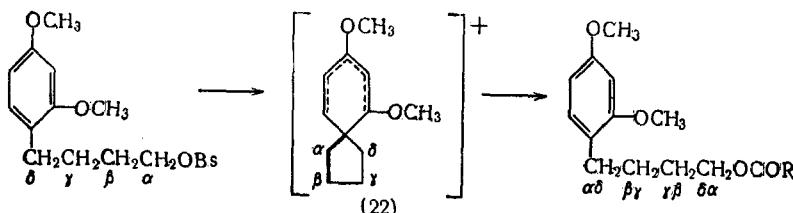


Симонетта и Уинстейн<sup>54</sup> подсчитали энергию  $\pi$ -электронов этой системы на основании простого молекулярно-орбитального метода и пришли к выводу, что образование фенильного мостика вызывает значительное увеличение резонансной энергии. Недостатком количественной стороны этой теории является то, что в некоторых случаях сольволиза, несмотря на стереохимические указания относительно участия фенильных групп, не наблюдается ускорения (см. стр. 124).

Стоит отметить, что возможное расположение связей у образующего

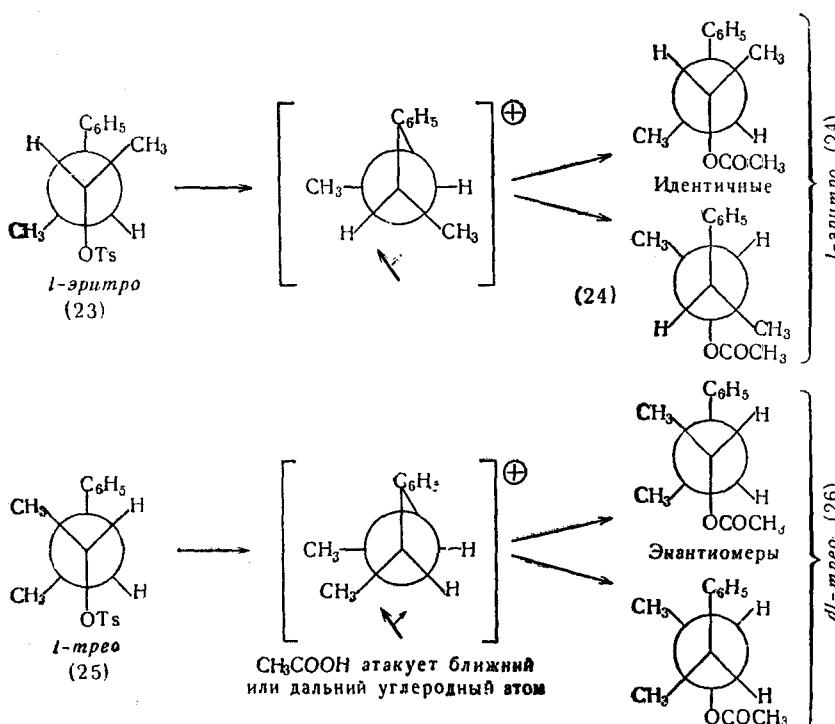
мостик углеродного атома фенильной группы соответствует тетраэдрическому расположению, по-видимому, возникающему в некоторых реакциях ароматического замещения<sup>55</sup>.

В развитие представления о взаимодействии фенильных групп с соседним атомом рассматривалась возможность такого взаимодействия с более удаленными атомами алифатической цепи<sup>55б, 56</sup>. На основании сравнения скоростей реакций Хек и Уинстейн<sup>56</sup> считают, что существуют доказательства образования в ходе ацетолиза карбониевого иона:



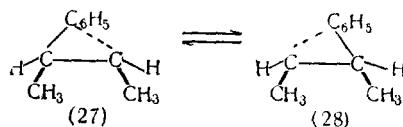
где OBs-*p*-бромбензилсульфонат. Однако они не смогли найти никаких доказательств взаимодействия фенильной группы с другими углеродными атомами боковой цепи, кроме  $\delta$ , а также обнаружить это явление для незамещенных фенильных групп.

**Стереохимические доказательства.** Имеют значение и другие виды доказательств образования мостиков, примером чего служит ацетолиз *p*-толуолсульфонатов изомерных 3-фенилбутан-2-олов<sup>57</sup>. В этом случае ускорение невелико или оно не наблюдается вовсе, но стереохимические данные определенно указывают на непосредственное участие соседних групп в ацетолизе. 3-Фенилбутанол-2 существует в *treo*- и *эрритро*-формах, каждая из которых является энантиомерной парой. Ацетолиз оптически активного *эрритро* *p*-толуолсульфоната (23) дал эритроацетат (24) с оптической чистотой ~94%, тогда как *treo*-сульфонат (25) давал рацемический *treo*-ацетат (26). Таким образом, обе реакции протекают с сохранением конфигурации, однако, только в случае *эрритро*-соединения сохраняется оптическая активность:



Эти результаты объяснялись промежуточным образованием фенониевых ионов, как показано на схеме. *Трео*-сульфонат образует фенониевый ион, обладающий плоскостью симметрии (в плоскости чертежа), и в таком случае реакция при любом центральном углеродном атоме дает *трео*-ацетат, однако, оптически недеятельный. *Эритро*-ион не обладает плоскостью симметрии, так что при атаке любого углеродного атома образуется тот же оптический энантиомер.

