

УДК 542.957.1; 547.52/.59

## АНИОНРАДИКАЛЫ И ДИАНИОНЫ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИЯХ МЕТАЛЛИРОВАНИЯ

*Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатеништейн*

В статье обобщены имеющиеся в литературе сведения о поведении анионрадикалов и дианионов ароматических углеводородов в реакциях металлизации жирноароматических соединений и обсуждается механизм этих реакций, причем особо выделяется роль противоиона, степени его сольватации и типа ионных ассоциатов в растворах реагентов. Поскольку в ходе реакций образуются карбанионы дигидропроизводных ароматических углеводородов, привлекаются также данные об их участии в реакциях металлизации. Сопоставляется относительная протофильность трех названных видов металлирующих реагентов, установленная экспериментально и по величинам энергий локализации их протонирования, вычисленным методом Паризера — Парра — Попла.

Библиография — 120 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Реакции анионрадикалов и дианионов как восстановителей и оснований	1574
II. Анионрадикалы как металлирующие реагенты	1577
III. Анионрадикалы в реакциях жирноароматических соединений со щелочными металлами	1581
IV. Дианионы как металлирующие реагенты	1586
V. Карбанионы дигидропроизводных ароматических углеводородов как металлирующие реагенты	1587
VI. Сравнение протофильности металлирующих реагентов	1589

### 1. РЕАКЦИИ АНИОНРАДИКАЛОВ И ДИАНИОНОВ КАК ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ

Анионрадикалы (а. р.) ароматических углеводородов обычно получают в растворах электрохимическим восстановлением на катоде или химической реакцией со щелочным металлом<sup>1, 2</sup>. При благоприятных условиях возможен переход двух электронов к молекуле углеводорода с образованием дианиона (д. а.); значительно реже возникают трианионы. Роль а. р. и д. а. в органической химии велика, изучению их образования, строения, свойств и реакционной способности уделяется большое внимание (см. обзоры<sup>1-13</sup>).

Благодаря интенсивным исследованиям последних лет было установлено, что процесс одноэлектронного перехода с образованием а. р. является первым актом многих органических реакций (обзоры<sup>9, 11, 14</sup>). Таковы, в частности, реакции металлизации жирноароматических соединений щелочными металлами. Способность а. р. легко отдавать неспаренный электрон, находящийся на несвязывающей орбитали ароматического углеводорода, соединениям с более высоким сродством к электрону — позволяет проводить многочисленные реакции восстановления, в том числе инициировать анионную полимеризацию, приводящую к образованию «живущих» полимеров<sup>7</sup>. Следствием повышенной электронной плотности на атомах углерода а. р. является протофильность последних. Д. а. — более энергичные восстановители и акцепторы про-

тона, чем а. р.<sup>15</sup>. Аддукты ароматических углеводородов со щелочными металлами, в состав которых входят а. р. или д. а., с успехом применяются для металлирования разнообразных органических соединений<sup>16-20</sup>, выполняя при этом функции акцептора протона, т. е. основания.

Механизм протонирования ароматических а. р. и д. а. предложили Вавзоне<sup>21</sup> и Хойтинк<sup>15</sup> применительно к электрохимическому восстановлению ароматических углеводородов (Ar) в водном диоксане. Сначала при взаимодействии первичного продукта восстановления — а. р. ( $\text{Ar}^{\cdot-}$ ) с донором протона (BH) образуется радикал —  $\text{ArH}^{\cdot}$ :



Обладая высоким сродством к электрону<sup>15</sup>,  $\text{ArH}^{\cdot}$  присоединяет последний и превращается в карбанион дигидропроизводного ароматического углеводорода —  $\text{ArH}^-$ :



(донором электрона кроме а. р. может быть металл, катод и пр.). На конечной стадии к карбаниону присоединяется протон и получается дигидропроизводное



Обычно скорость переноса электрона (реакция 2) на несколько порядков выше, чем скорость протонирования<sup>22</sup> (реакции 1 и 3)

Реакция протонирования д. а. включает стадии образования  $\text{ArH}^-$ :



и затем  $\text{ArH}_2$ :



Процессы протонирования а. р. и д. а. разного строения водой, спиртами и кислотами рассматривали многие авторы<sup>23-35</sup>. Вейсман<sup>23</sup> применительно к реакции натрийнафталина с водой принял схему (1) — (3). Ее обосновал Бенк<sup>25</sup>, применив изотопный метод. Независимо от скорости, с которой добавляли тритированную воду к раствору натрийнафталина в тетрагидрофуране (ТГФ), получали смесь нафталина, дигидронафталина и небольшого количества тетралина, причем только последние два продукта были радиоактивными.

Обсуждая этот результат, Бенк отмечает, что если бы вслед за реакцией (1) происходило диспропорционирование радикалов  $\text{ArH}^{\cdot}$ :



то радиоактивным оказался бы и нафталин.

Можно также предположить, что сначала происходит реакция диспропорционирования а. р.:



и потом д. а. протонируется по (4) и (5). В таком случае при медленном добавлении необходимых количеств воды следует ожидать участия в равновесии  $\text{Ar}^{\cdot-}$ ,  $\text{ArH}^-$  и Ar. Но тогда нафталин содержал бы тритий. Поскольку тритий в нафталине отсутствует, правильна схема (1) — (3).

Образование карбанионов  $\text{ArH}^-$  при реакции с протонодонором д. а. ряда ароматических углеводородов Хойтинк<sup>26</sup> доказал спектральным методом.

Крепчо и Ботнер-Бай<sup>36</sup> перенесли механизм протонирования а. р. на реакции гидрирования органических соединений щелочным металлом в

жидком аммиаке с добавкой спирта (реакция Бёрча). В жидком аммиаке щелочной металл (М) ионизирован<sup>37</sup>:



причем катион и электрон ( $e^-$ ) сольватированы аммиаком. Присоединение одного или двух электронов к молекуле органического вещества превращает ее в а. р. или д. а., которые затем со спиртом реагируют по (1) — (5). Помимо дигидропроизводного нередко образуются и более высокогидрированные соединения (см. обзоры<sup>37-41</sup>).

Эйш и Каска<sup>18</sup> предположили, что металлизирование жирноароматических углеводородов (в частности, три- и дифенилметана) аддуктом ароматического углеводорода со щелочным металлом (литийдифенилом) происходит аналогично, т. е. через стадии (1) — (3). Такая схема металлизирования при участии а. р. в настоящее время общепринята.

При низкой кислотности протонодатора ВН (например, если ВН — слабая СН-кислота) протонирование может не дойти до конца вследствие равновесного характера реакций (3) — (5). Если Аг — полициклический углеводород, то нередко устанавливается равновесие реакций диспропорционирования двух карбанионов дигидропроизводного<sup>25, 42</sup>:

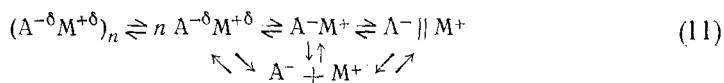


Процесс протонирования (металлизирования) может также осложняться переносом электрона от а. р. или д. а. к протонодатору<sup>19, 43, 44</sup>:



Направление реакции зависит от таких факторов, как потенциал ионизации и прототфильность а. р. или д. а., также кислотность и сродство к электрону протонодатора. Важную роль играют катионы, не указанные выше в уравнениях, и растворители, в которых проводят реакции. От противоиона и растворителя в значительной мере зависит положение равновесий образования а. р., их превращения в д. а. путем восстановления или диспропорционирования<sup>5, 7</sup>. Последняя реакция все же в некоторых случаях может быть причиной того, что фактически протонируются не а. р., а д. а., как показал Шварц<sup>35</sup> применительно к а. р. перилена.

Как и другие анионные органические реакции, процессы металлизирования с участием а. р. и д. а. часто проводят в эфирных растворителях, так как последние являются очень слабыми донорами протона и хорошо сольватируют катионы. Поскольку диэлектрические постоянные (ДП) эфиров невелики (3—7 при 25°), зачастую на первый план выступают эффекты ионной ассоциации. В общем виде равновесие между отдельными состояниями щелочноорганического соединения (АМ) в растворе описывается схемой (11)<sup>45, 46</sup>, которая, однако, не учитывает сольватации частиц:



В среде эфиров гликолей и ряда циклических эфиров существование полярных молекул  $A^{-\delta}M^{+\delta}$  и их агрегатов  $(A^{-\delta}M^{+\delta})_n$  нехарактерно, и преобладают два основных типа ионных пар — контактные ( $A^-M^+$ , к. и. п.) и разделенные ( $A^- \parallel M^+$ , р. и. п.); концентрация же свободных ионов ( $A^-$ ,  $M^+$ ) мала. Основное отличие р. и. п. от к. и. п. состоит в наличии слоя молекул растворителя (обычно сольватная оболочка катиона), разделяющего ионы, вследствие чего межионное взаимодействие в р. и. п. носит кулоновский характер и почти не зависит от радиуса катиона.

