

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVII

1968 г.

Вып. 12

УДК 543.878 : 542.957

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА КАК ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

К. А. Билевич и О. Ю. Охлобыстин

Многие гетеролитические реакции часто сопровождаются радикальными процессами и, наоборот, реакции радикалов во многих случаях приводят к образованию ионов. Одновременное протекание гомо- и гетеролитических процессов не может быть объяснено с точки зрения общепринятой в настоящее время теории органических реакций. Эти противоречия легко могут быть устранены, если предположить, что образование новой связи предшествует перенос электрона от одной реагирующей частицы к другой.

В настоящей работе на основании обширного литературного материала сделан вывод, что процессы переноса электрона действительно играют важную роль во многих органических реакциях (реакции со свободными металлами, некоторые реакции замещения и т. п.).

Рассмотрено влияние различных факторов на процессы переноса электрона. Высказаны предположения относительно роли этих процессов в образовании и реакциях металлоорганических соединений. Библиография — 242 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2162
II. Образование стабильных ион-радикалов	2163
1. Восстановление металлами	2164
2. Электрохимические реакции	2165
3. Анионы как доноры электрона	2166
4. Нейтральные молекулы как доноры электрона	2170
5. Радикалы как доноры электрона	2171
III. Реакции ион-радикалов	2172
1. Ион-радикалы как доноры и акцепторы электрона	2172
2. Реакции ион-радикалов, сопровождающиеся изменением структуры исходной молекулы	2174
IV. Реакции, протекающие через промежуточное образование ион-радикалов	2176
1. Расщепление связей углерод — элемент	2176
2. Реакции замещения	2181
3. Прочие реакции	2185

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие представления современной теоретической химии, сложившиеся в первой половине XX века и принесшие химии бесспорную пользу, ныне излишне абсолютизируются. Это относится, например, к попыткам безусловного деления реакций, реально протекающих по схеме циклического переноса, на электрофильные и нуклеофильные^{1, 2}. Часто за основу такого деления принимают произвольное, по существу, рассмотрение одной из реагирующих частиц в качестве «реагента», а другой — «субстрата». Целесообразность столь категоричной классификации для случаев многоцентрового механизма недавно подвергли критике Десси и Паулик².

Такая же неопределенность возникает и при попытках строгого деления реакций на гомо- и гетеролитические. Обычно вопрос о гомо- или

гетеролитическом характере процесса ставится излишне ультимативно. При этом в большинстве случаев лишь констатируется факт образования радикальных продуктов при ионных реакциях (или, наоборот, возникновения ионов в реакциях свободных радикалов), но эти процессы рассматриваются как побочные, протекающие параллельно основной реакции.

По-видимому, такое противопоставление может быть устранено, если предположить, что образованию новой связи предшествует перенос электронов от одной реагирующей частицы к другой (в силу различного сродства к электрону и большей подвижности электронного облака по сравнению с ядрами или целыми фрагментами молекул). Предположения такого рода иногда рассматриваются как один из возможных подходов к классификации органических реакций³, однако реально эти соображения до самого последнего времени не учитывались при рассмотрении тех или иных конкретных механизмов.

Рассматривая различные электрохимические процессы, Семенов⁴ отмечал, что «...вообще говоря, в один акт передается один электрон, так как одновременная передача двух электронов является значительно менее вероятным событием». Несмотря на значительные отличия химических превращений от электродных процессов, это положение, на наш взгляд, следует учитывать и при изучении органических реакций, когда источником электронов являются металлы, ионы или нейтральные молекулы.

Гетеролитический разрыв неионной связи при не слишком выраженных сольватационных эффектах энергетически менее выгоден, чем разрыв гомолитический, поскольку в первом случае требуется дополнительная энергия на предварительную поляризацию связи^{5,6}. Появляется все больше данных, указывающих на то, что и так называемая гомолитическая диссоциация чаще всего представляет собой минимум бимолекулярный процесс^{7,8}, причем одним из реагентов может служить также сольватированный электрон⁹.

Перенос электрона — широко распространенное явление в неорганических окислительно-восстановительных реакциях, различных фото- и радиационохимических процессах^{10,11}.

Наконец, накопился обширный, хотя и недостаточно систематизированный материал об органических реакциях электронного переноса, причем темп роста новых данных в этой области столь высок, что естественно возникает мысль о том, что реакции этого типа в действительности пронизывают и всю органическую химию, включая область «классических» гетеролитических реакций.

Настоящая работа представляет собой попытку обобщить и систематизировать эти сведения, хотя в рамках одного обзора их исчерпывающее освещение едва ли возможно.

II. ОБРАЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИОН-РАДИКАЛОВ

Наиболее типичными реакциями электронного переноса, где сам факт передачи именно одного электрона не вызывает сомнений, являются реакции образования ион-радикалов (ИР). Поскольку в этом случае перенос электрона обычно не осложняется побочными процессами, а сами ИР легко идентифицируются методами ЭПР и УФ спектроскопии, эти реакции являются весьма удобной моделью для изучения переноса электрона в органических реакциях. Некоторые типичные примеры реакций одноэлектронного переноса приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА I

Типы электронных переносов

Реакция	Доноры электрона	Акцепторы электрона (AX)
Восстановление металлами	M — щелочной или щелочноzemельный металл или его амальгама	Ароматические и гетероциклические соединения, арилалкил- и диарилкетоны, имины диарилкетонов, нитросоединения, некоторые элементоорганические соединения То же
Электрохимическое восстановление	Катод	Анод
Электрохимическое окисление	Ароматические углеводороды, амины,	
Восстановление анионами	Металлоорганические соединения активных металлов, алкоголяты, иодид-ион	Ароматические соединения, диарилкетоны, ароматические диазосоединения, тетрацианэтилен, нитросоединения
Восстановление основаниями Льюиса	Ароматические углеводороды, амины, олефины	Нитросоединения, тетрацианэтилен, стабильные радикалы, ионы карбония
Окисление	Ароматические углеводороды, амины, металлоцены, свободные радикалы	Конц. H_2SO_4 , $AlCl_3 + CH_3NO_2$, $ScCl_5$, тетрацианэтилен, катоны тяжелых металлов, нитросоединения

Способностью принимать один электрон с образованием анион-радикалов (AP) обладает большое число органических соединений различных классов¹². Это относится к ароматическим¹³⁻¹⁶ и гетероциклическим¹¹⁻²⁰ системам, а также к системам, содержащим сопряженные связи²¹⁻²³ и электроноакцепторные группы^{24, 25}. Первоначальные сообщения о получении AP циклопропана, адамантана, гексаметилентетрамина, спиро-пентана и 1-метиладамантана оказались ошибочными²⁶.

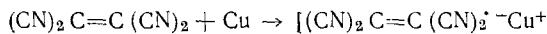
В последнее время появились сообщения о получении ряда элементоорганических AP, содержащих бор^{27, 28}, кремний^{29, 30}, германий³⁰, азот^{31, 32}, фосфор³³⁻³⁵ и переходные металлы³⁶.

При действии окислителей ароматические³⁷ и гетероциклические³⁸ соединения, а также некоторые амины³⁹⁻⁴⁰ могут отдавать один электрон, образуя катион-радикалы (KP).

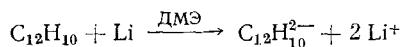
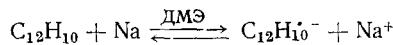
1. Восстановление металлами

Исторически первым и потому наиболее развитым в настоящее время способом получения стабильных AP являются реакции со свободными металлами. Легкость образования AP зависит от ряда факторов, важнейшие из которых — средство акцептора к электрону, сольватирующая способность среды и донорная способность источника электрона. В ряду ароматических углеводородов способность к восстановлению возрастает при переходе от бензола к конденсированным ароматическим углеводородам: бензол < бифенил < нафталин < антрацен < тетрацен^{41, 42}. В этом же направлении действует и введение электроноакцепторных заместителей. Легкость переноса электрона к молекуле акцептора от металла определяется донорной способностью последнего. Однако количественная оценка этой способности встречает значительные затруднения; нельзя, в частности, использовать стандартные электродные потенциалы в воде, фотохимическую работу выхода и т. д. В большинстве

случаев для восстановления применяют щелочные или щелочноземельные металлы или их амальгамы¹², однако при достаточно большом сродстве молекулы-акцептора к электрону в роли восстановителя могут выступать и тяжелые металлы. Так, например, тетрацианэтилен образует АР при восстановлении порошком меди¹³:



В ряду щелочных металлов лучшим восстановителем в большинстве случаев оказывается литий. В диметоксистане реакция бифенила с натрием равновесна ($K \approx 10^{-2}$)⁴⁴, тогда как с литием в этих условиях образуется дианион⁴⁵:



Это можно объяснить большей сольватацией катиона лития по сравнению с катионами его аналогов по группе⁴⁶, что проявляется, в частности, в том, что литий, в отличие от натрия, растворим в тетрагидрофuranе⁴⁷. В общем случае, легкость образования одноименных АР в различных простых эфирах изменяется симбатно с растворимостью в этих эфирах щелочных металлов или сплава K/Na⁴⁷⁻⁵³. Вероятно, что при образовании АР растворитель выступает в роли переносчика электрона от металла к молекуле акцептора*. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к щелочным металлам (до 1 моль/л) обладает гексаметилтриамидофосфат^{53, 54}, однако, к сожалению, влияние этого растворителя на образование АР до настоящего времени не изучено. Важную, а подчас и решающую роль среди в образовании АР можно проиллюстрировать рядом примеров. Так, если в ДМЭ нафталин восстанавливается натрием до АР⁵⁷, в жидким амиаке образуется дианион⁵⁸. Точно так же магний не восстанавливает нафталин в простых эфирах, в то время как в жидким амиаке образуется нафталин-магний⁵⁹; тримезитилборнатрий, существующий в бензольном растворе в виде диамагнитного димера, диссоциирует при добавлении тетрагидрофурана²⁷.

2. Электрохимические реакции

Недавно был опубликован обзор по механизму электрохимических реакций⁶⁰, поэтому здесь будут рассмотрены только некоторые примеры, касающиеся образования ИР при электродных процессах. Электрохимическим восстановлением были получены АР нафталина⁶¹, антрацена, бифенила, хризена, флуороантена⁶², азулена⁶³, замещенных бензолов⁶³, бензофенона⁶⁴, флуоренона⁶⁵.

Электрохимические методы во многих случаях имеют определенные преимущества перед другими методами генерирования АР^{40, 66}. Проведение электролиза в резонаторе ЭПР-спектрометра позволило идентифицировать весьма неустойчивые ИР, экспериментальное обнаружение которых другими методами было бы крайне сложным. Это относится, например, к получению АР бутадиена²¹ и некоторых элементоорганических соединений³⁶, КР *p*-фенилендиамина⁶⁶ и триэтилендиамина⁴⁰. Приме-

* Известно, однако, что калий реагирует с ароматическими соединениями и в углеводородной среде^{55, 56}.

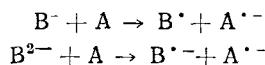
нение электрохимических методов позволило исследовать влияние различных растворителей (в том числе и протонных) на распределение плотности неспаренного электрона в различных АР^{68, 69}. В ряде случаев получены спектры ЭПР высокой степени разрешения⁷⁰.

Интересные данные получены при исследовании полярографического восстановления галоиднитробензолов⁷¹. Было обнаружено, что в случае иоднитробензолов наблюдается только спектр АР нитробензола, причем образованию АР предшествует отщепление иодид-иона. В случае бромнитробензолов анион брома отщепляется только из орто-положения; хлорнитробензолы образуют устойчивые АР. Принимая во внимание несомненное сходство между электрохимическим восстановлением и реакциями со свободными металлами, можно предположить, что первым актом при восстановлении галоидпроизводных металлов также является передача электрона и образование АР (см. стр. 2180).

