

УДК 547.133 : 547.301

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОМЕХ В МОЛЕКУЛАХ НА СВОЙСТВА И СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. В. Вороненков и Ю. Г. Осокин

Обобщен материал по пространственным препятствиям в молекулах углеводов. Показано влияние стерических затруднений на физические свойства углеводов: удельный вес, показатель преломления и рефракцию, на изменения УФ- и ПМР-спектров. Рассмотрено влияние пространственных помех на синтез углеводов в реакциях алкилирования, олигомеризации и полимеризации. Дано теоретическое обоснование ряда реакций, протекающих аномально под влиянием стерических затруднений.

Библиография — 160 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1366
II. Природа пространственных препятствий	1366
III. Пространственные препятствия в синтезе углеводов	1377

I. ВВЕДЕНИЕ

Углеводы служат ценным сырьем для получения многотоннажных продуктов основного органического синтеза¹. Вместе с тем они представляют собой удобный объект для исследования пространственных препятствий в молекулах. Это обусловлено тем, что в углеводах взаимодействия другого типа минимальны. Поэтому, если в молекулах возникают пространственные затруднения, то в углеводах они проявляются наиболее ярко. В литературе²⁻¹⁰, посвященной изучению этого класса соединений, неоднократно указывалось на важную роль пространственных препятствий в химических реакциях углеводов. Однако систематического изложения материала по этому вопросу пока нет. В данном обзоре рассматривается влияние пространственных помех на физико-химические свойства и синтез углеводов.

II. ПРИРОДА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАТРУДНЕНИЙ

Рассмотрение многочисленных данных литературы по углеводам приводит к заключению, что пространственные препятствия изменяют геометрию их молекул, при этом внутренняя энергия таких молекул повышается. Поэтому среди изомерных форм углеводов пространственно напряженные структуры становятся термодинамически менее устойчивыми.

Изменение геометрии молекул происходит по следующим трем направлениям: поворот по связям с выводом одной части молекулы из плоскости остальной, деформация валентных углов в плоскости и растяжение связей между атомами.

Изменения, которые претерпевает молекула под влиянием пространственных препятствий, происходят одновременно. Однако, ввиду того, что для растяжения связей требуется гораздо большая энергия, чем для

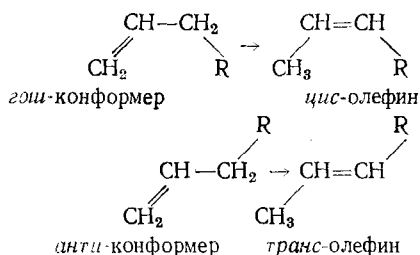
поворота вокруг одинарной связи и для деформации валентного угла этой связи, то, очевидно, в первую очередь будут наблюдаться первые два вида геометрических изменений.

1. Поворотная изомерия в углеводородах

Рассматривая расположение атомов в пространстве, классическая стереохимия принимала во внимание только межатомные расстояния и валентные углы. И хотя уже это позволило понять многие особенности в структуре и химическом поведении углеводородов, не менее существенные результаты в этом направлении были достигнуты после появления конформационных представлений⁹⁻¹³.

Интересные электронографические исследования конформаций молекул углеводородов в газовой фазе провели Вилков с сотр.¹⁴ При установлении энергетически выгодной конформации молекулы они учитывали не только отталкивание валентно несвязанных атомов, но и взаимодействие связей в молекуле. С учетом этих факторов в табл. 1 приведены предпочтительные конформации для поворотных изомеров ряда углеводородов.

Для пропилена, бутена-1 и других α -олефинов заслоненные и *гош*-конформации являются преобладающими. Это было показано при изучении спектров ПМР¹⁵ бутена-1, пентена-1 и гексена-1, а также подтверждено расчетами¹⁵. В основном состоянии жидких алкенов-1 преобладают *гош*-конформации, но при переходе к олефинам с большим объемом радикала R *анти*-конформации становятся более стабильными вследствие меньших стерических затруднений. Такое конформационное распределение удовлетворительно объясняет наблюдаемую на опыте^{17, 18} *цис*-стереоспецифичность позиционной изомеризации различных олефинов.



Исследования ряда сопряженных диенов УФ-спектроскопией¹⁹ обнаружили трансoidную конформацию пространственно незатрудненных алкилзамещенных диеновых углеводородов. *Транс*-конфигурация таких углеводородов дополнительно стабилизируется максимальной степенью π, π -сопряжения.

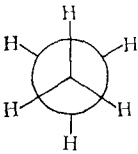
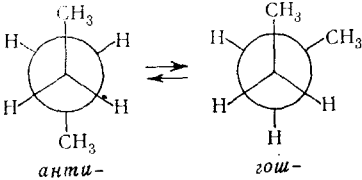
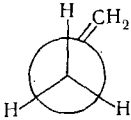
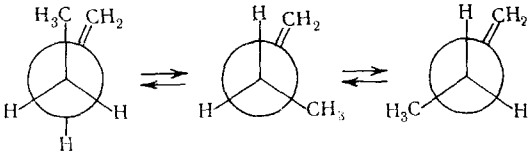
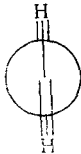
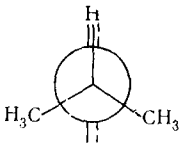
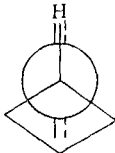
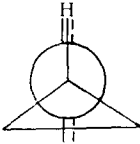
Очевидно, эффектом сопряжения обусловлена стабильная конфигурация фенилциклобутана и фенилциклопропана, так как «банановые связи» последнего способны к сопряжению с ароматическим ядром.

Важное значение приобретает поворотная изомерия в алкилпроизводных циклических углеводородов²⁰⁻²³. Влияние ее на превращения циклических углеводородов рассмотрено в обзоре Брагина и Либермана¹⁰.

В настоящее время конформационный анализ углеводородов получил такое развитие, что стало возможным делать удовлетворительные предсказательные расчеты энергетически выгодных конформаций^{16, 28, 29}. Так, согласно Китайгородскому²⁸, потенциальная энергия, определяющая

Устойчивые конформации поворотных изомеров
для различных углеводородов

ТАБЛИЦА 1

Углеводород	Конформация изомера	Ссылки на литературу
Этан		24
Бутан		12,13
Пропилен		14,25
α-Бутилен		14
Бутадиен		14
Кумол		26
Фенилцикло- бутан		26
Фенилцикло- пропан		27

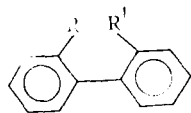
конформационные свойства молекулы, складывается из энергии взаимодействия (отталкивания) валентно не связанных атомов и энергии упругости валентных углов. Оптимальная конформация должна соответствовать минимуму энергии и устанавливаться в результате компромисса между стремлением несвязанных атомов раздвинуться на равновесные расстояния и стремлением валентных углов сохранить идеальные значения. В связи с этим интересно привести высказывание А. А. Чугаева, который еще в 1904 г. писал: «Химические молекулы представляют механизм, в который вложен известный запас энергии. Чтобы постигнуть действие этих механизмов, в одинаковой степени необходимо знать их внутреннее устройство и распределение в них энергии»³⁰.

Китайгородский рассчитал наиболее предпочтительные конформации некоторых углеводов (бициклических терпенов). Метод Китайгородского позволяет точно предсказать отклонения величин углов C—C—C в алканах от тетраэдрических до 112,5°.

Дашевский²⁹, используя представления Китайгородского, разработал методику вычислений энергии образования молекул углеводов из атомов. Им вычислены геометрия и энергия атомизации нормальных алканов и их изомеров.

2. Атропоизомерия *o,o'*-диалкилзамещенных бифенилов

Частным случаем конформационной изомерии является атропоизомерия *o,o'*-дизамещенных бифенила:



В результате взаимодействия групп R и R', стоящих в *o,o'*-положениях бифенила, вращение бензольных колец вокруг общей оси становится невозможным, поэтому молекула становится несимметричной, и появляется оптическая изомерия. Так, Мейзенгеймер³¹ и Миллз^{32, 33} расчетным путем показали, что наличие метильных групп в *o,o'*-положениях уже достаточно для затруднения вращения. Согласно эмпирическому правилу Адамса, расщепление бифенилов на оптические изомеры возможно в том случае, когда сумма длин связей C—R и C—R' больше 2,90 Å. Пространственные помехи в *o,o'*-диалкилбифенилах и стерическое напряжение в них довольно быстро возрастают с увеличением разветвленности алкила. Поэтому синтез *o,o'*-ди-*трет*-бутилбифенила весьма затруднен³⁴.

3. Влияние пространственных препятствий на физические и химические свойства углеводов. Правило Ауверса — Скита

Первой константой, широко использованной в органической химии для суждения о структуре молекул углеводов, была молекулярная рефракция. Замечено, что рефракция *o*-диалкилбензолов меньше рефракций соответствующих *т*- и особенно *р*-изомеров^{35, 36}. Поскольку молекулярная рефракция пропорциональна объему атомов³⁷, то уменьшение ее у *o*-диалкилбензолов свидетельствует о более плотном расположении атомов алкильных групп в их молекулах сравнительно с *т*- и *р*-изомерами. Этот вывод подтверждается тем, что *o*-диалкилбензолы имеют повышенные плотность, показатель преломления и температуру

ТАБЛИЦА 2

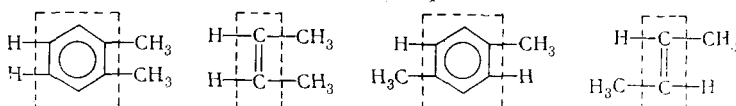
Физические константы *o*- и *p*-диалкилбензолов

Углеводород	MR_D , см ³	Т. кип., °С	ρ_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}
<i>p</i> -Ксилол	36,02	138,35	0,8610	1,4958
<i>o</i> -Ксилол	35,77	144,41	0,8802	1,5054
<i>p</i> -Цимол	45,34	177,25	0,8573	1,4909
<i>o</i> -Цимол	45,04	178,35	0,8766	1,5000
<i>p</i> -Диэтилбензол	48,82	183,75	0,8619	1,4948
<i>o</i> -Диэтилбензол	48,53	183,42	0,8799	1,5026

кипения по сравнению с *p*-замещенными, у которых пространственные затруднения отсутствуют (табл. 2).