В к. и. п. с уменьшением радиуса катиона межйонное взаимодействие заметно усиливается, и в нем определенную роль начинает играть обменная энергия. Образованию р. и. п. благоприятствует увеличение степени сольватации катиона, которое может быть следствием уменьшения его радиуса, повышения сольватирующей способности растворителя или понижения температуры. Для катионов больших радиусов ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) существование р. и. п. в эфирной среде маловероятно.

Типы ионных пар различают с помощью ряда физико-химических методов — по сдвигу максимума полосы поглощения в спектре карбаниона; по расщеплению компоненты спектра ЭПР вследствие взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра катиона; по величине теплоты диссоциации ионных пар на свободные ионы, установленной на основании измерений электропроводности раствора в зависимости от температуры. Значительную информацию можно получить также с помощью метода ЯМР<sup>47–50</sup>. Спектральным методом<sup>51</sup> и методом ЭПР<sup>52</sup> удастся различить к. и. п. с неодинаковой степенью сольватации катиона, а также обнаружить так называемые периферически сольватированные<sup>7, 53</sup> к. и. п., изомерные р. и. п. Более подробные сведения по вопросу о состоянии щелочноорганических соединений в растворе имеются в обзорах<sup>5, 7, 13, 49, 53–56</sup>.

Обширная литература о строении, свойствах а. р. и д. а. и о состоянии аддуктов в растворах суммирована в обзорах<sup>3–9, 12, 13</sup>. Менее разработан вопрос о реакционной способности а. р. и д. а., причем вовсе не обобщены сведения об их поведении в реакциях металлизации, особенно в зависимости от противоиона, свойств растворителя и типа ионных ассоциатов. Задача данного обзора — восполнить указанный пробел. В связи с тем, что в ходе реакций металлизации с участием а. р. и д. а. образуются карбанионы дигидропроизводных ароматических углеводов, один из разделов обзора посвящен металлизации ими жирноароматических соединений.

## II. АНИОНРАДИКАЛЫ КАК МЕТАЛЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Норман<sup>16</sup> первым отметил возможность использования а. р. для металлизации. Он показал, что в ТГФ натрийнафталин, натрийдифенил и другие аддукты быстро и с хорошим выходом металлируют по связи СН жирноароматические углеводороды (флуорен, трифенилметан и др.), различные производные ацетилена, нитрилы, карбоновые кислоты и некоторые гетероциклы. При этом на примере металлизации дифенилметана установлено, что а. р. нафталина более эффективны, чем а. р. фенантрена, и что скорость реакции возрастает при замене катиона натрия на калий.

Эйш и Каска<sup>18</sup> обнаружили, что в ТГФ при 30° удается с помощью литийдифенила количественно металлировать трифенилметан, на 50% — дифенилметан, и не более чем на 1% — толуол. Реакция металлизации ускорялась при добавлении к литийдифенилу металлического лития, что было объяснено образованием д. а. дифенила, более реакционноспособных, чем а. р.

Позднее появились работы<sup>57–60</sup>, посвященные изучению зависимости скорости металлизации некоторых жирноароматических соединений от строения а. р., субстрата, катиона и сольватирующих свойств эфира.

Обычно протофильность (или в более общем случае — нуклеофильность) карбаниона возрастает при ослаблении взаимодействия с противоионом. Это показано на многочисленных примерах реакций анионной полимеризации<sup>7, 61</sup>, металлизации литийорганическими соединения-

ми<sup>54</sup>, изотопного обмена водорода между связями СН двух углеводородов при катализе основаниями<sup>62</sup> и т. д. Такова же причина ускорения большинства анионных органических реакций в растворителях, хорошо сольватирующих катионы и активирующих тем самым анионы<sup>5, 63-65</sup>.

ТАБЛИЦА 1  
Константы скорости ( $k \cdot 10^3$ , л/моль. сек) реакции а. р.  
(катион  $K^+$ ) с трифенилметаном<sup>57, 58</sup> (20°)

Анионрадикал	ДГ	ДМЭ	ДЭЭ	ДМП
Дифенил	55	25	10	12
Нафталин	1,6	1,3	2	5
Антрацен	—	0,6	~0,1	—

Однако, как видно из табл. 1, 2, эффект межиионного взаимодействия в реакциях металлизирования при участии а. р. не всегда подчиняется указанному правилу, а специфическим образом связан со строением реагентов. Так, в реакции с трифенилметаном протофильность а. р. дифенила повышается при переходе от 1,3-диметоксипропана (ДМП) и 1,2-диэтоксизтана (ДЭЭ) к растворителям более высокой сольватирующей способности<sup>5</sup> — ДМЭ и диглиму (ДГ) (табл. 1). Вместе с тем для а. р. нафта-

ТАБЛИЦА 2  
Константы скорости ( $k \cdot 10^3$ , л/моль. сек) реакции а. р. (катион  $Na^+$ ) с  
9-фенилксантеном<sup>58</sup> (20°)

Анионрадикал	ДГ	ДЭЭ
Дифенил	16	200
Нафталин	7	11

ТАБЛИЦА 3  
Константы скорости ( $k \cdot 10^4$ , сек<sup>-1</sup>)  
реакции а. р. нафталина с трифенилметаном<sup>57</sup> (22°)

Растворитель	$Na^+$	$Li^+$	$K^+$	$Cs^+$
ДМЭ	0,5	1	1	>10
ДЭЭ	0,8	1,2	2,5	>10

лина в тех же условиях обнаружена противоположная последовательность влияния среды на скорость реакции, т. е. наблюдается необычная закономерность — протофильность а. р. оказалась тем выше, чем сильнее его взаимодействие с катионом. В металлизировании 9-фенилксантена натриевыми аддуктами этой закономерности подчиняется уже и поведение а. р. дифенила (табл. 2). Причем показано<sup>58</sup>, что а. р. дифенила и нафталина образуют с катионом  $Na^+$  в ДГ — р. и. п., а в ДЭЭ — к. и. п., т. е. вопреки обычным представлениям р. и. п. уступают к. и. п. в реакционной способности.

В сущности, такой же вывод может быть сделан и на основании данных по влиянию катиона на скорость металлизирования трифенилметана а. р. нафталина в ДМЭ и ДЭЭ (табл. 3). В ДМЭ натрийнафталин находится преимущественно в состоянии р. и. п., а калийнафталин и цезийнафталин в виде к. и. п.<sup>5</sup>, однако скорость металлизирования выше именно в случае к. и. п.

Изложенные факты наводят на мысль о том, что катион входит в состав активированного комплекса реакции металлизирования жирноароматических соединений при участии а. р.

Необычная зависимость протофильности а. р. от силы межиионного взаимодействия наблюдалась и в некоторых других реакциях, проте-

кающих по кислотно-основному механизму. Так, более низкую протофильность а. р., входящих в состав р. и. п., по сравнению с к. и. п. отметил Бенк, измеривший скорость реакций натрийнафталина<sup>38</sup> и натрийантрацена<sup>34</sup> с водой (табл. 4).

