

УДК 547.412 : 541.63 : 541.138 + 543.253

СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

К. П. Бутин

Рассмотрены исследования по стереохимии электрохимического восстановления органических галоидопроизводных и проведено сравнение их поведения на ртути и на платине. Показано, что в процессе восстановления осуществляется специфическое взаимодействие галогена с ртутным электродом, т. е. условием образования переходного состояния является непосредственный контакт галоидопроизводного со ртутью. При восстановлении оптически активных галоидоциклогексанов переход электронов происходит со стороны атома галогена, при этом образуется карбанион, имеющий конфигурацию исходного галогенида, однако последующие реакции (протонизация, инверсия, переход из sp^3 -в sp^2 -состояние и т. д.) могут существенно повлиять на конфигурацию конечного продукта. В результате синхронного отщепления двух галогенидов-анионов при восстановлении вицинальных дигалогенидов образуются соединения с кратными связями.

Библиография — 40 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1058
II. Об ориентации диполя углерод — галоген в поле электрода	1059
III. Моногалоидопроизводные и гем-дигалогениды	1063
IV. Вицинальные дигалогениды	1070

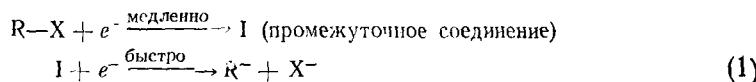
I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое восстановление связи углерод — галоген является гетерогенным процессом, происходящим на поверхности электрода. Поэтому поведение органических галоидопроизводных при электрохимическом восстановлении зависит не только от их строения, но и от факторов, отличающих гетерогенные процессы от гомогенных. К таким факторам прежде всего относятся: 1) ориентация переходного состояния в поле электрода, т. е. положение атомов и направление диполей разрывающихся связей относительно поверхности электрода, и 2) расстояние от поверхности электрода до места локализации переходного состояния, т. е. длина пути, который проходят электроны от поверхности электрода до молекулы галоидопроизводного.

Из результатов исследований по влиянию состава раствора (природы и концентрации электролита, природы растворителя и т. д.) на форму поляризационных кривых был сделан вывод, что при электровосстановлении органических соединений переходное состояние адсорбировано на электроде¹.

В данном обзоре будет рассмотрена связь между пространственным строением и электрохимическими свойствами органических галоидопроизводных.

Большинство моногалоидопроизводных восстанавливается на ртутном катоде необратимо в две стадии, которые соответствуют последовательному переносу двух электронов:



Перенос второго электрона, как правило, происходит быстро, поэтому на полярограмме наблюдается только одна двухэлектронная волна. Природу промежуточного соединения (I), образующегося при переносе первого электрона, установить трудно, однако можно предположить, что это соединение представляет собой или анион-радикал ($R-X^{\cdot-}$) или комбинацию радикала R^{\cdot} и галогенид-аниона. Образующийся в результате двухэлектронного переноса карбанион R^- в большинстве случаев является очень сильным основанием и поэтому быстро отрывает протон от молекулы растворителя (HS), превращаясь в углеводород:



Стереохимический результат реакции образования углеводорода из галоидопроизводного может определяться как реакцией переноса электронов (1), так и реакцией протонизации (2). Если карбанион, который образовался в результате реакции (1), до захвата протона не успевает потерять первоначальную конфигурацию, то стереохимия восстановления будет определяться электрохимической стадией (1). Помимо факторов химического строения, конфигурационной устойчивости первичного карбаниона R^- может способствовать также его взаимодействие с поверхностью электрода.

Изменение первоначальной конфигурации может произойти также на стадии образования промежуточного соединения I (уравнение 1), если это соединение включает радикал R^{\cdot} (в случае анион-радикала конфигурация, по-видимому, должна сохраняться). Эта возможность создает дополнительные трудности при толковании стереохимических результатов восстановления галоидопроизводных. Чтобы свести к минимуму влияние изомеризации на стадии переноса первого электрона, для исследования стереохимии необходимо выбирать такие соединения, которые восстанавливаются при довольно отрицательных потенциалах. Другими словами, скорость переноса второго электрона, которая зависит от потенциала, должна значительно превышать не зависящую от потенциала скорость изомеризации радикала R^{\cdot} в термодинамически более выгодную конфигурацию. Более подробно об этом см. раздел III.

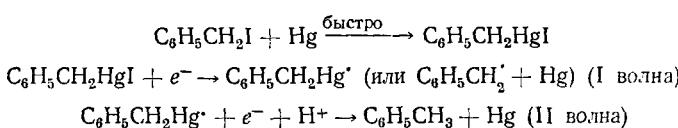
Механизм электрохимического восстановления органических галоидопроизводных уже обсуждался в ряде обзорных статей²⁻⁴. Стереохимии электрохимических реакций органических соединений посвящен недавно опубликованный обзор⁵. Работ по стереохимии электровосстановления галоидопроизводных опубликовано мало, и почти все они появились в последние годы.

II. ОБ ОРИЕНТАЦИИ ДИПОЛЯ УГЛЕРОД — ГАЛОГЕН В ПОЛЕ ЭЛЕКТРОДА

Большинство органических галоидопроизводных восстанавливается на ртутном электроде при таких потенциалах, когда поверхность электрода заряжена отрицательно. Это, однако, не означает, что диполь $R^{\delta+}-X^{\delta-}$ обязательно располагается так, что положительный полюс диполя направлен к поверхности электрода, а отрицательный — в глубь раствора. Напротив, многие данные показывают, что при адсорбции галоидопроизводных на отрицательно заряженной поверхности ртути диполь $R^{\delta+}-X^{\delta-}$ направлен отрицательным полюсом к электроду², т. е. осуществляется электростатически невыгодная ориентация. Это связано с тем, что галогены имеют специфическое средство к ртути. Если при образовании переходного состояния энергия взаимодействия $Hg \leftarrow X R$ больше изменения электростатической энергии при переориентации, то осуществляется электростатически невыгодная ориентация.