Таким образом, в *o*-диалкилбензолах наблюдается своеобразное пространственное «сжатие» («уплотнение»), которое обусловлено взаимодействием рядом стоящих валентно не связанных алкильных групп («орто-эффект»). В результате такого «сжатия» появляются силы отталкивания, которые затрудняют вращение алкильных групп вокруг простой $C_{ар}-C_{алк}$ -связи, приводят к деформации углов между этими связями и повышению внутренней энергии молекулы³⁸⁻³⁹.

o-Диалкилзамещенные бензолы имеют геометрическую аналогию с *цис*-олефинами, а *p*-изомеры — с *транс*-олефинами (правило Вернера⁴⁰). Эта аналогия проявляется и в физических свойствах. У *цис*-олефинов плотность, показатель преломления и температура кипения, как и у *o*-диалкилбензолов, выше, чем у *транс*-изомеров; в то же время молекулярная рефракция *цис*-олефинов ниже сравнительно с *транс*-олефинами (табл. 3).



Таким образом, в *цис*-олефинах наблюдается пространственное «сжатие» алкильных групп, аналогичное таковому в *o*-диалкилпроизводных бензола. Методом ПМР показано⁴², что в *цис*-бутене-2 действительно имеется значительное перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер метильных групп, которое у *транс*-изомера отсутствует.

Перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер приводит к взаимному отталкиванию *цис*-алкильных групп, что, в свою очередь, ведет к увеличению валентных углов и напряженности двойной связи («цисоидное напряжение отталкивания»)⁴³. Экспериментально напряженность двойной связи можно оценить из термохимических данных путем сравнения отрицательных теплот гидрирования олефинов (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что с увеличением объема алкильных групп в *цис*-положении олефина увеличивается отрицательная теплота гидрирования, что соответствует большей величине напряжения $C=C$ -связи, а значит и большей величине отклонения валентного угла $C=C-C$, который в *цис*-ди-*трет*-бутилэтилене составляет 136°. Основным следствием такого напряжения двойной связи является повышенная реакционная способность ее в реакциях, свойственных обычным олефинам. Этот интересный вопрос подробно рассмотрен в обзоре Зефирова и Соколова⁴³. Существование пространственных помех наблюдается и в ряду

ТАБЛИЦА 3

Физические константы *цис*- и *транс*-олефинов⁴¹

Углеводород	MR_D , см^3	Т. кип., °C	ρ_4^{20} , г/см^3	n_D^{20}
<i>транс</i> -Пентен-2	25,61	36,35	0,6482	1,3793
<i>цис</i> -Пентен-2	25,38	36,94	0,6555	1,3898
<i>транс</i> -Гексен-2	29,59	67,88	0,6779	1,3936
<i>цис</i> -Гексен-2	29,34	68,84	0,6872	1,3976
<i>транс</i> -Гексен-3	29,61	67,08	0,6770	1,3943
<i>цис</i> -Гексен-3	29,40	66,45	0,6799	1,3950

моноалкилнафталинов⁴⁴. Для последних характерны α - и β -замещенные изомеры, которые по своим физическим свойствам относятся между собой соответственно, как *цис*- и *транс*-олефины или *о*- и *р*-диалкилбензолы. Об этом можно судить по удельному весу, показателю преломления, температуре кипения и молекулярной рефракции алкилнафталинов (табл. 5). Однако следует отметить, что если стерические затруднения в *о*-диалкилбензолах и *цис*-олефинах создаются рядом стоящими алкильными группами, то в α -моноалкилнафталинах они возникают за счет «пери-водорода».

ТАБЛИЦА 4

Отрицательные теплоты гидрирования
цис- и *транс*-изомерных олефинов

Соединение	$-\Delta H$ гидр., ккал/моль
<i>цис</i> -Бутен-2	28,5
<i>транс</i> -Бутен-2	27,5
<i>цис</i> -Метил-трет-бутилэтилен	30,8
<i>транс</i> -Метил-трет-бутилэтилен	26,5
<i>цис</i> -Ди-трет-бутилэтилен	36,2
<i>транс</i> -Ди-трет-бутилэтилен	26,87

У 1,2-*цис*-изомерных циклических соединений⁴⁵ также, как у *цис*-производных этилена, наблюдается пространственное «сжатие». Согласно правилу Ауверса — Скита⁴⁶, в ряду изомерных гидроароматических соединений *цис*-изомер имеет более высокую плотность, показатель преломления и температуру кипения и более низкую молекулярную рефракцию, а значит и более низкую величину молекулярного объема, чем *транс*-изомер. Однако, как показали исследования Казанского и Либермана⁴⁷⁻⁵² с сотр., этим правилом нужно пользоваться с осторожностью. На большом числе примеров они доказали, что *цис*-изомеры диалкилцикланов могут кипеть и ниже *транс*-изомеров.

ТАБЛИЦА 5

Физические константы α - и β -алкилнафталинов

Углеводороды	MR_D , см^3	Т. кип., °C	ρ_4^{20} , г/см^3	n_D^{20}
β -Метилнафталин	49,24	241	0,9904	1,6026
α -Метилнафталин	48,82	244,7	1,0203	1,6180
β -Этилнафталин	53,88	252	0,9922	1,6028
α -Этилнафталин	53,46	258,7	1,0081	1,6089
β -Изопропилнафталин	58,89	268	0,9780	1,5861
α -Изопропилнафталин	58,48	272	0,9762	1,5877
β -Бутилнафталин	63,31	275	0,9750	1,5818
α -Бутилнафталин	62,88	280	0,9768	1,5820

Пространственные затруднения в углеводородах существенно влияют на величину экзальтации (EM_D). Брюль^{53, 54}, который ввел это понятие, показал, что экзальтация имеет место при сопряжении связей, то есть при наличии повышенной подвижности электронов в молекуле. Экзальтация *p*-диалкилзамещенных бензолов, *транс*-олефинов⁵⁵ и β -моноалкилзамещенных нафталина⁵⁶ значительно выше соответствующих величин для *о*-, *цис*- и α -замещенных изомерных углеводородов — соединений, имеющих пространственные затруднения. Таким образом, наличие пространственных затруднений в молекуле углеводорода ведет к уменьшению экзальтации, к снижению подвижности ее электронной системы.

Другим примером пространственных помех в молекуле, влияющих на экзальтацию, а значит и на сопряжение в углеводородах, может служить явление «центрального нарушения»⁵⁷; сущность которого заключается в том, что замещение атома водорода на алкилы в середине молекулы диена приводит к снижению экзальтации сравнительно с экзальтацией диенового углеводорода, у которого алкильные заместители находятся по краям (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Рефракции и экзальтации некоторых диеновых углеводородов

Соединение	MR_D , см ³		EM_D
	экспер.	вычисл.	
<i>Транс</i> -CH ₃ —CH=CH—CH=CH ₂	25,97	24,35	1,62
<i>Цис</i> -CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂	25,40	24,35	1,10
CH ₂ =C—CH=CH ₂ CH ₃	25,40	24,35	1,05
CH ₃ —CH=CH—CH=CH—CH ₃	30,73	28,97	1,76
CH ₂ =CH—CH=C—CH ₃ CH ₃	30,39	28,97	1,42
CH ₃ —CH=CH—C=CH—CH ₃ CH ₃	34,59	33,59	1,00

Наибольшие пространственные помехи в молекулах углеводородов проявляются, если в качестве заместителей выступают *трет*.-алкильные группы. Взаимное влияние ряда алкильных заместителей в углеводородах обнаруживается ПМР-спектроскопией (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Протонный химический сдвиг *трет*-бутильной группой⁵⁸

Соединения	δ , м. д.	Соединения	δ , м. д.
(CH ₃) ₃ C—C(CH ₃) ₃	0,870	1,3-[(CH ₃) ₃ C] ₂ —C ₆ H ₄	1,31
(CH ₃) ₃ C—H	0,905	1,4-[(CH ₃) ₃ C] ₂ —C ₆ H ₄	1,31
(CH ₃) ₃ C—CH ₃	0,927	1,2-[(CH ₃) ₃ C] ₂ —C ₆ H ₄	1,54
(CH ₃) ₃ C—CH=CH ₂	1,000	1,3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₃ —C ₆ H ₃	1,34
(CH ₃) ₃ C—C≡CH	1,20	1,2,4-[(CH ₃) ₃ C] ₃ —C ₆ H ₃	1,53
(CH ₃) ₃ —C ₆ H ₅	1,32	1,2,4,5-[(CH ₃) ₃ C] ₄ —C ₆ H ₂	1,48

4. Пространственные помехи π , π - и σ , π -сопряжению. УФ-спектры поглощения углеводов

Один из основных методов обнаружения пространственных препятствий в молекулах углеводов, содержащих π , π - или σ , π -сопряженную систему связей, состоит в исследовании их поглощения в УФ-области спектра. УФ-спектры сопряженных углеводов в значительной степени зависят от пространственного расположения атомов в их молекуле⁵⁹.

Теоретическими работами Хюккеля⁶⁰, Полинга⁶¹ и данными рентгеноструктурного анализа установлено, что π -, π -сопряженная система стремится к расположению в одной плоскости, так как при такой конфигурации оси p -орбит электронов параллельны, и орбиты перекрываются в максимальной степени.