Например, при добавлении тетраглима (0,01 мол. % по отношению к натрийнафталину) к ТГФ к. и. п. натрийнафталина превращаются в р. и. п.<sup>7, 53</sup>, а скорость реакции с водой при этом падает на два порядка. Аналогичным образом добавка тетраглима (13 мол. %) к ТГФ в 110 раз снижает скорость протонирования а. р. антрацена. Не вполне одинаковый вид зависимости  $k_1$  и  $k_2$  от растворителя (ср.  $k_1$ ,  $k_2$  для ТГФ+ДМЭ и ДМЭ в табл. 4). Бенк приписывает отличиям в структурах переходных состояний<sup>34</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости ( $k$ , л/моль·сек) реакций натрийнафталина<sup>38</sup> ( $k_1$ ) и натрийантрацена<sup>34</sup> ( $k_2$ ) с водой (20°)

Растворитель	$k_1 \cdot 10^{-4}$	$k_2 \cdot 10^{-4}$
ТГФ	1,06	0,66
ТГФ+ДМЭ (50 об. %)	0,79	0,013
ДМЭ	0,31	0,017
ТГФ+тетраглим	0,023	0,006

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости ( $k$ , л/моль·сек) реакций флуоренилнатрия с 1,2-бензофлуореном<sup>66</sup> (25°)

Растворитель	Тип ионных пар	$k \cdot 10^{-3}$
ДО	к. и. п.	4,2
ТГФ	к. и. п.	3,5
ТГФ+тетраглим	р. и. п.	0,6
ДМЭ	р. и. п.	50

Смид<sup>49, 55</sup> показал, что при замене 1,4-диоксана (ДО) на ТГФ меж-ионное взаимодействие в к. и. п. флуоренилнатрия ослабевает. Протофильность карбаниона флуорена должна при этом возрасти; однако, как следует из измерений скорости реакций флуоренилнатрия с 1,2-бензофлуореном<sup>66</sup> (табл. 5), протофильность этого аниона снижается. Добавление тетраглима к ТГФ, как в случае натрийнафталина, вызывает образование р. и. п., но скорость перехода протона к флуоренилнатрию уменьшается почти в 6 раз. Вместе с тем, в ДМЭ образование р. и. п., как обычно, сопровождается повышением степени протофильности карбаниона.

Изучая кинетику реакции изотопного обмена молекулярного дейтерия с аддуктом щелочного металла и бензонитрила, японские авторы<sup>67</sup> установили, что скорость реакции повышается с ростом радиуса катиона аддукта и ослаблением сольватирующих свойств растворителя (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости ( $k$ , мл/час) изотопного обмена между D<sub>2</sub> и а. р. бензонитрила<sup>68</sup>

Катион	Растворитель	$k$	Катион	Растворитель	$k$
Li <sup>+</sup>	ТГФ	0,1	K <sup>+</sup>	ДМЭ	2,0
Na <sup>+</sup>	ТГФ	4,8	K <sup>+</sup>	ДГ	0,58
K <sup>+</sup>	ТГФ	10,0	K <sup>+</sup>	Триглим	0,32

Следовательно, и в данном случае усиление меж-ионного взаимодействия а. р. с противоионом способствует увеличению реакционной способности аддукта (другие работы в этом направлении см. <sup>68-70</sup>).

Все изложенное относительно аномальной зависимости протофильности а. р. и карбанионов от силы взаимодействия с катионом позволяет считать, что катион может играть существенную роль в переходном состоянии стадии, лимитирующей скорость процесса перехода протона.

В частности, наблюдаемые эффекты удастся объяснить, если допустить<sup>33, 34, 58, 66</sup>, что катион активирует связь, являющуюся донором протона. Увеличение радиуса катиона и понижение сольватирующей способности растворителя сопровождаются уменьшением степени сольватации катиона, причем должна возрастать электрофильность последнего. Это приведет к ускорению реакции в согласии с результатами опытов. Идея об электрофильной атаке катионом связи СН субстрата не нова — ее выдвинул и отстаивал еще Мортон<sup>71</sup>. Экспериментальные данные не подтвердили эту гипотезу применительно к реакциям замещения водорода на металл при действии сильных оснований, и она была справедливо подвергнута критике<sup>72</sup>. Однако применительно к реакциям протонирования а. р. в ее пользу говорят данные о кинетическом изотопном эффекте (КИЭ).

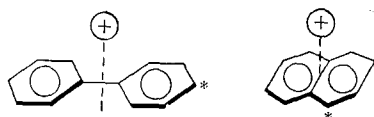
Обычно в реакциях металлизации, протекающих по механизму протофильного замещения водорода, лимитирующей стадией является разрыв связи СН<sup>72</sup>. В этом случае наблюдается высокий КИЭ<sup>73</sup>. Например, в работе<sup>74</sup> для металлизации трифенилметана *n*-бутиллитием в диэтиловом эфире и ТГФ найдено значение КИЭ, близкое к максимально возможному:  $k_H/k_D=10$ . Однако в реакциях калийдифенила и -нафталина с трифенилметаном в ДЭЭ<sup>58</sup> при 25° отношение  $k_H/k_D \approx 1$ . Низкую величину КИЭ установил также Бенк в реакции с водой натрийнафталина ( $k_H/k_D=1,37 \pm 0,44$ )<sup>33</sup> и натрийантрацена ( $k_H/k_D=2,02 \pm 0,68$ )<sup>34</sup> в ТГФ при 20°. Автор принимает концепцию об участии противоиона в переходном состоянии реакции протонирования и подчеркивает, что она сохраняет свое значение при взаимодействии а. р. со столь различными по силе кислотами, как трифенилметан и вода.

Согласно Меландеру<sup>73</sup>, в реакциях, где электрофильная атака катионом предшествует или протекает одновременно с разрывом связи СН, должен наблюдаться низкий КИЭ. Это и установлено в работах<sup>33, 34, 58</sup>.

Причиной, определяющей необходимость участия катиона в процессе перехода протона, может быть значительная степень делокализации заряда в а. р. ароматических углеводородов<sup>3, 13</sup>. Поэтому электронная плотность на реакционном центре а. р. и его протофильность сравнительно невелики. Имеющиеся в литературе данные по КИЭ реакций металлизации дают основания полагать, что степень участия катиона в переходном состоянии возрастает с уменьшением протофильности карбаниона. Так например, для реакции металлизации трифенилметана литийорганическими соединениями в ТГФ<sup>75</sup> отмечена тенденция к уменьшению отношения  $k_H/k_D$  при снижении основности аниона (алкил > фенил > бензил) металлирующего реагента. По мнению авторов работы<sup>75</sup>, в переходном состоянии участвует катион лития, причем степень его участия возрастает при переходе к менее основным карбанионам. Однако при этом разрыв связи СН остается лимитирующей стадией реакции ( $k_H/k_D \approx 9-4$ ).

В то же время нельзя ограничивать роль катиона только электрофильной атакой. По нашему мнению, не исключено, что имеет значение также изменение катионом в переходном состоянии распределения электронной плотности в а. р., приводящее к ее увеличению на реакционном центре. Тогда, если катион находится вблизи реакционного центра, то ослабление степени его сольватации и рост электрофильности будут способствовать этому перераспределению (разрыв связи СН, видимо, по-

прежнему, не будет лимитирующей стадией). Если же катион и реакционный центр удалены друг от друга, то ослабление сольватации катиона может даже затормозить реакцию. При симметричном расположении катиона относительно а. р. реакционный центр (отмечен звездочкой) в а. р. дифенила оказывается более удаленным от катиона, чем в а. р. нафталина. Такое отличие может быть причиной противоположного влияния растворителей на реакционную способность калийдифенила и калийнафталина:



Если же учесть, что катион может выполнять двоякую функцию — электрофильного реагента по отношению к связи СН и поляризующего реагента по отношению к а. р. — становится очевидным, что зависимость скорости реакции с данным субстратом от строения а. р., размера катиона и сольватирующей способности растворителя может оказаться сложной и трудно предсказуемой.

Таким образом, изучение реакций различных протонодоноров с а. р. привело к установлению ряда новых представлений о взаимосвязи между состоянием в растворе и реакционной способностью аддуктов щелочных металлов с ароматическими углеводородами. Сходные явления наблюдаются и для а. р. жирноароматических углеводородов, образующихся в реакциях последних со щелочными металлами.

### III. АНИОНРАДИКАЛЫ В РЕАКЦИЯХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Известно<sup>1, 72</sup>, что при взаимодействии щелочных металлов с различными соединениями, содержащими подвижный атом водорода в связи СН, происходит замещение последнего на металл. Удобной средой для проведения такого рода реакций является жидкий аммиак<sup>37, 76, 77</sup>, в котором щелочные металлы легко растворяются, а также другие электронодонорные растворители, например, ТГФ<sup>78</sup>. Эффективность этих растворителей обусловлена сольватацией ими катиона щелочного металла, облегчающей переход атома металла в ионизованную форму. Такой вывод следует, в частности, из работ Шерфа и Брауна<sup>79, 80</sup>, показавших, что реакция флуорена с литием, натрием и калием облегчается в последовательности, соответствующей сольватирующей способности эфиров<sup>5, 62</sup>: ДМЭ > ТГФ > ДЭЭ > ДО.

