

УДК 543.878 : 547.565

РЕАКЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПЕРЕНОСОМ ОДНОГО ЭЛЕКТРОНА***В. В. Ершов, А. А. Володькин, А. И. Прокофьев и
С. П. Солодовников***

Рассмотрены реакции пространственно-затрудненных фенолов (фенолятов) и их производных (феноксильных радикалов и циклогексадиенонов), в элементарном акте которых возможен перенос одного электрона. Для подтверждения гипотезы о механизме органических реакций с переносом одного электрона * приводятся кинетические данные, результаты полярографического анализа и исследования обсуждаемых реакций физико-химическими методами. Критически, с позиций механизма с переносом одного электрона разобраны некоторые реакции пространственно-затрудненных фенолов и их производных, авторы которых ранее придерживались иного механизма.

Библиография — 124 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

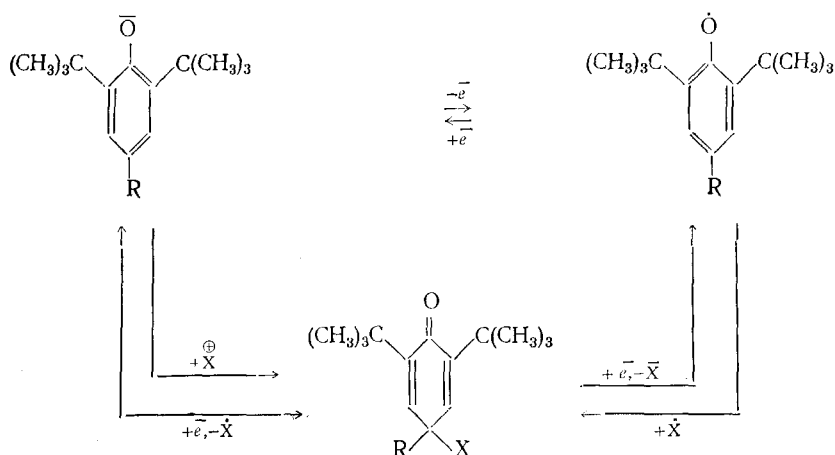
1. Введение	1622
2. Пространственно-затрудненные фенолы (феноляты)	1624
3. Пространственно-затрудненные феноксильные радикалы	1629
4. Пространственно-затрудненные циклогексадиеноны	1632

I. ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью пространственно-затрудненных фенолов и их производных (феноксильных радикалов и циклогексадиенонов) является разнообразие взаимных фенол-диеновых и диенон-фенольных превращений. Так, при взаимодействии пространственно-затрудненных фенолов с электрофильными агентами (бромирование, нитрование, нитрозирование) часто образуются циклогексадиеноны (хинолидные соединения). Аналогичные циклогексадиеноны являются и главными продуктами в радикальных процессах пространственно-затрудненных фенолов. Циклогексадиеноны, как правило, являются чрезвычайно реакционно-способными соединениями, причем в результате реакции с большинством реагентов они, в свою очередь, способны переходить в соединения с фенольной структурой.

Результаты исследований последних лет пространственно-затрудненных фенолов, феноксильных радикалов и циклогексадиенонов позволяют прийти к выводу, что их взаимные фенол-диеновые и диенон-фенольные превращения часто протекают через стадию одноэлектронного переноса. Возможность такого механизма обусловлена прежде всего как отчетливо выраженными электронодонорными свойствами фенолов (особенно фенолятов), так и типичными электроноакцепторными свойствами феноксильных радикалов и циклогексадиенонов:

* См. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 37, 2162 (1968).



Сопоставление данных полярографического анализа фенолов, фенокисльных радикалов и циклогексадиенонов с их структурой и с кинетическими данными реакций, в которых эти частицы принимают участие, показывает, что в ряде случаев процесс одноэлектронного переноса можно рассматривать как альтернативу гомолитическому механизму реакций. Наконец, относительная стабильность фенокисльных радикалов, фенолятов и большинства хинолидных соединений позволяет использовать их в качестве удобных моделей для изучения различных аспектов реакций, протекающих с переносом одного электрона.

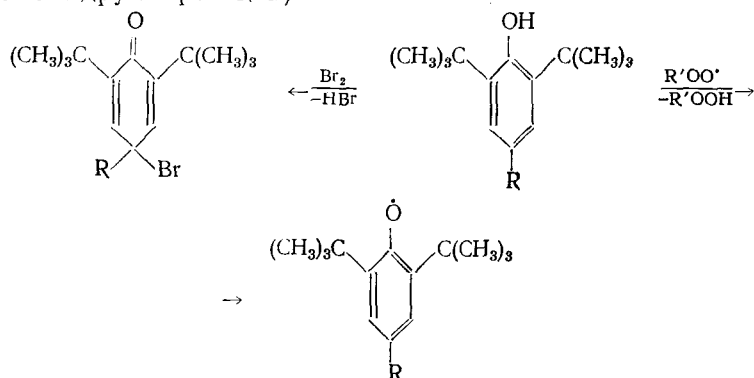
В настоящем обзоре рассматриваются данные, полученные как при изучении модельных реакций с четко зафиксированной стадией одноэлектронного переноса, так и некоторые реакции, имеющие важное теоретическое значение, в которых стадия одноэлектронного переноса пока не обнаруживается существующими методами, однако их результаты хорошо объясняются с позиций участия одного электрона в элементарном акте химического взаимодействия. Естественно, что их рассмотрение и выводы относительно подобных реакций могут носить лишь качественный характер. Данный подход к изучению реакций пространственно-затрудненных фенолов и их производных, по-видимому, все же оправдан, так как часто позволяет объяснить возникновение продуктов реакции, образование которых ранее не укладывалось в рамки принятых представлений. Более того, такие реакции как, например, взаимодействие фенокисльных радикалов с аминами, фосфитами и другими реагентами вообще трудно понять, не принимая во внимание электронодонорные и электроноакцепторные свойства реагирующих частиц. Так, константа скорости реакции три-*трет.*-бутилфеноксила с этилбензолом, сопровождающаяся гомолитическим отрывом атома водорода от субстрата, при комнатной температуре составляет 10^{-7} л/моль·сек ($E_{\text{акт}} = 17$ ккал/моль), в то время как для реакции этого же радикала с триэтиламинном, энергия связи C—H в котором не должна сильно отличаться от таковых в этилбензоле, константа скорости при той же температуре составляет 10^{-4} л/моль·сек ($E_{\text{акт}} = 13,3$ ккал/моль). Следует отметить, что в обоих случаях главным конечным продуктом реакции является три-*трет.*-бутилфенол^{1, 2}.

Таким образом, рассмотрение многочисленных реакций, в которых принимают участие фенолы, феноляты, фенокисльные радикалы и хинолидные соединения, с точки зрения одноэлектронного переноса может оказаться плодотворным как при создании новых модельных систем для исследования механизма органических реакций, так и для поиска путей

синтеза еще не описанных соединений. В связи с высокой специфичностью поведения указанных соединений в реакциях с переносом одного электрона наиболее удобно отдельно рассмотреть свойства фенолов (фенолятов), фенокисльных радикалов и циклогексадиенонов, проявляющиеся при процессах данного типа.

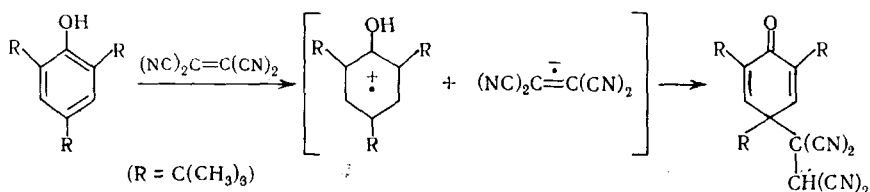
2. Пространственно-затрудненные фенолы (феноляты)

В настоящее время общепринятыми являются представления о решающей роли прочности связи О—Н фенольного гидроксила в реакциях пространственно-затрудненных фенолов. При этом предполагается, что в зависимости от характера реагента эта связь может рваться либо гомолитически³⁻⁵ (например, при процессах ингибированного окисления), либо гетеролитически, как в случае взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов с электрофильными агентами⁶⁻⁸ (бромирование, нитрование и другие реакции)

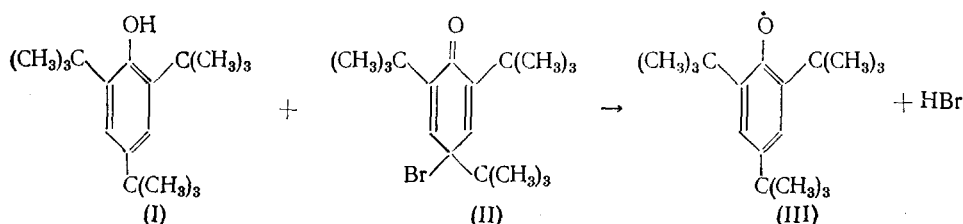


Однако, несмотря на большую роль энергии связи О—Н в трактовке механизма реакции пространственно-затрудненных фенолов, ее величина была определена лишь для нескольких простейших алкилфенолов^{9, 10}.