В связи с этим интересно сравнить поведение галоидопроизводных на ртутном и платиновом электродах. Согласно Влчеку⁶, комплексы Co^{III} , которые содержат в качестве лигандов анионы, образующие прочные

комpleксы или нерастворимые соли со ртутью (Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- и т. д.), восстанавливаются на ртути при аномально положительных потенциалах. Изменение потенциалов восстановления этих соединений не отвечает положению их в соответствующей «структурной серии», включающей комплексы с другими анионами. Однако на платиновом электроде никаких аномалий не наблюдается, что указывает на «катализ поверхностью ртутного электрода»⁶. В результате взаимодействия галогенидов с поверхностью металлической ртути могут образовываться ртутьорганические соединения. При восстановлении иодистого аллила, иодистого бензила⁸, α -карбоэтоксибензилбромида и некоторых других соединений, которые могут давать относительно устойчивые радикалы R' , ртутьорганические соединения образуются уже при контакте с поверхностью электрода. В этих случаях на полярограммах галогенидов наблюдаются две одноэлектронные волны, идентичные волнам соответствующих ртутьорганических соединений, например:



Однако в большинстве случаев образование и восстановление ртутьорганических соединений является лишь побочным процессом, который сопутствует электрохимическому восстановлению галоидопроизводного и обусловлен взаимодействием RX с поверхностью электрода. Вместе с тем хлор-, бром- и иод-производные *o*-, *m*- и *p*-баренов довольно легко восстанавливаются на ртути, причем легче всего реагируют иод-производные, потенциалы восстановления которых близки к потенциалам растворения ртути. Однако на платине эти соединения в доступном интервале потенциалов (до $-1,8$ в отн. нас. к. э.) в безводном диметилформамиде не восстанавливаются. Аналогично ведут себя соли дифенилиодония, которые очень легко восстанавливаются на ртути, но не восстанавливаются на платине⁸⁻¹⁰. На рис. 1 приведены полярограммы трифенилбромметана, полученные на ртутном и платиновом электродах в диметилформамиде. На платине наблюдается «нормальная» двухэлектронная волна, в то время как на ртути число наблюдаемых волн равно четырем и первая волна расположена в области много менее отрицательных потенциалов*. По-видимому, это обусловлено взаимодействием галогенида со ртутью, в результате которого образуется трифенилметильный радикал⁷:

* На первой волне наблюдается максимум, природа которого не ясна. Подобный максимум всегда отмечается при восстановлении галогенидов ртути в безводном диметилформамиде.

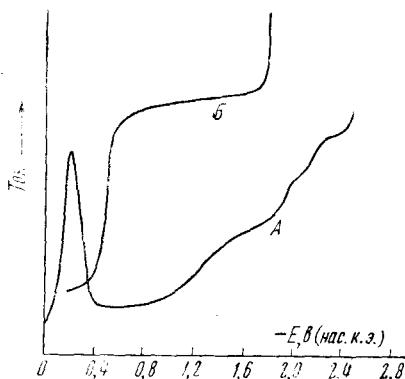
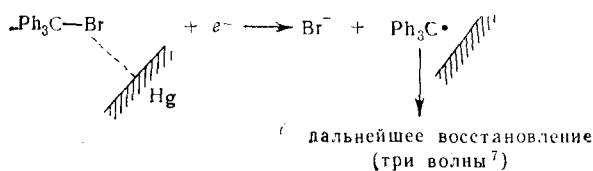


Рис. 1. Полярограммы трифенилбромида на ртути (A) и на платине (B), диметилформамид, 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, 25°



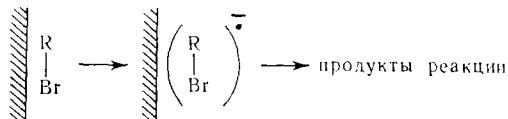
Аналогичные явления наблюдаются также в случае дифенилбромметана и 9-бромфлуорена.

Приведенные данные подтверждают сделанный ранее вывод^{11, 12} об образовании в процессе восстановления галоидопроизводных переходного комплекса с участием металла поверхности электрода. Это значит, что восстанавливаясь молекула галогенида тесно «прижата» к поверхности электрода, а диполь $R^{\delta+}-X^{\delta-}$ располагается таким образом, что атом галогена может взаимодействовать со ртутью. Такое взаимодействие может осуществляться и при «перпендикулярной» ориентации диполя $R^{\delta+}-X^{\delta-}$ отрицательным полюсом к поверхности электрода, и при его ориентации параллельно поверхности электрода. Возможно, что истинная ориентация галогенида является промежуточной между этими двумя крайними случаями.

Для большого ряда бромистых алкилов RCH_2Br было обнаружено¹³, что потенциалы полу волн недостаточно удовлетворительно коррелируют с σ^* -константами Таfta для групп R. Еще хуже оказалась корреляция с σ^* -константами групп RCH_2 . Существенно улучшает корреляцию учет пространственных препятствий, создаваемых заместителем R, т. е. введение в корреляционное уравнение стерических констант E_s ¹⁴. Корреляционное уравнение имеет вид:

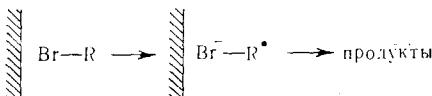
$$E_{1/2} = 0,32\sigma^* + 0,12 E_s - 2,16$$

Из этого уравнения следует, что пространственные препятствия переносу электрона значительно меньше пространственных препятствий, возникающих при S_N2 -реакции RCH_2Br с такими нуклеофилами, как OH^- или SCN^- (коэффициент у E_s в предыдущем уравнении равен единице). Пространственные препятствия при электрохимическом восстановлении указанных бромидов примерно такие же, как при гидролизе сложных эфиров, когда атакующий нуклеофил подходит к карбонильному углероду в направлении, перпендикулярном связи C=O. Эти соображения позволили сделать вывод¹³, что при электрохимическом восстановлении бромистых алкилов связь C—Br ориентируется параллельно поверхности электрода и происходит «перпендикулярная атака» на разрыхляющую σ^* -орбиталь молекулы:



Такой механизм включает промежуточное образование нестабильного анион-радикала $RBrg$, который быстро распадается на радикал R[·] и анион Br⁻. Перенос второго электрона к R[·] происходит быстро и не влияет на потенциал полу волн.

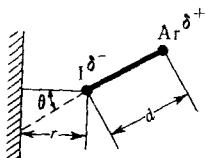
Сиз, Чанг и Грот¹⁵ считают, что при восстановлении бромидов атом брома располагается у поверхности ртутного электрода и электрон от катода переходит к углероду через мостик из атома брома:



Это предположение основано на том, что для соединений с атомом брома «в голове моста», например 1-бромнорборнана, 1-бромбицикло-[2,2,2]-октана и бромтриптицина, удается наблюдать волны восстановления. Если бы электроны переходили непосредственно к атому углерода, то вследствие значительных пространственных препятствий эти соединения, по мнению авторов, не должны были бы восстанавливаться.