Предполагалось вначале, что реакция протекает по кислотно-основному механизму<sup>72</sup> с разрывом связи СН и ионизацией атома металла в одном элементарном акте (здесь и далее жирноароматическое соединение обозначим АН, в отличие от чисто ароматического Аг):



Выделение водорода, отмеченное рядом авторов<sup>77-79</sup> для реакций углеводородов со щелочными металлами, на первый взгляд согласуется с такой точкой зрения. Однако более поздние исследования<sup>18, 81, 82</sup> привели к мысли, что реакция может идти сложнее — через стадию одноэлектронного перехода с образованием а. р. — АН<sup>-</sup>



Уже первые исследования методом ЭПР<sup>83, 84</sup> подтвердили факт образования а. р. жирноароматических углеводородов при их взаимодействии



со щелочными металлами в эфирной среде. Были получены сравнительно устойчивые (как правило, при низких температурах) а. р. индена<sup>83</sup>, флуорена<sup>83–86</sup> и его замещенных<sup>87–89</sup>, изомерных бензофлуоренов<sup>84, 90</sup> и 4,5-метилефенантрена<sup>84, 90–92</sup>.

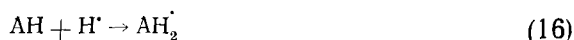
Направление дальнейших превращений а. р. во многом зависит от строения углеводорода. Так, а. р. арилметанов, в основном, претерпевают разрыв связи С—С с отщеплением фенильного кольца<sup>81, 93–95</sup>. Возможно превращение а. р. в продукт металлирования — карбанион  $A^-$  с разрывом связи СН и отщеплением атома водорода<sup>93–96</sup>:



Превращение по (14) более типично для а. р. индена, флуорена и им подобных соединений<sup>82–84, 97, 98</sup>. Водород выделяется в виде газа, расходуясь на гидрирование а. р.



или исходного АН, если он сохранился в растворе<sup>83, 84</sup>



и



При наличии в реакционной смеси достаточного количества исходного соединения АН возможна его реакция с а. р. по уравнениям (18), (19)<sup>18, 82–84</sup>:



Эти уравнения (18), (19) аналогичны уравнениям (1), (2), причем АН играет роль протонодонора ВН по отношению к собственным а. р. Карбанионы  $AH_2^{\cdot-}$  обычно более основны, чем  $A^-$ , и протонируются исходным углеводородом с образованием дигидропроизводного  $AH_3$



Таким образом, схема превращений в системе, содержащей жирно-ароматический углеводород и щелочной металл, оказывается весьма сложной. Следует заметить, что в уравнениях опущен катион металла, роль которого в ходе процесса, как мы уже убедились, может быть очень велика.

Обычно на основании кинетических данных, полученных каким-либо одним методом (например, по измерению электронных спектров, спектров ЭПР, по количеству выделившегося водорода) практически невозможно получить однозначное представление о механизме процесса. Это трудно сделать еще и потому, что все три направления превращения  $AH^{\cdot-}$  (14–15), (14–17) и (18–19) равноценны с точки зрения конечного результата (образование карбанионов  $AH_2^{\cdot-}$  и  $A^-$ ) и формально могут быть представлены одним и тем же суммарным уравнением диспропорционирования двух а. р.:



Обнаружение среди продуктов реакции  $AH_3$  будет свидетельствовать об участии в процессах превращения а. р. исходного АН, но неясно, каким именно образом — как акцептора атома водорода (16) или протонодонора (18). Между тем, это существенно знать и с точки зрения характеристики реакционной способности а. р., который в первом случае вы-

ступает только как электронодонор (17), а во втором — и как протоноакцептор (18). При определении активационных параметров реакции распада  $\text{АН}^-$  трудно исключить присутствие АН, поскольку с повышением температуры равновесие (13) смещается влево. Но даже если углеводорода АН в растворе нет, остается возможность расходования а. р. по двум направлениям (14) и (15). С учетом сказанного рассмотрим имеющиеся в литературе данные по влиянию металла и растворителя на ход реакции металлизирования жирноароматических углеводородов щелочными металлами.

Шерф и Браун<sup>79</sup> показали, что эффективность щелочных металлов в реакции с флуореном снижается в ряду:  $\text{K} > \text{Li} > \text{Na}$ . Так же падает скорость реакции превращения а. р. флуорена в карбанионы, измеренная<sup>83</sup> методом ЭПР и ДМЭ.

Поскольку кинетические данные<sup>79, 83</sup> характеризуют суммарный процесс превращения а. р. (14) — (19), то на их основании трудно составить ясное представление о влиянии катиона на поведение и реакционную способность а. р.

Этот же недостаток присущ и результатам, полученным Тэбнером, который наиболее подробно исследовал кинетику процессов превращения а. р. флуорена<sup>86</sup> и его производных<sup>88–90</sup> в соответствующие карбанионы. Кинетические параметры определялись в системе, содержащей а. р., полученные при низкой температуре ( $-80^\circ$ ) в условиях избытка щелочного металла. Поэтому предполагалось, что свободный углеводород в растворе отсутствует и реакции (16) — (19) заранее исключались из рассмотрения. Между тем, некоторое количество АН могло образоваться в системе при повышении температуры вследствие смещения равновесия (13). Кроме того, скорость выделения водорода не определялась, а заключения о механизме процесса и роли в нем катиона сделаны на основании кинетических данных, полученных спектрофотометрически или методом ЭПР. Учитывая это, нецелесообразно разбирать данные Тэбнера подробно, и мы остановимся лишь на наиболее существенных результатах.

ТАБЛИЦА 7

Влияние катиона и растворителя на кинетику превращения а. р. флуорена в карбанионы<sup>8</sup>

Катион	Растворитель	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$n$	$\Delta G^\ddagger_{25}$
$\text{Li}^+$	ТГФ	+9,4	-6,1	1,2	0,415	1	20,8
$\text{Li}^+$	ТГФ	-20,2	-37,5	60,2*	21,3*	2	17,9
$\text{Na}^+$	ТГФ	-30,7	-41,2	1,6	0,46	1	18,1
$\text{K}^+$	ТГФ	-38,7	-53,2	25	1,8	1	14,8
$\text{Li}^+$	ДМЭ	-18	-43,3	25,8*	0,24*	2	16,9
$\text{Li}^+$	ТГП**	-17,8	-48,4	9,95	0,39	1	18,3
$\text{Li}^+$	МТГФ**	-23,2	-43,4	10,1	0,66	1	13,8

\* Размерность констант — л/моль.сек; в остальных случаях — сек<sup>-1</sup>.

\*\* ТГП — тетрагидропиран, МТГФ — 2-метилтетрагидрофуран.

В табл. 7 приведены значения свободных энергий активации ( $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль) реакции превращения а. р. флуорена в карбанионы, а также температурные интервалы ( $t_1$  и  $t_2$ ,  $^\circ\text{C}$ ), в которых измерены константы скорости ( $k$ ), величины  $k$ , соответствующие крайним температурам ( $k_1$  и  $k_2$ ), и порядок реакции ( $n$ ) по концентрации а. р.

По величинам констант скорости трудно судить об эффекте катиона, так как измерения выполнены в различных температурных интервалах. Иногда  $k$  несопоставимы, так как имеют неодинаковую размерность. По-

сколько при понижении температуры скорость уменьшается, то судя по величинам  $k$  одной размерности, зависимость скорости реакции в ТГФ от катиона такова:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ . В случае  $\text{Cs}^+$  скорость реакции была столь велика, что ее не удалось измерить. С ростом радиуса катиона уменьшаются и величины свободной энергии активации реакции, идущей в ТГФ по первому порядку. Результаты Тэбнера отличаются от данных<sup>79, 83</sup> (стр. 1583) положением лития в ряду катионов. Возможно, это вызвано различием растворителей и температур. Степень влияния катиона зависит и от строения углеводорода. Так, в случае 1,2- и 2,3-бензофлуоренов<sup>90</sup> скорость распада а. р., полученных с натрием, выше, чем с литием, а для 4,5-метилфенантрена наиболее устойчивые а. р. получены в ТГФ именно с натрием.

Тэбнер обнаружил, что реакция может иметь первый или второй порядок по концентрации а. р.<sup>86</sup> (табл. 7). Анализ условий проведения реакции привел автора к выводу, что первый порядок наблюдается для к. и. п., а второй — для р. и. п. Правда, тип ионных пар идентифицирован не был, но вывод Тэбнера кажется вероятным, поскольку второй порядок отмечен либо при более низких температурах (в ТГФ), либо в растворителе с относительно высокой сольватирующей способностью (ДМЭ). Кроме того, второй порядок реакции по концентрации а. р. наблюдался и в случае изомерных бензофлуоренов<sup>90</sup>, значительная степень делокализации заряда в которых также благоприятствует образованию р. и. п.