Устойчивую форму фенониевого иона можно было бы представить динамическим равновесием между (27) и (28)<sup>58</sup>. (Здесь приводится случай *трео*-формы.) Симметричная форма,

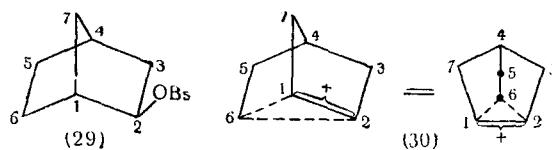


существенная для объяснения стерической направленности реакции, является переходным состоянием в этой внутримолекулярной перегруппировке. Необходимо отметить, что некоторое, способствующее сохранению конфигурации, взаимодействие между центральными углеродными атомами и соседними группами должно происходить в течение всей реакции; иначе оба карбониевые иона приняли бы наиболее благоприятную конформацию вращением вокруг центральной связи и происходил бы взаимопереход *трео*- и *эритро*-форм. Или же нужно допустить, что разрушение карбониевого иона происходит быстро по сравнению с вращением вокруг одинарной связи (см. также стр. 128).

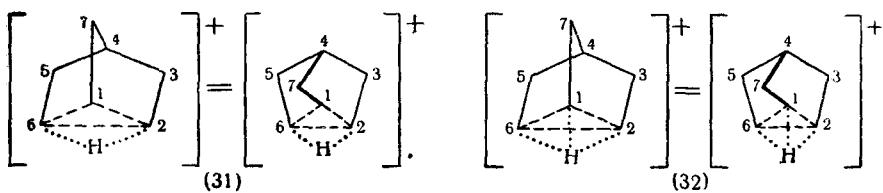
Большое количество сходных систем было исследовано Крамом и его сотрудниками, которые пришли к выводу, что может иметь место образование катионов как «открытых» («классических»), так и с фенильными мостиками или последовательно тех и других<sup>2, 6, 59</sup>. Возможность миграции (и образования мостиков) различных групп в одной и той же молекуле также приводит к другому, «неклассическому» типу изомерии.

*Перераспределение изотопной метки.* Как уже указывалось в предыдущем разделе, неклассические структуры карбониевых ионов могут иметь симметрию, чем у соответствующих классических структур. Вследствие этого положения, которые являются неэквивалентными в исходной молекуле или в классическом ионе могут стать равноценными в неклассическом ионе, так что введение изотопного атома в одно такое положение приведет к беспорядочному включению изотопа в любое из этих положений. Робертс и другие исследователи успешно применили этот метод для определения структуры карбониевого иона. В некоторых случаях эта миграция наводила на мысль о недостаточности классических структур, в других — подтвердила их адекватность и открыла неожиданные усложнения, которые могут требовать изменения упрощенных взглядов на образование мостиков в карбониевых ионах.

Интересным примером является ацетолиз *p*-бромбензолсульфоната *экзо*-норборнеола (29) по механизму *S<sub>N</sub>1* вследствие его высокой скорости, протекающий, как полагают, с образованием неклассического иона, которому приписывается структура (30)<sup>60</sup>. Как показывает проекционная формула, эта структура подразумевает эквивалентность положений 1 и 2 и положений 3 и 7. Введение в молекулу (29) <sup>14</sup>C в равном отношении в положения 2 и 3 должно привести к равному распределению изотопов в положениях 1, 2, 3 и 7 в продукте реакции. Изотоп действительно был найден во всех этих положениях и, кроме того, 15% от общей радиоактивности появилось в положениях 5 и 6 — результат<sup>61</sup>, который не объясняется рассматриваемой структурой. Эти наблюдения согласуются с гипотезой, что ион (30) примерно на 45% перегруппированся путем перемещения водорода из положения 2 в положение 6.



Следовательно, изотоп в какой-то степени оказывается включенным в положения 1, 2 и 6, также как и в положения 3, 5 и 7. Возникает вопрос, указывает ли это перемещение водорода на какое-то его участие в ионизации, т. е. имеют ли некоторые из образовавшихся ионов структуру, содержащую как углеродный, так и водородный мостик (31) или (32). Указывалось<sup>2а</sup>, что степень включения изотопа в другие положения (в том числе 5 и 6) зависит от нуклеофильной активности растворителя, и равна нулю для очень активных растворителей, в которых продолжительность жизни карбониевого иона коротка. Это служило бы признаком того, что перемещение водорода конкурирует с атакой молекулами растворителя и поэтому следует за образованием карбониевого иона.



Имеются также и другие доказательства миграции водорода через циклические карбониевые ионы. Дезаминирование (азотистой кислотой) циклодециламина, меченного изотопом в положении 1, дает продукты, содержащие изотоп не только в положении 1, но и в 5 и 6. Предполагают, что в этой реакции образуются карбониевые ионы, и этот результат, следовательно, можно объяснить как *транс*-аннулярное перемещение водорода в циклодецил-катионе<sup>62</sup>.

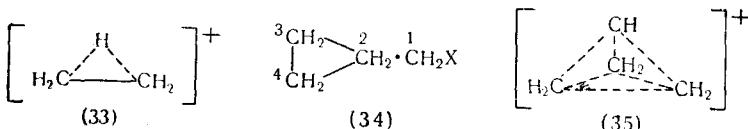
Робертс и Янсей<sup>63а</sup> пытались доказать существование водородного мостика в этил-катионе, исследуя распределение  $C^{14}$  в этаноле, образующемся при дезаминировании  $CH_3C^{14}H_2 \cdot NH_2$ . Меченный атом полностью остается в первоначальном положении. Оба конца молекулы, следовательно, не становятся равноценными в какой-либо стадии реакции и, если эта реакция протекает через карбониевые ионы, то они не могут иметь такой симметричной мостиковой структуры, как (33).