Участие атома водорода фенольного гидроксила в первоначальном элементарном акте химических реакций пространственно-затрудненных фенолов до недавнего времени не подлежало сомнению, хотя существовала и альтернативная схема этого процесса, а именно: реакции с переносом одного электрона. Даже в такой классической радикальной реакции, как взаимодействие перекисных радикалов с пространственно-затрудненными фенолами, в последнее время стали предполагать образование комплекса, внутри которого формально возможна передача одного электрона¹¹. Перенос одного электрона как один из элементарных актов химического взаимодействия, можно предполагать в реакциях пространственно-затрудненных фенолов с теми реагентами, которые обладают большим сродством к электрону. Так, при взаимодействии алкилфенолов с хинонами¹² и хинолидными соединениями¹³⁻¹⁵ происходит образование фенокисльных радикалов. На основе реакции пространственно-затрудненных фенолов с тетрацианэтиленом основан аналитический метод определения фенолов¹⁶:

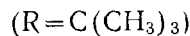
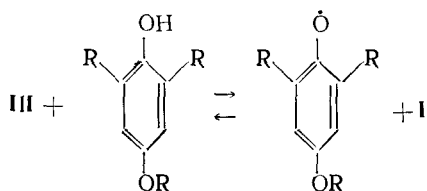


Образование продукта конденсации фенола с тетрацианэтиленом достаточно хорошо согласуется с возможностью переноса одного электрона в первой стадии реакции. На примере реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (I) с 4-бром-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-оном (II), приводящей только к одному продукту — стабильному феноксийному радикалу (III), показано, что скорость этой реакции не зависит от природы растворителя и не наблюдается изотопного эффекта при проведении реакции II с дейтерированным по фенольному гидроксилу фенолу (I) ¹³.



Из кинетических данных, полученных в результате взаимодействия 4-нитро-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она с различными фенолами, следует, что энергия активации этой реакции существенно зависит от природы пара-заместителя в молекуле фенола, причем с увеличением электроноакцепторных свойств пара-заместителя происходит увеличение энергии активации этой реакции ¹⁵.

Типичную гомолитическую реакцию пространственно-затрудненных фенолов с феноксийными радикалами формально можно рассматривать как реакцию, в которой происходит перенос электрона с фенола на радикал. Если в такой реакции участвуют два устойчивых, обладающих примерно одинаковыми окислительно-восстановительными потенциалами радикала, то взаимодействие реагентов является обратимым ¹⁷.

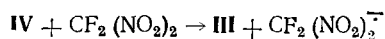


Исследования переноса атома водорода между молекулой фенола и соответствующим ему феноксийным радикалом при помощи метода ПМР показали возможность существования промежуточного комплекса ^{18, 19}. По воззрениям Мюллера, этот комплекс представляет собою ионную пару (см. стр. 1632), в которой происходит перенос одного электрона ²⁰.

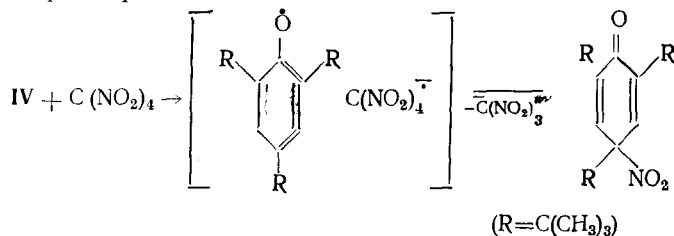
В отличие от пространственно-затрудненных фенолов их феноляты обладают более ярко выраженными электронодонорными свойствами. Так, например, если потенциал полуволны анодного окисления I равен 1,0 в, то потенциал полуволны анодного окисления 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолята (IV) находится уже в области нулевого потенциала ²¹⁻²³. Соли пространственно-затрудненных фенолов неоднократно использовались в качестве нуклеофильных составляющих при подтверждении гипотезы о возможности одноэлектронного переноса при взаимодействии двух нерадикальных частиц ²⁴⁻²⁷. Более того, в свете механизма с одноэлектронным переносом становятся понятными результаты таких изученных ранее

реакций, как окисление пространственно-затрудненных фенолов молекулярным кислородом в щелочной среде²⁸⁻³⁰, взаимодействие фенолятов с различными реагентами с образованием соединений, характерных для радикальных реакций^{31, 32} (продукты димеризации и диспропорционирования феноксильных радикалов).

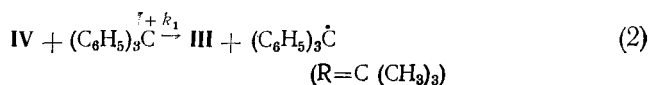
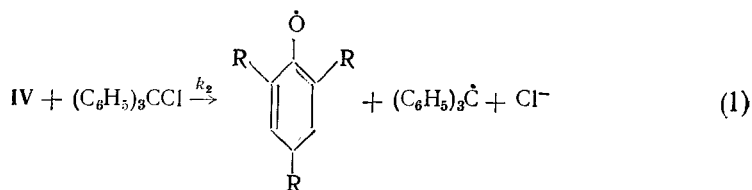
Доказательством стадии одноэлектронного переноса при взаимодействии аниона с нейтральной молекулой является образование радикала и соответствующего анион-радикала. При реакции **IV** с тетрацианэтиленом³³, хлоранилом³³ и дифтординитрометаном²⁴ они были обнаружены методом ЭПР:



По аналогичному механизму, по-видимому, протекает реакция нитрования **IV** тетранитрометаном²⁶:



Изучение кинетики реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолята калия с трифенилхлорметаном (тритилхлоридом) показало²⁵, что образование **III** в этом случае возможно за счет переноса электрона от фенолятного иона как на трифенилхлорметан (реакция 1), так и на тритил-катион (реакция 2).



В соответствии с этой схемой начальная скорость накопления феноксила (**III**) описывается уравнением*:

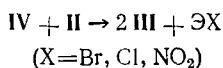
$$W_0 = k'_1(\text{TCI}) + k_2(\text{TCI}) \cdot (\text{ArOK})^2$$

Относительный вклад того или иного направления существенно зависит от природы растворителя. Например, увеличение сольватирующей способности растворителя приводит к возрастанию доли реакции (2), тогда как реакция между фенолятом (**IV**) и тритилхлоридом в гептане протекает только как тримолекулярный процесс (реакция 1)³⁴. При переходе от трифенилхлорметана к трифенилбромметану (тритилбромиду) скорость реакции с фенолятом (**IV**) значительно возрастает как по моно- (2) так и по тримолекулярной схеме (1). В системе тритилхлорид — фенолят (**IV**) перенос одного электрона протекает гораздо медленнее, чем в реакции тритилбромид с фенолятом (**IV**), причем реакция (1) в

* В этом уравнении предполагается, что $k_1 > k'_1$, где k'_1 — мономолекулярная константа диссоциации тритилхлорида.

случае тритилбромид протекает в 100 раз быстрее, а реакция (2) в 50 раз быстрее, чем реакция IV с тритилхлоридом³⁵. Три-(*p*-нитрофенил) метилбромид с солями пространственно-затрудненных фенолов реагирует практически мгновенно³⁵.

Реакцию солей пространственно затрудненных фенолов с хинолидны-ми соединениями можно рассматривать как модель реакции замещения типа S_N2 , протекающую через стадию одноэлектронного переноса³⁶, энергия активации которой в зависимости от природы геминального заместителя в хинолидном соединении возрастает в ряду: $Br < Cl < NO_2$. Скорость реакции существенно зависит от природы растворителя, что связано с различной степенью сольватации катиона металла молекулами растворителя³⁶.

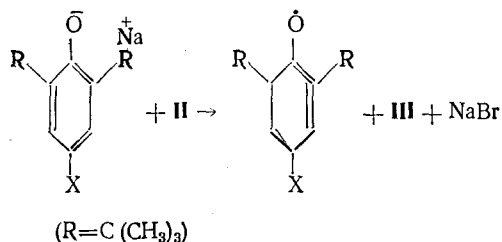


При изучении кинетики реакции циклогексадиенона (II) ($X=Br$) с натриевыми солями 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, содержащих в пара-положении различные заместители, обнаружено, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей растет энергия активации и уменьшается константа скорости реакции. Эта закономерность, по-види-мому, связана с уменьшением эффективного отрицательного заряда на кислороде в фенолят-ионе. С 4-нитро-2,6-ди-*трет*-бутилфенолятом натрия указанная реакция не идет. Энергия активации этой реакции удов-летворительно коррелирует с константами σ_p заместителей ($r=0,983$; $\rho=10,2$). В то же время для констант скоростей реакции такая зависи-мость выполняется значительно хуже³⁷. Отсутствие зависимости кон-стант скоростей от постоянных для заместителей, возможно, является следствием наличия компенсационного эффекта, так как в этой реакции с ростом энергии активации растет соответствующий предэкспоненци-альный множитель (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции II с замещенными 2,6-ди-*трет*-бутилфенолятами натрия (ТГФ)

X	k (30°), л/моль·сек	k_0 , л/моль× ×сек	$E_{акт} \pm 0,5$, ккал/моль	X	k (30°), л/моль·сек	k_0 , л/моль× ×сек	$E_{акт} \pm 0,5$, ккал/моль
$C(CH_3)_3$	$5 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^7$	11,0	$COOC_2H_5$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^8$	16,9
C_6H_5	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^5$	11,6	$COCH_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^8$	18,3
CHO	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^4$	14,5	CN	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^8$	19,2