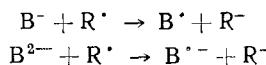
3. Анионы как доноры электрона

Известно большое число примеров, когда донорами неспаренного электрона являются диамагнитные анионы: карбанионы⁷²⁻⁷⁷, дигидро производные ароматических соединений в присутствии оснований⁷⁸⁻⁷⁹, алcoxильные ионы^{80, 81}, ион гидроксила^{82, 83}, иодид-ион⁸⁴.

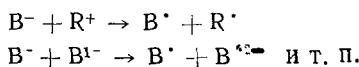
Акцептором неспаренного электрона могут быть нейтральные молекулы (A):



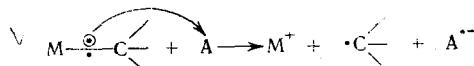
свободные радикалы, обладающие достаточным средством к электрону:



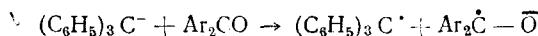
ионы:



В роли аниона B^- может выступать и потенциальный карбанион активных металлоорганических соединений, т. е., иными словами, полярная металл-углеродная связь:



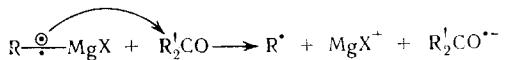
По-видимому, первым установленным случаем переноса одного электрона от аниона к нейтральной органической молекуле является изученная Шленком^{85, 86} реакция трифенилметилнатрия с диарилкетонами, приводящая (после гидролиза и окисления кислородом воздуха) к перекиси трифенилметила и пинаконам:



Аналогично реагирует трифенилметилмагнийбромид⁸⁷.

Высказанное А. Е. Арбузовым и И. А. Арбузовой предположение о свободнорадикальном характере реакции циклогексилмагнийбромида с бензофеноном⁸⁸ равносильно, по существу, допущению о возможности

одноэлектронного переноса при взаимодействии реагентов Гриньяра с кетонами:



Косвенные доводы в пользу ступенчатого характера таких реакций приводили и в последующие годы. Недавно примежуточное образование кетила было доказано методом ЭПР на примере реакции ряда замещенных бензофенонов с этилмагнийиодидом и фенилмагнийбромидом⁷⁶.

Одноэлектронный перенос наблюдали при взаимодействии трифенилоловолития с бензофеноном, двуокисью углерода и сернистым ангидрилом⁷⁴. Стрейтивизер и Лоулер отмечали образование АР антрацена при исследовании дейтерообмена, катализируемого циклогексиламиодом лития⁸⁹.

Литийорганические соединения восстанавливают некоторые ароматические углеводороды (например, антрацен⁷⁷) с образованием соответствующих АР:



Способность литийорганических соединений к передаче одного электрона изменяется симбатно с легкостью их окисления⁹⁰, по-видимому, вследствие сходства механизма этих реакций. Например, при переходе от первичных ко вторичным и, далее, к третичным радикалам R скорость окисления и легкость передачи электрона возрастают. Это, по мнению Рассела, связано с уменьшением стабильности карбаниона и увеличением стабильности соответствующего радикала в этом ряду. Характерно, что АР толана удалось обнаружить при действии на толан трет.-бутиллития, но не *n*- или *втор.*-бутиллития⁹¹.

Для грубой количественной оценки донорной способности металлоорганических соединений можно, по-видимому, использовать потенциалы их электрохимического окисления, однако данные по этому вопросу скучны⁹²⁻⁹⁴. В работах Эванса^{92, 93} определены потенциалы разложения эфирных растворов алкилмагнийгалогенидов (табл. 2). Если допустить,

ТАБЛИЦА 2

**Потенциалы разложения реагентов Гриньяра
в 1 M эфирном растворе**

R в RMgX	Потенциал разложения, V	R в RMgX	Потенциал разложения, V
C ₆ H ₅	2,17	C ₂ H ₅ (CH ₃) CH	1,24
CH ₃	1,84	(CH ₃) ₂ CH	1,07
C ₃ H ₇	1,42	(CH ₃) ₃ C	0,97
C ₄ H ₉	1,32	CH ₂ =CHCH ₂	0,86
C ₂ H ₅	1,28		

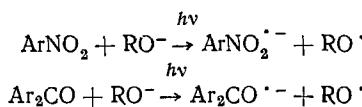
что в ряду соответствующих литийорганических соединений будет получена аналогичная картина, то следует ожидать, что в зависимости от типа радикала донорная способность литийалкилов будет увеличиваться в ряду CH₃Li < высшие алкилы < аллил < бензил. Действительно, скорость образования АР тетрафенилбутадиена при действии литийорганических соединений возрастает в ряду CH₃Li, C₆H₅Li << C₄H₉Li < C₆H₅CH₂Li⁷³.

Перенос неспаренного электрона от металлоорганического соединения:

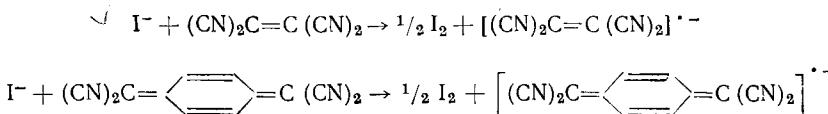
значительно ускоряется при УФ облучении. Так, при облучении системы $C_6H_5Li - ArH$ скорость образования АР $ArH \cdot^-$ возрастает в 10^5 раз⁷⁵.

Важнейшим условием одноэлектронного переноса от аниона к нейтральной молекуле является достаточно большое различие между значениями сродства к электрону донора и акцептора. Как отмечалось выше, литийорганические соединения восстанавливают ароматические углеводороды⁷⁷, магнийорганические соединения — диарилкетоны^{76, 95}. Являясь более слабыми восстановителями по сравнению с металлоорганическими соединениями активных металлов, алкоголят-ионы все же способны восстанавливать ароматические кетоны и нитросоединения^{80, 95}.

Восстановление диарилкетонов и нитросоединений алкоголятами также ускоряется при облучении, причем концентрация образующихся АР определяется интенсивностью облучения⁹⁶:

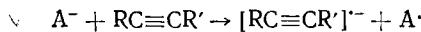


Тетрацианэтилен⁴³ и тетрацианхинодиметан⁹⁸, обладающие очень высоким сродством к электрону, легко окисляют даже иодид-ион:



Аналогично реагирует и ион гидроксила, который восстанавливает также и *p*-хинон, хлоранил и дурохинон^{82, 83, 97, 99}.

Достаточно сильными акцепторами по отношению к анионам I^- , CN^- и SCN^- в среде диметилформамида являются также и многие ацетиленовые соединения¹⁰⁰:

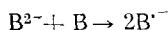


где $A = I$, CN и SCN .

Выше отмечалось, что при растворении ароматических нитросоединений в смеси спирт — диметилсульфоксид в присутствии алкоголята щелочного металла наблюдается сигнал ЭПР соответствующего АР, однако степень переноса электрона * относительно невелика ($\sim 0,1\%$). Поскольку в этих условиях многие сопряженные кислоты превращаются в анионы, это позволило оценить относительную донорную способность ряда анионов⁹⁵ (табл. 3). Данные табл. 3 позволяют, однако, сделать лишь ориентировочную оценку относительной донорной способности различных источников неспаренного электрона, так как эти данные сильно зависят от степени ионизации исходного соединения под действием алкоголята, $BH + RO^- \rightarrow B^- + ROH$, а также побочных процессов, вес которых зависит от природы донора. Далеко не безразлична и природа акцептора. Так, по отношению к нитробензолу циклопентадиены располагаются в ряд циклопентадиен < флуорен < инден, тогда как по отношению к азобензолу этот порядок меняется: циклопентадиен < инден < флуорен⁹⁵. Если в большинстве случаев литийорганические соединения являются лучшими восстановителями, чем соответствующие магнийорганические, то наблюдаемая степень переноса электрона на бензофуран и бензо[*c*]-циннолин значительно выше в случае алкилмагнийгалогенидов.

* Степень переноса электрона = $\frac{[AP]}{[\text{акцептора}]} \cdot 100\%$.

Ограничения, связанные с побочными процессами, сопровождающими передачу электрона от аниона к молекуле-акцептору, сводятся к минимуму при изучении реакций переноса электрона между дианионами и соответствующими углеводородами^{42, 101, 102}:



Во многих случаях вместо дианионов можно использовать соответствующие дигидропроизводные в присутствии сильных оснований^{78, 103–108}. Исключением являются системы 1,4-дигидранафталин — нафталин и 1,4-циклогексадиен — бензол, в которых АР не были обнаружены. Это отклонение, несомненно, объясняется тем, что в условиях реакции не происходит ионизации 1,4-дигидранафталина и 1,4-циклогексадиена.

Эффективными акцепторами электрона являются стабильные радикалы, однако реакции такого рода практически не изучались. По уширению

ТАБЛИЦА 3

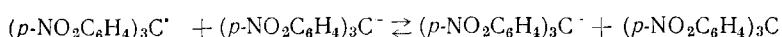
Степень переноса электрона * от анионов к ароматическим нитросоединениям

Доноры ^a	Акцептор ^b , степень переноса электрона, % (5 мин.)	
	Нитробензол ^b	Динитробензол ^c
Чистый растворитель	0,1 (10 мин.)	0,1 (20 мин.)
Флуорен	43	40,80 (2 мин.)
Инден	36	—
Циклопентадиен	0,8	2,6
Ацетофенон	0,8	2,7
Пропиофенон	91	4
Бензоин	100 ^e	—
9-Флуоренол	100 ^e	—
1,4-Гидрохинон	40 ^k	100 ^j
Тиофенол	0,2 (30 мин.)	0,6
3,4-Димеркаптолуол	11	58
Нитроэтан	0,6	2
N-оксибензольсульфамид	92	10 ^d (10 мин.)
Гидразобензол	2 (40 мин.)	7,5 ^d (2 мин.)
Кетил бензофенона ^z	100	6,8 (3 мин.)
n-Бутиллитий ⁱⁱ	6	—

* См. примечание на стр. 2168.

^a Концентрация донора 0,025 M; основания 0,05 M; ^b концентрация акцептора 0,005 M; ^c диметилсульфоксид (20%) — *тр.т.-бутиловый спирт* (80%); ^d в этаноле (спектр ЭПР не соответствует АР акцептора); ^e преобладает спектр ЭПР АР донора; ^j наблюдаются спектры обоих АР; ^z получен при диссоциации насыщенного раствора бензинакона; ⁱⁱ 1 M раствор в смеси тетрагидрофуран (75%) — гексан (25%).

нию полос СТС спектра ЭПР Вейсман с сотр.¹⁰⁹ установили наличие электронного обмена между *трис-(p-нитрофенил)метильным* радикалом и соответствующим анионом:



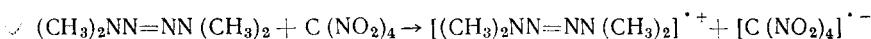
В зависимости от растворителя константа скорости изменяется в пределах 10⁷–10⁹ л·моль⁻¹ сек⁻¹, энергия активации от 0,9 до 2,3 ккал/моль.

4. Нейтральные молекулы как доноры электрона

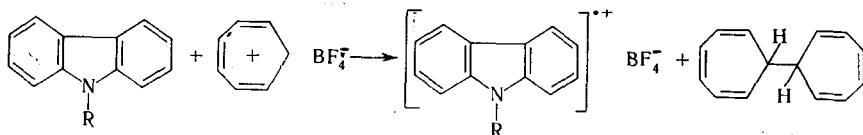
Большое число ароматических и гетероциклических соединений, а также соединений, содержащих гетероатом, имеющий неподеленную пару электронов (большей частью атом азота), способны выступать в роли донора электрона по отношению к сильным окислителям, образуя КР.