В настоящее время представления о «перпендикулярной атаке» или атаке по атому галогена являются наиболее распространенными.

С увеличением ионности связи С—I в замещенных в кольце иодбензолах потенциал полуволны становится более отрицательным; степень ионности определена из спектров ЯКР^{16, 17}. Этот факт нельзя объяснить, если считать, что электрон переходит к атому углерода. Поэтому Колдуэлл и Якобиан¹⁷ предположили, что перенос электрона происходит через атом иода. Ниже приведена немного видоизмененная по сравнению с предложенной авторами пространственная модель реакции:



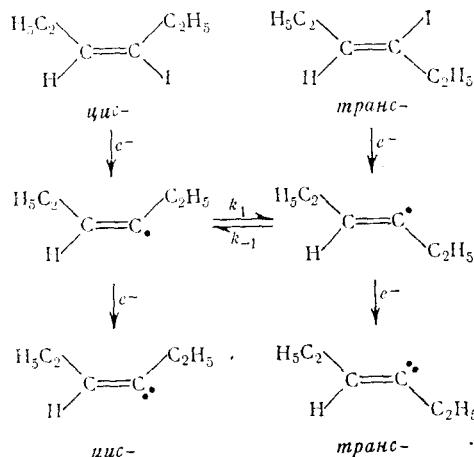
Молекула AgI располагается под углом $(\frac{\pi}{2} - \theta)$ к поверхности электрода, причем атом иода находится ближе к электроду, чем атом углерода. Электрон переходит к атому иода на расстояние r под углом θ к вектору связи $\text{Ag}-\text{I}$. Приняв такую ориентацию AgI и предположив, что $\cos \theta = 1$, авторы вычислили из наклона прямой на графике зависимости ионность связи $-E_{1/2}$ величину r , т. е. расстояние атома иода от поверхности электрода. Если положительный полюс диполя расположен на атоме углерода, связанном с иодом, то $d = 2 \text{ \AA}$ и вычисленное значение $r = 1,2 \text{ \AA}$; если же считать, что положительный полюс находится в центре бензольного кольца ($d = 3,39 \text{ \AA}$), то $r = 1,4 \text{ \AA}$. Среднее значение $r = 1,3 \text{ \AA}$ хорошо согласуется с ван-дер-ваальсовым радиусом иода ($1,33 \text{ \AA}$). Этот факт авторы рассматривают как доказательство того, что, во-первых, молекула иодбензола при восстановлении располагается перпендикулярно поверхности электрода, и, во-вторых, атом иода тесно соприкасается с поверхностью ртути¹⁷. Однако, если провести аналогичный расчет, приняв модель Ламберта, согласно которой молекула галоидопроизводного располагается параллельно поверхности электрода ($\cos \theta = 0$), то при $d = 2 \text{ \AA}$, $r = 1,05 \text{ \AA}$, а при $d = 3,39 \text{ \AA}$, $r = 1,25 \text{ \AA}$, т. е. получаются величины, близкие к рассчитанным Колдуэллом и Якобианом и сравнимые с полутолщиной молекулы AgI .

Какова бы ни была ориентация иодбензолов относительно поверхности электрода, из приведенных расчетов следует, что восстановление происходит при тесном контакте молекулы с электродом, и перенос электрона осуществляется на расстоянии менее $1,5 \text{ \AA}$. Необходимо отметить, что способ размещения переходного состояния на поверхности может зависеть от потенциала электрода (см., например¹), однако этот вопрос здесь не рассматривается.

III. МОНО-ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ И ГЕМ-ДИГАЛОГЕНИДЫ

Как уже отмечалось выше, изменение конфигурации группы R при электровосстановлении галоидопроизводных может произойти как на стадии образования радикала R[•], так и на стадии образования карбаниона. Возможность изомеризации радикала, образующегося в результате переноса первого электрона, была хорошо проиллюстрирована в работе Фрая и Митниха¹⁸. При электролизе *цис*- и *транс*-3-иодгексенов-3 в диметилформамиде на фоне бромистого тетра-*n*-бутиламмония образуется смесь *цис*- и *транс*-гексенов-3, в которой независимо от конфигурации исходного иодида всегда преобладает *транс*-изомер (от 70 до 94%). Путь реакции может быть представлен схемой I:

Схема I



цис-транс-Изомеризация в данном случае может происходить только на стадии образования радикала, так как винильные карбанионы, образующиеся в результате переноса второго электрона, в отличие от соответствующих радикалов конфигурационно устойчивы вследствие невыгодности алленовой структуры. Термодинамически более стабильным является *транс*-радикал (т. е. $k_1 \gg k_{-1}$), поэтому в продуктах реакции преобладает *транс*-углеводород.

Возможность изменения конфигурации на стадии образования радикала является одним из факторов, приводящих к тому, что оптическая чистота углеводородов, получающихся при электролизе оптически активных галогенидов, как правило, невелика (см. ниже).

Если скорость инверсии радикала превышает скорость переноса второго электрона и при этом радикал может свободно менять свою ориентацию относительно поверхности электрода, то в результате восстановления оптически активного галогенида будет образовываться углеводород в виде рацемата. Однако, если хотя бы часть радикалов образует поверхностное соединение со ртутью, то перенос электрона между электродом и радикалом приводит к образованию оптически активного продукта, конфигурация которого определяется размещением переходного состояния на поверхности электрода.

Легко понять, что при восстановлении насыщенных галоидопроизводных стереохимия переноса первого и второго электронов должна быть одинаковой: в противном случае необходимо было бы предположить, что в интервале времени между этими двумя процессами молекула по не-

известным причинам поворачивается на 180° относительно оси, параллельной поверхности электрода*, или что электрон движется по траектории, огибающей молекулу. Поэтому в дальнейшем при обсуждении стереохимии мы не будем подразделять перенос двух электронов на две одноэлектронные стадии.