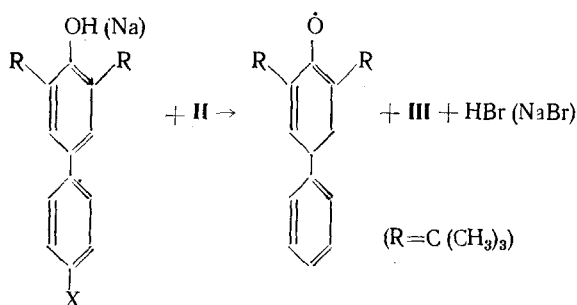


Из сравнительных данных по изучению кинетики реакции II с 4-(*p*-X-фенил)2,6-ди-*трет*-бутилфенолами и их натриевыми солями следует, что константы скорости реакции фенолов с II на 3—4 порядка меньше констант скоростей аналогичной реакции соответствующих фенолят-ионов, а энергия активации реакции с указанными фенола-ми почти вдвое больше, чем с их фенолятами³⁸ (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Кинетические параметры реакции II с 4-(*p*-X-фенил)2,6-ди-*трет*-бутил-фенолами и их натриевыми солями (ТГФ)

X	Фенол			Фенолят натрия		
	$k \cdot 10^8 k_0 \cdot 10^{-8}, \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$	$E_{\text{акт.}} \pm 1, \text{ ккал/моль}$		$k \cdot 10^8 k_0 \cdot 10^{-8}, \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$	$E_{\text{акт.}} \pm 0,5, \text{ ккал/моль}$	
H	2,5	0,016	19,3	1,3	3,5	11,6
C ₂ H ₅	1,8	0,9	21,7	4,0	7,0	11,5
OCH ₃	—	—	—	1,6	0,4	10,4
Cl	—	—	—	1,8	6,0	11,8
COCH ₃	3,0	1,0	21,4	0,21	0,7	11,9
COOCH ₃	2,0	2,0	22,1	0,3	11,0	10,7

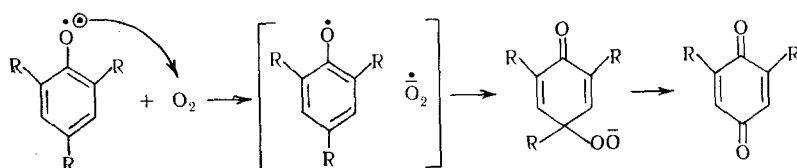


Величина предэкспоненциального множителя реакции II с 4-(*p*-X-фенил)2,6-ди-*трет*-бутилфенолятами натрия меняется незначительно и в этой реакционной серии наблюдается хорошая корреляция констант скоростей с σ_p константами заместителей в фенильной группе ($r=0,994$; $\rho=-1,45$).

С точки зрения одноэлектронного переноса интересными являются данные по изучению реакции пространственно-затрудненных фенолов с молекулярным кислородом в щелочной среде.

Большой фактический экспериментальный материал по этому вопросу обобщен в обзорной статье³⁹, однако механизм данной реакции подробно не рассматривался. Ее радикальный характер очевиден. В процессе реакции фиксируются семихинонные радикалы и образуются различные хинолидные соединения, гидроперекиси, хиноны, оксихиноны и продукты их дальнейших превращений³⁹⁻⁴¹. Высказано также предположение⁴², что первой стадией взаимодействия кислорода с фенолами в щелочной среде является образование фенокислородного радикала.

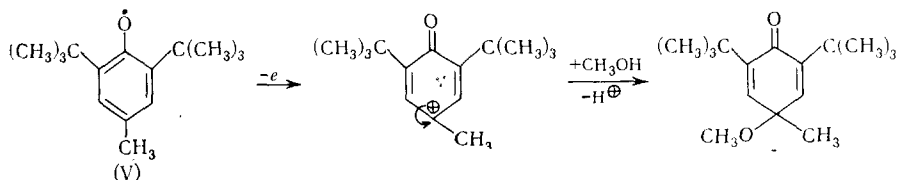
Анализируя экспериментальные данные по взаимодействию пространственно-затрудненных фенолов с кислородом в щелочной среде, можно полагать, что реакция протекает не с нейтральной молекулой, а ее фенолятом по механизму одноэлектронного переноса. Вследствие того, что возникновение фенокислородного радикала и анион-радикала кислорода происходит в «клетке», вероятность их рекомбинации значительно возрастает. В связи с этим, при окислении пространственно-затрудненных фенолов кислородом воздуха в щелочной среде преимущественно получаются соответствующие гидроперекиси и продукты их разложения — хиноны^{43, 44}.



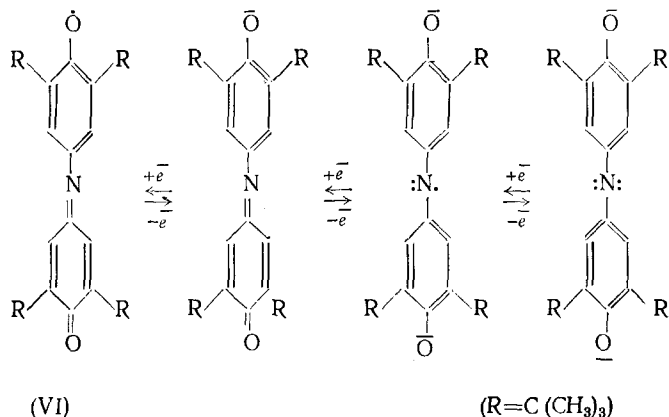
Образование феноксильных радикалов или характерных продуктов превращения феноксильных радикалов при взаимодействии литиевой соли 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола с, фенолхлорсульфидом³¹, и при взаимодействии 4-нитро-2,6-ди-*трет*-бутилфенолята калия с толуолсульфохлоридом или эфирами хлормуравьиной кислоты³², по-видимому, также можно объяснить за счет одноэлектронных переходов. В литературе имеется высказывание, что реакция солей пространственно-затрудненных фенолов с хлористым фенилдиазонием протекает через стадию переноса одного электрона⁴⁵.

3. Пространственно-затрудненные феноксильные радикалы

В отличие от фенолов, как правило, не способных принимать электроны, соответствующие феноксильные радикалы характеризуются ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Только лишь при анодном окислении некоторых феноксильных радикалов промежуточно образуются крайне нестабильные катионы²¹⁻²³, которые в карбониевой форме реагируют с растворителем. Например²², в результате анодного окисления 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксила (V) в метиловом спирте образуется 4-метил-4-метокси-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он:

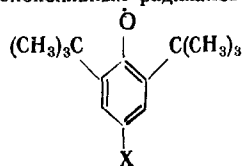


Исследования полярографического восстановления ряда стабильных феноксильных радикалов показали, что величины потенциалов полуволи ($E'_{1/2}$) восстановления этих радикалов (в соответствующие феноляты) зависят от их строения и характера имеющихся в феноксильном радикале заместителей (табл. 3). Так, радикал Коппингера и 2,2',6,6'-тетра-*трет*-бутилиндофеноксил (VI) восстанавливаются при потенциалах, близких к нулевому потенциалу, что связано, по-видимому, с более развитой системой сопряжения в этих радикалах⁴⁶. Вследствие особенностей строения при электрохимическом восстановлении VI первоначально образуется фенолят, способный далее последовательно принять еще два электрона с образованием дианион-радикала и трианиона:



В полярограмме радикала (VI) помимо одноэлектронной волны восстановления была обнаружена двухэлектронная волна ($E''_{1/2} = -1,4$ в), которая отвечает образованию трианиона. Аналогичная волна обнару-

ТАБЛИЦА 3

Потенциалы полуволн полярографического восстановления стабильных феноксильных радикалов⁴⁷.

X	$E'_{1/2}, b$	X	$E'_{1/2}, b$
	0,07	$p\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	-0,29
	0,09	$p\text{-CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4$	-0,31
		$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-0,36
		C_6H_5	-0,37
		$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-0,38
		$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-0,41
		$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$	-0,41
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	-0,23		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	-0,28	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	-0,45
		$p\text{-(CH}_3)_3\text{NC}_6\text{H}_4$	-0,57

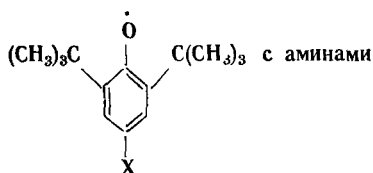
жена при полярографическом восстановлении соответствующего фенолята. При помощи УФ-спектроскопии было доказано существование трианиона и его обратимый переход в фенолят-ион, а методом ЭПР доказано промежуточное образование дианион-радикала⁴⁶.

Величины $E'_{1/2}$ 4-(p -X-фенил)2,6-ди-*трет*-бутилфеноксилов (табл. 3) сдвигаются в область отрицательных потенциалов по мере увеличения электронодонорных свойств заместителя X и удовлетворительно коррелируют с электрофильными константами σ^+ ($r=0,983$). Таким образом, данные полярографического анализа свидетельствуют о том, что феноксильные радикалы являются активными акцепторами электронов и в реакциях с различными нуклеофильными агентами могут, принимая один электрон на вакантную орбиту, превращаться в феноляты. К таким реакциям, прежде всего, относятся хорошо изученные реакции стабильных феноксильных радикалов с щелочными металлами^{48, 49}, фосфитами^{50, 51}, аминами^{2, 52, 53}, металлоорганическими соединениями⁵⁴⁻⁵⁷ и некоторыми нодидами⁵⁸⁻⁶¹. Цикл работ с привлечением кинетических методов исследования реакций феноксильных радикалов выполнил Походенко^{2, 49, 50, 51}. Так, например, он показал, что скорость реакции триэтиламина с феноксильными радикалами зависит от электроакцепторных свойств феноксила, а при взаимодействии одного и того же феноксила (III) с триэтиламином и триэтилфосфитом скорость реакции с последним нуклеофилом значительно меньше⁵⁰.