Трифениламин, например, легко окисляется иодом в присутствии перхлората серебра с образованием окрашенного парамагнитного раствора перхлората трифенилиминия $(C_6H_5)_3NH^+ClO_4^-$ ¹¹⁰. Аналогично ведут себя и другие ароматические амины^{111, 112}. Электрохимическим окислением получены КР *p*-фенилендиамина^{66, 67} и его алкилзамещенных^{39, 113}, триэтилендиамина⁴⁰, тетракис (диметиламино) этилена¹¹⁴ и ряда других аминов.

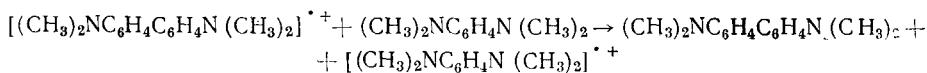
Перенос электрона наблюдали при реакции между алифатическими аминами и тринитробензолом^{113, 115}, тетрацианэтиленом и тетрацианохинодиметаном¹¹⁶. Многие комплексы ароматических аминов парамагнитны даже в твердом состоянии. Комpleксы тетраметил-*p*-фенилендиамина с бензохинонами и тетрацианохинодиметаном диссоциируют в сольватирующих растворителях, образуя соответствующие КР и АР^{78, 117, 118}. Аналогично ведут себя комплексы тетрацианэтилена^{43, 66}. Тетраметилтетразен окисляется тетранитрометаном в соответствующий КР¹¹⁹:



В качестве акцептора электрона могут выступать ионы карбония. Так, тетрафторборат тропилия окисляет карбазол и N-метилкарбазол в соответствующие КР¹²⁰:

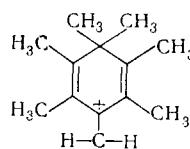


Сами КР могут выступать в роли окислителей по отношению к другим аминам, имеющим меньшее средство к электрону, чем амин, соответствующий данному КР. Так, КР N,N'-тетраметилбензидина восстанавливается *p*-фенилендиамином и его N,N'-тетраметильным производным¹²¹:



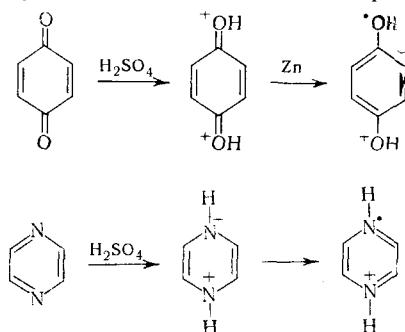
Окисление ароматических и гетероциклических соединений может быть осуществлено как электрохимически, так и химическим путем^{122–125}.

В качестве окислителей используют 98%-ную серную кислоту^{126, 127}, алкил- или арилсульфокислоты¹²⁸, пятихлористую сурьму^{129, 130}, хлористый алюминий в растворе нитрометана¹³¹. Серная кислота является относительно слабым окислителем, поэтому концентрация КР обычно невелика. Так, в случае антрацена окисляется только ~1% от общего количества введенного углеводорода. В случае SbCl₅ окисление протекает практически полностью. При действии SbCl₅ на избыток антрацена в хлористом метилене образуется аддукт КР с нейтральной молекулой, $(C_{10}H_{12})_2^+ SbCl_4$ ¹³⁰. При действии серной кислоты на гексаметилбензол образуется КР, родственный катиону гексаметилбензолия¹³².



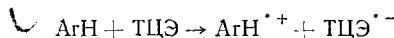
Тот же самый КР образуется при действии иода и пятихлористой сурьмы.

КР типа семихинонов образуются при восстановлении дикарбонильных соединений и родственных им азотистых гетероциклов в кислой среде¹³³. Например, в случае *p*-бензохинона и пиперазина:



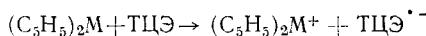
Аналогичные КР получены из 1,4-нафтохинона, антрахинона, феназина, 4,4-дипиридила и некоторых α -дикетонов¹³⁴⁻¹³⁶.

Сильные π -кислоты типа тетрацианэттилена (ТЦЭ) и тетрацианхинодиметана (ТЦХ) реагируют с ароматическими углеводородами, образуя соответствующие АР и КР^{43, 98}:



В случае тетрацианхинодиметана образуются также комплексы состава $\text{ArH}^{\cdot+}(\text{TCX})^{\cdot-}$ (ТЦХ)⁹⁸.

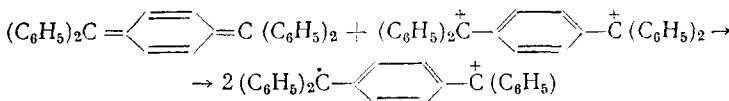
bis-Циклопентадиенилы кобальта и железа окисляются ТЦЭ и 2,3-дихлор-5,6-дициан-*p*-бензохиноном в соответствующие катионы металлоциния^{107, 137}:



где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$. Положение равновесия сильно зависит от растворителя¹³⁷.

Образование парамагнитных продуктов, вероятно, в результате переноса электрона, отмечали при взаимодействии тетранитрометана с 2,3-диметилбутадиеном, циклогексадиеном и изопреном¹³⁸.

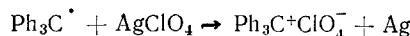
Одним из надежно установленных примеров донорной способности сопряженной системы двойных связей является одноэлектронный перенос от тетрафенилхинодиметана к дикарбониевому иону из тетрафенил-*p*-ксилола¹³⁹:



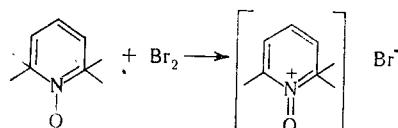
5. Радикалы как доноры электронов

Свободные радикалы, обладая высоким сродством к электрону, в большинстве случаев выступают как энергичные окислители. Однако имеющиеся экспериментальные данные позволяют говорить, что свобод-

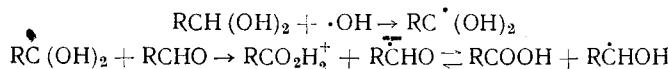
ные радикалы в известном смысле амфотерны, т. е. способны как кхвату недостающего до карбаниона электрона, так и к передаче неспаренного электрона достаточно сильному акцептору с образованием соответствующего катиона. Наиболее известным примером донорной способности свободных радикалов является восстановление солей тяжелых металлов трифенилметильным радикалом¹⁴⁰:



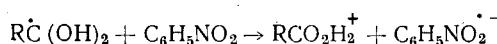
Стабильные N-оксидные радикалы легко окисляются бромом, образуя катионы иммония¹⁴¹:



Буле и Норман¹⁴², исследуя реакцию формальдегида и ацетальдегида с гидроксильными радикалами, установили, что при избытке альдегида наблюдается спектр ЭПР АР соответствующего альдегида. При добавлении к реакционной смеси нитробензола был обнаружен спектр ЭПР АР нитробензола. На основании этих результатов было высказано предположение, что гидратированная форма первичного радикала, возникающего при отрыве атома водорода от молекулы альдегида, способна восстанавливать нейтральную молекулу альдегида или нитробензола:



или

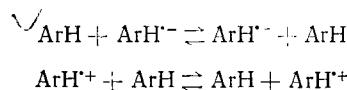


III. РЕАКЦИИ ИОН-РАДИКАЛОВ

Реакции ИР, высокая химическая активность которых обусловлена наличием неспаренного электрона, могут быть разделены на две группы. К первому типу относятся реакции, в которых ИР выступают только как доноры (или акцепторы) электрона (реакции с органическими галогенидами, инициирование полимеризации, обменные реакции и т. д.). В ходе этих реакций скелет молекулы ИР не претерпевает никаких изменений. Второй класс реакций охватывает многочисленные превращения ИР, приводящие к коренной перестройке исходной молекулы (гидролиз, алкилирование, распад ИР и т. д.).

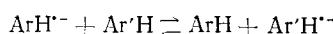
1. Ион-радикалы как доноры и акцепторы электрона

Типичными представителями такого рода реакций являются обменные реакции ИР с нейтральными молекулами^{121, 143–145}:



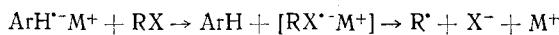
Вейсман и сотр.¹⁴³ впервые показали, что обмен электроном проявляется в уширении полос СТС сигнала ЭПР, причем величина уширения

существенно зависит от концентрации нейтрального соединения. По изменениям спектров ЭПР были рассчитаны константы скорости обмена^{144, 145}. Были изучены также обменные реакции между стабильными АР и различными акцепторами^{40, 41, 121} типа:



При этом было показано, что положение равновесия зависит от разности потенциалов полярографического восстановления обоих партнеров¹²¹.

Наиболее подробно изучены реакции АР с органическими галогенидами. В этих реакциях АР выступает как эффективный донор электрона. Первичным актом реакции является перенос электрона от АР на молекулу галогенида с образованием (вероятно, через промежуточное образование АР галоидприводного) углеводородного радикала и галогенида-иона^{146–149}:

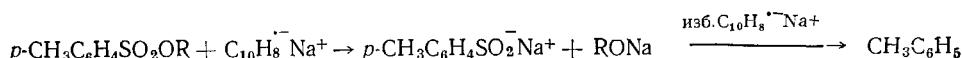


Дальнейшая судьба радикала R[·] определяется его структурой и условиями проведения процесса. При проведении реакции АР нафталина с эквимолекулярной смесью двух алкилгалогенидов, RX и R'X, образуется смесь углеводородов RR, RR' и R'R' в отношении 1 : 2 : 1, наряду со значительными количествами RH и R_nH¹⁴⁷. Соотношение продуктов димеризации (R—R) и продуктов реакции радикала с растворителем сильно зависит от природы атома галоида. Так, в системе *n*-C₅H₄X + C₁₀H₈^{·-} Na⁺ количество *n*-пентана при переходе от хлористого *n*-амила к иодистому уменьшается от 43,9 до 17,3%, а выход *n*-декана возрастает от нуля до 55,7%. Реакция гексенилгалогенидов с нафталин-натрием сопровождается перегруппировкой образующегося гексенильного радикала в циклопентилметильный радикал¹⁴⁹. В случае некоторых ароматических и жирноароматических галогенидов реакция с АР приводит к продуктам реакции Вюрца с довольно высокими выходами (дибензил 30%, дибензогидрил 71%, ди-*a*-нафтил 71%, дифенил 90%)¹⁴⁸, причем исходный ароматический углеводород может быть взят в каталитических количествах.

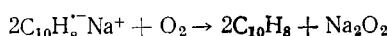
Спектрофотометрическое исследование реакции АР с различными алкилгалогенидами показало, что реакция имеет общий второй порядок, первый по каждому из реагентов^{150–152}.

Поскольку в ходе реакции органически связанный галоген переводится в галогенид-ион, этот метод может быть использован для количественного определения галогена в органических соединениях^{153, 154}.

Алкилтозилаты расщепляются АР нафталина с образованием соответствующих алкоголятов и солей толуолсульфиновой кислоты. Выход спиртов (после гидролиза) близок к количественному. При действии избытка АР сульфиновая кислота восстанавливается до толуола¹⁵⁵:



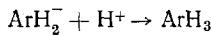
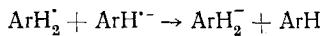
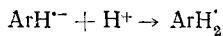
При действии неорганических окислителей АР также очень легко отдают избыточный электрон. При окислении кислородом воздуха образуется исходный углеводород и перекись щелочного металла, например¹⁵⁶:



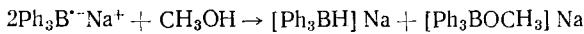
В этих условиях хлористый кобальт восстанавливается с образованием коллоидного кобальта, воспламеняющегося на воздухе¹⁵⁷. Восстановительное действие АР находит применение для получения высокоактивного марганца, использующегося для получения карбонила марганца¹⁵⁸.