Уменьшение взаимного перекрывания p -орбит в сопряженной системе при нарушении копланарности ее проявляется в изменении УФ-спектров поглощения. Эти изменения состоят в смещении K -полосы поглощения в сторону коротких волн с одновременным снижением интенсивности поглощения (ϵ_{\max}). Примером этому служат УФ-спектры поглощения стильбена и диалкилзамещенных бифенила⁶². Бифенил, молекула которого копланарна за счет мезомерных форм:

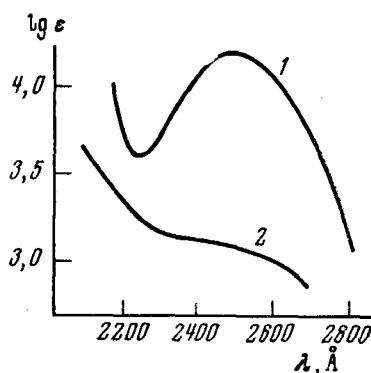
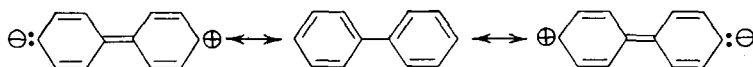
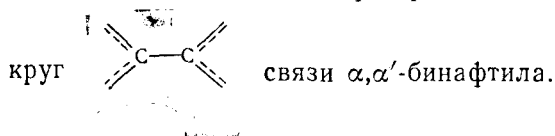


Рис. 1. УФ-спектры поглощения (растворитель этанол): 1 — бифенил; 2 — *o, o'*-диметилбифенил



обладает значительно большей интенсивностью поглощения, нежели *o,o'*-диметилбифенил (рис. 1). Поглощение последнего очень сходно с поглощением толуола. Это свидетельствует об уменьшении π , π -сопряжения через центральную связь по мере вывода фенильных колец из копланарности за счет *o,o'*-диметильных групп. Аналогичную картину УФ-спектра дают бинафтилы⁶³ и 2,3-диалкилзамещенные бутадиены-1,3¹⁹. Электронный спектр α,α' -бинафтила напоминает спектр нафталина, тогда как спектр β,β' -бинафтила показывает сильное сопряжение между нафтильными системами, а α,β -бинафтил имеет спектр промежуточного типа. Таким образом, «пери-водороды» в нафталине создают довольно значительные пространственные препятствия вращению во-



Сузуки⁶⁴ на основе УФ-спектров поглощения метилированных бифенилов рассчитал угол ϕ между плоскостями бензольных ядер. Оказалось, что угол ϕ для подобных молекул в растворе зависит от числа

ТАБЛИЦА 8

Угол ϕ между бензольными ядрами в *o*-замещенных бифенилах

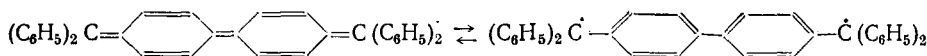
Заместители в положениях				Угол ϕ , °
2	2'	6	6'	
H	H	H	H	20
CH ₃	H	H	H	58
CH ₃	CH ₃	H	H	70
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	90

замещенных *o*-положений. Соответствующие данные приведены в табл. 8.

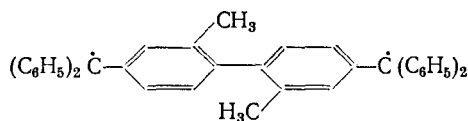
Коптук с сотр.⁶⁵ показали, что в спектрах ПМР метилированных бифенилов сигналы протонов метильных групп, находящихся в *o*-положениях, смещены в сильное поле относительно сигналов протонов метильных групп, занимающих *m*- и *p*-положения.

Пространственные помехи π, π -сопряжению в бифенилах способствуют стабильности соответствующих свобод-

ных радикалов⁶⁶⁻⁶⁷. Так, углеводород Чичибабина⁶⁸

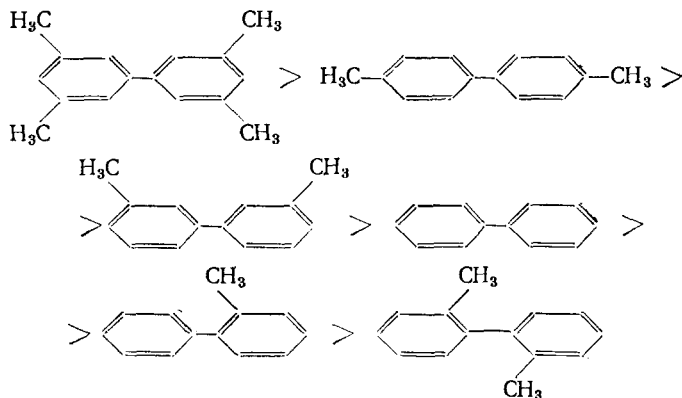


является бирадикалом только на 4%, но если в *o, o'*-положения бифенильной системы этого углеводорода ввести метильные группы, он проявляет свойства 100%-ного бирадикала⁶⁹

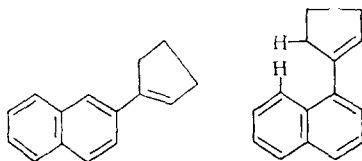


Это значит, что взаимно перпендикулярное или близкое к этому положение бензольных ядер, создаваемое за счет *o, o'*-диметильных групп, в значительной степени обуславливает независимость π, π -электронов этих ядер и обоих неспаренных электронов.

Пространственные помехи π, π -сопряжению в *o, o'*-диметилпроизводных бифенила существенно сказываются на прочности молекулярных комплексов метильных производных бифенила (донора) с тринитробензолом (акцептором)⁷⁰. Было показано, что замещение метильными группами орто-положения бифенила в противоположность замещению в мета- и пара-положения оказывают неблагоприятное влияние на прочность комплекса, которая уменьшается в ряду:



Клемм и Спраг⁷¹ обнаружили, что 1-(2-нафтил)-1-циклоалкены, особенно производные цикlopентена и циклогексена, образуют с 2,4,7-тринитрофлуореном в уксусной кислоте более прочные комплексы, чем комплексы 1-(1-нафтил)-1-циклоалкенов:



Малая устойчивость комплексов доноров второго типа является результатом того, что циклоалкеновое кольцо за счет пространственных помех пери-водорода выведено из плоскости нафталинового ядра.

Изменения в электронных спектрах поглощения, аналогичные алкилзамещенным бифенила, наблюдаются в алкилзамещенных диенах и стиrolах. В частности, интенсивность поглощения *K*-полосы у диенов со структурой $R-CH=CH-CH=CH_2$ выше, чем у диенов с «центральной нарушениeм» $CH_2=C-CH=CH_2$. Вместе с тем было показано, что

увеличение объема радикала R в $CH_2=C-CH=CH_2$ приводит к нару-

шению копланарности виниловых фрагментов и уменьшению π, π -сопряжения (табл. 9).

Из табл. 9 видно, что при увеличении объема радикала R увеличивается угол отклонения винильных фрагментов θ от копланарного рас-

ТАБЛИЦА 9

УФ-спектры поглощения алкилзамещенных диенов

Соединение	λ , мик (ε) в изooктане	θ°
	223 (22100)	0
	223 (12000)	45
	224 (5400)	60

положения, и соответственно этому уменьшается степень сопряжения в молекуле $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, которая характеризуется уменьшением интенсивности поглощения.

Помехи π, π -сопряжению в молекулах диенов существенно сказываются на прочности их комплексов с серебром. Показано⁷³, что проч-

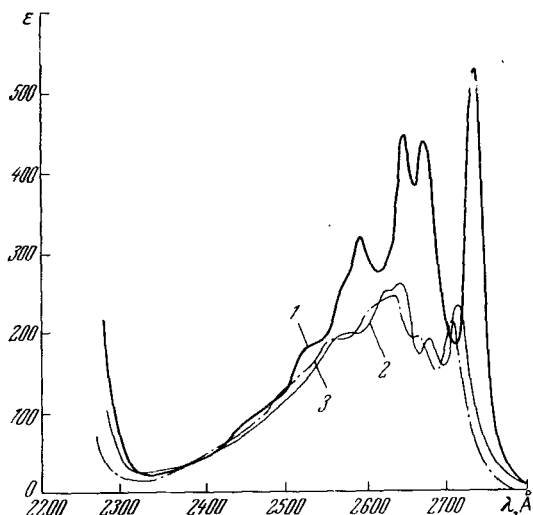


Рис. 2. УФ-спектры поглощения цимолов: 1 — *p*-цимол, 2 — *m*-цимол, 3 — *o*-цимол

ность таких комплексов уменьшается в ряду: бутадие-1,3>, 2-метилбутадие-1,3>, 2,3-диметилбутадие-1,3. Кроме пространственных помех π, π -сопряжению, то есть электронного взаимодействия между двумя или большим числом кратных связей, в углеводородах существует стерическое ингибирование σ, π -сопряжения. Примером этому могут служить электронные спектры алкилбензолов. Изменения, претерпеваемые электронным спектром поглощения бензола в результате введения в ядро алкильной группы, происходят из-за смещения в сторону бензольного кольца электронов $\text{C}-\text{H}$ -связей α -углеродного атома алкила, то есть в результате σ, π -сопряжения⁷⁴. При наличии в молекуле пространственных помех сопряжение алкильной группы с бензольным кольцом ослабевает; интенсивность поглощения уменьшается, и электронный спектр смещается в коротковолновую область. Наоборот, смещение спектра в длинноволновую область с увеличением интенсивности поглощения свидетельствует об увеличении сопряжения системы. Интересно отметить, что смещение характерной полосы поглощения в длинноволновую область и увеличение ее интенсивности происходит для диалкилбензолов в порядке: орто-, мета-, пара- (рис. 2), для олефинов в ряду: *цис*-, *транс*- и для моноалкилнафталинов в последовательности: α -, β -, что согласуется с уменьшением пространственных помех в этих молекулах.

Пространственные препятствия, подавляющие сопряжение (делокализацию электронов) в углеводородах, сказываются прежде всего на скоростях их химических реакций. Так, Де-ла-Мар⁷⁵, изучая хлорирование алкилзамещенных бифенилов в ядро молекулярным хлором, установил, что метильные группы в пара- и мета-положениях бифенила резко увеличивают скорость реакции. Для *o, o'*-диметилпроизводного бифенила, где имеются стерические затруднения электронному сдвигу (сопряжению), константа скорости хлорирования в 16 раз меньше по сравнению с таковой 4,4'-диметилбифенила. Аналогичная картина наблюдается в углеводородах с пространственными препятствиями σ, π -сопряжению. Найдено, что скорость отщепления трихлорметильным радикалом α -водород-

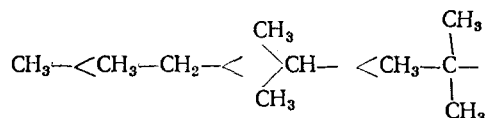
ТАБЛИЦА 10

Относительные скорости реакции цимолов с трихлорметильным радикалом⁷

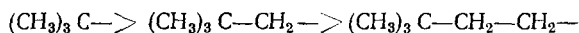
Углеводород	Относительные скорости
<i>o</i> -Цимол	0,44
<i>m</i> -Цимол	2,3
<i>p</i> -Цимол	2,5

ного атома изопропильной группы в *o*-цимоле, соединении с пространственными препятствиями σ , π -сопряжению, ниже, чем в *p*- и *m*-цимолах, где стерические затруднения отсутствуют (табл. 10). Такая же закономерность в реакционной способности цимолов наблюдалась при жидкофазном автоокислении⁷⁷.