Исследование меченых 2-арилэтиламинов<sup>63</sup> (с целью обнаружения арильного мостика) и *n*-пропилямина<sup>63в</sup> (для обнаружения метильного мостика) указало на наличие перегруппировки, однако ни в одном случае не было найдено, чтобы изотоп был в равной степени распределен между 1 и 2 положениями. Реакции не могут поэтому протекать исключительно с образованием мостиковых ионов. Это может иметь место частично, но с другой стороны перераспределение могло бы быть вызвано перегруппировкой классических ионов.

Другой интересный случай представляет собой циклопропилкарбониевый ион. Быстро протекающий по механизму  $S_{N}1$  сольволиз циклопропилметильных производных (34) наводит на мысль о неклассической структуре этого иона<sup>64, 65</sup>. Ацетолиз циклопропилметилхлорида и циклобутил-*p*-толуолсульфоната и дезаминирование циклопропилметиламина дают смеси веществ, содержащие в одинаковых соотношениях, наряду с другими, циклопропилметильные и циклобутильные производные. Это объяснялось быстрым взаимным превращением циклопропилметил- и циклобутил-катионов. В результате таких взаимных превращений каждый

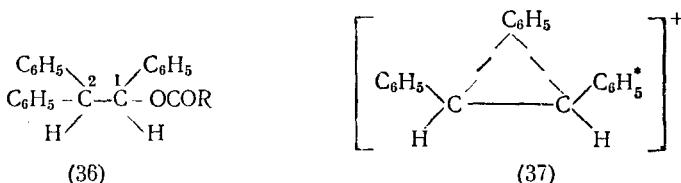
из первоначальных углеродных атомов 1, 3 и 4 может оказаться в боковой цепи циклопропилметильного соединения в конечном продукте.

Если положение 1 пометить  $C^{14}$  радиоактивность распределится поровну между углеродными атомами 1, 3 и 4. Действительно, такое перераспределение меченого углерода наблюдается, хотя радиоактивность этих трех положений не вполне одинакова. Ввиду того, что наблюдается увеличение скорости образования иона, подходящим (хотя и не единственным возможным) объяснением может служить то, что имеет место промежуточное образование какого-то количества пирамидальных карбониевых ионов структуры (35), которая обладает осью симметрии третьего порядка:

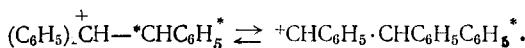


Из структуры спиро-карбониевого иона (22), упомянутого ранее, вытекает, что  $\alpha$  и  $\delta$  положения исходного соединения становятся эквивалентными (и аналогично,  $\beta$  и  $\gamma$  положения). Следовательно, можно было бы проверить правильность структуры (22), пометив какое-либо из этих положений и посмотрев на распределение изотопа в конечном продукте.

Метод меченных атомов расширил наши познания о реакциях, в которых возможно образование фенониевого иона. Были проведены опыты по сольволизу ( $S_N1$ ) 1, 2, 2-трифенилэтильных соединений, например, ацетата (36), меченного по С<sub>1</sub> по фенильной группе в первом положении или по отщепляющейся ацетатной группе<sup>66</sup>. Отношения, в которых метки цепи и кольца распределялись между двумя половинами молекулы (появляясь или в бензойной кислоте, или в бензофеноне, образующихся при окислении) указывают на степень миграции фенильной группы из положения 2 в положение 1.



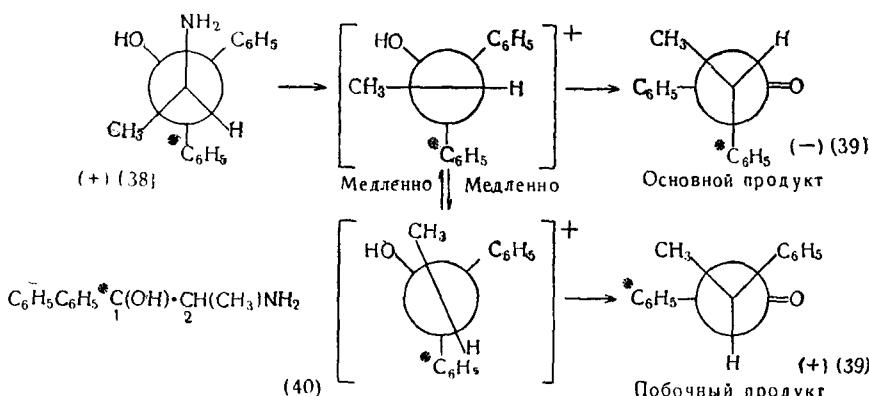
Внутримолекулярная перегруппировка, протекающая через фенониевый ион (37) по механизму  $S_N2$ , вела бы, ввиду симметрии этой структуры, к равному распределению меченой фенильной группы между обеими частями. В действительности, меченая фенильная группа в некоторых случаях распределяется без какой-либо закономерности среди всех трех фенильных групп. Так как опыты с меченой ацетатной группой показывают, что перегруппировка не сопровождается рекомбинацией («внутренним возвратом») образующейся ионной пары, этот результат легче всего объяснить равновесием между незамкнутыми («классическими») карбониевыми ионами, которое устанавливается при миграции фенильной группы:



Ввиду большой устойчивости фенил- и дефенил-карбониевых ионов классические структуры могут быть особенно вероятными в этой системе, и эти результаты не противоречат истолкованию Крамом его стереохимических наблюдений (см. стр. 124). Участие незамкнутых карбониевых ионов в некоторых перегруппировках фактически признается Крамом<sup>26, 59</sup>.