2. Реакции ион-радикалов, сопровождающиеся изменением структуры исходной молекулы

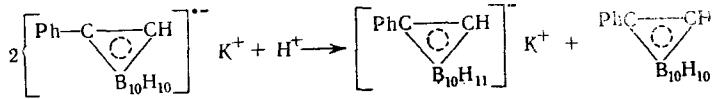
Подавляющее большинство АР устойчиво только в аprotонных средах. Прибавление протонных растворителей вызывает быстрое исчезновение характерной окраски и спектра ЭПР. В случае АР ароматических углеводородов основными продуктами являются соответствующее дигидроизводное и исходный углеводород (смесь ~ 1 : 1)^{156, 159}:



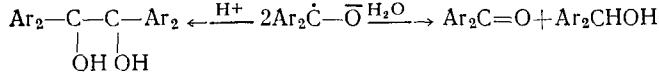
При присоединении протона к АР ароматического углеводорода образуется радикал ArH_2^{\cdot} , обладающий большим сродством к электрону, чем молекула исходного углеводорода¹⁶⁰, который далее восстанавливается избытком АР в соответствующий анион. Если образующийся анион достаточно устойчив, как например, при алкоголизе трифенилборната натрия, реакция останавливается на этой стадии¹⁶¹:



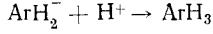
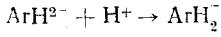
Аналогично протекает гидролиз АР фенилбарена¹⁶²:



Гидролиз кетилов может, в зависимости от pH среды, протекать по двум направлениям: в кислой среде образуются соответствующие пинаконы¹⁶³, в то время как гидролиз в нейтральной среде приводит к смеси кетона и спирта¹⁶⁴:

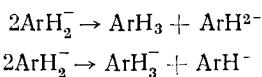


Гидролиз дианионов ароматических углеводородов, образующихся при дальнейшем восстановлении АР, приводит к тем же продуктам, что и гидролиз АР^{165, 166}:



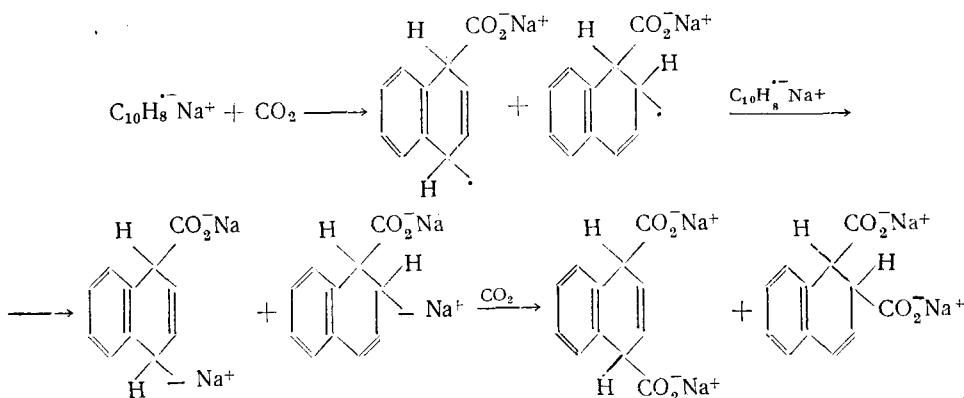
Моноанионы, образующиеся при присоединении протона к дианиону, идентичны анионам, образующимся при гидролизе АР. В зависимости от природы исходного углеводорода эти моноанионы диспропорционируют

в растворе по одной из нижеприведенных схем:

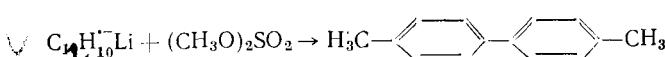


✓ Стабильные АР могут отрывать протоны и от весьма слабых кислот, выступая в роли эффективных металлирующих агентов^{67, 167, 173}. Так, Норман и Анжело⁶⁷ использовали нафталин-натрий для металлизации карбоновых кислот и их солей. Выходы соответствующих малоновых кислот (после карбоксилирования) достигали 80 %.

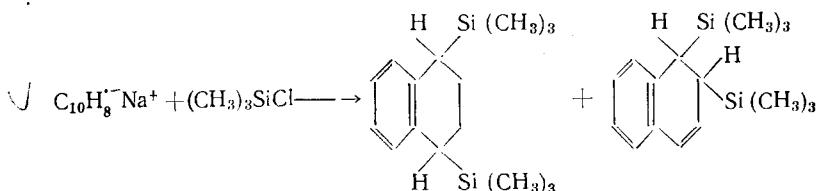
✓ Карбоксилирование АР, так же как и гидролиз, приводит к образованию дигидропроизводных исходных ароматических углеводородов^{168, 169}. Например, в случае АР нафталина выделена смесь 1,2- и 1,4-дигидронафталинкарбоновых кислот:



В отличие от реакций ароматических АР с галоидными алкилами, рассмотренными в предыдущем разделе, взаимодействие диметилсульфата с АР бифенила приводит к образованию диметилированного продукта¹⁷⁰:

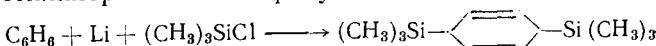


Подобным образом реагирует триметилхлорсилан с АР нафталина¹⁷¹:



1,2- и 1,4-изомеры образуются в соотношении приблизительно 1 : 2.

По-видимому, к реакциям этого типа следует отнести образование *bis*-3,6-(триметилсилил)циклогексадиена-1,4 при взаимодействии бензола с триметилхлорсиланом в присутствии металлического лития¹⁷²:



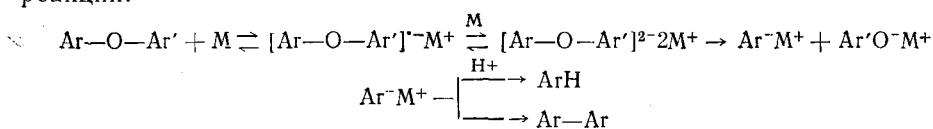
Аналогично протекает реакция с толуолом и анизолом.

IV. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ИОН-РАДИКАЛОВ

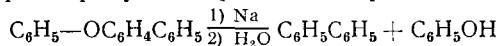
Развитие физико-химических методов исследования, и в первую очередь метода ЭПР, дало возможность проследить образование, а в некоторых случаях и кинетику накопления и распада короткоживущих АР в ходе химических реакций. Полученные данные представляют, несомненно, огромный самостоятельный интерес, но, кроме того, они ярко свидетельствуют о той большой роли, которую играют процессы переноса электрона в различных химических превращениях.

1. Расщепление связей углерод — элемент

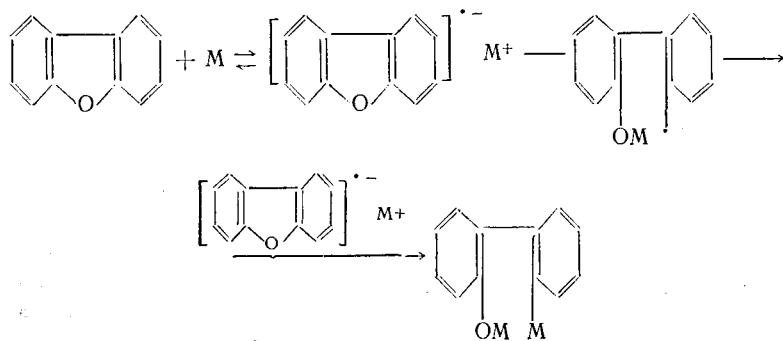
Расщепление диариловых и алкилариловых эфиров щелочными металлами известно давно¹⁷⁴ и в некоторых случаях находит синтетическое применение для получения соединений, содержащих свободную гидроксильную группу, однако механизм этого процесса до последнего времени не был установлен. Недавно Эргл¹⁷⁵ и Стройни¹⁷⁶ показали, что первым актом реакции является передача электрона от атома щелочного металла молекуле эфира с образованием АР; последний принимает второй электрон, образуя дианион, распад которого и приводит к продуктам реакции:



Направление расщепления дианиона при различных Ar и Ar' зависит от природы ароматического радикала¹⁷⁶. Например, в случае фенилдифенилинового эфира образуются фенол и дифенил:



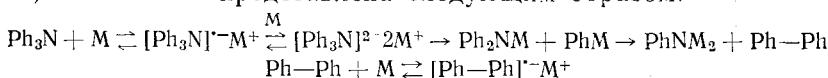
Интересно отметить, что динитродифениловый эфир не расщепляется в условиях эксперимента¹⁷⁵. Это вызвано, по-видимому, делокализацией неспаренного электрона на атомах азота нитрогрупп, что ведет к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода. Расщепление связи C—O в дibenзофуране происходит на стадии АР. Образующийся в результате разрыва связи радикал быстро восстанавливается другой молекулой АР в соответствующий анион¹⁷⁷:



Кинетика распада АР была измерена по изменению интенсивности сигнала ЭПР. Энергия активации незначительно зависит от природы металла

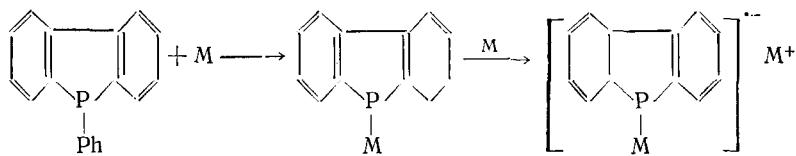
(19,0 ккал/моль). Аналогично, по-видимому, протекает расщепление щелочными металлами и других гетероциклических сёединений.

При исследовании расщепления щелочными металлами соединений типа $\text{Ar}_3\text{Э}$ (где Э=N, P) до сих пор не удалось установить образование первичного АР типа $[\text{Ar}_3\text{Э}]^-\text{M}^+$ (ср. ³⁵). Так, в случае трифениламина единственным идентифицируемым парамагнитным продуктом является АР бифенила ¹⁷⁸. Вероятная схема распада, как и в случае диариловых эфиров, может быть представлена следующим образом:

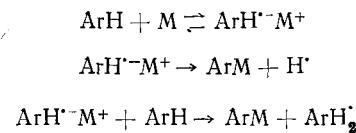


Расщепление трифенилфосфина ³³ останавливается на первой стадии с образованием Ph_2PM , который избытком металла восстанавливается в дианион-радикал $[\text{Ph}_2\text{PM}]^{2-}\text{M}^+$.

Аналогично реагирует со щелочными металлами и фенилдифениленфосфин ³⁴:



Металлирование ароматических углеводородов, содержащих «кислые» атомы водорода, также протекает через стадию образования АР ¹⁷⁹⁻¹⁸¹. На примере индена и флуорена показано, что образующийся АР может либо распадаться с отщеплением атома водорода, либо отрывать протон от нейтральной молекулы:



Преобладающее протекание реакции по одному из этих направлений зависит от природы исходного углеводорода и щелочного металла. Мономолекулярный распад катализируется солями двухвалентного железа ¹⁸⁰.

По-видимому, так же протекает и расщепление связи N—H. Так, при действии металлического калия на карбазол в среде диметоксистана при низкой температуре удалось установить образование АР ¹⁸², превращающегося при нагревании в карбазилкалий с выделением водорода. Растворы щелочных металлов в аминах также медленно выделяют водород, образуя соответствующие амиды. Интересно, отметить, что как и в случае АР флуорена, этот распад ускоряется ионами двухвалентного железа.

Подводя итог сказанному выше, можно сделать общий вывод, что реакции со свободными металлами начинаются с переноса неспаренного электрона металла на молекулу другого реагента с образованием АР, последующие превращения которого и обуславливают протекание процесса в целом.

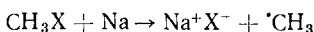
Это общее положение, на наш взгляд, может быть распространено и на одну из основных реакций металлоорганической химии — взаимодействие металлов с галоидными производными, приводящее к образованию металл-углеродной связи. Несмотря на то, что этой реакции, откры-

той более ста лет назад, посвящено огромное число работ, механизм этого процесса нельзя считать выясненным. Каждый из предложенных подходов к решению этой проблемы подтверждается косвенными доводами, однако ни в одном случае приводимая аргументация не является исчерпывающей.