Из литературных данных^{2, 79} следует: во-первых, пространственные затруднения возрастают с увеличением разветвленности алкила в ряду:



во-вторых, объем алкильной группы в целом не оказывает такого стерического эффекта, как разветвление при α -углеродном атоме алкила. О том, что небольшие алкильные радикалы, максимально разветвленные при α -углеродном атоме, вызывают более значительные пространственные затруднения, чем большие по размерам алкильные группы, но не имеющие такого разветвления, указывалось еще в ранних исследованиях. Алкильные группы по убывающей способности стерического отталкивания могут быть расположены в ряд:



III. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПРЕПЯТСТВИЯ В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Синтез алкилбензолов и алкилнафталинов

Алкилирование — один из наиболее распространенных методов синтеза углеводородов⁸⁰. Присоединение алкильных групп к ароматическому ядру в присутствии кислотных катализаторов протекает в соответствии с правилами ориентации в бензольном кольце^{81, 82}. Так, при алкилировании толуола первичными и вторичными спиртами и галоид-алкилами на кислотных катализаторах основным продуктом алкилирования являются пара- и орто-алкилтолуолы. Алкилирование толуола *трет*-спиртами и *трет*-галоидалкилами приводит к получению только пара-*трет*-алкилтолуола с небольшим содержанием мета-изомера. *p*-Ксилол *трет*-бутиловым спиртом и *трет*-бутилгалогенидом не алкилируется.

Бауэр⁸³, проводивший алкилирование мета-ксилола *трет*-бутилбромидом в присутствии AlCl_3 и Ноэтлинг⁸⁴, осуществивший бутилирование того же углеводорода *трет*-бутиловым спиртом, используя в качестве катализатора серную кислоту, получили один и тот же продукт: 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензол.

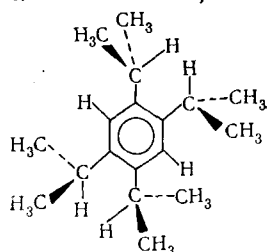
Несмотря на то, что распределение электронной плотности в ароматическом ядре *m*-ксилола (согласованная ориентация двух метильных групп) благоприятствует 1,3,4-замещению, пространственные затруднения этому направлению алкилирования приводят к образованию симметричного («аномального») 1,3,5-изомера. Было показано^{85–88}, что продукт алкилирования в указанных условиях не претерпевает последующей изомеризации, т. е. является первичным продуктом присоединения *трет*-алкилкатиона. Следует отметить, что такое замещение не зависит от природы кислотного катализатора и имеет место лишь для *трет*-бутильной группы, тогда как при введении *втор*-бутильной группы в *m*-ксилол под влиянием H_2SO_4 и BF_3 образуется 1,3,4-изомер.

Применение современных точных методов анализа (капиллярной газо-жидкостной хроматографии совместно с ИК-спектроскопией) к изучению состава продуктов реакции алкилирования толуола и ксилолов различными третичными спиртами и галоидалкилами на кислотных катализаторах показало отсутствие или крайне низкое содержание в них *о*-трет.-алкилтолуолов и *о*-трет.-алкилксилолов⁸⁹⁻¹⁰¹.

Из литературных данных¹⁰² по этому вопросу следует, что основной причиной аномального поведения трет.-алкильной группы в реакциях алкилирования на кислотных катализаторах является ее объем, который создает значительные пространственные затруднения. Однако, если исходить только из объема алкильной группы, то трудно объяснить почему, например, циклогексильная группа, по объему превосходящая трет.-бутильную, довольно легко входит в *орто*-положение к метилу¹⁰³.

Анализ структур *о*-диалкилбензолов, полученных алкилированием на кислотных катализаторах, показывает, что все они содержат минимум одну α -C—H-связь в алкильных группах, расположенных рядом. Разветвленные рядом стоящие алкильные группы, в силу отталкивания между собой, ориентируются таким образом, что ближайшими взаимодействующими частями их становятся протоны α -C—H-связей, что наглядно видно

на модели тетраизопропилбензола

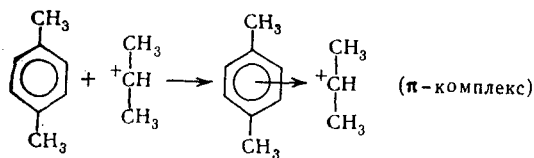


. Такому по-

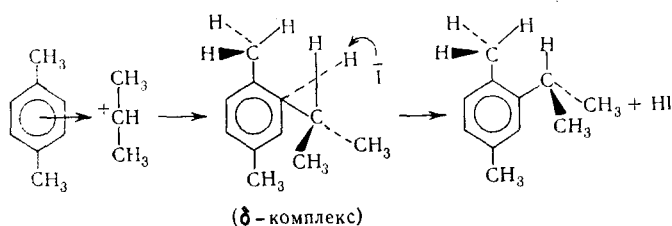
ложению алкилов соответствует наименьшая энергия отталкивания. У трет.-бутильной группы аналогичной возможности в ориентации алкила нет в отличие от метильной, этильной и изопропильной групп, поэтому величина стерического отталкивания ее резко возрастает¹⁰⁴. Аналогичный вывод вытекает из рассмотрения механизма реакции и геометрии переходного состояния.

Известно, что реакция алкилирования ароматических углеводородов олефинами протекает по механизму электрофильного ароматического замещения. Механизм алкилирования олефинами в присутствии кислых катализаторов обычно рассматривают на основе представлений о промежуточном образовании активных частиц: либо алкилкислот, либо карбоний-ионов.

В настоящее время карбоний-ионная теория кислотно-каталических реакций алкилирования наиболее популярна. Факт существования алкилкатионов в растворах сильных кислот был доказан спектроскопическими методами во многих работах^{105, 106}. Следовательно, алкилирование *p*-ксилола пропиленом протекает следующим образом:



π -Комплекс перегруппировывается в σ -комплекс, который для *орто*-алкилирования изображается следующей схемой:



Из схемы видно, что изопропильная группа в переходном состоянии σ -комплекса ориентируется таким образом, что ближайшими взаимодействующими частями этой группы и метила являются протоны α -C—H-связей, что отвечает минимальной энергии отталкивания между орто-алкилами. Очевидно, что такое состояние отвечает любой первичной или вторичной присоединяемой алкильной группе. Однако, если вводить трет.-бутильную группу, то в переходном состоянии σ -комплекса и в получающемся *о*-диалкилбензоле эффект стерического отталкивания резко возрастает, что наглядно видно на рис. 3. Стремясь к минимуму потенци-

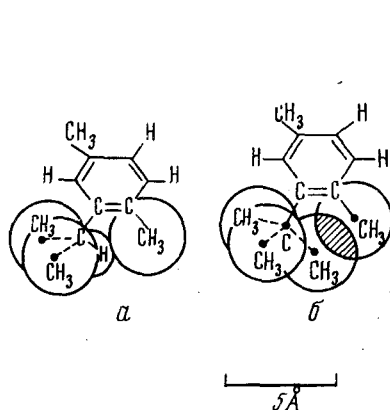


Рис. 3. Молекулярные модели: а — *о*-изопропил-*р*-ксилола, б — *о*-трет.-бутил-*р*-ксилола

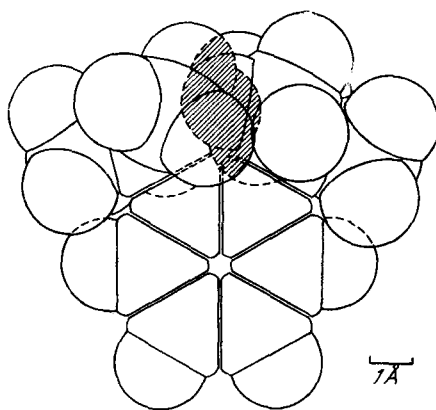
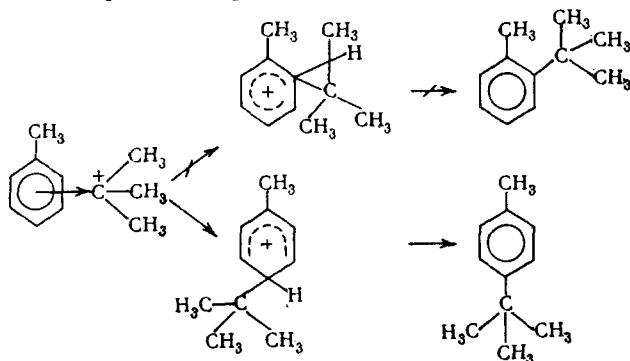


Рис. 4. Молекулярная модель *о*-ди-трет.-бутилбензола

альной энергии, стерически напряженная молекула уменьшает силу отталкивания путем увеличения расстояния между алкилами. Поэтому при присоединении к толуолу и *т*-ксилолу трет.-бутильной группы не происходит образования орто-изомера.



Однако *о*-трет.-бутилтолуол и 4-трет.-бутил-*т*-ксилол удалось получить магниорганическим синтезом. Более того, этим методом ввели в бен-

зольное кольцо *трет.*-бутильную группу в орто-положение к другой *трет.*-бутильной группе¹⁰⁷. Модели для *о*-ди-*трет.*-бутилбензола показывают сильное перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер алкильных групп (рис. 4). Химические свойства 1,2-ди-*трет.*-бутилбензола подробно изучены. Интересно отметить, что при УФ-облучении он дает смесь *т*- и *р*-изомеров (20 и 80% соответственно), которые уже устойчивы к свету; *о*-*трет.*-бутилтолуол в этих условиях тоже изомеризуется, но значительно медленнее.

Объемистые алкильные группы, стоящие рядом, при стерическом взаимодействии между собой могут даже изменять пространственную структуру углеводорода. Подтверждением этому служит факт, что в 1,2,4,5-тетра-*трет.*-бутилбензоле кольцо настолько искажено, что ему приписывается конформация ванны¹⁰⁸. Это соединение при облучении УФ-светом изомеризуется в производное «дьюаровского» бензола.