Кодлинс<sup>67</sup> с сотрудниками исследовал дезамигрирование азотистой

кислотой 1, 1-дефенил-2-аминопропанола 1 (38), стереоспецифически мечено в одной из фенильных групп, приводящее в  $\alpha$ -фенилпропиофенону (39). В этой реакции были получены стереохимически различные конечные продукты, (т. е. отличающиеся конфигурацией углеродного атома, в направлении которого идет миграция) в соответствии с тем мигрирует ли меченая или немеченая фенильная группа, как это показано ниже. (Две фенильные группы не являются эквивалентными потому, что стереоспецифическое введение метки вызывает асимметрию у  $C_{(1)}$ .) Это означает, что образование мостика между  $C_{(1)}$  и  $C_{(2)}$  посредством мигрирующей фенильной группы не может происходить одновременно с разрывом связи  $C-N$  (который ведет к образованию карбониевого иона), так как в одном случае фенильная группа должна атаковать  $C_{(2)}$  с той же самой стороны, которая занята аминогруппой, и для того, чтобы это стало возможно,  $C-N$  должна быть разорвана перед атакой.



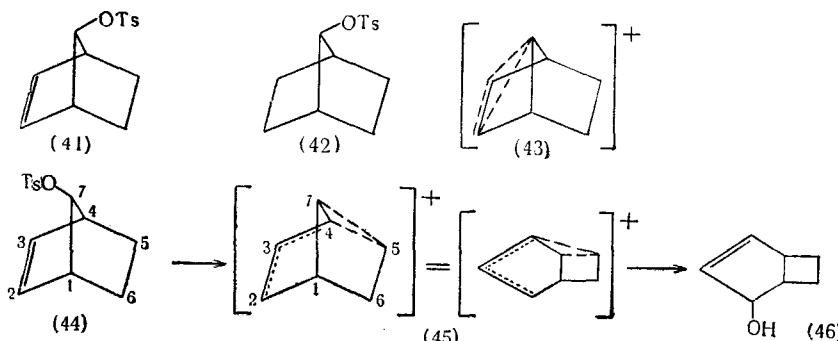
Это наблюдение, по-видимому, также говорит в пользу классической структуры для карбониевого иона (40), и это в системе, которую считают благоприятной для образования мостиковых ионов. Чтобы объяснить образование продукта такого состава, необходимо еще допустить, что вращение вокруг связи  $C_{(1)}-C_{(2)}$  в ионе (40) (взаимный переход энантиомерных конформаций) не является очень быстрым по сравнению с миграцией фенильной группы, ведущей к образованию конечных продуктов. Этот вывод означает постулирование того, что в карбониевых ионах препятствуют вращению какие-то иные силы, а не образование мостиков, что характеризует «неклассические» структуры, рассматривавшиеся до сих пор. Это можно было бы объяснить новым типом гиперконъюгации между свободной  $p$ -орбитой в карбониевом углеродном атоме и тремя смещенными  $\sigma$ -связями у соседнего углеродного атома. Если нет другого объяснения наблюдениям Коллинса, то возможно потребуется коренной пересмотр стереохимических доказательств существования мостиковых ионов, вплоть до гипотезы Робертса и Кимбалла (стр. 119).

#### V. ГОМОАЛЛИЛЬНЫЕ И ЦИКЛОПРОПЕНИЛЬНЫЕ КАТИОНЫ

**Влияние соседних двойных связей.** Ацетолиз  $p$ -толуол-сульфоната анти-норборненола-7 (41) протекает в  $10^{11}$  раз быстрее, чем ацетолиз его насыщенного аналога (42)<sup>68</sup>. Величина ускорения указывает на то, что это не индуктивный эффект двойной связи. Это явление объясняется стабилизацией начального положительного заряда  $C_{(7)}$   $p$ -орбитой двойной связи и образованием иона (43). Связь в этом ионе подобна связи в циклопропенильном катионе\*. Обычные молекулярно-орбитальные рас-

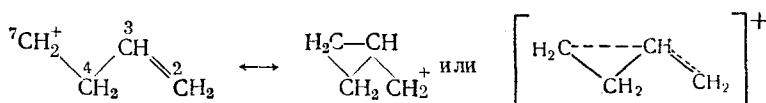
\* Значительная стабилизация была предсказана<sup>69</sup> для (симметричного) циклопропенильного катиона и подтверждена выделением соли устойчивого 1,2,3-трифенилциклопропенильного катиона<sup>70</sup>.

четы<sup>71</sup>, аналогичные расчетам, применяемым к фенониевым ионам<sup>54</sup>, подтверждают повышенную устойчивость такой структуры.