Если принять, что существует взаимодействие между атомом галогена и поверхностью ртутного электрода, то первоначальная конфигурация карбаниона, образующегося в результате двухэлектронного восстановления молекулы RX , должна совпадать с конфигурацией исходного галогенида. Если же перенос электронов осуществляется со стороны, противоположной отщепляющемуся атому галогена, то должна наблюдаться инверсия конфигурации. В дальнейшем эти два случая мы

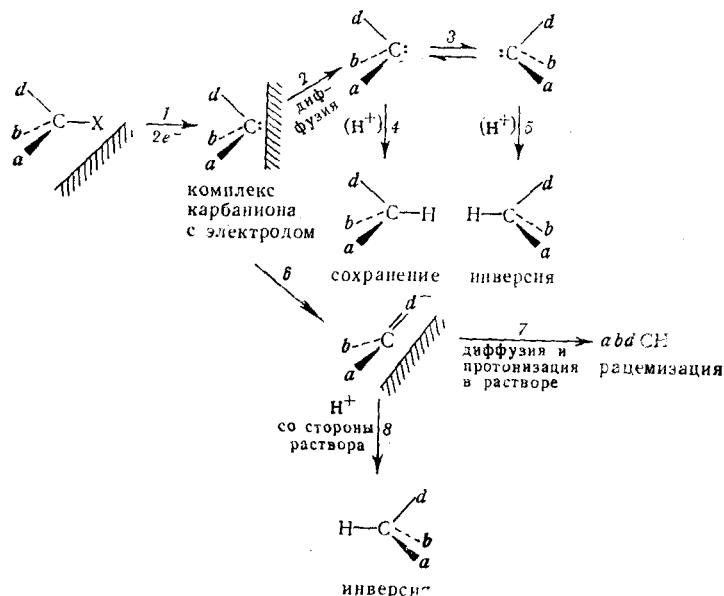


Рис. 2. События, происходящие за время жизни карбаниона, образующегося при электрохимическом восстановлении оптически активного галогенида. На схеме приведен случай, когда перенос электронов происходит с сохранением конфигурации

будем называть терминами «атака по галоиду» и «атака по углероду». («Атака по галоиду» соответствует «параллельному» или «перпендикулярному» расположению диполя $R^{\delta+}-X^{\delta-}$, рассмотренным выше.)

ТАБЛИЦА I

Стадия реакции	1	4	3,5	6,7	6,8
Атака «по галоиду»	Сохранение	Сохранение	Инверсия	Рацемизация	Инверсия
Атака «по углероду»	Инверсия	Инверсия	Сохранение	Рацемизация	Сохранение

Рассмотрим общую схему реакции для случаев «атаки по галоиду» и «атаки по углероду» (рис. 2). На рис. 2 приведены стадии реакции, кото-

* Это не относится к рассмотренным выше *цис*- и *транс*-иодгексенам, которые по аналогии с другими π -системами, вероятно, имеют плоскую ориентацию относительно поверхности электрода, и поэтому при наличии стадии изомеризации радикала стереохимия переноса первого и второго электронов может быть разной.

рые соответствуют: 1—собственно переносу электронов, 2—диффузии первоначально образовавшегося карбаниона от поверхности электрода в раствор, 3—инверсии карбаниона в растворе, 4 и 5—протонизации в растворе неинвертированного и инвертированного карбанионов соответственно, 6—переходу карбаниона из sp^3 - в sp^2 -конфигурацию вследствие сопряжения с заместителем d (например, $d\text{-NO}_2$, COR , CN и т. д.), 7—диффузии в раствор карбаниона, принявшего плоскую конфигурацию, и его последующей протонизации, 8—протонизации плоского карбаниона, не успевшего утратить связь с электродом.

Исходя из схемы, представленной на рис. 2, можно предположить, что стереохимия электрохимического восстановления связи углерод—галоген зависит от стереохимической направленности пяти разных стадий процесса.

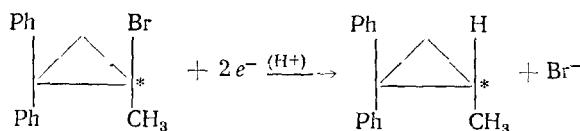
Изменения конфигурации углеводорода, образующегося при протонизации на разных стадиях превращения карбаниона, сравнительно с конфигурацией исходного галоидопроизводного, представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, суммарный стереохимический результат электродной реакции зависит от соотношения скоростей различных стадий, т. е. тесным образом связан с химическим строением исходного галоидопроизводного и образующегося карбаниона. В общем случае довольно трудно предугадать, какая стадия будет определять стереохимию в большей степени, а какая — в меньшей, и поэтому трудно отличить «атаку по галоиду» от «атаки по углероду». Для решения этого вопроса необходимо выбрать такое органическое галоидопроизводное, которое в результате восстановления давало бы конфигурационно стабильный карбанион, т. е. такой карбанион, который не содержал бы заместителей d , способных стабилизировать его за счет сопряжения и локализации отрицательного заряда на гетероатоме, и который обладал бы низкой скоростью инверсии.

Этим требованиям удовлетворяют винильные и циклопропильные галоидопроизводные. Циклопропильные анионы инвертируются с очень низкой скоростью¹⁹ — меньше двух раз в секунду, поэтому стереохимический вклад реакций 3, 5, а при отсутствии способных к сопряжению заместителей — и реакций 6, 8 и 6, 7 не столь велик. Таким образом, можно ожидать, что стереохимия электрохвостановления циклопропилгалогенидов будет в значительной степени определяться стадиями собственно переноса электронов (1) и диффузии карбаниона в раствор (2).

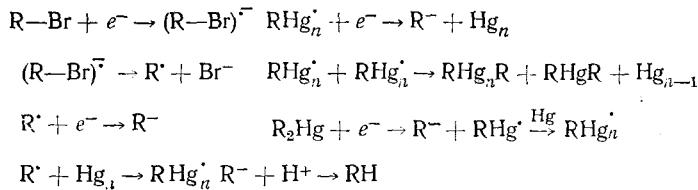
В связи с этим не вызывает удивления тот факт, что почти все работы по стереохимии электрохимического восстановления галоидопроизводных выполнены в ряду производных циклопропана. Изучение стереохимии этих реакций показывает, что перенос электронов происходит с сохранением конфигурации, т. е. именно со стороны атома галогена.