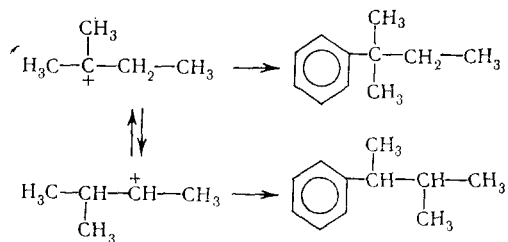
Таким образом, в пространственно затрудненных *о*-диалкилбензолах происходит напряжение π -электронной системы ароматического ядра, аналогичное напряжению π -электронной системы двойной связи в напряженных *цис*-диалкилпроизводных этилена.

Пространственные затруднения для *трет.*-алкильных групп возникают и при алкилировании нафталина. Однако здесь эти помехи обусловлены не рядом стоящей алкильной группой, а «пери-водородом», который затрудняет вхождение *трет.*-алкильных групп в α -положение нафталинового кольца. В то время, как *трет.*-бутилмагнийбромид реагирует с бромбензолом, с α -бромнафталином эта реакция не идет². Алкилирование нафталина изобутиленом на кислотных катализаторах, как и в случае алкилирования толуола, проходит аномально; получается лишь β -*трет.*-бутилнафталин¹⁰⁹. Однако *втор.*-алкильные группы—изопропильная^{110, 111} и циклогексильная^{112, 113}—довольно легко вступают в α -положение нафталина, что обусловлено наличием в этих радикалах α -C—H-связи, позволяющей ориентировать алкил относительно «пери-водорода».

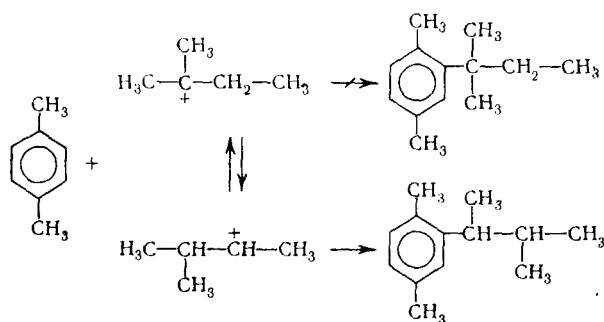
2. Аномальная изомеризация *трет.*-алкильных групп при алкилировании углеводородов

До недавнего времени считался общепринятым и доказанным тот факт, что при алкилировании ароматического ядра *трет.*-галоидалкилами, *трет.*-спиртами и изоолефинами перегруппировки образующихся из них *трет.*-карбониевых ионов не происходит; получающийся третичный ион карбония алкилирует ароматическое ядро с образованием *трет.*-алкилзамещенных бензола¹¹⁴.

Однако в ряде работ^{115, 116} отмечается, что при алкилировании бензола, наравне с третичными алкилпроизводными, получают и вторичные алкилпроизводные бензола. Об этом говорит, в частности, факт образования смеси вторичного и третичного (основной продукт) изоамилбензолов при алкилировании бензола в присутствии AlCl_3 изоамилхлоридом и амиленами при 0°^{115, 120}



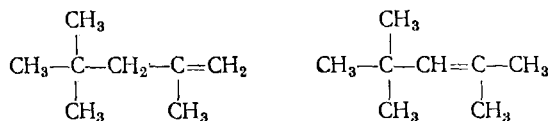
Существующее равновесие между третичными и вторичными ионами может сдвигаться в сторону относительно большего веса последних под влиянием пространственных препятствий. Так, Фридман с сотр.¹¹⁷, алкилируя *p*-ксилол в присутствии BF_3 и AlCl_3 изопентенами при 0° , обнаружили образование (с выходом до 40%) исключительно *втор.-амил*производных, что было подтверждено тщательным анализом с привлечением ИК- и масс-спектрометрии. Авторы высказали суждение, что, когда имеются препятствия алкилированию третичными ионами (в орто-положение *p*-ксилола), в ароматическое ядро вступают менее стерически затрудненные вторичные ионы, находящиеся в равновесии с третичными ионами:



3. Олигомеризация и полимеризация алкил- и арилзамещенных олефинов

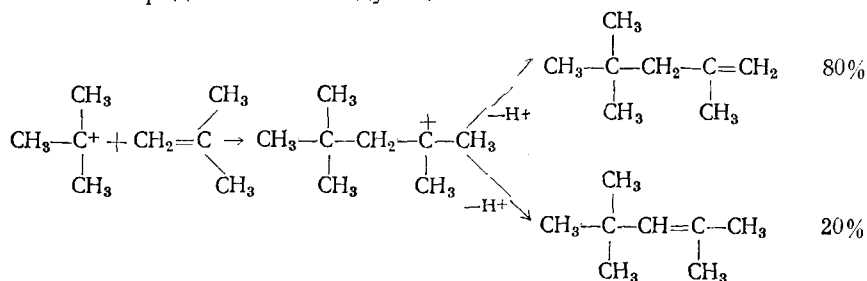
Первые систематические исследования по изучению реакционной способности этиленовых соединений в реакции олигомеризации принадлежат Лебедеву и Филоненко¹¹⁸. Они обнаружили, что при комнатной температуре в присутствии флорида полимеризуются лишь несимметричные двух- и трехзамещенные производные этилена. Дальнейшее изучение этого вопроса и анализ накопленных экспериментальных данных позволили Коршаку с сотр.^{119, 120} сделать вывод, что в процессе полимеризации олефинов наряду с электронными факторами важную роль играют пространственные эффекты.

Влияние пространственных препятствий проявляется обычно в двух направлениях: 1) уменьшается скорость олигомеризации олефинов с увеличением количества и объема заместителей при двойной связи и 2) изменяется изомерный состав продуктов реакции. В 1873 г. Бутлеров¹²¹ описал димеризацию изобутилена под влиянием серной кислоты, в результате которой образуется диизобутилен. Строение диизобутилена явилось предметом многочисленных исследований^{122–125}, в результате которых было точно установлено, что этот углеводород представляет смесь двух изомеров:



Преобладает в смеси изомер с α -положением двойной связи.

Димеризация изобутилена, исходя из современных представлений, может быть представлена следующей схемой:



Трет.-бутилкатион, присоединяясь к молекуле изобутилена, образует карбокатион $-\text{C}_8$. Отщепление протона от последнего приводит к образованию двух изомерных олефинов в соотношении 4 : 1. Переходное состояние реакции отщепления протона от карбокатиона содержит элемент двойной связи (рис. 5), стабилизированный за счет сверхсопряжения алкильных заместителей с электронами зарождающейся π -связи¹²⁶. Однако из-за стерических затруднений, что подтверждается заштрихованной частью ван-дер-ваальсовских сфер моделей (рис. 5), в переходном состоянии образование β -олефина энергетически невыгодно. Поэтому преимущественно образуется энергетически более выгодный α -олефин, у которого отсутствуют стерические затруднения.

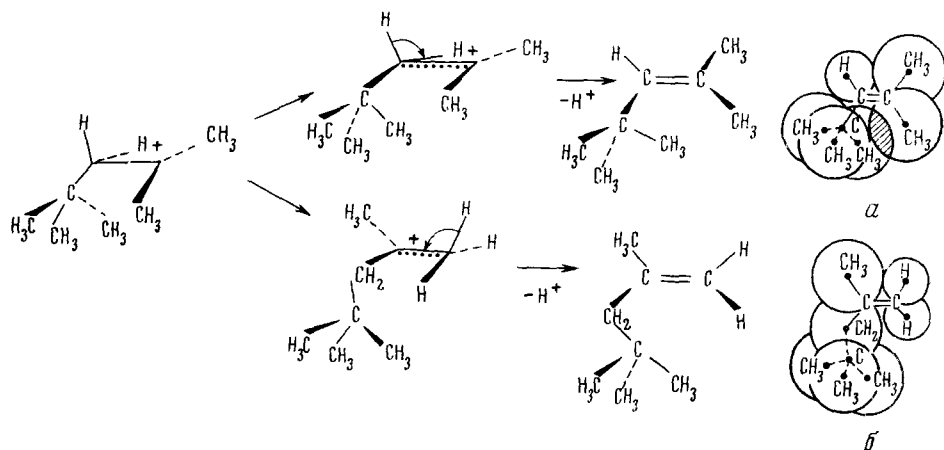


Рис. 5. Пространственная схема образования и модели диизобутиленов: а — 2,4,4-триметилпентен-2; б — 2,4,4-триметилпентен-1

венно образуется энергетически более выгодный α -олефин, у которого отсутствуют стерические затруднения.

Аналогичные стерические затруднения в переходном состоянии определяют состав изоолефинов при димеризации и более сложных углеводородов, например, изогексенов. Так, при изучении олигомеризации двух изогексенов — 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2^{3, 127} — было отмечено преимущественное образование изододеценов, двойная связь которых удалена от четвертичного углеродного атома, т. е. 4,6,6-триметилнонена-3 и 2,4,4-триметил-3-этилгептена-1, а не 4,6,6-триметилнонена-4 и 2,4,4-триметил-3-этилгептена-2 (рис. 6).