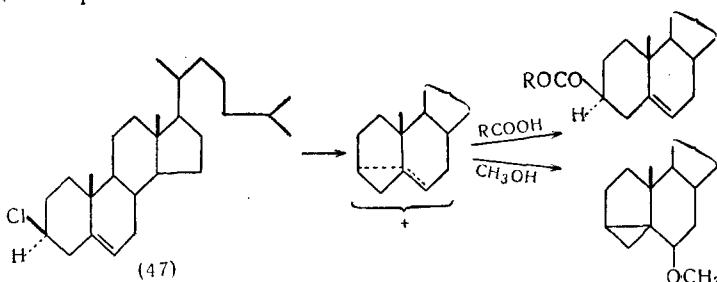


Для син-норборнен-ол-7-ового эфира (44) скорость в  $10^7$  раз меньше, чем для антисоединения, так как в этом случае уходящая группа препятствует взаимодействию между двойной связью  $C_7$ . Тот факт, что сольволиз эфира (44) все же проходит в  $10^4$  раз быстрее, чем сольволиз (42), был объяснен промежуточным образованием (45) при участии метиленовой группы. Гидролиз продукта ацетолиза дает спирт (46), в соответствии со схемой.

Взаимодействие, имеющее место в ионе (43), может быть также выражено, наряду с «гомоаллильной», резонансными структурами:



Повышение устойчивости наблюдается и в других молекулах с таким же расположением связей. Такое взаимодействие  $\alpha$ -углеродного атома и  $\gamma\delta$ -двойной связи было допущено Шоппи<sup>72</sup> в 1946 г. для холестерилхлорида (47). С этим согласуется наблюдавшееся увеличение скорости сольволиза *p*-толуолсульфоната<sup>73</sup>. Сольволиз хлорида (47) изображают следующим образом:

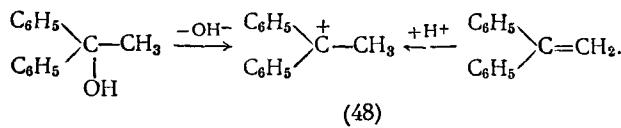


Подобно аллильному сопряжению, этот вид взаимодействия не оказывает влияния на пространственное расположение связей в ионе, хотя и влияет на их длину.

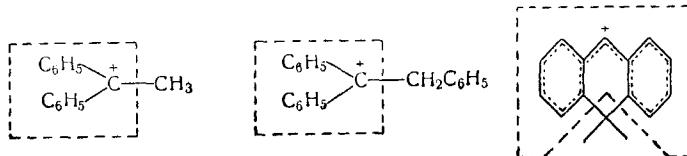
## VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОТОНА К НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

*Образование устойчивых карбониевых ионов из олефинов и кислот.* Катионы одной и той же эмпирической формулы могут образоваться либо удалением анионной группировки из нейтральной молекулы, либо присоединением протона к соответствующему ненасыщенному соединению. Простейшим примером может служить устойчивый метилдифенил-

карбониевый ион (48), который легко получить обоими способами, растворяя в серной кислоте спирт или олефин<sup>74</sup>:

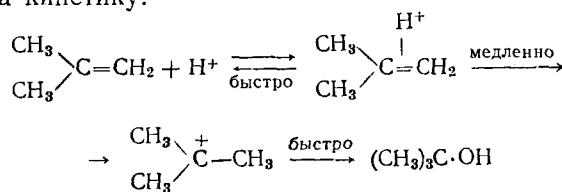


Этим устойчивым карбониевым ионам лучше отвечают классические формулы<sup>74</sup>, чем структуры (« $\pi$ -комплексы»), в которых протон образует мостик или вступает в менее локализованную связь с  $\pi$ -электронным облаком<sup>75</sup>. Эта точка зрения основывается на сходстве УФ-спектров поглощения<sup>74</sup> различных ионов, полученных растворением в серной кислоте 1, 1-дифенилэтилена, трифенилэтилена и антрацена. Это сходство легко понять, если в этих трех случаях присоединение протона идет в такое положение (сравните формулы), что должны образоваться, согласно обычным молекулярно-орбитальным расчетам<sup>12</sup>, наиболее устойчивые классические ионы. В каждом из этих ионов электроны образуют дифенилкарбониевую систему (очерчена пунктиром), вследствие чего у них должны быть очень сходные электронные спектры:



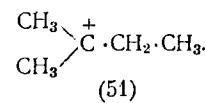
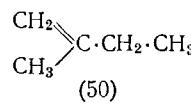
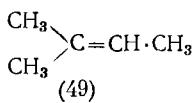
С другой стороны, наблюдавшееся близкое сходство не должно было бы иметь места, если рассматривать строение этих ионов с иных позиций. Подтверждение именно такого строения ионов, образующихся из поликлинических ароматических углеводородов, получено при изучении основности углеводородов<sup>76</sup>.

*Промежуточные ионные формы, образующиеся из ненасыщенных соединений в кислых средах.* Изучение кинетики реакций, инициируемых переносом протона к ненасыщенной или коньюгированной молекуле, навело на мысль, что возможно и другое строение карбониевых ионов. Тафт определял зависимость скорости гидратации изобутилена в водной среде от кислотности и нашел, что скорость реакции пропорциональна функции Гамметта  $h_0$  ( $H_0 = -\log h_0$ ), а не концентрации водородных ионов<sup>77</sup>. На основе гипотезы Цуккера — Гамметта<sup>78</sup>, этот факт был истолкован в пользу того, что на медленной стадии в реакции участвуют только олефины, присоединившие протон, причем предварительно быстро устанавливается равновесие переноса протона от кислоты к олефину. Согласно Тафту, за медленной изомеризацией « $\pi$ -комплекса» в классический карбониевый ион следует завершающее реакцию присоединение гидроксила через ряд быстро протекающих стадий, которые не оказывают влияния на кинетику:



Совершенно очевидно, что если в первой фазе реакции идет присоединение протона и быстро наступает равновесие, то в результате не может образоваться классический карбониевый ион, так как гидратация изомерных 2-метилбутенов (49) и (50) дает один и тот же продукт, но не сопровождается изомеризацией оставшегося олефина. Классические ионы,

образовавшиеся из обоих изомеров, были бы одного и того же строения (51), а, потеряв протон, очевидно, дали бы каждый одну и ту же смесь олефинов<sup>79</sup>

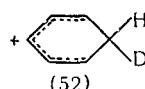


Ряд других, более косвенных доказательств<sup>80</sup> подтверждает сделанный вывод, но несмотря на все это Лонг и Поль<sup>81</sup> недавно пришли к заключению, что, «по-видимому, нелегко игнорировать возможность медленного переноса протонов как стадии, определяющей скорость гидратации олефинов», и что, следовательно, опыты по этой гидратации не имеют никакого отношения к строению промежуточных карбониевых ионов.

В связи с этим Кэннел и Тафт<sup>82</sup> изучали дезаминирование изобутиламина  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$  азотистой кислотой.

В ходе этой реакции образуются триметилкарбониевые ионы<sup>83</sup>, и на какой-то стадии, во время или после образования карбониевых ионов, происходит перемещение водорода из второго положения в первое. Если эта промежуточная форма идентична присоединившему протон олефину, образующемуся при гидратации изобутилена, то тогда мигрирующий водород должен легко обмениваться на протоны из растворителя. Однако, когда дезаминирование проводится в среде тяжелой воды, образующийся третичный бутиловый спирт не содержит связей С—D. Это указывает на то, что мигрирующий водород все время прочно удерживается и промежуточная форма в этом случае отличается от постулированной для гидратации олефинов. Поэтому Кэннел и Тафт предполагают существование нового типа изомерии между двумя видами неклассических ионов, таковыми являются: 1) образующиеся при гидратации олефинов  $\pi$ -комpleксы, в которых протон непрочно удерживается  $\pi$ -орбитой двойной связи над плоскостью расположения остальных валентностей в олефине, и 2) образующиеся при дезаминировании ионы с «протоневым» мостиком, в которых протон в течение всей реакции удерживается  $\sigma$ -электронами.

Известная аналогия имеет место при взаимодействии кислот с ароматическими соединениями. В кислых растворителях скорость обмена изотопов водорода (удаление дейтерия) следует зависимости Гамметта в широких пределах кислотности, а из гипотезы Цукера — Гамметта<sup>78</sup> вытекает, что первой ступенью реакции при низких концентрациях является присоединение протона, причем в ходе переноса протонов быстро достигается равновесие с растворителем<sup>84</sup>.



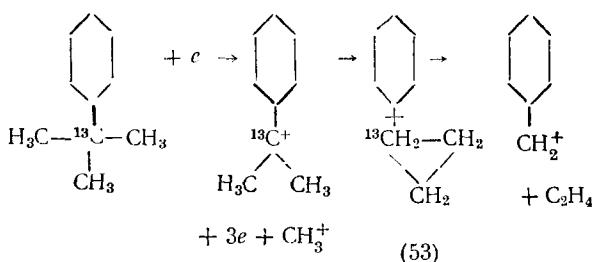
При этом не может образоваться структура (52), в которой протий и дейтерий занимают равноценные положения, так как такая структура распадалась бы с образованием соединений дейтерия или протия, и следовательно, начальная скорость присоединения протона не могла бы быть очень большой по сравнению со скоростью обмена. Было сделано предположение, что медленной ступенью реакции является перегруппировка первоначально образовавшегося карбониевого иона. Чтобы избежать разнобоя в названиях в зависимости от строения, Голд и Сэтчелл называют первоначально образующийся ион «внешним комплексом». а ион (52) — «внутренним комплексом». Так как в реакциях водородного обмена, по-видимому, возможны пространственные затруднения<sup>85</sup> в орто-положении, то следует думать, что эти «внешние комплексы» не так легко перегруппированы при наличии целой конъюгированной систе-

мы, и что место первоначального присоединения протона (если только оно меняется) должно находиться достаточно близко к реакционному центру, для того чтобы стерические препятствия, создаваемые орто-заместителями, были заметны. Все эти умозаключения не выходят за рамки гипотезы Цуккера — Гамметта, а что касается механизма, предложенного Тафтлом, то гипотезы Лонга и Поля<sup>81</sup> опровергли его в вопросах строения.

Равновесия, наблюдавшиеся в растворах ароматических углеводородов в сильных кислотах, часто объясняли двумя видами взаимодействия, менее или более тесными, которые ведут к образованию, соответственно,  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов. Обычно считают, что в первом протон удерживается электронным облаком, а второй комплекс аналогичен структуре (52). Хотя эти исследования и представляют ценность, но, вероятно, большая часть результатов, полученных при изучении таких равновесий, вовсе не доказывает строения.