Вальборский и сотр.²⁰ провели электролиз (+)-(*S*)-1-бром-1-метил-2,2-дифенилциклопропана в ацетонитриле при потенциале $-2,7 \text{ в}$ (нас. к. э.) на ртутном катоде. В результате электролиза с выходом 93% был получен соответствующий углеводород, который имел конфигурацию исходного бромида (25% оптической чистоты):

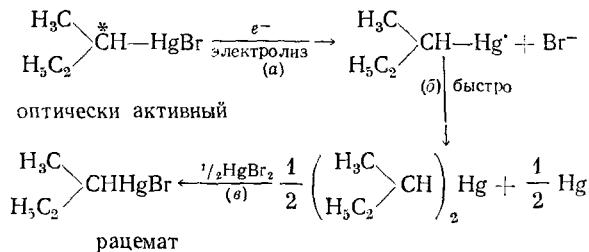


Кривая ток — время на стационарном макроэлектроде имела необычную форму. В начале электролиза в растворе появлялся ртутьсодержа-

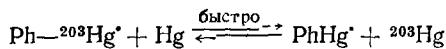
ший продукт и средний расход электронов на молекулу $R - Br$ было меньше двух. Результаты, полученные с помощью циклической вольт-амперометрии, позволили авторам предположить следующий механизм реакции восстановления:



Сохранение конфигурации в данном случае можно было бы объяснить двукратным обращением конфигурации на стадиях электролиза RBr и образованием R_2Hg^5 . Однако, по данным Десси и сотр.²¹, оптически активный *втор.-бутилмеркуромид* в процессе электролиза полностью рацемизуется. Это доказано следующим циклом превращений:



При электролизе оптически активной бромистой *втор*-бутилртути образуется ртутьорганический радикал, который затем быстро димеризуется, образуя *бис*-(*втор*-бутил)ртуть. При действии на последнее соединение бромной ртути получается оптически неактивная бромистая *втор*-бутил-ртуть. Точно доказано, что стадия (в) протекает с сохранением конфигурации²², поэтому рацемизация должна происходить или на стадии (а), или на стадии (б). На стадии диспропорционирования радикалов RHg[·] (реакция б) происходит разрыв лишь одной связи C—Hg, т. е., если стадия (а) приводит к сохранению конфигурации, то оптическая активность RHgBr, полученного из R₂Hg, должна частично сохраняться. Таким образом можно сделать вывод, что радикалы RHg[·] являются оптически неактивными, т. е. рацемизация происходит на стадии образования RHg[·] из RHgBr. Этот вывод согласуется также с тем фактом, что при восстановлении на ртутном электроде фенилмеркурборомида, содержащего радиоактивный изотоп ²⁰³Hg, происходит быстрый изотопный обмен между ртутьорганическим соединением и металлической ртутью электрода, в то время как при разомкнутой цепи обмен практически равен нулю²¹. Это значит, что в реакцию изотопного обмена вступают ртутьорганические радикалы:



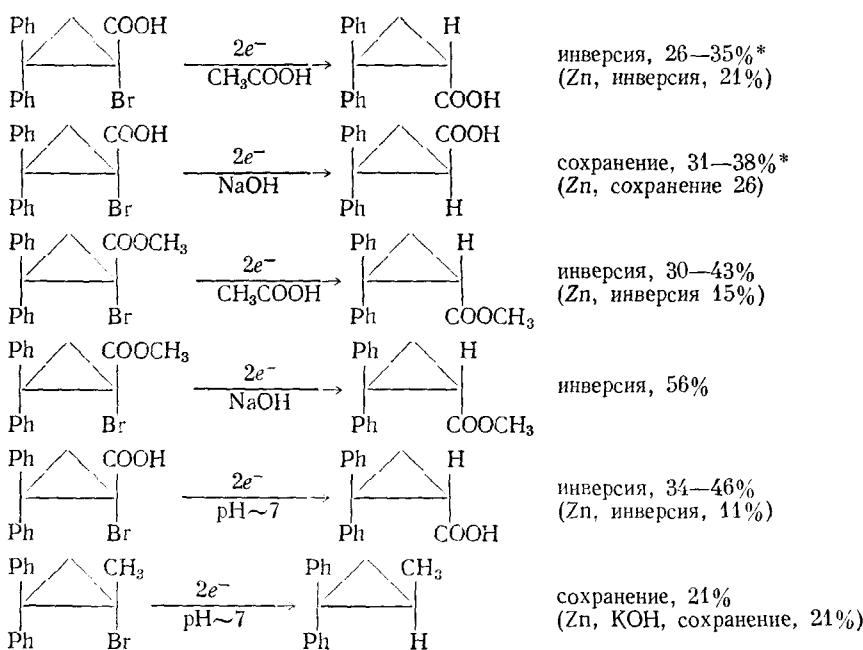
Естественно ожидать, что такой обмен будет сопровождаться рацемизацией, поскольку в процессе реакции происходит разрыв связи C—Hg*. Ясно, что соответствующее ртутьорганическое соединение не является промежуточным продуктом восстановления 1-метил-1-бром-2,2-дифенилциклогептана. Неполное сохранение конфигурации помимо причины,

* Таким образом, данные по стереохимии восстановления ртутьорганических соединений нельзя использовать при обсуждении вопроса о расстоянии между деполяризатором и электродом.

указанной на стр. 1063, может быть объяснено также частичным протеканием реакции через ртутьорганическое соединение и частичной инверсией карбаниона в растворе (стадии 2 и 3, рис. 2).

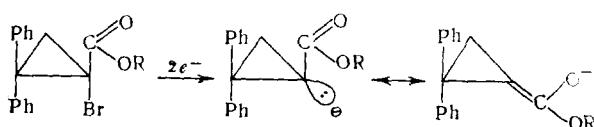
В работе Аннино и сотр.²³ также было исследовано электрохимическое восстановление оптически активного 1-бром-1-метил-2,2-дифенилцикло-пропана в спиртовой среде при потенциалах $\sim 2,3 \text{ в}$ (нас. к. э.). В результате реакции был получен углеводород с оптической чистотой 21% (сохранение конфигурации), что совпадает с данными Вальборского²⁰. Была исследована также стереохимия восстановления на ртутном электроде оптически активной 1-бром-2,2-дифенилциклогептанкарбоновой кислоты и ее метилового эфира при различных значениях pH раствора, которые задавались прибавлением в спиртовые растворы уксусной кислоты или NaOH. Результаты этого исследования приведены на схеме 2. Отметим, что стереохимия электрохимического восстановления указанных бромидов качественно соответствует стереохимии их восстановления металлическим цинком (на схеме 2 эти данные приведены в скобках). Авторы объясняют эти результаты на основе следующих двух основных предположений: 1) Перенос электронов на молекулу циклопропилбромида происходит с той стороны, где расположен атом брома; при этом образуется карбанион, имеющий конфигурацию исходного бромида, и 2) Общая стереохимия процесса определяется стереоселективной реакцией свободного или экранированного электродом карбаниона с донором протонов.