Относительное содержание изододеценов различного углеродного скелета в продуктах реакции определяется концентрацией индивидуальных гексенов в смеси и способностью этих олефинов к взаимодействию с *трет.*-гексилкатионом. Как было показано¹²⁷, скорость электрофильного присоединения *трет.*-гексилкатиона к 2-метилпентену-1 в пять раз выше,

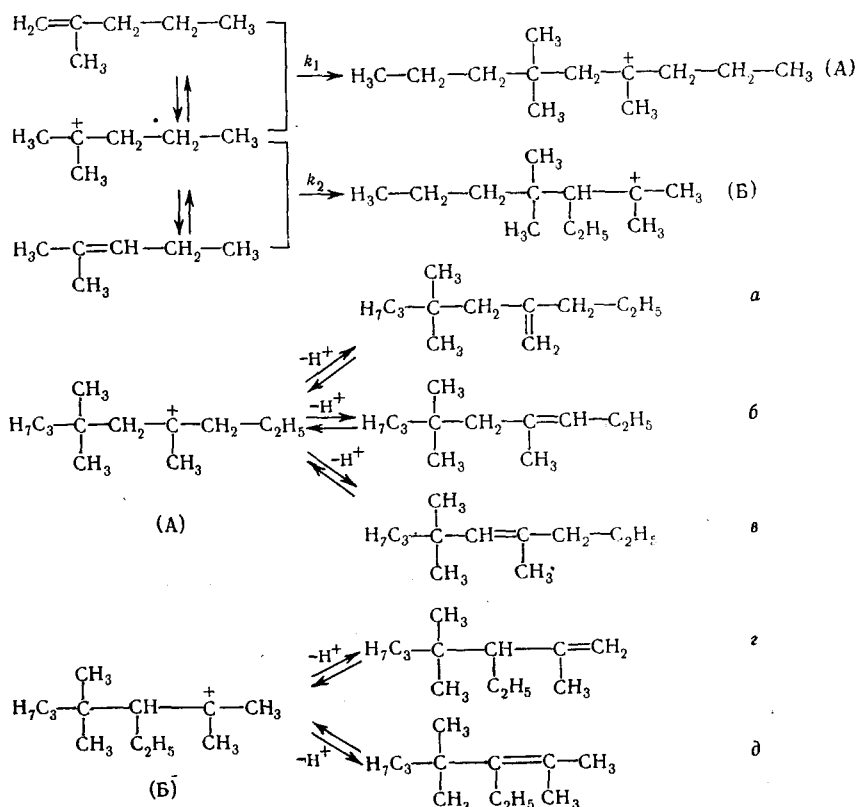


Рис. 6. Схема механизма димеризации изогексенов ^{127, 128}

чем к 2-метилпентену-2, что объясняется влиянием электронных и пространственных эффектов. Распределение изододеценов, имеющих один и тот же углеродный скелет, но отличающихся положением двойной связи, зависит от их термодинамической устойчивости и отношения скоростей отщепления протонов от различных алкильных групп в 4,6,6-триметилнонил-4-катионе (А) и 2,4,4-триметил-3-этилгептил-2-катионе (В).

Влияние структурных факторов на скорость и направление превращений карбоний-ионов было предметом дискуссии ¹²⁹ и в общем случае может определяться как пространственными ¹³⁰, так и электронными эффектами ^{131, 132}. Графическое изображение молекул изододеценов (рис. 7) в масштабе длин связей, валентных углов и действенных радиусов заместителей ⁵⁹ показывает, что пространственные препятствия отчетливо проявляются в структурах различных изододеценов (по перекрыванию сфер, принадлежащих непосредственно валентно не связанным радикалам) (рис. 7). Наибольшее стерическое напряжение, имеющееся в молекуле β-изододецена, а следовательно и в переходном состоянии, приводит к тому, что основным продуктом реакции отщепления протона от 2,4,4-триметил-3-этилгептил-2-катиона (В) является α-изододецен. Незначительное образование β-олефина обусловлено более низкой термодинамической устойчивостью его вследствие сильного пространственного напряжения, возникающего в результате отталкивания *цис*-метильных групп при ненасыщенном и четвертичном углеродных атомах. Аналогично можно объяснить преимущественное образование изододецена (б) по сравнению с олефином (в) при депротонизации 4,6,6-триметилнонил-4-катиона (А).

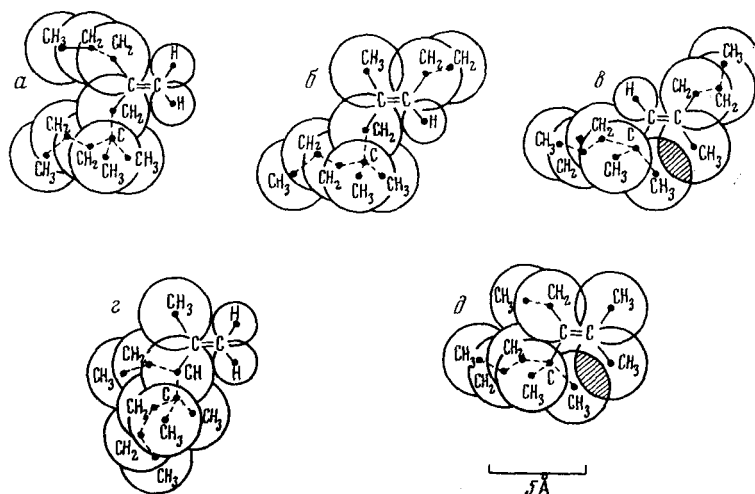


Рис. 7. Молекулярные модели изододеценов. а — 2-пропил-4,4-диметил-гептен-1; б — 4,6,6-триметилнонен-3; в — 4,6,6-триметилнонен-4; г — 2,4,4-триметил-3-этилгептен-1; д — 2,4,4-триметил-3-этилгептен-2

Приведенные в табл. 11 литературные и наши экспериментальные данные³ по составу олигомеров следует рассматривать как подтверждение представлений о возрастающей роли пространственных эффектов в

ТАБЛИЦА 11

Структура карбкатионов и концентрации получаемых из них изоолефинов

α-Олефин	вес. %	Карбкатион	β-Олефин	вес. %
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	84
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^+-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	82
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	82	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^+-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	18
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array}$	83	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^+-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 \text{CH}_3 \end{array}$	17
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{C}_2\text{H}_5 \text{CH}_3 \end{array}$	90	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^+-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{C}_2\text{H}_5 \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{C}_2\text{H}_5 \text{CH}_3 \end{array}$	10

образовании α -олефинов при переходе от сравнительно низкомолекулярных C_6 -углеводородов к высшим C_{12} .

Введение *трет.*-алкильной группы в β -положение к положительно заряженному третичному углеродному атому резко увеличивает выход α -олефина (табл. 10).

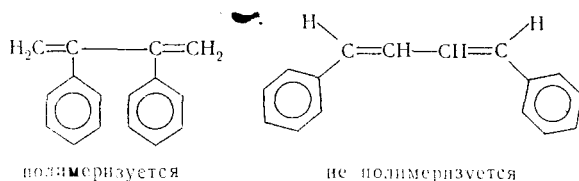
Это обусловлено тем, что вследствие «цисоидного напряжения оттапливания» в переходном состоянии образование β -олефина становится энергетически менее выгодным, чем α -олефина, то есть энергии σ, π -сопряжения алкильных заместителей с двойной связью образующегося олефина уже недостаточно, чтобы преодолеть стерические препятствия.

Преимущественное образование α -олефинов, наблюдаемое при олигомеризации олефинов в присутствии кислотных катализаторов, имеет место при дегидратации спиртов и сольволизе алкилгалогенидов¹³⁹.

Таким образом, стерические факторы являются доминирующими во всех реакциях элиминирования, приводящих к олефинам, если в переходном состоянии в *цис*-положении к двойной связи имеются алкильные группы, по крайней мере одна из которых является третичной.

В полимеризации олефинов пространственные помехи в молекуле играют немаловажную роль. Работами Коршака¹³³ показано, что способность к полимеризации алкил- и арилзамещенных олефинов в значительной степени зависит от экранирования двойных связей заместителями, то есть от пространственных затруднений, создаваемых ими. Степень влияния заместителей прямо пропорциональна объему заместителей и их числу.

Представления о пространственных препятствиях, развитые Коршаком, нашли подтверждение и при полимеризации разветвленных диеновых углеводородов. В соответствии с механизмом, установленным Лебедевым^{134, 137}, бутадиев полимеризуется с образованием углеродных связей по месту 1,4. Таким образом, если атомы 1,4 будут экранированы, то полимеризации не произойдет. Напротив, если экранированными окажутся 2,3-атомы, то препятствий для полимеризации не возникает, что подтверждается экспериментально:



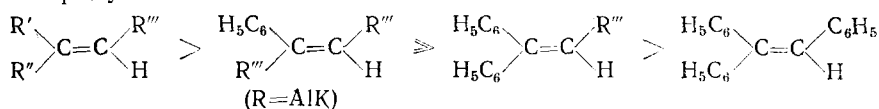
Следует отметить, что, по-видимому, кроме стерического фактора, здесь немаловажную роль играет эффект сопряжения. У 1,4-дифенилзамещенных бутадиенов он выражен гораздо сильнее, чем у 2,3-фенилзамещенных, поскольку в последних фенильные группы не включаются в сопряженную систему диена.

Пространственные помехи в молекуле углеводорода не только замедляют, но в некоторых случаях ускоряют процесс радикальной полимеризации олефинов. Так, установлено, что скорость полимеризации α -винилнафталина в 2,5 раза¹³⁵ больше скорости полимеризации стирола. Объяснение этому можно дать следующее: винильная группа α -винилнафталина из-за стерических помех, обусловленных «пери-водородом», выходит из плоскости нафталинового кольца, что приводит к уменьшению сопряжения ее с нафталиновым ядром. В соответствии с теорией Багдасарьяна¹³⁶ из менее сопряженного олефина должен образоваться более активный радикал, что и обуславливает большую скорость полимеризации. Из этого можно сделать практический вывод: для получения наиболее

реакционноспособных углеводородных мономеров необходимо создавать углеводороды с напряженной двойной связью.

4. Синтез разветвленных парафиновых углеводородов

Экранирование двойной связи углеводородными заместителями сказывается не только в полимеризации, но и в гидрировании разветвленных олефинов с получением парафинов. Еще в начале 20-х годов Лебедев с сотр.¹³⁸ установили, что этиленовые производные различных степеней замещения гидрируются неодинаково. Соединения $R-CH=CH_2$ гидрируются с наибольшей скоростью, $CR_2=CR_2-$ с наименьшей. Особенно убедительно это было показано в работах Казанского с сотр.¹³⁹⁻¹⁴⁰, где установлено, что в присутствии платиновой черни скорость гидрирования падает в ряду:



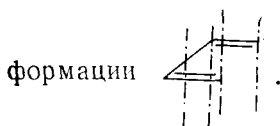
т. е. олефины, имеющие большую степень экранирования двойной связи, гидрируются с меньшей скоростью. На скорость дегидроциклизации олефинов в большей степени влияет их пространственное строение, нежели положение двойной связи¹⁴¹. Влияние разветвления углеродного скелета олефинов на выход ароматических соединений фактически не изучено.

Первые попытки получить методом Вюрца полностью метилированные производные высших гомологов этана дали отрицательные результаты¹⁴². Вообще синтез гексаалкилэтанов путем сдвигания двух третичных алкильных групп весьма затруднен. Простейший аналог — гексаметилэтан — был получен из *трет.*-бутилхлорида и натрия в течение 10 дней с выходом 10%. В ряде работ^{143, 144} с использованием *трет.*-галлоидалкилов по методу Вюрца отмечается чрезвычайно низкий выход разветвленных парафинов. Несколько больший выход этих соединений наблюдается при магнийорганическом синтезе. Поэтому для успешного синтеза разветвленных парафиновых углеводородов пришлось искать пути, которые позволили бы в какой-то степени уменьшить влияние пространственных помех².