Любая схема, претендующая на достаточно полное объяснение природы этой реакции, должна удовлетворительно объяснять не только самый факт образования металл-углеродной связи, но и характер побочных процессов, влияние растворителя, стереохимические особенности синтеза и т. п.

Все высказывавшиеся точки зрения на этот счет можно грубо разбить на две большие группы в зависимости от того, какой из двух частиц — радикалу R^{\cdot} или карбаниону R^- — приписывается роль «действующего начала» в промежуточной стадии реакции.

Представления о свободнорадикальной природе реакции основываются в основном на работах Поляньи и сотр.^{183, 184}, выполненных еще в 1930 г. Авторы изучили взаимодействие паров натрия с галоидными метилами. Кинетически бимолекулярная реакция приводит к образованию свободных метильных радикалов, идентифицированных по реакции с парами нода:



Энергия активации резко падает с уменьшением прочности $C-X$ в ряду $F \gg Cl > Br > I$.

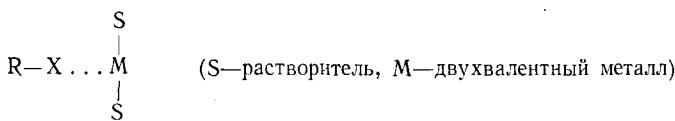
Полагают, что в переходном состоянии типа $\overset{\longrightarrow}{C}...X...M$ происходит перенос электрона с атома металла на атом хлора, что приводит к возникновению ионной пары M^+X^- , удался от параллельно образующегося свободного радикала.

С другой стороны, еще из работ Панета^{185, 186} хорошо известно, что свободные радикалы легко «садятся» на свободные валентности металла с образованием металлоорганических соединений. Уже простое соотставление этих двух фактов приводит к предположению о свободнорадикальном характере всего процесса: в адсорбционном слое на поверхности металла (по схеме Поляньи) генерируются свободные радикалы, которые, взаимодействуя с этой поверхностью, и образуют металл-углеродные связи. В этом случае, когда хемосорбция оказывается недостаточной, появляется возможность выхода свободных радикалов в раствор со всеми вытекающими отсюда последствиями: рекомбинацией (продукты сдавивания, $R-R$), диспропорционированием (смесь углеводородов RH и $R-n$), взаимодействием со средой (углеводороды RH). На основании весьма ориентировочных кинетических данных о взаимодействии магния с галоидными алкилами^{187, 188} выдвигалось даже допущение о радикально-цепном механизме, что согласуется с наличием индукционного периода, ускорением некоторых реакций под действием облучения и т. п.

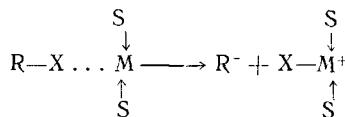
Другая точка зрения, развиваемая в основном французской школой (Прево¹⁸⁹, Норман¹⁹⁰ и др.), заключается в том, что в ходе металлоорганического синтеза в качестве активной частицы образуется карбанион R^- .

Взаимодействие галоидного алкила с металлом в этом случае рассматривается как нуклеофильная атака металла за счет неподеленных электронных пар галогена. Такое взаимодействие, по мнению Прево¹⁸⁹, само по себе не может привести к возникновению карбаниона без участия стороннего донора электронов, каковым является растворитель.

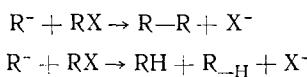
Совместная атака галогена и растворителя приводит к удалению атома металла из решетки и образованию гипотетической частицы типа:



которая затем претерпевает внутримолекулярный электронный перенос



Образовавшийся карбанион либо присоединяется к положительно заряженному атому металла (нормальная реакция), либо участвует в образовании побочных продуктов:



Казалось бы, однозначный ответ о справедливости той или иной из приведенных выше схем может дать изучение стереохимии замещения галогена, связанного с асимметрическим атомом углерода, на металл. Однако имеющиеся на этот счет данные выглядят противоречивыми. Кроме того, интерпретация тех или иных стереохимических данных в этом случае затруднена невозможностью однозначного отнесения рассматриваемой реакции к какому-либо из принятых типов реакции замещения. Стереохимия окислительно-восстановительных реакций замещения до сих пор систематически не изучалась, и обоснованно предсказать стереохимический результат таких реакций пока нельзя.

Имеющиеся факты сводятся к следующему. Стереоизомерные *цистранс*-галогениды пропенильного и стильбенильного типов реагируют с литием, практически полностью сохраняя конфигурацию sp^2 -атома углерода, которая сохраняется также и в последующих реакциях передачи ненасыщенного радикала.^{191, 192}

Стереохимическая «чистота» реакции *транс*- β -бромстирола с магнием несколько зависит от растворителя¹⁹³, однако и в этом случае можно говорить о сохранении конфигурации.

Замещение на металл галогена, связанного с насыщенным sp^3 -атомом углерода, в целом менее стереоспецифично. Оптически активные литий¹⁹⁴ и магнийорганические¹⁹⁵ соединения получены из (+)-(S)-1-галоид-1-метил-2,2-дифенилциклогептанов, однако в подавляющем большинстве оптически активные галогениды типа $RR'R''CX$ ¹⁹⁶, например (—)-3,3-диметилциклогексилхлорид¹⁹⁷, образуют рацемические металлоорганические соединения.

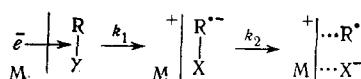
При взаимодействии ряда оптически активных галогенидов с металлическим натрием (реакция Вюрца) оптическая активность частично сохраняется¹⁹⁸.

Строго говоря, все эти данные не доказывают и не исключают ни одной из предложенных схем. В частности, сохранение конфигурации может происходить как за счет образования «тесных радикальных пар»

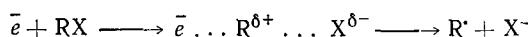
типа $R \cdot \begin{array}{c} X \\ || \\ M \end{array}$, где нет свободного вращения¹⁹⁴, так и за счет сходно

построенных ионных пар, образованных возникающими карбанионом и ионом металла.

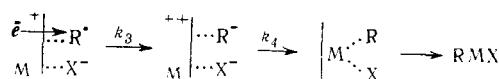
Следует иметь в виду, что оба основных подхода к пониманию механизма реакций $RX + M$ не являются взаимоисключающими. В любом случае первым актом этой окислительно-восстановительной реакции, происходящей на поверхности металла, следует считать перенос «холостых» электронов решетки металла на адсорбированную молекулу галогенида и образование соответствующего AP^* , RX^{*-199} , за которым следует разрыв связи $C-Hal$ и образование органического радикала и аниона галогена, адсорбированных на поверхности металла:



В зависимости от природы металла, органического галогенида и растворителя разрыв $C-Hal$ связи может протекать и синхронно с переносом электрона ($k_2 > k_1$). В последнем случае элементарный акт можно рассматривать как нуклеофильную атаку галогенида, адсорбированного на поверхности металла, электроном (типа S_N2).



Образовавшийся радикал принимает второй электрон, превращаясь в карбанион, одновременно катион металла переходит в раствор:



Среда оказывает огромное влияние на протекание всех стадий этого процесса. Во-первых, растворители способствуют передаче электрона как за счет сольватации катионных центров на металле, так и за счет собственного сродства к электрону, что делает возможной передачу электрона от металла к галогениду через растворитель **. Во-вторых, донорные растворители способствуют стабилизации AP , RX^{*-199} и, наконец, они облегчают, за счет сольватации, выход катиона металла в раствор. Каталитические добавки, по-видимому, в большинстве случаев действуют аналогично.

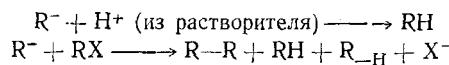
Что касается механизма образования побочных продуктов ($R-R$, RH , $R-N$) то следует различать два совершенно различных процесса: образование побочных продуктов в ходе синтеза металлоорганического соединения и их образование за счет вторичных реакций уже образовавшегося металлалкила. Второй тип реакций будет рассмотрен в разделе, посвященном реакциям замещения.

Если скорость превращения радикала R^* в карбанион мала по сравнению со скоростью его образования (k_1 и $k_2 > k_3$), то имеется некоторая вероятность его рекомбинации с другим таким же радикалом на поверх-

* О принципиальной возможности существования AP такого типа см. стр. 2166.

** Это допущение основано на растворимости ряда активных металлов в аминах, эфирах и других аprotонных растворителях⁴⁹⁻⁵⁴.

ности металла (образование углеводорода R—R) или выхода его в раствор (углеводороды RH и R—H). Некоторое количество побочных продуктов может возникнуть за счет реакций десорбированного карбониона, R⁻, с растворителем или избытком не вошедшего в реакцию галоидпроизводного:



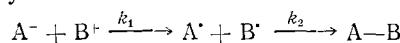
Если скорость присоединения второго электрона больше скорости расщепления связи C—Hal ($k_3 > k_2$), образующийся карбанион должен сохранять геометрическую конфигурацию исходного галоидпроизводного. Естественно, что это условие может выполняться в случае более активных металлов и галоидпроизводных, молекулы которых содержат атомы и группы атомов, способные к делокализации неспаренного электрона в RX⁻. Действительно, оптически активные металлоорганические соединения лития и магния удалось получить только из (+)-(S)-1-галоид-1-метил-2,2-диметилциклогексана, причем при образовании магнийорганического соединения степень рацемизации значительно выше^{194, 195}.

Если участвующий в реакции металл не способен образовывать нормальное металлоорганическое соединение, процесс останавливается на стадии образования радикала, который далее либо димеризуется, либо диспропорционирует. Такое направление реакции осуществляется при взаимодействии галоидпроизводных с переходными металлами²⁰⁰.

2. Реакции замещения

Способность анионов выступать в качестве активных доноров электрона наводит на мысль о том, что реакции анионов во многих случаях протекают ступенчато, причем первой стадией является перенос электрона от аниона к акцептору. Косвенным подтверждением этого предположения является линейная зависимость между скоростью реакции аниона (нуклеофильностью) и потенциалом полуволны окисления^{201–203}.

Рассмотрим, например, реакцию аниона A⁻ и катиона B⁺. В силу различий в сродстве к электрону A⁻ и B⁺ (что вполне естественно, если учесть, что во многих реакциях анионы выступают как доноры, а катионы как акцепторы электрона), первым актом является перенос электрона от аниона к катиону с образованием двух радикалов, рекомбинация которых приводит к продукту, соответствующему нормальному гетерополитическому процессу:

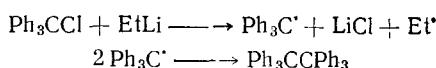


Рекомбинация и диспропорционирование одноименных радикалов и их взаимодействие со средой ведут к образованию побочных продуктов. В силу того, что рекомбинация радикалов (k_2) обычно протекает с весьма большой скоростью, обнаружение валентно-ненасыщенных промежуточных частиц возможно только в случае достаточно большого различия в величинах сродства к электрону исходных реагентов, т. е. когда скорость переноса электрона достаточно велика и не является лимитирующей стадией процесса ($k_1 > k_2$).

В некоторых случаях можно наблюдать только один из радикалов (A[·] или B[·]), обладающий относительной стабильностью, если второй радикал одновременно участвует в каком-либо побочном процессе. Наконец, можно представить себе случай, когда образующиеся радикалы не способны к дальнейшим превращениям, т. е. реакция останавливается на стадии переноса электрона.

Аналогичные рассуждения могут быть проведены и для реакций анионов (и катионов) с нейтральными молекулами (реакции типа ион-диполь) и для реакций между нейтральными молекулами (реакции типа диполь-диполь). В последнем случае полный перенос электрона, по-видимому, происходит относительно редко в средах, обладающих высокой сольватирующей способностью. Во многих случаях происходит некоторое смещение электронной плотности с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ)*.