Из сопоставления кинетических параметров реакции триэтиламина или диэтиламина с рядом 4-(p -X-фенил)2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов с потенциалами полярографического восстановления этих радикалов следует, что реакция феноксильных радикалов с третичным амином протекает только по механизму одноэлектронного переноса (корреляция потенциалов восстановления радикалов с кинетическими параметрами, табл. 4), тогда как в реакции феноксильных радикалов со вторич-

ТАБЛИЦА 4

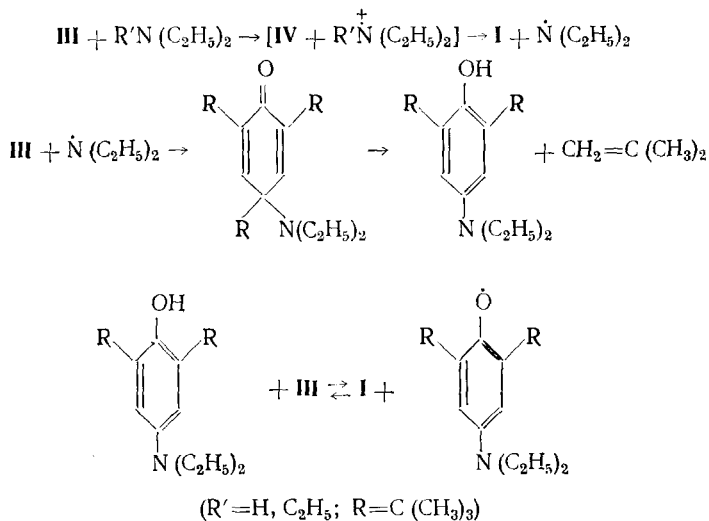
Кинетические параметры реакции фенокисильных радикалов



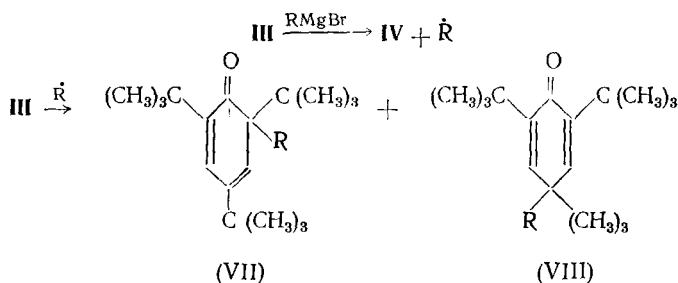
X	Триэтиламин			Диэтиламин		
	$k \cdot 10^5 (10^\circ), k_0, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	$E_{\text{акт.}} \pm 0,5$ ккал/моль		$k_{10} \cdot 10^4$ л/моль · сек	k_0 л/моль · сек	$E_{\text{акт.}} \pm 0,5$ ккал/моль
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	36,0	$2,8 \cdot 10^5$	12,8	9,0	$5,9 \cdot 10^5$	11,4
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$	9,8	$3,7 \cdot 10^4$	10,7	3,8	$1,2 \cdot 10^5$	10,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	13,0	$1,3 \cdot 10^4$	10,1	10,6	$7,6 \cdot 10^4$	9,7
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{—}$	16,7	$7,3 \cdot 10^3$	9,5	12,5	$1,5 \cdot 10^5$	10,1
$p\text{-CH}_3\text{OOC C}_6\text{H}_4\text{—}$	25,0	$2,3 \cdot 10^3$	8,7	24,0	$4,0 \cdot 10^5$	10,3
$p\text{-CH}_3\text{COC C}_6\text{H}_4\text{—}$	36,0	$3,9 \cdot 10^3$	8,8	19,6	$3,2 \cdot 10^5$	10,3

ными аминами перенос одного электрона и отрыв атома водорода играют одновременно существенную роль ⁶².

Главным продуктом реакции фенокисильных радикалов с аминами является соответствующий фенол ^{62–64}. Образование в реакции III с аминами незначительных количеств 4-N,N-диалкиламино-2,6-ди-трет.-бутил-фенокисильных радикалов, обнаруженных методом ЭПР, указывает на то, что в процессе основной реакции имеет место взаимодействие фенокисильного радикала с радикалом из амина, и в соответствии с этими данными общую схему реакции можно изобразить следующим образом:

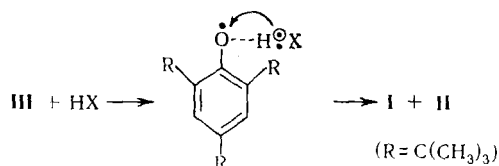


Почти мгновенно протекает реакция фенокисильных радикалов с магнийорганическими соединениями (даже при -70°). В результате реакции с алкилмагниихалогенидами кроме фенолята магния образуются гем-диалкилциклогексадиеноны (VII) и (VIII) за счет взаимодействия находящегося в избытке фенокисильного радикала с алкильными радикалами ⁵⁷.

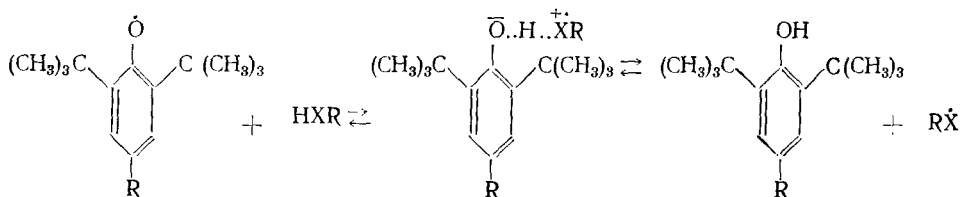


При исследовании реакции **III** с фениллитием⁵⁴ и фенилмагнибромидом⁵⁶ было обнаружено образование бифенила.

В последние годы в литературе появились сообщения, в которых дегидрирование феноксильными радикалами рассматривается как реакция переноса одного электрона в комплексе⁶⁵⁻⁶⁷. Этот механизм хорошо объясняет факт дегидрирования минеральных кислот стабильными феноксильными радикалами^{65, 66, 68, 69}, поскольку энергия связи $\text{H}-\text{X}$ минеральных кислот, как правило, выше 100 ккал/моль⁷⁰, и поэтому трудно допустить возможность прямого отрыва атома водорода от такого субстрата феноксильным радикалом.



Мюллер, исследовавший значительное число реакций дегидрирования феноксильными радикалами, предполагает образование на первой стадии комплекса ионных пар, в котором и может происходить передача одного электрона²⁰.



(где X — гетероатом).

Из реакций подобного типа наиболее полно изучено дегидрирование стабильными феноксильными радикалами различных фенольных соединений и аминов⁷¹⁻⁷⁶. Хотя авторы, исследовавшие эти реакции, в большинстве случаев придерживались механизма, по которому в элементарном акте происходит отрыв атомарного водорода, тем не менее экспериментальные данные хорошо укладываются в представления об одно-электронном характере процесса.

4. Пространственно-затрудненные циклогексадиеноны

Определяющим фактором реакционной способности различных циклогексадиенонов (хинолидных соединений) является природа геминальных заместителей, характер которых во многом обуславливает специфичность химического поведения молекулы и в первую очередь склонность к реакциям с переходом одного электрона (реакции с нуклеофильными агентами, металлами, электрохимическое восстановление). Наиболее

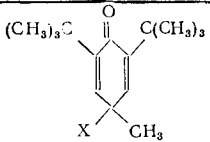
отчетливо влияние природы геминальных заместителей на подобные процессы проявляется при полярографическом восстановлении хинолидных соединений ⁷⁷.

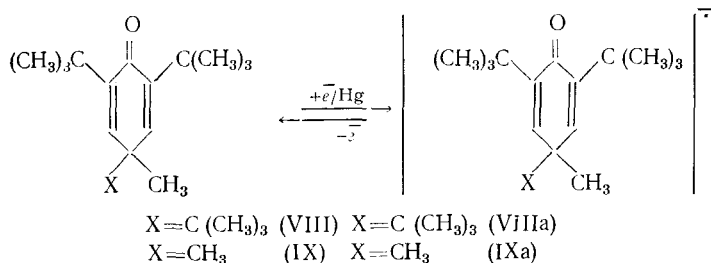
Сродство к электрону (энергия низшей вакантной молекулярной орбитали ⁷⁸) обычно удовлетворительно коррелирует с потенциалом полуволны полярографического восстановления хинолидного соединения в апротонных средах. Поэтому данные полярографического восстановления хинолидных соединений могут быть использованы как индексы реакционной способности этих соединений при взаимодействии их с простейшим нуклеофилом — электроном.

При полярографическом восстановлении 4-алкил-4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексодиен-2,5-онов (VIII) и (IX) на ртутно-капельном электроде в растворе диметилформамида (ДМФ) проявляется одноэлектронная волна, анализ которой указывает на обратимость процесса, протекающего при восстановлении VIII и IX (табл. 5) ⁷⁷.