Пространственные препятствия в молекулах изоолефинов способствуют их распаду при крекинге. Так, Назаров¹⁴² установил, что несимметричный ди-*трет.*-бутилэтилен легко расщепляется по месту присоединения третичного радикала на низшие олефины при перегонке его со следами 2-бромнафталинсульфокислоты-4. Однако при замене одной *трет.*-алкильной группы на фенильную, получающиеся несимметричные *трет.*-алкилфенилэтилены становятся устойчивыми и не расщепляются даже выше 300°.

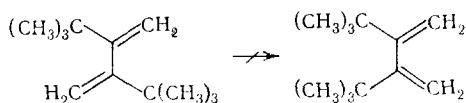
5. Диеновый синтез

Диеновый синтез представляет собой такой тип конденсации, в котором диен реагирует с диенофилом в своей копланарно-цисоидной кон-



Естественно, что те диены, у которых такой цисоидной конформации двойных связей в условиях опыта не возникает из-за стерических пре-

пятствий, не могут вступать в диеновый синтез¹⁴⁵. Так, Беккер и Стратинг^{146, 147} показали, что 2-*трет*-бутилбутадиен вступает в диеновый синтез нормально, однако 2,3-ди-*трет*-бутилбутадиен совершенно не реагирует ввиду того, что он не может принять необходимой для реакции цисоидной конформации из-за стерических препятствий, оказываемых стоящими рядом *трет*-бутильными группами¹⁴⁸:



В то же время 1,3-ди-*трет*-бутилбутадиен, в котором *трет*-бутильные группы удалены и не оказывают стерического эффекта, довольно легко вступает^{149, 150} в реакции Дильса — Альдера. Вообще, если образованию копланарно-цисоидной конформации диена мешают стерические препятствия, диеновый синтез, как правило, протекает трудно и с низкими выходами.

6. Получение индан-инденовых структур

Характерной особенностью *о*-диалкилпроизводных бензола является образование инденовых структур¹⁵¹ (табл. 12) при их крекинге.

Применение катализаторов на основе окиси железа или окиси алюминия для крекинга *о*-цимола повышает выход индена. При крекинге *о*-этилтолуола выход индена достигает 23%. Циклизация алкильных заместителей в результате их пространственной близости с образованием индановых соединений была отмечена при алкилировании изопропилбензола пропиленом в присутствии AlCl_3 ¹⁵² по схеме:

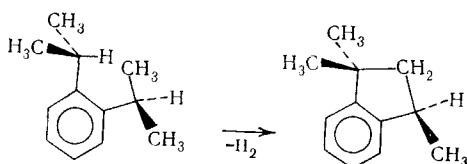


ТАБЛИЦА 12
Выход индена при крекинге
цимолов, %

Исходный цимол	Индан
<i>о</i> -Цимол	3,6
<i>т</i> -Цимол	0
<i>р</i> -Цимол	0

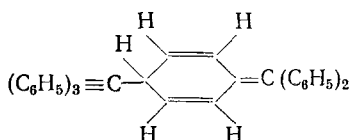
7. Диссоциация гексаарилэтанов. Структура углеводорода Гомберга

В 1900 г. Гомбергом¹⁵³ было сделано открытие первого свободного радикала, оказавшее огромное влияние на дальнейшее развитие теории и практики в области органических свободных радикалов. Гомберг получил свободный радикал, действуя на трифенилхлорметан металлами (цинком, медью, серебром).

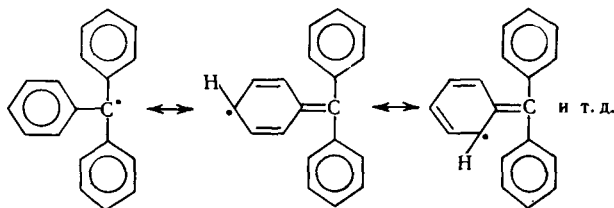
На основании многочисленных исследований сложилось убеждение (Виланд, 1909 г.), что из трифенилхлорметана вначале получается гексафенилэтан, который в бензольном растворе является равновесной смесью гексафенилэтана и радикала трифенилметила с преобладанием первого.

Марковников и Чичибабин¹⁵⁴ считали, что углеводород Гомберга не является истинным гексафенилэтаном, а лишь идентичен ему.

Интересные работы по изучению димера трифенилметильного радикала появились с 1968 г.^{155–158}. При помощи ПМР- и УФ-спектров показано, что продуктом ассоциации трифенилметильных радикалов, получаемых из трифенилхлорметана и серебра, является углеводород со структурой



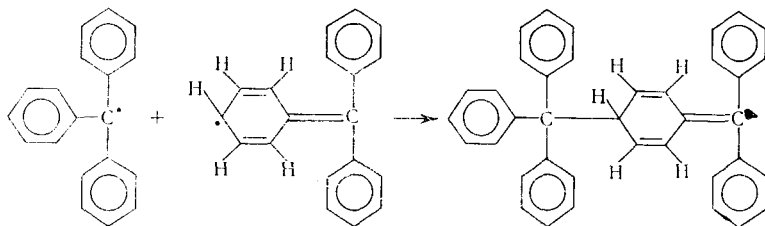
образование которого становится понятным, если учесть, что для трифенилметильного радикала возможно несколько резонансных форм:



Образование гексафенилэтана при рекомбинации классической формы затруднено из-за стерических помех: каждое фенильное кольцо под воздействием орто-водородных атомов развернуто вокруг оси, соединяющей фенил с центральным углеродным атомом, в результате создается структура пропеллера¹⁵⁹, в котором неспаренный электрон радикала экранирован орто-атомами водорода.

Такие радикалы не могут сблизиться на расстояние, достаточное для образования С—С-связи. Интересно отметить, что в свое время Гомберг так же отрицал возможность обратимой димеризации трифенилметильных радикалов в гексафенилэтан. Он писал: «...если три валентности у углерода заняты тремя фенилами, то трудно, вероятно даже невозможно, ввести еще такую сложную частицу, как трифенилметил»¹⁵³. Гомберг предполагал, что ассоциация трифенилметильных радикалов происходит не соединением главных (этановых) валентностей, а каким-то иным образом.

Исходя из вышеуказанной структуры димера трифенилметильного радикала образование его в действительности протекает по следующей схеме:



Следует отметить, что такая структура для димера трифенилметильного радикала была предложена еще в 1905 г. Якобсоном¹⁶⁰, но ввиду экспериментальных трудностей для ее доказательства, была оставлена.

Таким образом, пространственные затруднения, возникающие в молекуле, играют здесь важную роль. Следовательно, гексафенилэтан до сих пор не был синтезирован, и область трифенилметановых соединений должна быть существенно пересмотрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. По материалам VII Мирового нефтяного конгресса в Мексике. «Химия», М., 1970.
2. А. Д. Петров, Химия моторных топлив, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 26.
3. В. В. Вороненков, А. Н. Виноградов, В. А. Беляев, ЖОРХ, **6**, 1976 (1970).
4. Ю. Г. Осокин, С. И. Крюков, В. В. Вороненков, Нефтехимия, **11**, 630 (1971); Ю. Г. Осокин, Там же, **7**, 871 (1967).

5. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, М., 1949.
6. А. Л. Петров, Е. А. Чернышов, Усп. химии, **22**, 1188 (1953).
7. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Там же, **18**, 515 (1949).
8. Ф. Азингер, Химия и технология моноолефинов, Гостоптехиздат, 1960.
9. А. Г. Доубен, К. С. Питцер, В кн. Пространственные эффекты в органической химии, под ред. Ньюмена, ИЛ, М., 1960.
10. О. В. Брагин, А. Л. Либерман, Усп. химии, **39**, 2122 (1970).
11. С. Мидзусима. Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, М., 1957.
12. Э. Илиэл, Н. Аллинжер, С. Энжиа, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», М., 1969.
13. Э. Илиэл, Стереохимия соединений углерода, «Мир», М., 1965.
14. Л. В. Вилков, В. С. Мاستрюков, Ж. структ. химии, **8**, 595 (1967).
15. A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, H. Günther, J. Am. Chem. Soc., **83**, 231 (1961); **84**, 2748 (1962).
16. N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, Там же, **90**, 5773 (1968).
17. Ю. Г. Осокин, Кандид. диссерт. Технолог. ин-т, Ярославль, 1970.
18. Ю. Г. Осокин, В. Ш. Фельдблюм, В. С. Дзюба, М. Е. Баснер, С. И. Крюков, ЖОрХ, **6**, 1357 (1970).
19. А. Ф. Москвин, Кандид. диссерт., ИНХС, М., 1970.
20. А. А. Петров, Химия нафтенных, «Наука», М., 1971.
21. Д. Бартон, В сб. Перспективы развития органической химии, ИЛ, М., 1959.
22. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Усп. химии, **26**, 3 (1957).
23. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Там же, **29**, 470 (1960).
24. H. C. Allen, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., **31**, 1062 (1959).
25. B. D. Lide, D. E. Mann, Там же, **27**, 868 (1957).
26. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, Ю. И. Зильберг, Ж. структ. химии, **8**, 528 (1967).
27. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, ДАН, **162**, 565 (1965).
28. А. И. Китайгородский, ДАН, **137**, 116 (1961).
29. В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, **9**, 29 (1968).
30. Л. А. Чугаев, Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1962, т. III, стр. 25, 52.
31. J. Meisenheimer, Ber., **60**, 1425 (1927).
32. W. H. Mills. Chem. a. Ind. (London), **45**, 884, 905 (1926).
33. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960.
34. J. G. Cadogan, D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1954**, 3352.
35. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, М., 1959.
36. В. В. Вороненков, Нефтехимия, **8**, 581 (1968).
37. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 2, ОНТИ, М., 1936.
38. Л. Р. Авоян, Ю. Т. Стручков, В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, **7**, 289, (1966).
39. Э. Стрейтвизер, Дж. Хэммонс, В кн. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1962, стр. 21.
40. A. Weger, Lehrbuch der Stereochemie, Jena, 1904, стр. 219.
41. В. М. Татевский, Химическое строение углеводов и закономерности их физико-химических свойств, изд. МГУ, М., 1953.
42. H. G. Nescht, B. L. Victor, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3333 (1968).
43. Н. С. Зефилов, В. И. Соколов, Усп. химии, **36**, 243 (1967).
44. Ю. Г. Мамадалиев, Ш. Т. Ахундов, Там же, **23**, 876 (1954).
45. С. Гольдштмит, Стереохимия, Госхимиздат, Л.—М., 1940, стр. 125.
46. K. Auwers, App., **420**, 92 (1920).
47. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, **65**, 693 (1949).
48. А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, Там же, **107**, 93 (1956).
49. Казанский, А. Л. Либерман, Н. И. Тюнькина, И. М. Кузнецова, Там же, **122**, 1025 (1958).
50. Б. А. Казанский, Там же, **134**, 93 (1960).
51. А. Л. Либерман, Н. И. Тюнькина, Нефтехимия, **3**, 828 (1963).
52. А. Л. Либерман, Б. М. Лерман, Там же, **6**, 520 (1968).
53. J. Bühl, Ber., **40**, 878 (1907).
54. J. Bühl, Там же, **40**, 1153 (1907).
55. В. В. Вороненков, Ю. С. Мусабеков, Нефтехимия, **8**, 713 (1968).
56. В. В. Вороненков, Ю. С. Мусабеков, Там же, **10**, 64 (1970).
57. В. С. Гутыря, ЖОХ, **7**, 212 (1937).
58. W. O. Wilk, A. Allged, B. A. Koven, J. Chem. Soc. (B), **1969**, 565.
59. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, В. А. Михайленко, Усп. химии, **35**, 823 (1966).