По-видимому, первое экспериментальное подтверждение образования radicalных частиц при реакциях между нейтральными молекулами было получено в 1958 г.⁷ при изучении методом ЭПР реакции трифенилхлорметана с этиллитием. Концентрация трифенилметильного радикала в условиях опыта значительно превышала равновесную, что являлось убедительным доказательством его первичной природы:



Вместе с тем полученные результаты еще не давали ответа на вопрос об участии трифенильного радикала в нормальной реакции замещения, поскольку продукты реакции не изучались.

При исследовании взаимодействия бензофенона с различными алкил- и арилмагнийгалогенидами удалось обнаружить образование кетила бензофенона⁷⁶. Однако и в этом случае полученные результаты не позволяют сделать однозначный вывод о роли электронного переноса в нормальной реакции присоединения.

При изучении реакций *p*-нитробензилхлорида и *p*-нитрокумилхлорида с различными анионами (анион 2-нитропропана, 2-карбэтоксикумарина-3, ион тиофенолята) Корнблюм и сотр.^{205–208} отмечали образование парамагнитных частиц, которыми, по их мнению, является АР *p*-нитробензилхлорида или *p*-нитрокумилхлорида. Однако, поскольку авторам не удалось получить разрешенный спектр ЭПР, это предположение также нельзя считать полностью доказанным.

Тем не менее, это допущение косвенно подтверждается тем, что реакция замещения тормозится *p*-динитробензолом и молекулярным кислородом.

Недавно авторами статьи совместно с Бубновым было показано, что алкоголиз хлорида и перхлората трифенилметила *трет*-бутилатом калия протекает через стадию электронного переноса²⁰⁹. При смешении растворов трифенилхлорметана (или трифенилметилперхлората) с раствором *трет*-бутилата калия в резонаторе спектрометра ЭПР удалось обнаружить хорошо разрешенный сигнал трифенилметильного радикала, концентрация которого в ходе реакции проходит через максимум. Если вместо *трет*-бутилата калия взять 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолят калия, реакция останавливается на стадии одноэлектронного переноса, так как образующиеся трифенилметильный и 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикалы не рекомбинируются друг с другом. Измерение концентрации феноксильного радикала свидетельствует о количественном протекании этого процесса. Эти результаты показывают, что классическая, казалось бы, реакция *S_v1* в действительности представляет собой по меньшей мере двухстадийный процесс: перенос электрона и последующая рекомбинация двух радикалов.

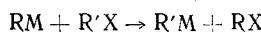
Процессы переноса электрона, по-видимому, играют важную роль и в реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Недавно

* О роли КПЗ в органических реакциях см. ²⁰⁴.

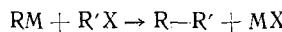
было показано²¹⁰, что реакции эфиров *p*-нитрофенола с алкоголятами протекают через образование соответствующего АР.

Несмотря на то, что в настоящее время перенос электрона в реакциях замещения доказан только в единичных случаях, этот процесс, по нашему мнению, носит весьма общий характер, а недостаточность прямого экспериментального подтверждения определяется техническими трудностями.

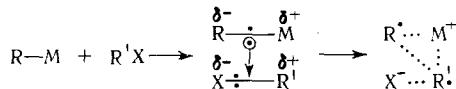
К рассмотренным реакциям весьма близко примыкает одна из основных реакций металлоорганической химии: взаимодействие металлоорганических соединений с галоидпроизводными. В большинстве случаев эта реакция протекает неоднозначно и приводит к сложной смеси продуктов. Следует различать, по меньшей мере, два основных направления этого процесса: реакцию обмена, приводящую к образованию нового металлоорганического соединения и галоидпроизводного:



и реакцию Вюрца



Последняя обычно осложняется рядом побочных процессов, приводящих к образованию углеводородов типа RR, R'R', RH, R-H и R'-H. Если реакцию Вюрца можно рассматривать как реакцию гетеролитического замещения, что реакция обмена не может быть отнесена ни к одному из типов реакций в соответствии с принятой в органической химии классификацией. Формально в ходе реакции происходит превращение «карбаниона» металлоорганического соединения в «карбкатион» галоидпроизводного и, соответственно, «карбкатион» исходного галоидпроизводного в соответствующий «карбанион». Таким образом, совершенно очевидно, что в этом случае мы имеем дело с окислительно-восстановительным процессом. Поскольку в рассматриваемой паре реагентов донорными свойствами, естественно, должно обладать металлоорганическое соединение (RM), первым актом реакции должен быть перенос электрона металла-углеродной связи на молекулу галоидпроизводного:

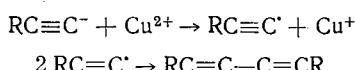


В образующемся комплексе далее возможны два основных направления процесса: перенос второго электрона с образованием карбаниона R''- (реакция обмена) и рекомбинация радикалов R· и R', приводящая к продуктам реакции Вюрца. Наряду с этими нормальными процессами имеется некоторая вероятность выхода радикалов в раствор, что должно приводить к образованию побочных продуктов — углеводородов типа RH и R-H. Поскольку в результате реакции обмена в реакционной смеси всегда присутствуют оба металлоорганических соединения (исходное и образовавшееся из добавленного галоидпроизводного), их реакции с галогенидами приводят к образованию так называемых продуктов «сдавивания» радикалов — RR и R'R'. Соотношение продуктов реакции в каждом конкретном случае зависит, главным образом, от полярности связи C—M, относительного сродства к электрону R· и R'· и сольватирующей способности среды. Чем выше полярность связи C—M, тем легче происходит перенос электрона и тем легче идут нормальные реакции (ср. литий- и магнийорганические соединения). Увеличение различия в сродстве к электрону R и R' способствует реакции обмена²¹¹ и одновременно может приводить к уменьшению выхода продукта нормальной

реакции Вюрца, если образовавшееся металлоорганическое соединение легче реагирует с исходными галоидпроизводными²¹². Роль среды проявляется, с одной стороны, в изменении полярности связи С—М и, с другой, — в сольватации промежуточного реакционного комплекса. Стабилизация этого комплекса в сольватирующих растворителях должна приводить к увеличению нормальных реакций Вюрца и обмена. Действительно, на многочисленных примерах^{212–214} показано, что сольватирующие растворители значительно облегчают реакцию Вюрца, в то время как в несольватирующих средах преобладают гомолитические процессы^{215, 216}. Увеличение сольватирующей способности среды ведет к резкому увеличению скорости обмена в ряду литий-²¹⁸ и магнийорганических²¹⁹ соединений.

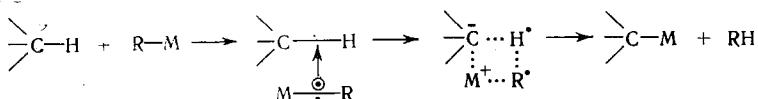
С рассматриваемой проблемой тесно связан вопрос о каталитической активности солей переходных металлов в этой реакции²²⁰. Роль этих катализаторов проявляется в том, что они служат переносчиками электрона, выступая в качестве акцептора электрона по отношению к потенциальному карбаниону металлоорганического соединения. Восстановленная форма катализатора затем отдает избыточный электрон молекуле органического галогенида, причем, по-видимому, такой ступенчатый перенос электрона оказывается предпочтительным.

Первая стадия этого процесса осуществляется при окислительной димеризации монозамещенных ацетиленов ионами двухвалентной меди в присутствии оснований²¹⁷:



В зависимости от природы исходных реагентов и катализатора этот перенос может осуществляться либо в молекулярном комплексе^{221, 222}, либо обе стадии могут протекать раздельно, так что взаимодействие разноименных радикалов затруднено или невозможно вовсе, как, например, это происходит при взаимодействии алкилмагнийгалогенидов с галоидными арилами²²⁰. В связи с этим неудивительно, что эта реакция катализируется и некоторыми другими акцепторами электрона, например азобензолом²²³.

Общие рассуждения относительно механизма реакции $\text{RM} + \text{RX}'$ могут быть применены и к реакциям металлирования ароматических углеводородов, содержащих «кислые» атомы водорода. В образовавшемся в результате переноса электрона реакционном комплексе отрыв атома водорода происходит за счет его рекомбинации с радикалом из металлоорганического соединения:

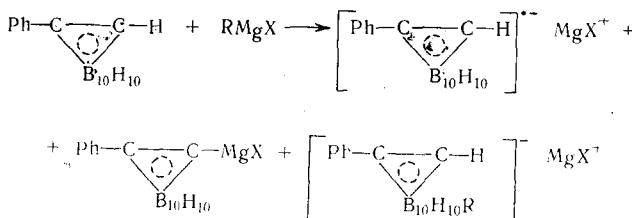


Если образующийся АР относительно устойчив, радикал из металлоорганического соединения может присоединиться к ароматической системе с образованием соответствующих алкилпроизводных. Действительно, в ряде случаев наблюдалось алкилирование ароматических углеводородов при действии на них металлоорганических соединений. Так, при металлировании перилена наряду с периленкарбоновой кислотой (после карбоксилирования) выделено 13% 1-бутилперилена и небольшие количества 3-бутилперилена²²⁴.

Диксон и сотр.^{225, 226} установили, что легкость алкилирования возрастает в ряду толуол < бензол < дифенил < нафталины, фенантрен, но в том же ряду возрастает сродство к электрону и способность к образованию АР^{41, 42}. Легкость алкилирования различными литийорганическими соединениями растет в ряду *n*-BuLi < *втор.*-BuLi < *трет.*-BuLi и, как уже упоминалось выше, в этом же ряду увеличивается способность RLi к передаче электрона⁹¹.

Сопоставление различных RLi по их металлизующей способности по отношению к трифенилметану²²⁷ и по их донорной активности⁷³ приводит к одному и тому же ряду: бензил > аллил > *n*-бутил > фенил > метил.

Образование АР, алкилирование и металлизирование наблюдалось при реакции фенилбарена с алкилмагнийгалогенидами²²⁸:

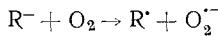


Приведенные примеры нельзя, конечно, рассматривать как доказательство предлагаемой общей схемы металлизирования, однако хорошее качественное соответствие с данными эксперимента является косвенным доводом в пользу рассматриваемого подхода к механизму реакции металлизирования.

3. Прочие реакции

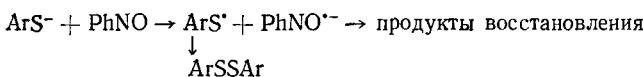
К реакциям электронного переноса в первую очередь следовало бы отнести реакции окисления органических соединений, однако число экспериментальных работ, подтверждающих эту точку зрения, весьма невелико.

Рассел и сотр.^{228, 229}, изучая окисление карбанионов кислородом, пришли к выводу, что эта реакция лучше всего согласуется со схемой электронного переноса



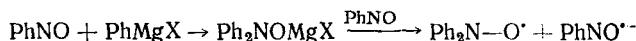
Недавно появилось несколько статей Дьюра и сотр.^{230–232} по окислению различных ароматических эфиров ацетатом трехвалентного марганца. Полученные кинетические данные свидетельствуют о том, что в изученных системах окисление протекает через обратимую стадию одноэлектронного переноса. Аналогичные результаты были получены при исследовании кинетики окисления ряда простейших аминов двуокисью хлора²³³.

Прямое экспериментальное подтверждение переноса электрона в ходе реакции окисления было получено Сментовским²³⁴, наблюдавшим образование АР нитрозобензола при окислении тиофенолятов нитрозобензолом:



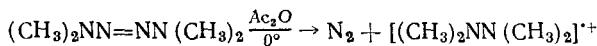
Маруяма²³⁵ отмечал образование окиси дифенилазота при реакции фенилмагнийбромида с нитробензолом. По-видимому, в процессе реак-

ции происходит окисление образующегося аниона дифенилгидроксиламина избытком нитрозобензола:



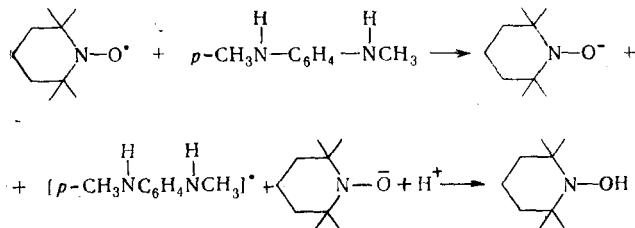
Аналогично, вероятно, протекает образование ди-*трет.*-бутил-²³⁶ и фенил-*трет.*-бутилазотокси²³⁷ при реакции *трет.*-нитробутана с *трет.*-бутилмагнийхлоридом и фенилмагнийбромидом.