Второй порядок может быть следствием того, что переходное состояние стадии, лимитирующей скорость процесса (предполагается, что это реакция (14)) имеет строение к. и. п., т. е. в его формировании активно участвует катион. По отношению к свободному а. р. или а. р., входящему в состав р. и. п., катион действует в таком случае как кинетически независимая частица, что и приводит ко второму порядку реакции.

Роль катиона состоит, по мнению авторов, в локализации отрицательного заряда вблизи атома углерода алифатической связи  $\text{CH}^{86}$ , чему благоприятствует сильное межкатионное взаимодействие в к. и. п. Необходимость локализации заряда вблизи реакционного центра, как считают, обуславливается тем, что переходное состояние по структуре ближе к продукту реакции — аниону  $\text{A}^-$ , чем к исходному а. р.<sup>90</sup>. Об этом, в частности, свидетельствует корреляция между кислотностью углеводородов и скоростью распада их а. р. (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Кислотность углеводородов ( $pK$ )<sup>99</sup> и относительные константы скорости ( $\lg k_{\text{отн.}}$ ) распада их а. р. (катион  $\text{Li}^+$ ) в ТГФ<sup>90</sup> (25°)

Углеводород	$pK$	$\lg k_{\text{отн.}}$
1,2-Бензофлуорен	20,0	0,91
4,5-Метилфенантрен	22,6	0,51
Флуорен	22,9	0,00
2,3-Бензофлуорен	23,2	-1,67

ТАБЛИЦА 9

Кислотность углеводородов [ $pK$ ]<sup>86</sup> и константы скорости ( $k$ ,  $\text{сек}^{-1}$ ) выделения водорода при их металлизации калием в ТГФ<sup>93</sup> (25°)

Углеводород	$pK$	$k \cdot 10^2$
Циклопентадиен	15—17	1,0
Инден	21	1,5
Флуорен	25	1,9

Уменьшение степени сольватации катиона, способствующее повышению его электрофильности, видимо, должно усиливать локализацию заряда катионом. Возможно, такова одна из причин ускорения распада а. р. с ростом радиуса катиона, поскольку чем больше радиус катиона, тем меньше степень его сольватации. Отметим, что при переходе от диглима

к диоксану степень сольватации катиона снижается и скорость выделения водорода в реакции циклопентадиена с калием растет<sup>97</sup>.

Тем не менее, было бы преждевременным полагать, что имеется вполне однозначная взаимосвязь между типом ионных пар и эффектом катиона в реакциях превращения а. р. жирноароматических углеводородов в карбанионы. Известны факты, которые трудно объяснить в рамках изложенной гипотезы о структуре переходного состояния; сюда относятся в частности, данные<sup>86, 89, 90</sup> о зависимости активационных параметров реакции от катиона и растворителя. Возможно, эти трудности удастся преодолеть после более подробных исследований процесса распада а. р.

То, что вероятность распада а. р. с разрывом связи СН по (14) возрастает с повышением кислотности углеводорода отмечали не только Тэбнер<sup>86</sup>, но и другие авторы. Браун<sup>82</sup> установил, что при металлизации индена калием и литием в ДМЭ (85°) выделяется гораздо больше водорода, чем при металлизации менее кислого углеводорода — флуорена (соответственно 50—60% и 2—14% от теории). В работе<sup>83</sup> также отмечена более высокая устойчивость а. р. флуорена по сравнению с а. р. индена. Вместе с тем очевидно, что повышение кислотности способствует и ускорению реакции протонизации а. р. (18), которая конкурирует с реакцией (14). Поскольку кинетика обоих процессов сложным образом зависит от катиона, растворителя и особенностей строения а. р., то в зависимости от конкретных условий опыта соотношение скоростей (18) и (14) может изменяться в ту или другую сторону. Это подтверждают результаты<sup>98</sup> измерений скорости металлизации тех же углеводородов калием в ТГФ при 25° (табл. 9).

По-видимому, существенное значение имеет не столько кислотность углеводорода, сколько его строение в целом. Высказывается<sup>84</sup> предположение, что при достаточно высокой степени делокализации неспаренного электрона (например, в кольцевом фрагменте нафтильного или фенантрильного типа) могут быть устойчивыми а. р. и достаточно кислых углеводородов. Например, при комнатной температуре устойчив а. р. 4,5-метиленфенантрена<sup>92</sup> ( $pK$  22,6).

В заключение этого раздела укажем еще на одну реакцию, возможную в системе, содержащей жирноароматический углеводород и щелочной металл. В условиях избытка последнего анионы  $A^-$  могут, подобно ароматическим углеводородам, принимать еще один электрон и образовывать дианионрадикалы (д. а. р.):



Один из первых таких д. а. р. был обнаружен в реакции циклогептатриена с калием в ТГФ<sup>100, 101</sup>. Но в сущности д. а. р. получали и до того. Так, в работе<sup>80</sup> отмечено, что реакция второго эквивалента калия с флуоренилкалием идет без выделения водорода. Авторы не смогли объяснить это явление, так как считали, что должно идти замещение второго атома водорода в положении 9 на металл. Лишь позднее Янцен<sup>84</sup> с помощью метода ЭПР показал, что в этих условиях происходит не замещение, а присоединение второго атома калия с образованием д. а. р. Сыркин с сотр.<sup>102</sup> наблюдали образование д. а. р. при полярографическом восстановлении ароматических соединений в ДМФ. К настоящему времени методом ЭПР идентифицированы д. а. р. флуорена<sup>84, 103</sup>, 9-фенилфлуорена<sup>87, 103, 104</sup>, бензофлуоренов<sup>87, 103</sup> и дифенилметана<sup>95</sup>; наиболее подробно исследованы спектры ЭПР д. а. р. 4,5-метиленфенантрена<sup>84, 92, 103–105</sup>.

Обычно д. а. р. легко образуются при металлизации углеводородов калием, причем реакция может идти даже в расплаве в отсутствие растворителя<sup>95</sup>. С натрием не всегда удается получить д. а. р. даже в случае

углеводородов с обширной системой  $\pi$ -сопряжения, таких как бензофлуорены. С точки зрения реакционной способности д. а. р. практически не исследованы, имеется лишь указание на возможность их протонирования растворителем (ДМЭ)<sup>92</sup>. Несомненно, что изучение химического поведения этих частиц, как бы сочетающих в себе свойства а. р. и д. а., может дать очень интересные и полезные результаты.

#### IV. ДИАНИОНЫ КАК МЕТАЛЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Д. а. ароматических углеводородов — более сильные основания, чем а. р. Например, металлизирование трифенилметана посредством д. а. нафталина<sup>106</sup>, дифенила<sup>107</sup> и антрацена<sup>57</sup> протекает на несколько порядков быстрее, чем металлизирование а. р. в тех же условиях. Высокая реакционная способность д. а. является, в известной мере, препятствием к ее количественному изучению. Степень протофильности д. а. столь велика, что они протонируются растворителем, причем не только таким довольно кислым, как аммиак<sup>108</sup>, но и гораздо более слабыми протонодонорами — эфирами. Так, дилитийнафталин не удастся получить в эфирной среде без примеси щелочноорганического соединения, сходного по спектру поглощения с карбанионом дигидронафталина<sup>5, 109, 110</sup>. В работах<sup>106, 111</sup> показано, что д. а. дифенила и антрацена, полученные восстановлением соответствующих а. р. калием или литием в ДМЭ и ДЭЭ, с течением времени превращаются в растворе, не содержащем кислых примесей, в карбанионы, спектрально подобные карбанионам дигидропроизводных.

Недавно<sup>112</sup> было представлено доказательство того, что протонизация д. а. растворителем является причиной наблюдавшегося ранее<sup>57</sup> превращения а. р. нафталина в карбанионы указанного выше типа в условиях избытка щелочного металла. Этот процесс идет тем быстрее, чем ниже потенциал ионизации металла и чем выше сольватирующая способность растворителя. Иными словами, этой реакции способствуют те же факторы, что и образованию д. а.<sup>5</sup> Шварц показал, что протонизация д. а. дифенилацетилена<sup>113</sup> и метилфенилацетилена<sup>31</sup> в ТГФ вызывает смещение во времени равновесия реакции этих углеводородов с натрийнафталином или натрийдифенилом. О медленном протонировании д. а. нафталина эфирами (ДО и ТГФ) сообщается в<sup>28</sup>.