Схема 2



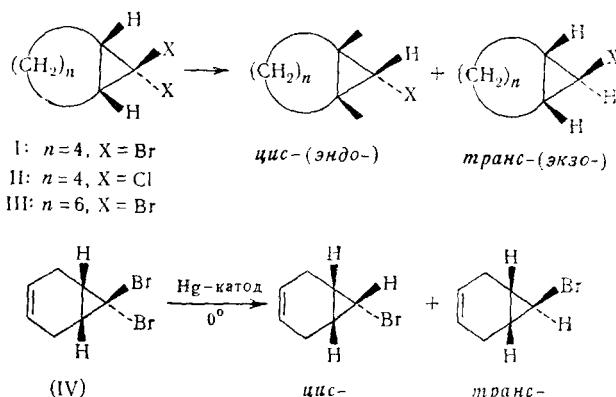
* «Инверсия на 30%» означает, что в результате восстановления образуется углеводород, абсолютная пространственная конфигурация которого противоположна конфигурации исходного бромида, и выход этого углеводорода составляет 30% от исходного бромида 100%-ной оптической чистоты (остальные 70% от общего количества продукта электрохвостановления составляют рацемат). Аналогичным образом следует понимать термин «процент сохранения конфигурации».

В случае бромпроизводных циклопропанкарбоновой кислоты образующийся в результате восстановления карбанион способен принимать плоскую конфигурацию благодаря сопряжению с карбонильной группой:

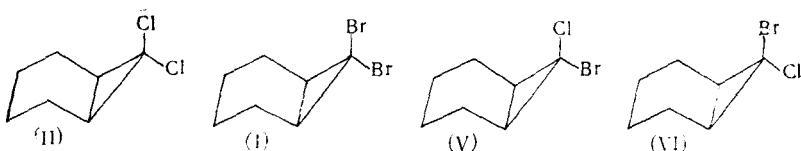


Поэтому, в отличие от 1-метил-2,2-дифенилциклогексилбромида, такие соединения восстанавливаются с обращением конфигурации. По-видимому, в данном случае стереохимия реакции определяется стадиями 6, 7 и 8 (рис. 2). Тот факт, что в щелочной среде 1-бром-2,2-дифенилциклогексанкарбоновая кислота восстанавливается с сохранением конфигурации (схема 2), вероятно, связан со значительно меньшей стабилизацией плоского аниона вследствие ионизации карбоксильной группы.

Электрохимическое восстановление геминальных дигалоциклогексанов происходит высоко стереоселективно. Фрай и Мур²⁴ исследовали состав продуктов электролиза 1,1-дигало-2,3-тетра- и гексаметиленциклогексанов в различных растворителях. В результате реакции отщепляется один из атомов галогена и образуется моногалоциклогексан, причем во всех растворителях главным продуктом является *цис*-изомер:



Аналогичные результаты были получены Аннино и сотр.²⁵. Эти авторы исследовали следующие соединения:



В случае соединений (V) и (VI), содержащих одновременно хлор и бром, происходит восстановление брома. Соотношения *цис*- и *транс*-(*эндо*/*экзо*) моногалогенидов, определенные ГЖХ-анализом продуктов электролиза, приведены в табл. 2. Соотношение изомеров в продукте реакции зависит не только от природы растворителя, но и от индифферентного электролита.

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы: 1) главными продуктами электролиза дигалоидов и дихлоридов являются *цис*-моногалогениды; 2) содержание *цис*-изомера увеличивается с ростом концентрации воды в растворе; 3) стереоспецифичность реакции в случае хлоридов больше, чем в случае бромидов. Объяснить эти данные можно с помощью двух альтернативных схем: во-первых, из двух одинаковых атомов галогена восстанавливается тот, который находится в

ТАБЛИЦА 2

Стереохимия электролиза при контролируемом потенциале некоторых гем-дигалоциклопропанов

Соединение	Растворитель, электролит	Соотношение изомерных продуктов (эндо-экзо)
I	ДМФ—LiCl	1,6
	96% ДМФ—4% H ₂ O—LiCl	3,0
	CH ₃ OH—LiCl	1,9
	95% CH ₃ OH—5% H ₂ O—LiCl	2,7
	95% CH ₃ OH—5% HCl—LiCl	3,5
	90% CH ₃ OH—10% H ₂ O—LiCl CH ₃ COOH—ТЭАБ	5,3 4,0
II	ДМФ—LiCl	4,3
	96% ДМФ—4% H ₂ O—LiCl	5,3
	CH ₃ OH—LiCl	19,0
	95% CH ₃ OH—5% HCl—LiCl	только эндо
III	33% ГМФТА—67% C ₂ H ₅ OH	только эндо
	CH ₃ OH—LiCl	только эндо
IV	95% CH ₃ OH—5% HCl—LiCl	только эндо
	CH ₃ OH—LiCl	2,7
V	90% CH ₃ OH—10% H ₂ O—LiCl	10,0
	C ₂ H ₅ OH—ТЭАБ	3,6
VI	C ₂ H ₅ OH—LiCl	2,6
	C ₂ H ₅ OH—LiCl	0,38
Смесь V и VI (1:1)		1

Обозначения: ДМФ—диметилформамид, ГМФТА—гексаметилфосфотриамид, ТЭАБ—тетраэтиламмонийбромид.

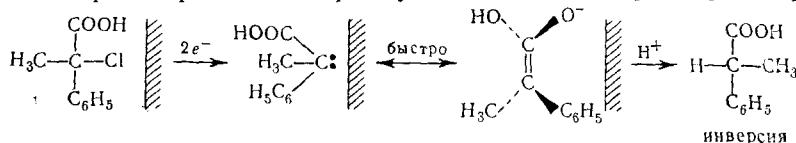
цикло-положении к атомам водорода, примыкающим к связи, смежной между кольцами. В этой схеме перенос электронов осуществляется с сохранением конфигурации. Во-вторых, восстанавливается *транс*-галоген с обращением конфигурации.

Если принять, что происходит «атака по галогену» (см. выше), то пространственные препятствия при образовании переходного состояния гораздо больше для галогена в *транс*-положении к атомам водорода смежной связи. Это подтверждается тем фактом, что восстановление брома в двух изомерных 7-хлор-7-бромбицикло [4, 1, 0] гептанах (V) и (VI) легче происходит для изомера (V), в котором бром занимает пространственное положение, более выгодное для приближения к поверхности электрода.