Образование КР тетраметилгидразина отмечали при реакции тетраметилтетразена с различными ангидридами карбоновых кислот²³⁸:



Интересные результаты были получены при исследовании реакции стабильных азоткисных радикалов с ароматическими аминами.

Было установлено, что образование гидроксиламина является двухстадийным процессом: перенос электрона от ароматического амина и присоединение протона из растворителя²³⁹. Ароматический амин при этом превращается в соответствующий КР:



Наконец, имеются данные о важной роли реакций переноса электрона в изомеризации тетрафенилбутадиена²⁴⁰, алкилировании по Фриделю — Крафтсу²⁴¹, диеновом синтезе²⁴² и ряде других процессов.

* * *

Рассматриваемый вопрос имеет весьма общий характер, поскольку, по-видимому, в той или иной степени касается всех областей органической химии. Поэтому исчерпывающее освещение реакций одноэлектронного переноса в рамках одного обзора вряд ли было возможно.

Тем не менее, изложенный материал свидетельствует о том, что реакции переноса электрона играют важную роль в элементарных актах многих органических реакций. Перенесение представлений об электроне как о кинетической частице, широко распространенных в неорганической и радиационной химии, в химию органическую позволяет во многих случаях объяснить механизм органических реакций, не укладывающихся в рамки классической теории (например, позволяет объяснить с единой точки зрения одновременное протекание гомо- и гетеролитических процессов).

Плодотворность такого подхода подтверждается также и тем, что число публикаций, посвященных реакциям переноса электрона в органической химии, за последнее время резко возросло. Дальнейшее накопление экспериментального материала в этой области несомненно приведет к углублению и расширению наших знаний о природе химических превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Матье, Ж. Валь, Усп. химии, **28**, 1261 (1959).
2. Р. Десси, Ф. Паулик, Там же, **33**, 855 (1964).
3. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 140.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 257.
5. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950, стр. 247.
6. Г. Грей, Электроны и химическая связь, «Мир», М., 1967, стр. 93.
7. Э. Ф. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН, **123**, 870 (1958).
8. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Зайцев, ДАН, **127**, 348 (1959).
9. В. В. Воеводский, ДАН, **159**, 876 (1964).
10. Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, **8**, 1071 (1967).
11. N. Ugi, Chem. Rev., **50**, 375, (1952).
12. Мак Келанд, Усп. химии, **35**, 508 (1966).
13. С. В. Wooster, Chem. Rev., **11**, 1 (1932).
14. J. G. Broodhuis, E. Warhurst, J. Chem. Soc., **1966**, 351.
15. A. H. Reddoch, J. Chem. Phys., **43**, 225 (1965).
16. M. Jwaiizumi, T. Jsobe, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1651 (1964).
17. D. H. Geske, Padmanabham, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1651 (1965).
18. J dos Santos-Veiga, A. F. Neiva-Gorreia, Mol. Phys., **9**, 3951 (1965).
19. R. L. Ward, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3623 (1961).
20. E. T. Kaiser, M. M. Urberg, D. H. Eargle, мл. Там же, **88**, 1037 (1966).
21. D. H. Levy, R. J. Myers, J. Chem. Phys., **41**, 1062 (1964).
22. D. H. Levy, R. J. Myers, Там же, **44**, 4177 (1966).
23. T. J. Katz, C. Tolcott, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4732 (1966).
24. J. C. Dammer, A. H. Maki, Там же, **88**, 4297 (1966).
25. R. L. Ward, J. Chem. Phys., **30**, 852 (1959).
26. K. W. Brown, G. J. Nolfi, T. H. Lowry, F. D. Green, Tetrahedron Letters, **1966**, 4063.
27. T. Li Chiu, T. J. Weismann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3610 (1956).
28. К. А. Билевич, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 448.
29. G. R. Husk, R. West, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3993 (1965).
30. J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington, R. N. Prince, Trans. Faraday Soc., **59**, 53 (1963).
31. E. C. Janeen, J. Pacifici, J. L. Gerlok, J. Phys. Chem., **70**, 3021 (1966).
32. A. Rembaum, A. Eisenberg, R. Haack, R. F. Landel, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1062 (1967).
33. A. D. Britt, R. T. Kaiser, J. Phys. Chem., **69**, 2775 (1965).
34. A. D. Britt, E. T. Kaiser, J. Org. Chem., **31**, 112 (1966).
35. Н. В. Елисеева, В. А. Шарпатый, А. И. Праведников, Ж. структ. химии, **5**, 511 (1966).
36. R. E. Dessa, T. E. Stary, R. Bruceking, M. Waldrop, J. Am. Chem. Soc., **88**, 421 (1966).
37. L. R. Mebly, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, Там же, **84**, 3374 (1964).
38. A. Ledwith, M. Sambbi, Chem. Comm., **1965**, 64.
39. M. Lipley, G. Briegleb, K. Schindler, Ztschr. Elechrochem., **86**, 331 (1962).
40. T. M. McKinney, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3013 (1965).
41. G. J. Hoijtink, E. M. Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Rec. trav. chem., Pays-Bas., **75**, 487 (1956).
42. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
43. A. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, Там же, **84**, 3678 (1962).
44. T. Li Chiu, Там же, **76**, 3367 (1954).
45. J. F. Eisch, J. Org. Chem., **28**, 707 (1963).
46. K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. L. Hoijtink, J. Chem. Phys., **42**, 1993 (1965).
47. Э. С. Петров, М. И. Белоусова, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, **34**, 2465 (1964).
48. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, К. Г. Янова, Е. А. Яковлева, ДАН, **153**, 353 (1963).
49. G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc. **1957**, 209.
50. F. Cafasso, B. R. Sundhun, J. Chem. Phys., **31**, 809 (1959).
51. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1959**, 3767.
52. F. S. Dainton, D. W. Wiles, A. L. Wright, Там же, **1960**, 4283.

53. G. Fraenkel, S. H. Ellis, D. T. Dix, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1406 (1965).
 54. Hsi — Hin Jin Chew, M. Bergsohn, Там же, **88**, 2663 (1966).
 55. П. С. Шантарович, О. Б. Саламатина, ЖХХ, **34**, 2298 (1964).
 56. A. A. Morton, E. J. Lanphier, J. Org. Chem., **23**, 1639 (1958).
 57. G. L. Hoijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Rec. trav. chem., Pays-Bas., **74**, 277 (1955).
 58. W. Hückel, H. Bretschneider, Ann., **540**, 157 (1939).
 59. C. Ivanoff, P. Markov, Naturwiss., **50**, 688 (1963).
 60. C. L. Perrin, в кн. Progress in physical organic chemistry, 3, Interscience Publ., 1965, стр. 165.
 61. S. Wawzonek, D. Wearing, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2067 (1959).
 62. R. Pointean, J. Favede, 5-th Intern. Symp. Free Radicals, Uppsala, 1961, 52—1.
 63. L. H. Chopard-dit-Jean, E. Heilbronner, Helv. chem. acta, **36**, 144 (1953).
 64. S. Wawzonek, A. Gundersen, J. Electrochem. Soc., **107**, 537 (1960).
 65. R. Dahl, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **39**, 1793 (1963).
 66. L. H. Piette, P. Ludwig, R. N. Adams, Anal. Chem., **34**, 916 (1962).
 67. N. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 860.
 68. A. N. Maki, D. N. Geske, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1852 (1961).
 69. J. Q. Chambers, F. Leyloff, R. N. Adams, J. Phys. Chem., **68**, 661 (1964).
 70. D. N. Deske, A. N. Maki, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2671 (1960).
 71. T. Kitagama, T. P. Layloff, R. N. Adams, Analyt. Chem., **35**, 1086 (1963).
 72. G. Wittig, D. W. Wittberg, Ann., **606**, 1 (1957).
 73. A. Waack, M. A. Doran, J. Organomet. Chem., **3**, 92 (1965).
 74. D. Blake, G. E. Coates, J. M. Tate, J. Chem. Soc., **1961**, 618.
 75. H. J. S. Winkler, H. Winkler, R. Bollinger, Chem. Comm., **1966**, 70.
 76. K. Maruyama, Bull. Japan. Chem. Soc., **37**, 897 (1964).
 77. A. H. Reddoch, J. Chem. Phys., **43**, 225 (1965).
 78. G. A. Russel, E. C. Janzen, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4155 (1962).
 79. N. S. Hush, J. Blackledge, J. Chem. Phys., **33**, 514 (1955).
 80. G. A. Russel, E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4153 (1962).
 81. B. M. Frost, S. F. Nelsen, Там же, **88**, 2876 (1966).
 82. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, В. И. Сухоруков, ДАН, **154**, 1199 (1964).
 83. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, VIII Междунар. симп. по свободным радикалам, Тезисы, 1967, стр. 165.
 84. W. D. Phillips, J. C. Rowell, E. I. Weissman, J. Chem. Phys., **33**, 626 (1960).
 85. W. Schlenk, R. Ochs, Ber., **49**, 608 (1916).
 86. W. Schlenk, E. Bergmann, Ann., **464**, 1 (1928).
 87. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2758 (1931).
 88. А. Е. Арбузов, И. А. Арбузова, ЖХХ, **2**, 388 (1932).
 89. Streitwiser, R. C. Lawler, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2854 (1963).
 90. G. A. Russel, A. J. Moye, K. Nagpal, Там же, **84**, 4154 (1962).
 91. J. E. Mulvaney, Z. G. Garlung, S. L. Garlung, Там же, **85**, 3897 (1963).
 92. W. V. Evans, F. N. Lee, C. N. Lee, Там же, **57**, 485 (1935).
 93. W. V. Evans, Там же, **64**, 2865 (1942).
 94. T. Prarras, R. E. Derry, Там же, **88**, 5132 (1966).
 95. G. A. Russel, E. D. Janzen, E. T. Strom, Там же, **86**, 1807 (1964).
 96. R. R. Aylscough, F. P. Sargent, Proc. Chem. Soc., **1963**, 94.
 97. Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ДАН, **171**, 156 (1966).
 98. L. R. Melby, R. L. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3374 (1962).
 99. Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ДАН, **165**, 619 (1965).
 100. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, Теор. экспер. химия, **3**, 606 (1967).
 101. D. H. Geske, J. H. Ragel, M. Bambenek, A. L. Balch, 142 Meeting of ACS, Atlantic City, 1960, Abstr., стр. 10-T.
 102. J. J. Eisck, R. M. Thompson, 140 Meeting of ACS, Chicago, Abstr., 1961, стр. 30-q.
 103. L. Michaelis, M. P. Shubert, R. K. Reber, J. A. Kuck, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1628 (1938).
 104. H. Dibler, M. Eigen, P. Mathies, Naturforsch., **163**, 629 (1961).
 105. L. Michaelis, E. S. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1246 (1937).
 106. J. Z. Yhrig, R. G. Caldwell, Там же, **78**, 2097 (1956).
 107. T. J. Katz, L. L. Strauss, J. Chem. Phys., **32**, 1873 (1962).
 108. W. R. Hurtler, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3474 (1962).
 109. M. T. Gones, S. I. Weissmans, Там же, **84**, 4269 (1962).
 110. E. Weitz, H. W. Schwechten, Ber., **59**, 2314 (1926).