Малая устойчивость растворов д. а. затрудняет изучение влияния катиона и растворителя на реакционную способность д. а. Дополнительное осложнение создают одноэлектронные переходы, более вероятные, чем в случае а. р. Например, взаимодействие д. а. антрацена с 2-метилнафталином приводит к образованию карбаниона последнего. Однако д. а. нафталина и дифенила превращают 2-метилнафталин в а. р., тогда как металлизирование не имеет места<sup>106</sup>.

Влияние катиона и растворителя на реакционную способность д. а. подчиняется обычным закономерностям реакций протофильного замещения водорода, т. е. скорость реакции увеличивается при ослаблении взаимодействия д. а. с противоионами. Например, скорость реакции д. а. нафталина с дифенилметаном в ТГФ ( $k \approx 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ ) гораздо выше, чем в ДЭЭ ( $k = 6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ )<sup>106</sup>, где катион лития сольватирован слабее. Взаимодействие д. а. антрацена с катионом ослабевает при увеличении его радиуса в ряду:  $K^+ > Na^+ > Li^+$  или при ухудшении сольватирующей способности растворителя (ДМЭ > ДЭЭ), о чем свидетельствует bathochromный сдвиг полосы поглощения в спектре д. а. антрацена<sup>111</sup>. В указанном направлении растет и скорость реакции д. а. антрацена с дифенилметаном<sup>106</sup> (табл. 10).

Видимо, протофильность д. а. достаточно высока сама по себе и не требует активации металлируемой связи катионом или повышения элек-

тронной плотности на реакционном центре д. а. в переходном состоянии, как это предполагается для а. р. В связи с этим интересно отметить, что для реакции д. а. перилена со спиртом в ТГФ найдено высокое значение КИЭ ( $k_H/k_D \simeq 10$ )<sup>35</sup>, как и для металлирования литийалкилами<sup>74, 75</sup>.

Вместе с тем, вопрос об эффекте катиона на реакционную способность д. а. нельзя считать выясненным окончательно. По данным<sup>114</sup>, скорость изотопного обмена  $D_2$  с д. а. антрацена (предполагается, что обмен протекает по кислотно-основному механизму) повышается при замене катионов  $Li^+$ ,  $Na^+$  на катионы большего радиуса, что согласуется с результатами<sup>106</sup>, полученными при изучении реакций металлирования. Но с другой стороны, адсорбция водорода в растворах д. а., приводящая к образованию карбанионов дигидроантрацена и гидроида щелочного металла<sup>70</sup>, идет быстрее в случае катионов малых радиусов<sup>114</sup>.

ТАБЛИЦА 10  
Константы скорости ( $k$ , сек<sup>-1</sup>) реакции дифенилметана с д. а. антрацена и положения максимума ( $\lambda_{\text{макс}}$ , н.м) в спектрах д. а.<sup>106</sup>

Катион	Растворитель	$k$	$\lambda_{\text{макс}}$
$Li^+$	ДЭЭ	$\gg 10^{-7}$	565
$Na^+$	ДЭЭ	$\sim 10^{-7}$	590
$K^+$	ДЭЭ	$2 \cdot 10^{-3}$	615
$Na^+$	ДМЭ	$1 \cdot 10^{-4}$	600
$K^+$	ДМЭ	$> 10^{-2}$	615

#### V. КАРБАНИОНЫ ДИГИДРОПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК МЕТАЛЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Реагируя с протодонорами, а. р. и д. а. ароматических углеводов превращаются в карбанионы дигидропроизводных, схемы (1), (2) и (4). До недавнего времени на поведение этих карбанионов в реакциях металлирования или восстановления по Бёрчу не обращали особого внимания, между тем от них зависит во многом конечный результат процесса. Например, доказано<sup>108</sup>, что при восстановительном алкилировании дифенила в жидком аммиаке в реакции с метилбромидом участвует не д. а. дифенила, образующийся на первой стадии, а продукт его протонизации — карбанион дигидродифенила.

В ДМЭ и ДЭЭ карбанионы дигидродифенила менее протофильны, чем а. р. дифенила, тогда как в ДГ-растворителе, сольватирующем сильнее — соотношение их реакционных способностей противоположно<sup>106</sup>. Поэтому металлирование трифенилметана и 9-фенилксантена в ДМЭ или ДЭЭ осложняется накоплением в растворе карбанионов дигидродифенила. В частности, металлирование 9-фенилксантена натрийдифенилом в ДЭЭ из-за этого протекает в целом медленнее, чем в ДГ, несмотря на то, что скорость реакции а. р. дифенила с этим веществом в ДЭЭ намного выше, чем в ДГ (табл. 11).

Вообще в растворителях сравнительно низкой сольватирующей способности скорость металлирования посредством а. р. или д. а. дифенила в конечном итоге определяется реакционной способностью карбанионов дигидродифенила<sup>58, 106, 107</sup>. В то же время во всех исследованных случаях реакции жирноароматических соединений с карбанионами дигидронафталина и дигидро-антрацена протекают быстрее, чем с соответствующими а. р., но медленнее, чем с д. а.<sup>57, 106</sup>. Так, для металлирования дифенилметана карбанионами дигидронафталина<sup>106</sup> (катион —  $Li^+$ ) получены меньшие константы скорости  $k \cdot 10^4$  (сек<sup>-1</sup>): 23 (ТГФ) и 2,5 (ДЭЭ), чем для д. а. нафталина (соответственно 95 и 6). Отмечена<sup>34</sup> и большая реакционная способность карбаниона дигидроантрацена по сравнению с а. р. антрацена при протонировании водой. Это объяснено тем, что электронная плотность в положении 9 а. р. в два раза меньше,

чем карбанионов. Изотопный обмен дейтерия с карбанионами дигидроантрацена<sup>114</sup> протекает медленнее, чем с д. а. антрацена, что также свидетельствует о более высокой протофильности последних.

Насколько можно судить по данным табл. 11, повышение степени сольватации катиона благоприятствует росту протофильности карбанионов дигидропроизводных.

ТАБЛИЦА 11  
Константы скорости металлирования ( $л/моль \cdot сек$ ) трифенилметана и 9-фенилксантена анионрадикалами дифенила ( $k_1$ ) и карбанионами дигидродифенила<sup>106</sup> ( $k_2$ )

Углеводород	Катион	Растворитель	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Трифенилметан	K <sup>+</sup>	ДГ	55	>1000
То же	K <sup>+</sup>	ДМЭ	25	11
»	K <sup>+</sup>	ДЭЭ	10	5
9-Фенилксантен	Na <sup>+</sup>	ДГ	16	>1000
То же	Na <sup>+</sup>	ДЭЭ	200	11

Реакции карбанионов дигидропроизводных с жирноароматическими соединениями являются, как указывалось ранее (стр. 1575), процессом, положение равновесия которого определяется, в первую очередь, силой участвующих в нем СН-кислот. Дигидродифенил и дигидронафталин, видимо, очень слабые СН-кислоты ( $pK > 33$ ), тогда как равновесная кислотность дигидроантрацена, определенная в циклогексиламин<sup>115</sup> методом переметаллирования, несколько выше, чем у трифенилметана<sup>116</sup> (соответствующие значения  $pK$  30,4 и 31,5). Поэтому реакции а. р. или д. а. антрацена с трифенилметаном<sup>57, 106</sup> не доходят до конца, и в последней стадии устанавливается равновесие. Положение этого равновесия существенно зависит от катиона и растворителя<sup>115</sup> (табл. 12). На-

ТАБЛИЦА 12  
Константы равновесия реакций карбанионов дигидроантрацена с трифенилметаном<sup>115</sup> (25°)

Катион	Растворитель				
	ДГ	ДМЭ	ДЭЭ	ДЭ*	ЦГА*
Li <sup>+</sup>	2,3	2,8	44	125	—
Na <sup>+</sup>	—	3,0	17	—	—
K <sup>+</sup>	3,0	4,8	17	30	12
Cs <sup>+</sup>	5,1	11	11	—	12

\* ДЭ — диэтиловый эфир, ЦГА — циклогексиламин.

блюдаемые эффекты объяснены неодинаковым изменением энергии взаимодействия карбанионов дигидроантрацена и трифенилметана при варьировании условий реакции, в частности, в ряде случаев различием типов ионных пар.

Следует отметить, что выяснение закономерностей влияния строения ионных пар щелочноорганических соединений на положение кислотно-основного равновесия реакции переметаллирования имеет существенное значение для проблемы оценки силы СН-кислот указанным методом<sup>115, 117-120</sup>.