60. E. Hückel, *Ztschr. Electrochem. phys. Chem.*, **43**, 752, 857 (1937).
61. L. Pauling, J. Scherman, *J. Chem. Phys.*, **1**, 679 (1933).
62. Е. А. Брауде, Е. С. Уайт, В кн. Успехи стереохимии, Госхимиздат, М., 1961, стр. 331.
63. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения физических соединений, ИЛ, М., 1957, стр. 337.
64. H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1340, 1350 (1959).
65. В. А. Коптюг, А. И. Резвухин, А. П. Крысин, И. С. Исаев, *Ж. структ. химии*, **8**, 622 (1967).
66. Л. В. Кошкин, Ю. С. Мусабеков, Очерки по истории химии, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 190.
67. Л. В. Кошкин, Ю. С. Мусабеков, Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах, «Наука», М., 1967, стр. 124.
68. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 1, «Химия», 1966, стр. 413.
69. W. Theilacker, W. Ozegowski, *Ber.*, **73**, 33, 898 (1940).
70. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 72.
71. H. L. Klemm, W. J. Sprague, *J. Org. Chem.*, **19**, 1464 (1954).
72. А. Ф. Москвин, О. П. Яблонский, В. В. Вороненков, Ю. Ю. Мусабеков, Материалы по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 53.
73. M. A. Muhs, F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962).
74. М. М. Кусаков, И. А. Шиманко, М. В. Шишкина, Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов, Изд. АН СССР, М., 1963.
75. Де-ла-Мар, см. ⁶², стр. 526.
76. E. C. Kooyman, A. Strang, *Rec. trav. chim.*, **72**, 329 (1953).
77. В. В. Вороненков, А. Н. Виноградов, В. А. Беляев, *Усп. химии*, **43**, 1967 (1970).
78. H. Kaufmann, *Electrochimie*, **25**, 343 (1919).
79. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начало органической химии, т. 1, М., 1969, стр. 514.
80. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, В. Г. Крючков, Реакция алкилирования ароматических соединений олефинами, Изд. АН СССР, М., 1962.
81. Ч. Прайс, Органические реакции, т. 3, ИЛ, М., 1951.
82. В. М. Родионов, В. Н. Белов, С. А. Корэ, *Тр. ВНИИСНДВ*, вып. 1, Пищепромиздат, 1952, стр. 27.
83. A. Baug, *Ber.*, **24**, 2840 (1891).
84. E. Noelting, Там же, **25**, 790 (1892).
85. D. Nightingale, H. D. Radford, O. G. Shauholtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1662 (1942).
86. L. I. Smith, H. O. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1411 (1939).
87. В. М. Родионов, В. И. Белов, С. А. Корэ, *ЖОХ*, **23**, 1802 (1953).
88. R. Nakane, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3011 (1966).
89. K. T. Serijan, H. F. Hipsher, L. C. Gibbons, Там же, **71**, 873 (1949).
90. R. H. Allen, Там же, **83**, 2799 (1961).
91. M. J. Schlatter, Там же, **75**, 361 (1953).
92. E. C. Kooyman, *Rec. trav. chim.*, **84**, 1080 (1965).
93. G. A. Olah, M. W. Meyer, N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.*, **29**, 2310 (1964).
94. G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1060 (1964); **87**, 5786 (1965).
95. Б. В. Столяров, Сб. Современные проблемы органической химии, Изд. Ленингр. ун-та, 1969, стр. 5.
96. М. И. Фарберов, А. М. Кутыин, *Нефтехимия*, **3**, 313 (1965).
97. R. A. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6326 (1953).
98. B. S. Friedman, F. L. Morriltz, C. J. Morrissey, R. Koscos, Там же, **80**, 5867 (1958).
99. А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, *ЖПХ*, **35**, 1584 (1962).
100. М. Ю. Тихвинская, А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, *Нефтехимия*, **3**, 548 (1963).
101. Е. Л. Стыскин, А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, Там же, **8**, 404 (1968).
102. G. F. Hennion, A. J. Driesch, P. L. Dee, *J. Org. Chem.*, **17**, 1102 (1952).
103. С. В. Завгородний, И. А. Насыр, И. И. Новиков, Э. В. Алисова, *Укр. хим. ж.*, **35**, 374 (1969).
104. В. В. Вороненков, В. И. Юлина, Е. А. Лазурин, *Нефтехимия*, **11**, 857 (1971).
105. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», 1970.
106. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», 1968, стр. 367.

107. A. Burgstahler, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5281 (1964).
108. C. Hoogzand, W. Hübel, Tetrahedron Letters, **1961**, 637.
109. М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. М. Обухов, Г. И. Каракулева, ДАН, **179**, 1359 (1968).
110. Г. И. Каракулева, А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, З. В. Смирнова, Нефтехимия, **5**, 856 (1965).
111. А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, Г. И. Каракулева, Г. Н. Шустовская, Там же, **8**, 79 (1968).
112. М. Коновалов, И. Егоров, ЖРХО, **30**, 1031 (1898).
113. Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева, ЖОХ, **9**, 1953, 2291 (1939).
114. И. И. Лебедев, Усп. химии, **21**, 1399 (1952).
115. M. Inatome, J. Am. Chem. Soc., **74**, 192 (1952).
116. B. S. Friedman, G. L. Morritz, C. J. Morrissey, R. Koncos, Там же, **80**, 5867 (1958).
117. B. S. Friedman, F. L. Morritz, Там же, **78**, 2000 (1956).
118. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, ЖРХО, **57**, 127 (1925).
119. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 178.
120. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, ДАН, **59**, 497 (1948).
121. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, **5**, 187 (1873).
122. Е. Е. Вагнер, ЖРХО, 1230 (1880).
123. F. Whitmore, Chem. Eng. News, **26**, 668 (1948).
124. T. Fabry, Chem. Listy, **59**, 578 (1965).
125. N. S. Viswanathan, L. Keven, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2482 (1967).
126. У. Сондерс, Ионные реакции в алифатическом ряду, «Мир», 1967, стр. 112.
127. Ю. Г. Осокин, В. Ш. Фельдблюм, С. И. Крюков, ЖОрХ, **6**, 691 (1970).
128. Ю. Г. Осокин, С. И. Крюков, В. Ш. Фельдблюм, Там же, **6**, 1542 (1970).
129. Д. Крам, см. ⁹, стр. 314.
130. H. C. Brown, J. Moritani, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3623 (1955).
131. E. D. Hughes, C. K. Ingold, V. J. Shiner, J. Chem. Soc., **1953**, 3827.
132. M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, **1948**, 2093.
133. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, ДАН, **78**, 1145 (1951).
134. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Химтеоретиздат, Л., 1938.
135. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 620.
136. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
137. С. В. Лебедев, Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводов, СПб., 1913.
138. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФХО, **56**, 265 (1927).
139. Б. А. Казанский, Г. Т. Тетевосян, ЖОХ, **9**, 1458 (1939).
140. Б. А. Казанский, Каталитические превращения углеводов, «Наука», М., 1968.
141. М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Усп. химии, **40**, 1537 (1971).
142. И. Н. Назаров, ЖОХ, **7**, 702 (1937).
143. J. Flood, Calingaert, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1211 (1934).
144. A. Morton, F. Fallwell, Там же, **59**, 2387 (1950).
145. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963.
146. H. J. Backer, J. Strating, Rec. trav. Chim., **53**, 525 (1924).
147. H. J. Backer, J. Strating, Там же, **58**, 643 (1939).
148. K. Alder, Ann., **571**, 157 (1951).
149. H. J. Backer, J. Strating, Rec. trav. chim., **58**, 1280, (1939).
150. А. Е. Фаворский, И. И. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1933**, 1309.
151. В. А. Сидоров, Хим. пром., **1963**, № 7, 1.
152. А. Н. Виноградов, В. В. Вороненков, В. А. Беляев, ЖПХ, **41**, 1344, 1970.
153. M. Gomberg, Ber., **33**, 3150 (1900).
154. А. Е. Чичибабин, Исследования по вопросу о трехатомном углероде, Изд. МГУ, 1912.
155. H. Lankamp, W. T. Nauta, C. Mac-Lean, Tetrahedron Letters, **1968**, 249.
156. W. B. Smith, J. Chem. Educ., **535** (1970).
157. W. B. Smith, T. J. Kmet, J. Phys. Chem., **70**, 4084 (1966).
158. В. В. Вороненков, Ю. А. Шапиро, О. П. Яблонский, Уч. труды Ярославского технологического института, т. 14, 1972, стр. 12.
159. С. Самойлов, М. Дяткина, ЖФХ, **22**, 1294 (1948).
160. P. Jacobson, Ber., **38**, 196 (1905).

Ярославский технологический
институт
Научно-иссл. ин-т мономеров
для синтетического каучука,
Ярославль