Стереоспецифичность электровосстановления различных галогенов (Cl>Br) аналогична стереоспецифичности, наблюдавшейся при синтезе реактивов Гриньара из циклопропилгалогенидов. Этот синтез протекает с сохранением конфигурации, причем степень утраты оптической активности падает в ряду I>Br>Cl²⁶. По-видимому, реакция RX+Mg→→RMgX протекает по механизму, сходному с электровосстановлением галогенидов (см. ²⁷). При восстановлении соединений (I), (II) и (V) цинком или амальгамой лития в спирте также наблюдается преимущественное образование эндо-изомеров ²⁵.

Оптически активная α -хлор- α -фенилпропионовая кислота восстанавливается с обращением конфигурации ²⁸. Авторы объясняют этот результат тем, что происходит «атака по углероду» и сопутствующая ей инверсия конфигурации, однако, как и в случае галоидопроизводных циклопропанкарбоновой кислоты (табл. 2), этот результат лучше объяснить «атакой по галоиду» и быстрым переходом карбаниона в плоскую конфигурацию. Последующая протонизация вследствие экранирующего дей-

ствия электрода происходит преимущественно со стороны раствора.



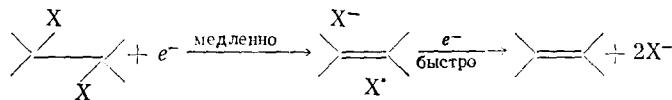
Аналогично протекает реакция восстановления цинком в уксусной кислоте. Отт и Крамер²⁹ сообщили, что *α*-хлор-*α*-фенилпропионовая кислота восстанавливается системой Zn/CH₃COOH с обращением, а системой H₂/Pd — с сохранением конфигурации. По мнению Брюстера³⁰, обращение конфигурации происходит в результате прямого взаимодействия цинка с атомом хлора. При этом образуется карбанион, который затем быстро протонируется, не успев продиффундировать в раствор, т. е. не успев потерять связи с поверхностью металла.

Таким образом, можно сделать вывод, что при препаративном электролизе оптически активных галоидопроизводных перенос электронов на молекулу RX происходит со стороны атома галогена, находящегося в тесном контакте с поверхностью электрода; это приводит к образованию карбаниона, имеющего конфигурацию исходного бромида. Однако последующие события, происходящие за время жизни карбаниона (инверсия, резонансная стабилизация, диффузия в раствор), могут в значительной степени повлиять на суммарный стереохимический результат реакции. Поэтому в зависимости от свойств органического галогенида можно наблюдать как сохранение конфигурации, так и инверсию или полную рацемизацию.

IV. ВИЦИНАЛЬНЫЕ ДИГАЛОГЕНИДЫ

При электрохимическом восстановлении вицинальных дигалогенидов в большинстве случаев происходит одновременное отщепление двух анионов галоида с образованием кратной связи. Так, при электролизе 1,2-дibромэтана образуются этилен и этан³¹. Эта реакция напоминает реакцию образования олефинов, которая происходит при обработке вицинальных дигаломидов цинком или магнием. Вопрос о механизме восстановления таких соединений уже рассматривался в обзоре⁵; здесь будут кратко обсуждены лишь стереохимические аспекты этой реакции.

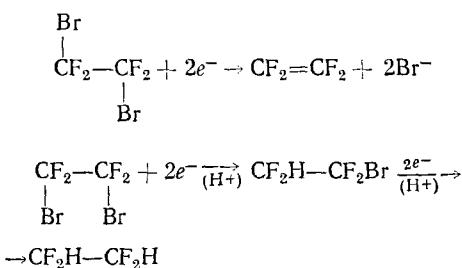
цис-Изомер 1,2-дibромциклогексана восстанавливается при потенциале $-1,85 \text{ в}$ (нас. к. э.), а *транс*-изомер — гораздо легче ($-1,0 \text{ в}$)³². мезо-Форма *α,α'*-дibромянтарной кислоты восстанавливается легче, чем *dl*-изомер³³. Аналогично, мезо-2,3-дibром-1,4-диоксибутан восстанавливается легче *dl*-изомера³⁴. Большая легкость восстановления мезо-дигалогенидов означает, что предпочтительным является *транс*-эlimинирование. В случае жестких бициклических систем легче восстанавливаются *цис*-дигаломиды, так как *транс*-копланарная конфигурация существовать не может^{35, 36}. Отщепление двух атомов галогена, по-видимому, происходит согласованно:



Можно показать, что в образовании переходного состояния участвуют оба атома галогена. Завада и сотр.³⁶ определили потенциалы полу волн для большого ряда вицинальных дигаломидов и монобромомидов. В серии дигаломидов $E_{1/2}$ изменяются от $-0,82$ до $-1,67 \text{ в}$, а в серии монобромомидов — от $-1,90$ до $-2,16 \text{ в}$ (нас. к. э.). Соединения выбира-

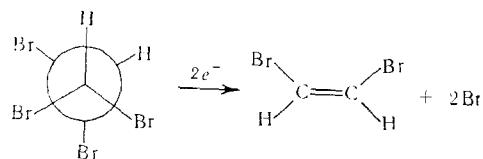
лись так, чтобы пространственные затруднения в обеих сериях были примерно одинаковыми, т. е. чтобы они вносили относительно небольшой вклад в изменение потенциалов восстановления. Основной причиной сильного изменения потенциалов полуволны в серии вицинальных дибромидов является изменение двугранного угла ϕ между плоскостями, которые образует каждый из атомов брома со связью С—С. График, приведенный на рис. 3, показывает, что молекулы с *анти-* ($\phi=180^\circ$) или *син-* ($\phi=0^\circ$) планарным расположением атомов брома восстанавливаются при более положительных потенциалах, чем молекулы, в которых угол ϕ лежит между 60° и 120° .

Другое доказательство одновременного отщепления двух атомов брома получено Феоктистовым и Гольдиным³⁷ при изучении электрохимического восстановления 1,2-диброметрафторэтана. Продуктом восстановления *анти*-изомера является тетрафторэтилен, в то время как из *син*-изомера образуется тетрафторэтан*:



В роли групп, отщепляющихся вместе с атомом брома, могут выступать не только галоиды, но и другие электроотрицательные группы, например OH и CH₃COO³⁸. В этих последних случаях восстановление также облегчается, когда две отщепляющиеся группы расположены в одной плоскости.