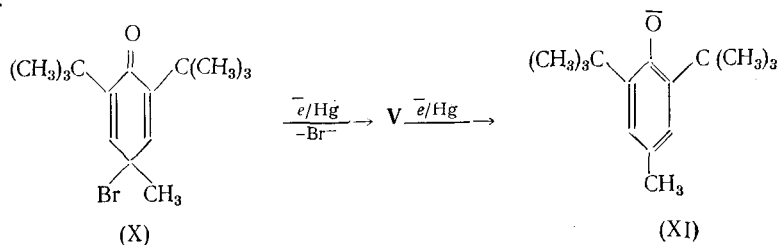
ТАБЛИЦА 5

Полярографические характеристики хинолидных соединений

	$E'_{1/2}, b$	$i_d, \text{мкА}$	α	$E''_{1/2}, b$	$i_d, \text{мкА}$	α
Br	—0,31	1,0	1,0	—0,46	0,52	0,4
Cl	—1,13	3,05	0,9	—	—	—
NO ₂	—1,30	3,13	0,8	—	—	—
OCH ₃	—1,31	1,66	0,6	—2,20	0,36	0,8
OH	—1,59	1,44	0,2	—2,18	0,54	0,8
CH ₃	—2,18	1,48	1,0	—	—	—
C(CH ₃) ₃	—2,24	1,82	1,0	—	—	—

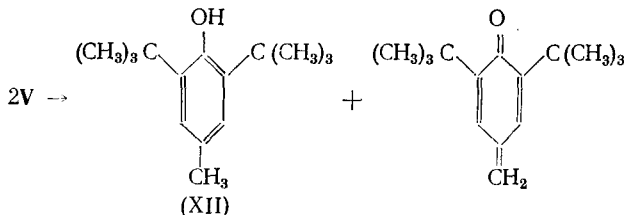


Образование анион-радикалов (VIIIa) и (IXa) подтверждено при помощи метода ЭПР (спектр анион-радикалов представляет собой триплет 1 : 2 : 1, $a_{H(\text{мета})} = 6,6 \text{ гаусс}$ ⁷⁹). При полярографическом восстановлении хинобромистого соединения (X) появляются две полярографические волны:

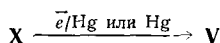


При потенциале первой полуволны ($E'_{1/2} = -0,31 \text{ в}$) вместо соответствующего анион-радикала образуется феноксильный радикал, что сви-

детельствует о разрыве связи С—Вг в процессе электрохимического восстановления с образованием феноксила и аниона брома^{77, 79}. Вторая одноэлектронная волна обусловлена восстановлением V и является необратимой. Величина предельного тока второй полуволны полярографического восстановления хинобромида (X) оказалась меньше, чем следовало бы ожидать для одноэлектронного процесса, что, вероятно, связано с параллельно протекающей реакцией диспропорционирования феноксильного радикала по схеме⁸⁰:



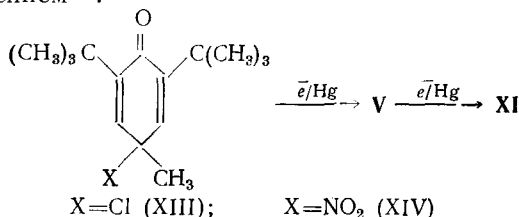
Следует отметить, что хинобромистые соединения медленно реагируют с нейтральной ртутью⁴⁸, образуя феноксильные радикалы, и в связи с этим величина предельного тока в процессе полярографического восстановления хинобромида (X) оказалась заниженной ($i_d = 1$ мка вместо $i_d = 1,5 \pm 0,2$ мка для одноэлектронного процесса).



Эти два параллельных процесса протекают по одному и тому же механизму, но с различной скоростью. Начальной стадией в обоих случаях является перенос электрона.

Полярографическое восстановление хинобромистых соединений, атом брома в которых связан с третичным углеродным атомом, представляет собой специфичный пример полярографического восстановления галоидных алкилов. Обычно электрохимическое восстановление третичных алкилгалогенидов характеризуется незначительной величиной коэффициента переноса вследствие S_N1 -подобного механизма восстановления этих соединений⁸¹. При полярографическом восстановлении X коэффициент переноса $\alpha = 1$, что может указывать на передачу электрона от катода непосредственно на вакантную орбиту атома брома молекулы X.

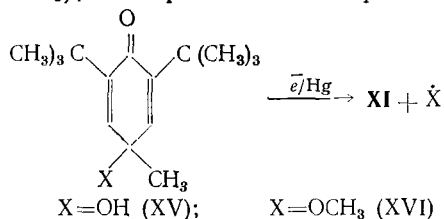
Хинохлористое соединение (XIII) и хинонитрол (XIV) взаимодействуют с электроном при более отрицательных потенциалах, чем X и V. В этих случаях при полярографическом восстановлении наблюдается одна двухэлектронная волна, обусловленная постадийным одноэлектронным восстановлением⁷⁷:



Промежуточное образование феноксильного радикала в аналогичной электрохимической реакции подтверждено методом ЭПР⁸².

Анализ результатов полярографического восстановления хинола (XV) и его метилового эфира (XVI) показывает, что механизм их восстановления отличается от рассмотренного выше. Это отличие прежде всего заключается в том, что основная (первая) полярографическая волна является одноэлектронной. При этом исключается промежуточное

образование фенокисильного радикала как главного продукта реакции, так как потенциал восстановления **XV** и **XVI** находится при более отрицательных значениях, чем потенциал восстановления **V** и других фенокисильных радикалов⁴⁶. Кроме того, коэффициент переноса при полярографическом восстановлении **XV** и **XVI** резко отличается от коэффициента переноса первой полярографической волны **X**, что, по-видимому, связано с уменьшением переноса доли электрона в переходном состоянии в случае восстановления **XV** и **XVI**. Наиболее вероятно, что в результате захвата электрона хинолом (**XV**) или эфиром (**XVI**) происходит образование соответствующего фенолята (с одновременным отщеплением радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ или $\dot{\text{O}}\text{CH}_3$), а не фенокисильного радикала и аниона.



В соответствии с этой схемой полярографического восстановления **XV** и **XVI** образование второй волны ($E''_{1/2} \approx -2,19$ в), предельный ток которой почти в три раза меньше, чем первой волны, можно отнести на счет восстановления веществ, возникающих из растворителя при взаимодействии его с радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{O}}\text{CH}_3$ (табл. 5).

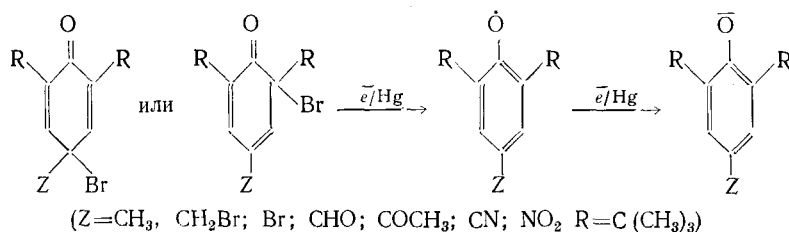
Введение второго функционального заместителя в хинолидные соединения существенно сказывается на результатах их полярографического восстановления. Интересные данные получены при восстановлении хинобромистых соединений с различными заместителями в 4-том положении⁷⁷ (табл. 6). В этих случаях образуются две одноэлектронные волны,

ТАБЛИЦА 6

Полярографические характеристики хинобромистых соединений

Положение атома брома	Z	$E'_{1/2}, \text{ в}$	$i_d, \text{ мкА}$	α	$E''_{1/2}, \text{ в}$	$i_d, \text{ мкА}$	α
4	CH ₂ Br	-0,24	1,0	1,0	-0,39	1,0	0,9
2	CHO	-0,13	1,7	0,4	-0,42	1,4	0,4
2	COCH ₃	-0,11	1,4	0,7	-0,37	1,5	0,4
2	CN	-0,01	1,0	0,6	-0,32	1,1	0,4
2	Br	0,05	0,9	0,8	-0,39	1,5	0,8
2	NO ₂	0,13	1,0	0,3	-0,29	1,0	0,7

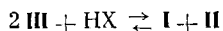
отвечающие отдельным стадиям восстановления, протекающим при разных потенциалах. Первая стадия протекает с переносом одного электрона с катода на молекулу хинобромидов, реакция, сопровождающаяся образованием фенокисильного радикала и аниона брома. Вторая стадия — реакция восстановления фенокисильных радикалов.



Сродство к электрону (величина потенциала первой полувольты) для замещенных хинобромистых соединений увеличивается по мере увеличения отрицательного индуктивного эффекта заместителя.