## VII. НЕКЛАССИЧЕСКИЕ ИОНЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

*Присоединение катионов к циклопропановому кольцу.* О возможности существования других структур, которые пока не получили признания в теоретической химии, свидетельствует изучение некоторых масс-спектров<sup>86</sup>. Трет.-бутилбензол с меченным углеродным атомом  $C^{13}$  в  $\alpha$ -положении боковой цепи, дал при бомбардировке электронами бензил-катионы, из которых два (из трех) не содержали  $C^{13}$ . При этом реакции идут, как показано ниже:



В структуре (53) три углеродных атома боковой цепи, образовав циклопропановое кольцо, становятся равноценными, что приводит к статистическому распределению  $C^{13}$  в образующихся в конечном счете бензил-катионах. Ряд фактов говорит также о существовании структур, подобных (53), но в которых место фенил-катиона занимает метил-катион или протон. Однако возможно, что карбониевые ионы с большим запасом энергии, образующиеся при бомбардировке электронами, быстро перегруппировываются, и что такие результаты не обязательны для неклассических структур. Так, «бензил-катионы»  $C_7H_7^+$ , образующиеся из меченых алкилбензолов при бомбардировке электронами, распадаются таким образом, что все семь углеродных атомов в равной степени присутствуют в продуктах распада<sup>87</sup>. Этот факт (наряду с величиной потенциалов ионизации) был истолкован как доказательство тропилиевой структуры (в которой все семь углеродов равнозначны) для иона  $C_7H_7^+$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из отобранных и представленного в этом обзоре материала, видно, что строению карбониевых ионов посвящается много экспериментальных и теоретических исследований. Мало вероятно, что все представления, имеющие хождение в настоящее время, выдержат испытание временем. Возможно даже, что многочисленные наблюдаемые «неклассические» явления указывают на серьезную слабость положенных в основу структурных концепций.

Авторы хотели бы отметить, что не делали попыток определения приоритета идей. В отборе материала мы руководствовались главным образом стремлением подобрать подходящий иллюстративный материал.

## ЛИТЕРАТУРА

1. a) H. Burton, P. F. G. Praill, Quart. Rev., **6**, 302 (1952); б) J. E. Leffler, The Reactive Intermediates of Organic Chemistry, Interscience Publ. Inc., New York, 1956, гл. V—VII.
2. a) S. Winstein, Experientia, 1955, Suppl. II, стр. 137; б) D. J. Cram in M. S. Newman's Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1956, гл. V; в) A. Streitwieser, Chem. Revs., **56**, 571 (1956); J. P. Burr, Tracer Applications for the Study of Organic Reactions, Interscience Publ. Inc., New York, 1957, гл. 7.
3. H. A. Lévy, L. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2085 (1937).
4. H. C. Longuet-Higgins, Quart. Rev., **11**, 121 (1957).
5. A. D. Walsh, Discuss. Faraday Soc., **1947**, 18.
6. E. Hückel, Ztschr. Physik, **70**, 204 (1931).
7. N. S. Hush, J. A. Popie, Trans. Faraday Soc., **51**, 600 (1955).
8. G. Williams, M. A. Bevan, Chem. and Ind., 1955, 171; N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955); N. C. Deno, W. Evans, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5804 (1957).
9. N. Lichtin, P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5530 (1951); N. Lichtin, H. Glazer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5537 (1951); A. G. Evans, A. Price, J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc., **50**, 568 (1954); **51**, 481 (1955).
10. a) A. Streitwieser, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5288 (1952); б) V. Gold, J. Chem. Soc., **1956**, 3944; в) S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1958**, 808.
11. W. Doering, L. Knox, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3203 (1954).
12. V. Gold, F. Tye, J. Chem. Soc., **1952**, 2184.
13. R. Pettit, Chem. and Ind., **1956**, 1306.
14. L. Pauling, R. B. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci., **37**, 251 (1951); M. Dewar, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3345 (1952); J. Guy, J. Chim. Phys., **46**, 469 (1949).
15. G. N. Lewis, T. Magel, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1774 (1942).
16. N. Deno, J. Jaruzelski, A. Schriesheim, J. Org. Chem., **19**, 155 (1954).
17. а) P. Bartlett, Bull. Soc. Chim., **18**, C100 (1951), D. Sharp, N. Sheppard, J. Chem. Soc., **1957**, 674.
18. M. Newman, N. Deno, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3644 (1951); G. Branch, H. Walba, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1564 (1954).
19. L. Bateman, E. Hughes, J. Chem. Soc., **1940**, 945.
20. C. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Bell and Sons, London, 1953.
21. C. Vernon, J. Chem. Soc., **1954**, 423.
22. A. Catchpole, E. Hughes, J. Chem. Soc., **1948**, 4; R. De Wolfe, W. Young, Chem. Revs. **56**, 753 (1956).
23. P. B. D. De la Mare, B. D. England, L. Fowden, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Phys., **45**, 236 (1948).
24. W. Oroshnik, G. Karmas, A. Mebane, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3807 (1952); I. Bell, E. R. H. Jones, M. Whiting, J. Chem. Soc., **1957**, 2597.
25. D. Bethell, V. Gold, J. Chem. Soc., **1958**, 1905.
26. C. G. Swain, C. Scott, K. Lohmann, J. Am. Chem. Soc., **75**, 136 (1953).
27. R. W. Gurney, Ionic Processes in Solution, McGraw-Hill, New York, 1953.
28. W. Doering, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4733 (1953).
29. E. Grunwald, A. Heller, F. Klein, J. Chem. Soc., **1957**, 2604.
30. а) C. Ingold, Pr. Chem. Soc., 1957, 279; б) E. Hughes, C. Ingold, S. Mok, S. Patai, Y. Pocker, J. Chem. Soc., **1957**, 1265.
31. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 1955, гл. 14.
32. A. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2763, 2767, 2780 (1956); A. Fainberg, G. Robinson, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2777 (1956); S. Winstein, E. Clippinger, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2784 (1956); см. также <sup>2a</sup>.
33. См. <sup>30б</sup> примечание на стр. 1278.
34. D. Denney, B. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4948 (1957).
35. A. G. Davies, J. Kenyon, Quart. Rev., **9**, 203 (1955).
36. J. Steigman, L. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2536 (1937).
37. C. Bunton, A. Konasiewicz, D. Llewellyn, J. Chem. Soc., **1955**, 604.
38. P. Bartlett, M. S. Swain, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2801 (1955); H. C. Brown, J. Chem. Soc., **1956**, 1248.
39. E. Hughes, C. Ingold, V. Shiner, J. Chem. Soc., **1953**, 3827.
40. См. <sup>20</sup> стр. 417; H. C. Brown, R. Kornblum, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4510 (1954).
41. P. Bartlett, L. Knox, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3184 (1939).
42. P. Bartlett, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1005 (1950).
43. J. L. Franklin, F. H. Field, J. Chem. Phys., **21**, 550 (1953).