# VI. СРАВНЕНИЕ ПРОТОФИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Совокупность данных о реакционной способности рассматриваемых трех типов метализирующих реагентов позволяет заключить, что наиболее протофильными из них являются д. а. Менее реакционноспособны карбанионы дигидропроизводных. А. р. нафталина и антрацена уступают последним по протофильности, тогда как а. р. дифенила в условиях сравнительно низкой степени сольватации катионов могут проявлять более высокую протофильность, чем карбанионы дигидродифенила. Установленное для реакций метализирования соотношение реакционных способностей д. а., а. р. и карбанионов дигидропроизводных согласуется с предсказаниями квантовой химии, в частности, с данными расчета методом Паризера — Парра — Поппа (ППП) энергий локализации протонирования<sup>106</sup> (табл. 13).

Протонирование д. а. сопровождается некоторым выигрышем энергии  $\pi$ -системы, тогда как в случае а. р. и карбанионов дигидропроизводных протонирование сопровождается уменьшением энергии  $\pi$ -сопряжения. Это означает, что д. а. должны быть более протофильны, чем два других типа реагентов, как это и наблюдается на опыте. Также в согласии с экспериментом теория предсказывает для карбанионов дигидронафталина и дигидроантрацена более высокую реакционную способность, чем для соответствующих а. р. ( $L_3 > L_2$ ). Вместе с тем, протофильность а. р. дифенила, согласно теории, должна быть выше, чем карбаниона дигидродифенила ( $L_3 < L_2$ ). Наблюдаемое в ряде случаев обратное соотношение протофильностей указанных двух реагентов обусловлено эффектами среды и противоиона, которые количественно пока трудно учесть в квантово-химических расчетах.

В работе<sup>30</sup> указывается на отсутствие корреляции между константами скорости ( $k$ ) протонирования водой а. р. ароматических углеводов и энергиями локализации ( $L_{a.p.}$ ), вычисленными для протонирования а. р. с помощью простого метода Хюккеля (табл. 14). Принимают, что  $L_{a.p.} = L + m_{m+1}$ , где  $L$  — энергия локализации для углеводорода,  $m_{m+1}$  — энергия низшей несвязывающей орбитали углеводорода в ед.  $\beta$ . Так например, скорость реакции снижается при переходе от а. р. дифе-

ТАБЛИЦА 13

Энергии локализации протонирования дианионов ( $L_1$ ), анионрадикалов ( $L_2$ ) ароматических углеводов и карбанионов их дигидропроизводных ( $L_3$ ), эв<sup>106</sup>

Углеводород	$L_1$	$L_2$	$L_3$
Дифенил	0,34	—4,6	—5,1
Нафталин	1,4	—5,2	—4,2
Антрацен	0,3	—5,4	—4,5

ТАБЛИЦА 14

Константы скорости протонирования водой ( $k$ , л/моль·сек) а. р. ароматических углеводов и энергии локализации ( $L$ ), вычисленные простым методом ЛКАО МО<sup>30</sup>

Углеводород	$k \cdot 10^3$	$L$	$-m_{m+1}$	$L_{a.p.}$	$L + 2m_{m+1}$
Дифенил	18	2,447	0,705	1,742	1,037
Нафталин	4,6	2,299	0,618	1,681	1,063
Фенантрен	1,0	2,299	0,605	1,694	1,089
Антрацен	0,2	2,015	0,414	1,599	1,185
1,2-Бензантрацен	0,055	2,049	0,452	1,597	1,145
Пирен	0,012	2,190	0,445	1,745	1,300



нила к а. р. антрацена, несмотря на уменьшение  $L_{a.p.}$ . Вместе с тем авторы отмечают хорошее согласие между величинами  $k$  и  $(L+2m_{m+1})$  (или, что то же самое, между  $k$  и суммой  $L_{a.p.} + m_{m+1}$ ). По их мнению, это указывает на то, что в механизме протонирования а. р. важную роль играет перенос заряда от а. р. к молекуле протонодонора ( $m_{m+1}$  характеризует сродство углеводорода к электрону, а значит — потенциал ионизации а. р.). Между тем расчет более совершенным методом ППП дает величины  $L_{a.p.}^{106}$ , изменение которых в ряду углеводородов ( $L_2$  в табл. 13) согласуется с изменением скоростей реакций металлирования (табл. 1, 2) и протонирования (табл. 4, 14<sup>30, 57, 58</sup>). Отметим также, что сумма  $L+2m_{m+1}$ , по существу, определяет энергию локализации протонирования д. а. (в приближении Хюккеля), протофильность которых, судя по качественным данным<sup>106</sup>, снижается в том же направлении, что и а. р.

\* \* \*

Изложенный в статье материал выявляет некоторые особенности реакций металлирования при действии анионрадикалов и дианионов ароматических углеводородов. Металлирование анионрадикалами наряду с их протонированием включает и стадию переноса электрона. Дианионы реагируют с протонодонорами как двухкислотные основания. Однако вследствие высокого восстановительного потенциала дианионов, возможна побочная реакция переноса электрона к протонодонору. Продукты протонирования анионрадикалов и дианионов — карбанионы дигидропроизводных — также являются высокореакционноспособными металлирующими реагентами. В ходе изучения реакций металлирования анионрадикалами обнаружена необычная закономерность — повышение их реакционной способности (протофильности) в случае сильного взаимодействия с противоионом. При этом важную роль играют детали строения реагентов, определяющие структуру активированного комплекса, в состав которого входит катион.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, «Наука», М., 1971.
2. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968.
3. A. Carrington, Quart. Revs., 17, 67 (1963).
4. B. J. McClelland, Chem. Revs., 64, 301 (1964); Усп. химии 35, 508 (1966).
5. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, Усп. химии, 36, 269 (1967).
6. E. T. Kaiser, L. Kevan, eds., Radical Ions, J. Wiley, N. Y., 1968.
7. M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes. J. Wiley, N.-Y. 1968; Анионная полимеризация. «Мир», М., 1971.
8. L. L. Miller, J. Chem. Educ., 48, 168 (1971).
9. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 37, 2162 (1968).
10. С. М. Шейн, Л. В. Брюховецкая, А. Д. Хмелинская, В. Ф. Стариценка, Е. Ж. Иванова, Реакц. способн. орган. соед. (Тарту), 6, 1087 (1969).
11. N. L. Holy, J. D. Marcus, Angew. Chem., 83, 132 (1971).
12. J. F. Garst, в кн. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, Solute-Solvent Interactions, N.-Y., 1969, стр. 539.
13. С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, Усп. химии, 39, 1276 (1970).
14. Л. А. Блюменфельд, Л. В. Брюховецкая, Г. В. Фомин, С. М. Шейн, ЖФХ 44, 931 (1970).
15. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, E. de Boer, W. J. Aalbersberg, Rec. trav. chim., 73, 355 (1954).
16. H. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim. France, 1960, 354; 1961, 1388; 1962, 810.
17. L. Horner, H. Güsten, Lieb. Ann., 652, 99 (1962).
18. J. J. Eisch, W. C. Kaska, J. Org. Chem., 27, 3745 (1962).
19. G. C. Fabre, Z. Welwart, Bull. soc. chim. France, 1965, 2620.
20. B. Angelo, Там же, 1969, 1710.