Величина предельного тока существенно зависит от природы заместителей в молекуле хинобромистых соединений и свойств промежуточно образующихся феноксильных радикалов. Зависимость величины коэффициента переноса от природы заместителей в хинобромистых соединениях указывает на существенный вклад электронных влияний этих заместителей в переходном состоянии. Однако, несмотря на то, что в процессе полярографического восстановления ряда хинобромистых соединений меняется коэффициент переноса и, кроме того, наряду с электрохимической реакцией протекает химическая реакция, вычисленные величины потенциалов первых полувольт полярографического восстановления хинобромистых соединений удовлетворительно коррелируют с константами σ Тафта ($r=0,952$). Наличие такой корреляции может служить подтверждением общности механизма электрохимического восстановления хинобромистых соединений. По-видимому, под влиянием электроотрицательных заместителей происходит смещение электронной оболочки атома брома, вследствие чего он приобретает некоторый положительный заряд. При электрохимическом восстановлении электрон переходит на вакантную орбиту брома и тем легче, чем больше фиктивный положительный заряд на атоме брома. Следствием передачи электрона является отщепление аниона брома с формальным гомолитическим разрывом бывшей связи C—Br молекулы хинолидного соединения. Предложенный механизм взаимодействия хинолидных соединений с электроном хорошо согласуется с экспериментальными данными полярографии и находится в полном соответствии с превращениями различных хинолидных соединений, протекающими с переносом одного электрона.

Из кинетических данных ⁸³ реакции III с галогеноводородами и значениями энергий связей ОН (фенольного гидроксила) и Hал, было найдено, что в хиногалогенидах $E_{C-Br}=16,6\pm 3$ ккал/моль, а $E_{C-Cl}=32,9\pm 3$ ккал/моль.



Необыкновенно низкие величины энергий связи между атомом галогена и углеродом шестичленного кольца циклогексациенонов приводят к тому, что хинобромистые и хинохлористые соединения (как и хинонитролы) являются термически неустойчивыми и разлагаются даже при температурах до 100° с образованием феноксильных радикалов ^{58, 84, 85}. По этой же причине некоторые хинобромистые соединения в процессе хранения при комнатной температуре спонтанно перегруппировываются в 4-окси-3,5-диалкилбензилбромиды ^{85, 86}. Реакция протекает через промежуточное образование феноксильного радикала.

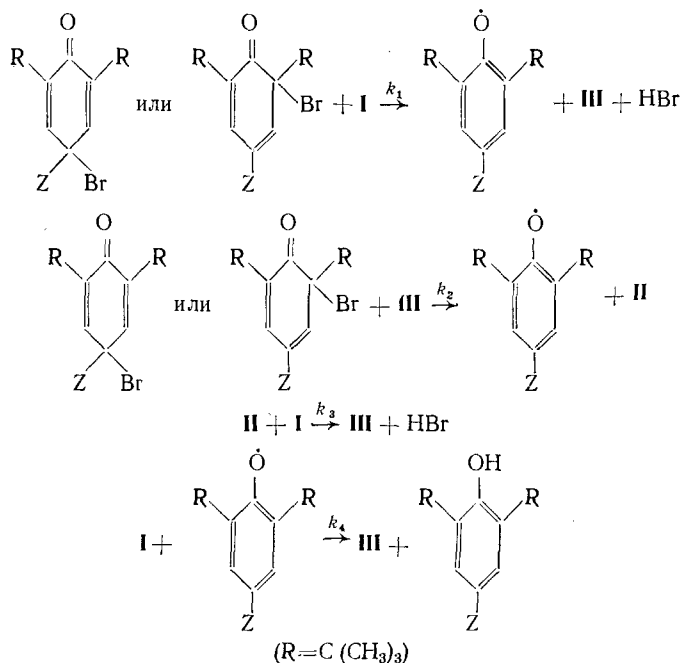
Кинетическое изучение взаимодействия ряда хинобромистых соединений с III показало, что происходит рост энергии активации по мере увеличения электроотрицательности заместителя в молекуле хинобромистого соединения ⁸⁷. Эта зависимость указывает на увеличение прочности связи C—Br к гомолитическому разрыву в ряду бромциклогексациенонов по мере роста электроотрицательности заместителя (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Энергия активации реакции III с бромциклогексациенонами

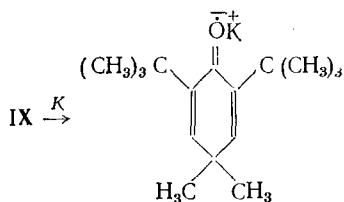
Z	Положение атома брома	$E_{\text{акт.}} \pm 1$, ккал/моль	Z	Положение атома брома	$E_{\text{акт.}} \pm 1$, ккал/моль
CH ₃	4	4,2	CHO	2	13,1
CH ₂ Br	4	7,0	Br	2	13,7
CN	2	12,4	NO ₂	2	13,2

Аналогичная зависимость получена и при кинетическом изучении реакции этих же хинобромистых соединений с I¹⁴, хотя процесс взаимодействия реагентов и не останавливается на первой стадии. В избытке хинобромистого соединения могут протекать четыре реакции, изображенные на схеме:



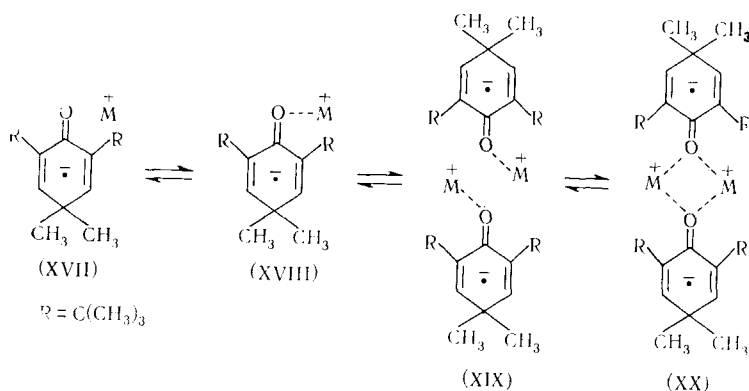
В реакции с хинобромидом, содержащим нитрогруппу (Z=NO₂) $k_1=7 \cdot 10^{-6}$, $k_2=8 \cdot 10^{-2}$, $k_3=5 \cdot 10^{-7}$, $k_4=10^3$ л/моль·сек.

гем-Диалкилциклогексадиеноны, хинолы и их эфиры, как правило, термически более устойчивы и в связи с этим, можно предположить, что в этих хинолидных соединениях энергия связи между геминальным заместителем и углеродом шестичленного цикла мало отличается от энергии связи C—C или COR в обычных органических соединениях. В соответствии с этим свойства хинолидных соединений резко меняются при переходе от хинобромидов, хинохлоридов и хинонитролов к другим циклогексадиенонам. Их поведение в реакциях с переносом одного электрона определяется меньшим сродством к электрону и большей прочностью связи геминального заместителя. Так при взаимодействии *гем*-диалкилциклогексадиенонов с металлическим калием в растворе ТГФ образуется стабильный анион-радикал⁷⁹.

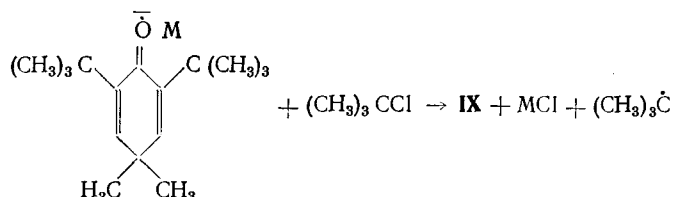


Структура парамагнитных частиц, полученных при взаимодействии *гем*-диалкилциклогексадиенонов с щелочными металлами, существенно зависит от природы металла, растворителя и температуры. Детальный анализ спектров ЭПР анион-радикалов из циклогексадиенона (VIII),

полученных в разных средах, позволил построить цепь превращений, которые происходят с этим анион-радикалом при уменьшении сольватирующей способности растворителя⁸⁸.



Ионная пара (XVII), разделенная молекулами растворителя, переходит в контактную ионную пару (XVIII), переходящую затем в парамагнитный димер (XIX), разделенный молекулами растворителя. Димер (XIX), в свою очередь, переходит в контактный димер (XX). Показано⁸⁸⁻⁹¹, что в ходе этих превращений происходит десольватация катионов. На примере реакции указанных анион-радикалов с *трет*-бутилхлоридом⁹², лимитирующей стадией которой, по-видимому, является перенос одного электрона с анион-радикала на алкилгалогенид, установлено, что реакционная способность анион-радикала растет с уменьшением десольватации катиона:



Энергия активации этой реакции выше в сольватирующих средах и растет в ряду катионов $TBA^+ < Na^+ < Li^+$ (табл. 8). Образование хлоридов

ТАБЛИЦА 8

Кинетические параметры реакции *трет*-бутилхлорида с анион-радикалом 4,4-диметил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексодиен-2,5-он—металл

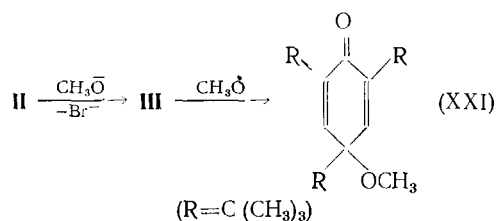
Катион	Растворитель	$k \cdot 10^3$ (0°), л/моль·сек	$k_0 \cdot 10^{-10}$, ккал/моль·сек	$E_{акт.} \pm 0,5$, ккал/моль
Натрий	ДМЭ	0,79	0,4	15,6
Натрий	ТГФ	1,50	2,4	16,3
Натрий	Диэтиловый эфир	7,00	0,1	13,5
Литий	ТГФ	0,09	260	20,4
Литий	Диэтиловый эфир	0,40	0,04	14,7
ТБА	ТГФ	5,10 ²	0,1	11,3

металлов сопровождается разрушением сольватной оболочки катиона и можно полагать, что различия в энергиях активации связаны с разли-

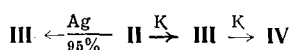
* ТБА — тетрабутиламмоний.