44. W. Doering, M. Levitz, A. Sayigh, M. Sprecher, W. Whelan, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1008 (1953).
45. J. Roberts, G. Kimball, J. Am. Chem. Soc., **59**, 947 (1937).
46. S. Winstein, H. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1576, 1581, 2845 (1939).
47. M. Newman, J. Chem. Educ., **32**, 344 (1955).
48. T. Nevel, E. de Salas, C. Wilson, J. Chem. Soc., **1939**, 1188.
49. F. Brown, E. Hughes, C. Ingold, J. F. Smith, Nature, **168**, 65 (1951).
50. S. Winstein, C. Lindegren, H. Marshall, L. Ingraham, J. Am. Chem. Soc., **75**, 147 (1953).
51. См.<sup>20</sup>, а стр. 511, б стр. 523.
52. S. Winstein, H. Marshall, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1120 (1952).
53. S. Winstein, B. Morse, E. Grunwald, H. W. Jones, J. Corse, D. Trifan, H. Marshall, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1127 (1952).
54. M. Simonetta, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **76**, 18 (1954).
55. a) L. Melander, Acta Chem. Scand., **3**, 95 (1949); E. Corey, C. Sauers, J. Am. Chem. Soc., **79**, 248 (1957).
56. R. Heck, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3105 (1957).
57. D. Cram, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3863 (1949).
58. S. Winstein, M. Brown, K. Schreiber, A. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1140 (1952); S. Winstein, K. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2165 (1952).
59. D. Cram, J. Allinger, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2858 (1957).
60. S. Winstein, D. Trifan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1154 (1952).
61. J. Roberts, C. Lee, W. Saunders, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4501 (1954).
62. V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By, J. Würsch, Helv. chim. acta, **38**, 1095 (1955); V. Prelog, W. Küng, Helv. chim. acta, **39**, 1394 (1956); H. J. Urech, V. Prelog, Helv. chim. acta, **40**, 477 (1957); V. Prelog, Experientia, **1957**, Suppl VII, стр. 261.
63. a) J. Roberts, J. Yancey, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5943 (1952); б) J. Roberts, C. Regan, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2069 (1953); в) J. Roberts, M. Halmann, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5759 (1953).
64. J. Roberts, R. Mazur, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2509 (1951).
65. C. Bergstrom, S. Siegel, J. Am. Chem. Soc., **74**, 145 (1952).
66. C. Collins, W. Bonner, J. Am. Chem. Soc., **77**, 92, 99 (1955).
67. B. Benjamin, H. Schaeffer, C. Collins, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6160 (1957).
68. S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4183 (1955); S. Winstein, E. Stafford, J. Am. Chem. Soc., **79**, 505 (1957).
69. J. Roberts, A. Streitwieser, C. Regan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4579 (1952).
70. R. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5318 (1957).
71. W. Woods, R. Carboni, J. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5653 (1956).
72. C. Shoppee, J. Chem. Soc., **1946**, 1147.
73. S. Winstein, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **70**, 838 (1948).
74. V. Gold, F. L. Tye, J. Chem. Soc., **1952**, 2172.
75. M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford Univ. Press, London, 1949.
76. E. L. Mackor, A. Hofstra, J. H. van der Waals, Trans. Faraday Soc., **54**, 66 (1958).
77. R. Taft, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5372 (1952).
78. L. Zucker, L. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2791 (1939).
79. J. Levy, R. Taft, L. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1253 (1953).
80. R. Taft, E. Purlee, R. Riesz, Ch. De Fazio, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1584 (1955); E. Purlee, R. Taft, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5807 (1956).
81. F. Long, M. Paul, Chem. Revs., **57**, 935 (1957).
82. L. Cannell, R. Taft, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5812 (1956).
83. Abs. Papers, 129th Am. Chem. Soc. Meeting, April, 1956, 46 N.
84. V. Gold, D. Satchell, Nature, **176**, 602 (1955); J. Chem. Soc., **1955**, 3609, 3619.
85. G. Tiers, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4165 (1956).
86. P. Rylander, S. Meyerson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5799 (1956).
87. P. Rylander, S. Meyerson, H. Grubb, J. Am. Chem. Soc., **79**, 842 (1957).