21. H. A. Laitinen, S. Wawzonek, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1765 (1942).
22. G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., **67**, 768 (1971).
23. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
24. P. H. Given, M. E. Peover, J. Chem. Soc., **1960**, 385.
25. S. Bank, W. D. Closson, Tetrahedron Letters, **1965**, 1349.
26. N. H. Velthorst, G. J. Hooijink, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4529 (1965).
27. S. Arai, E. L. Tremba, J. R. Brandon, L. M. Doriman, Canad. J. Chem., **45**, 119 (1967).
28. K. K. Brandes, R. J. Gerdes, Naturforsch., **25b**, 176 (1970).
29. J. R. Jerozec, H. B. Mark, J. Phys. Chem., **74**, 1627 (1970).
30. S. Hayano, M. Fujihira, Bull. Chem. Soc. Japan., **44**, 1496, 2046 (1971).
31. G. Levin, M. Szwarc, Chem. Commun., **1971**, 1029.
32. S. A. de Licastro, M. A. Ruveda, J. Organomet. Chem., **39**, 225 (1972).
33. S. Bank, B. Bockrath, J. Am. Chem. Soc., **93**, 430 (1971).
34. S. Bank, B. Bockrath, Там же, **94**, 6076 (1972).
35. G. Levin, C. Sutphen, M. Szwarc, Там же, **94**, 2652 (1972).
36. A. P. Krapcho, A. A. Bothner-By, Там же, **81**, 3658 (1959).
37. H. Smith, Organic Reactions in Liquid Ammonia. Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents. Eds. G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison. Acad. Press., 1963. т. I, стр. 2.
38. A. J. Birch, Quart. Rev., **4**, 69 (1950).
39. A. J. Birch, H. Smith, Там же, **12**, 17 (1958).
40. W. Hüchel, Fortschr. Chem. Forschung, **6**, 197 (1966).
41. A. A. Ахрем, И. Г. Решетова, Ю. А. Титов, Восстановление ароматических соединений по Бёрчу. Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 20, стр. 7, «Химия», М., 1969.
42. N. H. Velthorst, G. J. Hooijink, J. Am. Chem. Soc., **89**, 209 (1967).
43. C. D. Gutsche, J. Y. C. Tao, J. Korma, J. Org. Chem., **32**, 1782 (1967).
44. W. D. Closson, S. Ji, S. Schulenberg, J. Am. Chem. Soc., **92**, 650 (1970).
45. H. F. Ebel, Fortschr. Chem. Forschung, **12**, 387 (1968).
46. H. F. Ebel, Tetrahedron, **21**, 699 (1965).
47. R. H. Cox, H. W. Terry, L. W. Harrison, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3297 (1971).
48. J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, J. M. Jackman, Там же, **94**, 2306 (1972).
49. J. Smid, Angew. Chem., **84**, 127 (1972).
50. J. W. Burley, R. N. Young, J. Chem. Soc. Perkin, II, **1972**, 1006.
51. J. W. Burley, R. N. Young, J. Chem. Soc. (B) **1971**, 1018.
52. N. Hirota, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3603 (1968).
53. M. Szwarc, Account Chem. Research., **2**, 87 (1969); Усп. химии, **39**, 1260 (1970).
54. Е. А. Коврижных, А. И. Шатенштейн, Усп. химии, **38**, 1836 (1969).
55. J. Smid, в кн. Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization. Eds. T. Tsuruta, K. F. O'Driscoll, J. Wiley, N.-Y., 1969, стр. 345.
56. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 173.
57. М. И. Терехова, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, Реакц. способн. орган. соед. (Тарту), **4**, 638 (1967).
58. Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатенштейн, ДАН, **192**, 1053 (1970).
59. С. П. Солодовников, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1971**, 451.
60. Р. Н. Насиров, С. П. Солодовников, Там же, **1972**, 2106.
61. А. А. Арест-Якубович, Сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 5.
62. А. И. Шатенштейн, В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, ЖОХ **36**, 2040 (1966).
63. A. I. Schatenstein, Mitteilungen des Institute für organische Chemie (Sofia), **3**, 149 (1967).
64. A. Parker, Adv. Org. Chem. V. 5 (1965); Успехи орган. химии, т. 5, Мир», М., 1967, стр. 5.
65. D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Acad. Press, N. Y., 1965. Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
66. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2764 (1967).
67. M. Ichikawa, K. Tamari, Bull. Chem. Soc. Japan., **44**, 1451 (1971).
68. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamari, Там же, **43**, 3672 (1970).
69. M. Ichikawa, S. Tanaka, S. Naito, T. Nakamura, M. Soma, T. Onishi, K. Tamari, Там же, **45**, 1956 (1972).
70. S. Bank, T. Lois, M. C. Prislowski, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5407 (1969).
71. A. Morton, Chem. Rev., **35**, 1 (1944).
72. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, М., 1960.

73. L. Melander, *Isotope Effects on Reaction Rates*, Press Company; 1960 Изотопные эффекты в скоростях реакций; «Мир», М., 1964.
74. Е. А. Коврижных, Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, *Кинетика и катализ*, **9**, 5 (1968).
75. A. West, R. Waack, J. I. Purmort, *J. Organomet. Chem.*, **19**, 267 (1969).
76. G. W. Watt, *Chem. Rev.*, **46**, 289 (1950).
77. E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **282**, 59 (1965).
78. H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Org. Chem.*, **23**, 550 (1958).
79. G. W. H. Scherf, R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, **38**, 697, 2450 (1960).
80. G. W. H. Scherf, R. K. Brown, Там же, **39**, 799 (1961).
81. H. O. House, V. Kramar, *J. Org. Chem.*, **27**, 4146 (1962).
82. A. Bosch, R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1718 (1964).
83. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, В. В. Бухтияров, О. Ю. Охлобыстин, *ДАН*, **174**, 594 (1967).
84. E. G. Janzen, J. L. Gerlock, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 354 (1967).
85. А. В. Миклашевский, В. И. Муромцев, М. И. Терехова, *Оптика и спектроскоп*, **26**, 105 (1969).
86. D. Casson, B. J. Tabner, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 887.
87. E. G. Janzen, W. B. Harrison, J. B. Pickett, *J. Organomet. Chem.*, **16**, P48 (1969).
88. D. Casson, B. J. Tabner, *J. Chem. Soc.*, **B1970**, 1565.
89. B. J. Tabner, T. Walker, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1972**, 445.
90. D. Casson, B. J. Tabner, *J. Chem. Soc.*, **B1970**, 1560.
91. R. H. Cox, E. G. Janzen, J. L. Gerlock, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5906 (1968).
92. J. Van der Kooy, N. H. Velthorst, C. McLean, *Chem. Phys. Letters* **3**, 12 (1969).
93. K. K. Brandes, R. Suhrmann, R. J. Gerdes, *J. Org. Chem.*, **32**, 741 (1967).
94. И. И. Грандберг, В. Б. Голубев, О. Р. Хролова, *Ж. структ. химии*, **8**, 1021 (1967).
95. С. П. Солодовников, Ю. Б. Закс, С. Т. Иоффе, М. И. Кабачник, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1969**, 1675.
96. И. И. Грандберг, В. Б. Голубев, О. Р. Хролова, А. Б. Дмитриев, А. П. Краснощек, В. А. Москаленко, *ЖОрХ*, **4**, 1428 (1968).
97. Г. Л. Битман, И. Ф. Мясковский, И. И. Скороходов, *ЖФХ*, **41**, 2822 (1967).
98. Г. Л. Битман, И. И. Скороходов, Э. Г. Перевалова, *ТЭХ*, **6**, 418 (1970).
99. A. Streitwieser, J. I. Brauman, J. H. Hammons, A. H. Pudjaatmaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 384 (1965).
100. N. L. Bauld, M. C. Brown, Там же, **87**, 4390 (1965).
101. N. L. Bauld, J. H. Zoeller, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 885.
102. Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, *ДАН*, **165**, 619 (1965).
103. E. G. Janzen, J. G. Pacifici, J. L. Gerlock, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3021 (1966).
104. E. G. Janzen, J. G. Pacifici, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5504 (1965).
105. D. Casson, B. J. Tabner, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 479.
106. М. И. Терехова, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *ЖОрХ*, **9**, 857 (1973).
107. М. И. Терехова, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *ЖОХ*, **38**, 2592 (1968).
108. D. F. Lindow, C. N. Cortez, R. G. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5406 (1972).
109. K. H. J. Buschow, G. J. Hoijtink, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2501 (1964).
110. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Ztschr. Phys. Chem. N. F.*, **43**, 340 (1964).
111. М. И. Терехова, Канд. диссерт. НИФХИ им. Карпова, М., 1972 г.
112. М. И. Терехова, Л. Н. Курковская, Э. С. Петров, Н. Н. Шапетько, А. И. Шатенштейн, *ЖОрХ*, **6**, 2359 (1970).
113. G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 768 (1971).
114. M. Ichikawa, K. Tamagui, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2079 (1971).
115. Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатенштейн, *Реакц. способн. орган. соед. (Тарту)*, **7**, 1234 (1970).
116. A. Streitwieser, E. Ciuffarin, J. H. Hammons, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 63 (1967).
117. A. Streitwieser, C. J. Chang, W. B. Hollyhead, J. R. Murdoch, Там же, **94**, 5288 (1972).
118. A. Streitwieser, C. J. Chang, W. B. Hollyhead, Там же, **94**, 5292 (1972).
119. A. Streitwieser, C. J. Chang, D. M. Reuben, Там же, **94**, 5730 (1972).
120. Э. С. Петров, Л. И. Кругляк, А. И. Шатенштейн, *ЖОХ*, **42**, 554 (1972).