При электролизе тетрабромэтана образуется смесь *цис*- и *транс*-дибромэтиленов, в которой *цис*-изомера содержится в 6 раз больше, чем *транс*-изомера^{39, 40}. Эти данные показывают, что преимущественным направлением реакции является *транс*-отщепление, поскольку тетрабромэтан в полярных растворителях (в рассматриваемом примере был использован 50%-ный водный этанол) существует преимущественно в склоненной конформации:



* Однако при электролизе диэтиловых эфиров как дихлормалеиновой, так и дихлорфумаровой кислот наблюдалось поочередное замещение хлора на водород³⁸. Восстановление диэтиловых эфиров дибром- и дииодмалеиновых и фумаровых кислот происходит «нормально», т. е. образуется эфир ацетилендикарбоновой кислоты³⁸.

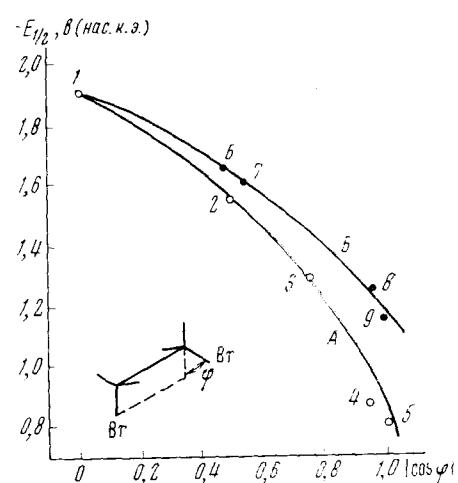


Рис. 3. Зависимость потенциала полуволны вицинальных дибромидов от величины двугранного угла между связями С—Br. Кривая А соответствует соединениям с *анти*-планарной конфигурацией ($120^\circ \leqslant \phi \leqslant 180^\circ$), кривая Б — соединениям с *син*-планарной конфигурацией ($0^\circ \leqslant \phi \leqslant 60^\circ$). Ясно видно, что *анти*-планарная конфигурация более выгодна

цис- и *транс*-Дибромэтилены образуются в соотношении (6 : 1), что значительно отличается от соотношения изомеров при восстановлении тетрабромэтана цинком при SnCl_2 (от 1,2 : 1 до 2 : 1). По-видимому, это связано с тем, что при электролизе в пределах потенциалов предельного диффузионного тока, т. е. при диффузионном контроле реакции, склоненная конформация не успевает перейти в более реакционноспособную *транс*-сидную конформацию⁴⁰, а при кинетическом контроле (дегалоидирование цинком) такое превращение возможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Эршлер, в сб. Прогресс электрохимии органических соединений, т. 1, «Нauка», М., 1969, стр. 176.
2. Л. Г. Феоктистов, в сб. Успехи электрохимии органических соединений, «Нauка», М., 1966, стр. 135.
3. Ч. Перрин, в сб. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969.
4. Р. Zumap, в сб. *Progress in Physical Organic Chemistry*, Intersc. Publ., N. Y., 1967, vol. 5, стр. 81.
5. Л. Г. Феоктистов, см.¹, стр. 117.
6. А. Vlček, в сб. *Progress in Inorganic Chemistry*, Intersc. Publ., N. Y., 1963, vol. 5, стр. 211.
7. S. Wawzonek, Wang Fan, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2541 (1946).
8. N. S. Hush, K. B. Oldham, J. Electroanalyst. Chem., **6**, 34 (1963).
9. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, М. Фахми, К. П. Бутин, Электрохимия, **2**, 319 (1966).
10. L. B. Rogers, A. J. Diefenderfer, J. Electrochem. Soc., **114**, 942 (1967).
11. A. Cisak, Roczn. Chem., **31**, 337 (1957).
12. Л. Г. Феоктистов, А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, М. М. Гольдин, Электрохимия, **1**, 887 (1965).
13. F. L. Lambert, J. Org. Chem., **31**, 4184 (1966).
14. Р. Тафт, в кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, гл. 13.
15. J. W. Sease, P. Chang, J. L. Groth, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3154 (1964).
16. R. A. Caldwell, S. Hacobian, Austr. J. Chem., **21**, 1 (1968).
17. R. A. Caldwell, S. Hacobian, Там же, **21**, 1403 (1968).
18. A. J. Fry, M. A. Mitnich, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6207 (1969).
19. H. M. Walborsky, F. J. Impastato, A. E. Young, Там же, **86**, 3283 (1964).
20. C. K. Mann, J. L. Webb, H. M. Walborsky, Tetrahedron Letters, **1966**, 2249.
21. R. E. Dassy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., **88**, 460 (1966).
22. O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, Reaction mechanisms of organometallic compounds, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1968.
23. R. Annino, R. E. Erickson, J. Michalovich, B. McKay, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4424 (1966).
24. A. J. Fry, R. H. Moore, J. Org. Chem., **33**, 1283 (1968).
25. R. E. Erickson, R. Annino, M. D. Scanlon, G. Zon, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1767 (1969).
26. H. M. Walborsky, A. E. Young, Там же, **86**, 3288 (1964).
27. К. А. Билевич, Влияние координации на реакции металлоорганических соединений. Канд. диссерт., МГУ, Москва, 1968.
28. B. Chochralska, Chem. Phys. Letters, **1**, 239 (1967).
29. E. Ott, K. Kramer, Ber., **68**, 1655 (1935).
30. J. H. Breuster, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4061 (1956).
31. M. von Stackelberg, W. Stracke, Ztschr. Electrochem., **53**, 118 (1949).
32. A. Cisak, Roczn. Chem., **31**, 337 (1957); **36**, 1895 (1962); **37**, 1025 (1963).
33. P. J. Elving, I. Rosenthal, A. J. Martin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5218 (1955).
34. M. G. McKeon, J. Electroanalyt. Chem., **3**, 402 (1962).
35. К. П. Бутин, Е. А. Белононева, В. Н. Елдиков, Н. С. Зефиров, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 254.
36. J. Zavada, J. Kripicka, J. Sicher, Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 1644 (1963).
37. Л. Г. Феоктистов, М. М. Гольдин, Электрохимия, **4**, 490 (1968).
38. Л. Г. Феоктистов, И. Г. Маркова, ЖХХ, **39**, 512 (1969).
39. И. Г. Маркова, Л. Г. Феоктистов, Электрохимия, **5**, 1095 (1969).
40. И. Г. Маркова, Влияние геометрической изомерии на поведение дигалоидпроизводных ненасыщенных соединений на ртутном капельном катоде, Канд. дисс., ВНИХФИ, М., 1970.