111. O. R. Gilliam, R. Walter, V. W. Cohen, J. Chem. Phys., **23**, 1540 (1955).
112. R. Y. Walter, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5999 (1955).
113. R. E. Miller, W. F. K. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., **1961**, 4886.
114. K. Kuwata, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2101 (1964).
115. R. E. Miller, W. F. K. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., **1959**, 2375.
116. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3678 (1962).
117. J. Jgenberg, J. L. Baird, Там же, **84**, 3803 (1962).
118. J. W. Eastmann, G. Eugenlsma, M. Calvin, Там же, **84**, 1339 (1962).
119. W. M. Tolles, D. W. Moore, W. E. Thun, Там же, **84**, 3476 (1966).
120. A. Leawith, M. Sambi, Chem. Comm., **1965**, 64.
121. J. M. Fritsch, T. P. Leyloff, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1724 (1965).
122. K. M. Bowers, F. J. Welgert, J. Chem. Phys., **44**, 416 (1966).
123. B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman, B. T. Sutchiffe, Chem. Comm., **1966**, 161.
124. L. O. Wheeler, K. S. V. Santhanam, A. J. Bard, J. Phys. Chem., **70**, 404 (1966).
125. R. E. Sioda, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5573 (1965).
126. Y. Yokazawa, T. Miyashita, J. Chem. Phys., **25**, 7961 (1956).
127. A. Carrington, F. Deavieks, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1959**, 947.
128. O. P. A. Malachevsky, L. S. Macoux, R. N. Adams, J. Chem. Phys., **70**, 2064 (1966).
129. T. C. Lewis, L. S. Singer, Там же, **43**, 2712 (1955).
130. L. W. Howarth, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4514 (1966).
131. W. F. Forbes, P. D. Sullivan, Там же, **88**, 2862 (1966).
132. L. S. Singer, J. C. Lewis, Там же, **87**, 4695 (1965).
133. J. R. Bolton, A. Carrington, Y. dos Santos-Veiga, Mol. Phys., **5**, 465 (1962).
134. G. A. Russel, E. T. Strom, E. R. Talaty, S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1998 (1966).
135. G. A. Russel, E. R. Talaty, M. C. Gonng, J. Phys. Chem., **70**, 1321 (1966).
136. B. L. Barton, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **41**, 695 (1960).
137. R. L. Brandon, J. H. Osiecki, A. Ottenberg, J. Org. Chem., **31**, 1214 (1966).
138. С. В. Зенин, П. П. Сергеев, И. А. Леенсон, Кинетика и катализ, **7**, 916 (1966).
139. H. Hart, J. S. Fleming, J. H. Dye, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2079 (1964).
140. К. Д. Неницеску, Органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 377.
141. Э. Г. Розанцев, Докт. диссерт., Ин-т химической физики, М., 1966.
142. A. L. Bulé, R. O. C. Norman, Proc. Chem. Soc., **1964**, 225.
143. R. L. Ward, S. I. Weissmann, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2086 (1957).
144. P. A. Malachevsky, T. A. Miller, T. Leyloff, R. N. Adams, в кн. Exchange Reactions, Int. Atomik energy agency, Vienna, 1965, стр. 157.
145. R. Chang, C. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2338 (1966).
146. S. J. Cristol, R. Barbour, Там же, **88**, 4262 (1966).
147. G. D. Saagent, J. N. Cron, S. Bank, Там же, **88**, 5363 (1966).
148. H. Gusten, D. H. Horner, Angew. Chem., Int. Ed., **1962**, 455.
149. J. F. Garst, P. Wayne Ayess, R. C. Lamb, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4260 (1966).
150. A. Matthias, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc., **56**, 343 (1960).
151. A. Matthias, E. Warhurst, Там же, **58**, 942 (1962).
152. D. J. Moreniz, E. Warhurst, Там же, **51**, 1375 (1955).
153. L. M. Liggett, Anal. Chem., **26**, 748 (1954).
154. P. Johcock, N. K. P. Musgrave, A. Wiper, Analyst, **84**, 2451 (1959).
155. W. D. Closson, P. Wiede, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1581 (1966).
156. V. L. Hahsley, Ind. End. Chem., **43**, 1759 (1951).
157. W. B. Smith, J. Org. Chem., **24**, 703 (1959).
158. R. D. Closson, G. G. Ecke, Ам. пат. 2880066, РЖХим., **1961**, 2M340.
159. D. E. Paul, D. Lipkin, S. J. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
160. G. J. Hoijtink, J. von Schooten, E de Boer, W. T. J. Aalbersberg, Rec. trav. chim., **73**, 355 (1954).
161. G. Wittig, G. Keicher, A. Ruckert, P. Kaff, Ann., **563**, 110 (1949).
162. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 448.
163. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1179 (1933).
164. W. Schlenk, E. Bergmann, Ann., **463**, 1 (1928).
165. N. H. Velthorst, G. J. Hoijtink, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4529 (1965).
166. N. H. Velthorst, G. J. Hoijtink, Там же, **89**, 209 (1967).
167. J. J. Eisch, M. C. Kacka, J. Org. Chem., **27**, 3745 (1962).
168. J. F. Walker, N. D. Sooff, J. Am. Chem. Soc., **60**, 951 (1938).

169. S. E. Hant, A. S. Lindsey, J. Chem. Soc., **1958**, 2227.
170. Е. Р. Каплан, З. И. Летина, А. Д. Петров, ЖОХ, **26**, 1243 (1956).
171. D. R. Weyenberg, L. M. Torgeson, J. Org. Chem., **30**, 943 (1965).
172. D. R. Weyenberg, L. M. Torgeson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2843 (1962).
173. L. Horner, H. Gusten, Ann., **652**, 99 (1962).
174. H. Gilman, J. J. Dietrich, J. Org. Chem., **22**, 851 (1957).
175. D. H. Eargle, Там же, **28**, 1703 (1961).
176. E. J. Strojny, Там же, **31**, 1662 (1966).
177. A. G. Evans, P. B. Roberts, B. T. Tabner, J. Chem. Soc., (B) **1966**, 269.
178. A. D. Britt, M. M. Urrerg, E. T. Kaiser, J. Org. Chem., **31**, 1661 (1966).
179. R. L. Kugel, W. G. Hodson, L. R. Allcock, Chem. a. Ind., **1962**, 1649.
180. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, В. В. Бухтияров, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, **174**, 694 (1967).
181. E. G. Janzen, J. L. Gerlock, J. Organomet. Chem., **8**, 354 (1967).
182. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, В. В. Бухтияров, О. Ю. Охлобыстин, см. ⁸³, стр. 173.
183. R. Hogp, M. Polanyi, J. Style, Trans. Faraday Soc., **30**, 189 (1934).
184. P. von Hartel, M. Polanyi, Ztschr. physik. Chem., **11B**, 97 (1930).
185. F. Paneth, W. Lautsch, Ber., **64**, 2708 (1931).
186. F. Paneth, W. Lautsch, Naturwiss., **18**, 307 (1930).
187. M. Kilpatrick, H. P. Simon, J. Org. Chem., **2**, 459 (1938).
188. В. А. Пальм, М. Н. Хырак, ДАН, **130**, 1260 (1960).
189. C. Prevost др., Bull. soc. chem. France, **1959**, 679; **1963**, 1385.
190. H. Normant, Там же, **1963**, 1434.
191. E. A. Brande, в кн. Progress in organic chemistry, vol. III, ed. J. W. Cook, 1955, Р.
192. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Tetrahedron, **1**, 158 (1957).
193. T. Joshino, J. Manabe, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2860 (1963).
194. H. M. Walborsky, M. S. Aronoff, J. Organometal. Chem., **4**, 418 (1965).
195. H. M. Walborsky, A. E. Jounig, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3288 (1964).
196. C. M. Porter, Там же, **57**, 1436 (1935).
197. H. L. Goering, F. M. McCaggan, Там же, **80**, 2287 (1958).
198. R. Letsinger, Там же, **70**, 406 (1948).
199. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 2202.
200. K. Sisido, Y. Ueda, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., **82**, 434 (1960).
201. J. O. Edwards, Там же, **76**, 1540 (1954).
202. J. O. Edwards, Там же, **78**, 1819 (1956).
203. R. E. Dessa, R. L. Pohl, R. B. King, Там же, **88**, 5121 (1966).
204. E. M. Kosover, в кн. Progress in physical organic chemistry, 3, Intersc. publ., 1965, стр. 81.
205. R. C. Kerber, C. W. Urge, N. Kornblum, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4520 (1965).
206. N. Kornblum, T. M. Davies, G. W. Earl, N. L. Holy, R. C. Kerber, M. T. Musser, D. H. Snow, Там же, **89**, 725 (1967).
207. N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, Там же, **88**, 5660 (1966).
208. N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, Там же, **88**, 5662 (1966).
209. K. A. Bilevitch, N. N. Bubnov, O. Yu. Okhlobystin, Tetrahedron Letters, **1968**, 3465.
210. С. М. Шейн, Л. В. Брюховецкая, В. Н. Панфилов, Н. М. Бажин, В. В. Воеводский, см. ⁸³, стр. 167.
211. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Р. В. Кудрявцев, К. А. Билевич, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 183.
212. Л. И. Захаркин, К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, **152**, 338 (1963).
213. J. Normant, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1868.
214. S. N. Egé, R. Wolovsky, W. Gensler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3080 (1961).
215. L. I. Zakharin, O. Yu. Okhlobystin, B. N. Strunin, J. Organometal. Chem., **4**, 349 (1965).
216. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, ЖОХ, **33**, 4061 (1963).
217. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, **27**, 2977 (1957).
218. D. E. Applquist, D. F. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., **85**, 743 (1963).
219. L. J. Zakharin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, J. Organometal. Chem., **2**, 209 (1964).
220. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, N. Y., 1954, стр. 116.
221. V. D. Parker, C. R. Noller, Tetrahedron Letters, **1963**, 1737.
222. V. D. Parker, L. H. Piette, R. M. Salinger, C. R. Noller, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1110 (1964).

223. R. O. C. Norman, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1957**, 950.
224. H. E. Zieger, J. H. Rosenkrantz, J. Org. Chem., **29**, 2469 (1964).
225. J. A. Dixon, D. N. Fishman, R. S. Dymock, Tetrahedron Letters, **1964**, 613.
226. J. A. Dixon, D. H. Fishman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1356 (1963).
227. R. Waack, O. West, Там же, **86**, 4494 (1964).
228. К. А. Билевич, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 448.
229. G. A. Russel, Q. G. Benj's, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5491 (1966).
230. P. J. Andrulis, Jr., M. J. S. Dewar, R. Dietz, R. L. Hunt, Там же, **88**, 5473 (1966).
231. T. Arataki, M. J. S. Dewar, Там же, **88**, 5479 (1966).
232. P. J. Andrulis, мл., M. J. S. Dewar, Там же, **88**, 5489 (1966).
233. L. A. Hull, G. T. Davis, D. H. Rozenblatt, H. K. R. Williams, R. C. Wieglein, Там же, **89**, 1163 (1967).
234. F. J. Smentowski, Там же, **85**, 3036 (1963).
235. K. Maguyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1013 (1964).
236. R. Brieve, A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 378.
237. A. K. Heffmann, A. M. Feldman, E. Gelblum, J. Am. Chem. Soc., **86**, 646 (1964).
238. S. F. Neison, Там же, **88**, 5666 (1966).
239. А. А. Меджидов, Кандидат. диссерт., Ин-т химической физики, М., 1966 г.
240. M. A. Doran, O. Waack, J. Organometal. Chem., **3**, 94 (1965).
241. R. E. Banks, L. H. Farnell, R. N. Haszeldine, P. N. Preston, L. H. Subcliffe, Proc. Chem. Soc., **1964**, 396.
242. J. K. Williams, D. W. Wiley, B. McCusick, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2210 (1962).

Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР,
Москва