нием теплот сольватации соответствующих катионов. Действительно, разница энергий активации в ТГФ и диэтиловом эфире для реакции *трет*-бутилхлорида с анион-радикалом 4,4-диметил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он — катион (Na^+ , Li^+) совпадает с теплотами сольватации этих катионов молекулами растворителя, вычисленных из анализа спектров ЭПР анион-радикалов^{88–92}.

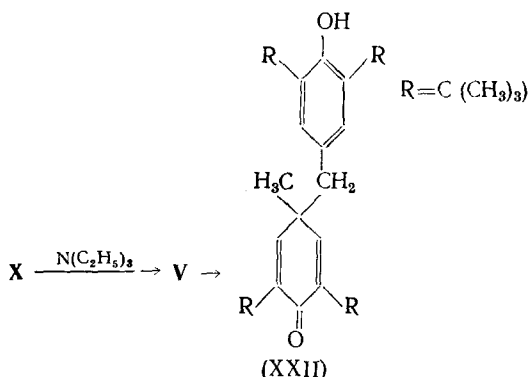
Все приведенные выше данные свидетельствуют, что из хинолидных соединений различных типов в химические реакции, сопровождающиеся переносом одного электрона, наиболее легко должны вступать хинобромистые соединения. Действительно, этот тип реакций для них оказался весьма характерным. По рассматриваемой схеме, по-видимому, протекают большинство известных превращений хинобромидов, для которых ранее предполагался ионный механизм. Например при взаимодействии II с щелочными растворами метанола получен 4-метоксн-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он (XXI) и отмечено появление синей окраски в ходе этой реакции⁴⁸. Лишь позднее было показано, что синяя окраска обусловлена возникновением феноксила (III)⁹³.



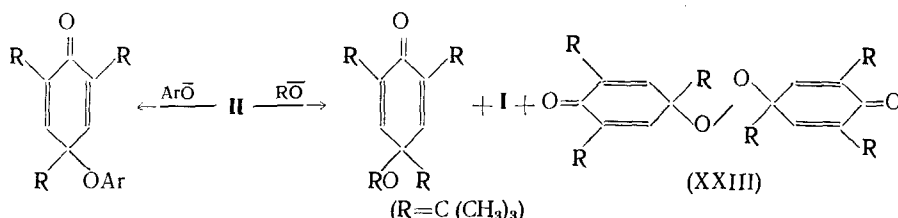
Феноксил (X) образуется также при взаимодействии II с аминами^{93–96}, магнийорганическими соединениями⁹⁷, алкилфосфитами^{50, 51}, трифенилфосфином⁹⁸, фенолятами^{36–38, 48, 99} и различными металлами^{48, 49, 54, 58}. Некоторые металлы, такие как ртуть, серебро, медь и цинк при взаимодействии с хинобромистыми соединениями легко окисляются, причем из II получается только феноксильный радикал⁴⁸. В реакции II со щелочными металлами также первоначально образуется III, способный с этими донорами электронов реагировать дальше, в результате чего конечным продуктом является соответствующий фенолят^{48, 49}:



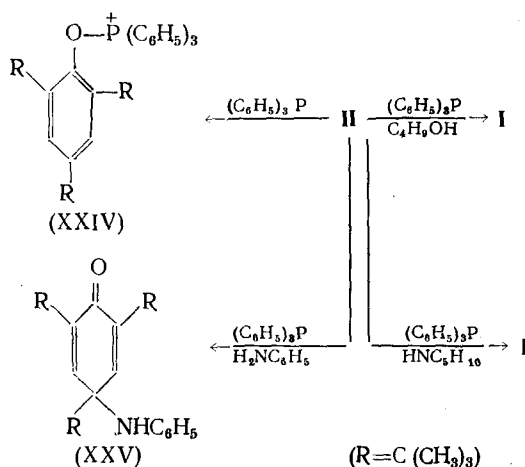
Природа продуктов реакции хинобромистых соединений с нуклеофильными агентами существенно зависит от характера заместителей в молекуле хинобромида и устойчивости образующихся феноксильных радикалов. Если в процессе реакции хинобромистых соединений с нуклеофильными агентами получают нестабильные феноксила, то, как правило, в реакционной смеси присутствует значительное количество продуктов рекомбинации и диспропорционирования феноксильных радикалов^{100–103}. В связи с этим, условия реакции оказывают существенное влияние на результаты взаимодействия даже одних и тех же реагентов. Так, например, при комнатной температуре хинобромид (X) очень медленно взаимодействует с триэтиламином и в связи с этим в работе¹⁰⁴ указано, что он устойчив к триэтилмину. Однако при повышенной температуре реакция X с триэтилмином и другими некоторыми аминами протекает достаточно энергично с образованием в качестве основного продукта хинолидного соединения (XXII)⁹⁵:



Реакция II с фенолятами почти с количественными выходами приводит к образованию эфиров хинолов^{105, 106}, однако с алкоглятами (особенно при пониженной температуре) в значительных количествах также получают I и хинолидная перекись (XXIII) за счет взаимодействия III с кислородом⁹³.



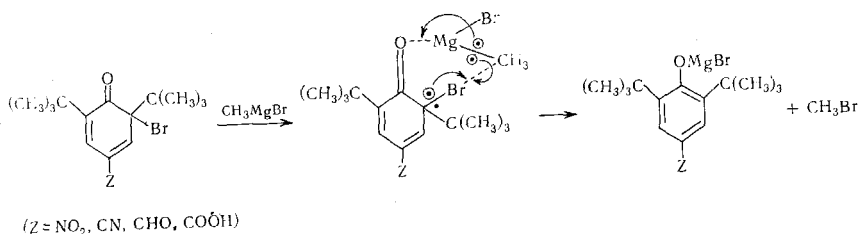
Интересно, что эфир хинола (XVI) образуется даже в результате взаимодействия хинобромида (X) с метанолом¹⁰⁷. Влияние растворителя и других факторов было исследовано на примере реакции II с трифенилфосфином⁹⁸. В этой реакции также первоначально получается III, который далее претерпевает химические превращения с образованием веществ, указанных ниже:



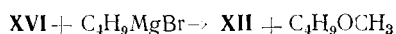
При проведении реакции без растворителя образуется трифениловый эфир 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (XXIV), в растворе вторичного бутилового спирта или пиперидина — I, а в присутствии анилина удалось выделить хинамин (XXV). Радикальная природа реакции хинобромистых

соединений с алкилфосфитами в настоящее время не подлежит сомнению^{50, 51}, хотя первоначально для этой реакции был предложен ионный механизм^{108, 109}.

Интересные данные получены и в результате изучения реакции хинобромистых веществ с магнийорганическими соединениями. Во-первых, на примере этой реакции было показано, что магнийорганические соединения способны участвовать в реакциях с переносом одного электрона и, во-вторых, удалось выяснить влияние природы заместителей в молекуле хинобромистых соединений на свойства атома брома в процессе химических реакций с переносом одного электрона. Оказалось, что в зависимости от природы заместителей в хинобромистых соединениях при их взаимодействии с реактивом Гриньяра образуются либо галогенид магния и феноксильный радикал, либо бромистый алкил и соответствующий фенолят-ион¹¹⁰. Последнее направление реакции возможно в случае хинобромистых соединений, содержащих электроотрицательные заместители. Такие хинобромистые соединения известны преимущественно с орто-хинолидной системой связей¹¹¹. Следует отметить, что в этом случае электроотрицательные заместители еще в большей степени усиливают средство хинобромистых соединений к электрону (см., например, данные по их полярографическому восстановлению, табл. 6). Для объяснения указанного направления реакции высказано предположение, что под действием электроотрицательных заместителей связь С—Br в хинобромистых соединениях становится более гетерополярной, по сравнению с связью С—Br в аналогичных соединениях, в состав которых входят только алкильные заместители¹¹². В связи с этим, в результате переноса одного электрона в процессе реакции указанных хинобромистых соединений с реактивом Гриньяра более благоприятным становится уже образование не феноксильного радикала, а фенолятного иона (стабилизированного внутренним сопряжением) с формальным отщеплением брома в виде радикала:



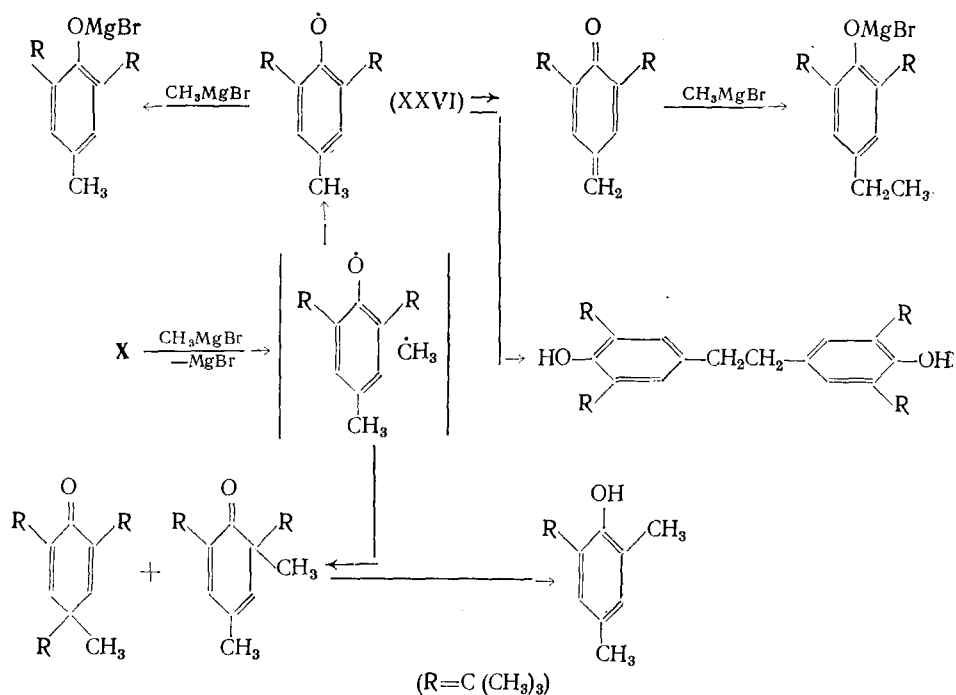
Такой же механизм предложен и для реакции некоторых α-бромкетонов с карбонилами металлов, причем образование радикала брома в этом случае подтверждено экспериментально¹¹³. Интересно, что аналогичный механизм реакции сохраняется и при взаимодействии магнийорганических соединений с циклогексадиенонами, в которых одним из геминальных заместителей является группа OH или OCH₃. В процессе этих реакций получаются только феноляты¹¹⁴. Так, при взаимодействии XVI с бутилмагнийбромидом кроме XII выделен метилбутиловый эфир:



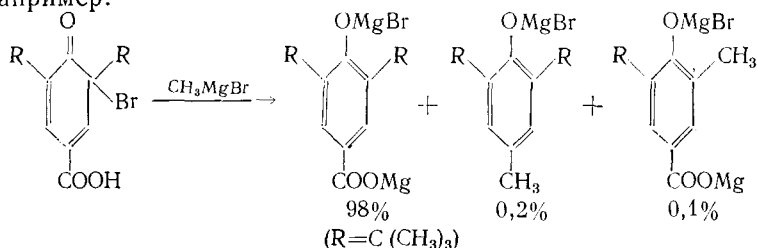
гем-Диалкилциклогексадиеноны стабильны и в избытке реактива Гриньяра образуют анион-радикалы, которые в присутствии кислот вновь переходят в хинолидные соединения.

При изучении рассмотренных выше реакций хинобромидов с электронодонорными реагентами, сопровождающихся образованием двух ради-

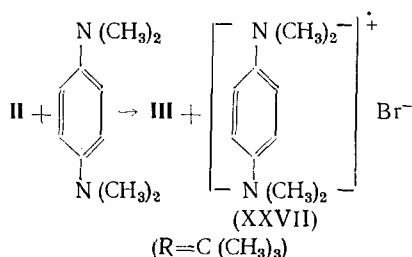
калов и отщеплением аниона брома, безусловно следует учитывать возникновение бирадикальной «клетки» и влияние ее свойств на дальнейшее направление реакции. Представления об эффекте «клетки» в радикальных реакциях и, особенно, в реакциях с переносом одного электрона в настоящее время развиваются и являются общепринятыми^{115–117}. При этом в зависимости от свойств «клетки», обусловленных различными факторами, возможны два процесса. Во-первых, радикалы, образующие «клетку», могут рекомбинировать внутри «клетки», приводя к ожидаемому продукту реакции. Во-вторых, преодолевая сольватную оболочку, радикалы становятся кинетически независимыми частицами и помимо основных продуктов реакции образуют, как правило, большое количество побочных веществ. Обычно эти два процесса являются конкурирующими. В подавляющем большинстве случаев в реакциях хинолидных соединений с переносом одного электрона они протекают параллельно, но с разной степенью вероятности (в зависимости от природы нуклеофила, растворителя, температуры и даже порядка прибавления реагентов). Так, например, порядок прибавления реагентов в реакции хинобромистых соединений типа (II) или (X) с реактивом Гриньяра оказывает весьма существенное влияние на результаты реакции. При прибавлении эфирного раствора (X) к реактиву Гриньяра главным образом образуется фенокислительный радикал (XXVI), который расходуется как в реакции диспропорционирования, так и при взаимодействии с избытком магнийорганического соединения. При обратном прибавлении этих же реагентов кроме XXVI и продуктов его дальнейших превращений в этой реакции образуется до 20–30% орто- и пара-*гем*-диалкилциклогексодиенонов, часть из которых возникает в результате рекомбинации радикалов внутри «клетки». В целом, за счет вторичных реакций в результате взаимодействия X с метилмагнийбромидом образуется семь различных соединений, схема которых приведена ниже⁹⁷:



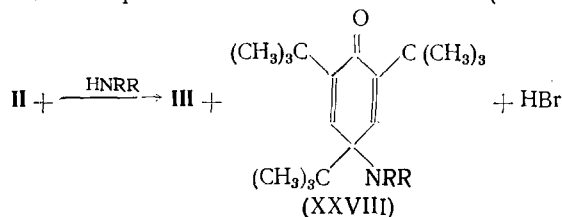
При проведении реакции реактива Гриньяра с хинобромистыми соединениями, содержащими электроотрицательные заместители, порядок прибавления реагентов уже не оказывает существенного влияния на характер продуктов реакции, поскольку в результате переноса одного электрона преимущественно образуются соответствующий фенолят и лишь незначительное количество фенокисльных радикалов, обнаруженных методом ЭПР ¹¹⁰. В связи с этим продукты рекомбинации этих фенокисльных радикалов с алкильными радикалами образуются с выходами менее 1%. Например:



Влияние «клетки» на характер возникающих веществ было исследовано также в реакции хинобромистых соединений с аминами ¹¹⁸⁻¹²⁰. При изучении реакции II с тетраметил-*p*-фенилендиамин методом ЭПР показано, что образование III и катион-радикала амина (XXVII) в этом случае происходит с количественными выходами ¹²⁰.



В реакции же II с морфолином и пиперидином кроме III образуются и продукты замещения брома на амин — хинамины (XXVIII) ⁹⁵:



Из кинетических данных, полученных по расходованию исходного хинобромиды и накоплению фенокисльного радикала следует, что эта реакция является бимолекулярной, имеет первый порядок по хинобромиду и

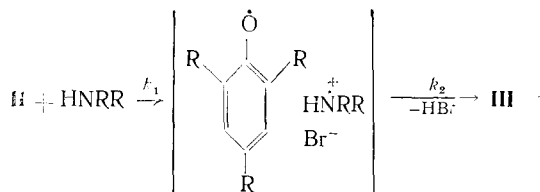
ТАБЛИЦА 9

Константы скорости реакции X с аминами (40 °)¹¹³

Амин	Растворитель	$k \cdot 10^3$, л/моль·мин	Амин	Растворитель	$k \cdot 10^3$, л/моль·мин
Морфолин	CCl ₄	6,1	Дизопропиламин	Бензол	2,3
То же	Гептан	5,5	трет.-Бутиламин	То же	0,4
»	Бензол	6,1	Диэтиламин	»	19,0
»	ТГФ	15,0	Триэтиламин	»	45,0
»	Диоксан	18,0	Пиперидин	»	43,0

первый порядок по амину. Константа скорости реакции **X** с морфолином незначительно увеличивается с увеличением сольватирующей способности растворителя, однако, скорость реакции этого же хинобромида существенно зависит от природы амина (табл. 9). На примере реакции **X** с диэтиламином и его дейтерированным по азоту аналогом показано, что в данной реакции изотопный эффект отсутствует¹¹⁸.

Исходя из предположения о переносе одного электрона, схему начального акта реакции можно представить в следующем виде:



Образующийся в этом акте катон-радикал амина легко отщепляет протон и превращается в радикал амина. Последний либо рекомбинирует в «клетке» с феноксильным радикалом, приводя к основному продукту реакции — хинамину, либо выходит из «клетки», давая другие продукты реакции. Выход из «клетки» сопровождается накоплением феноксильных радикалов. В соответствии с предложенной схемой, учитывая, что фиксируются только вышедшие из «клетки» с вероятностью ϕ феноксильные радикалы, скорость накопления бромгидрата амина и феноксильных радикалов можно представить в следующем виде: $d[\text{Ph}\dot{\text{O}}]/dt = k_2[\text{PhOBr}]$, $d[\text{HBr}]/dt = k_1[\text{PhOBr}]$; $k_2 = \phi k_1$, где $[\text{PhOBr}]$ — концентрация хинобромида, $[\text{Ph}\dot{\text{O}}]$ — концентрация феноксильного радикала, $[\text{HBr}]$ — концентрация бромистого водорода, ϕ — доля выходящих из «клетки» радикалов.

На примере реакции **II** с морфолином и пиперидином была изучена кинетика накопления как бромистого водорода (бромгидрата амина), так и **III**¹¹⁸. На основании найденных констант реакции образования «клетки» и выхода радикалов из «клетки» вычислена доля выходящих из «клетки» радикалов (табл. 10). Кинетические данные исследуемой реак-

ТАБЛИЦА 10

Кинетические параметры и выходы хинаминов реакции **II** с аминами

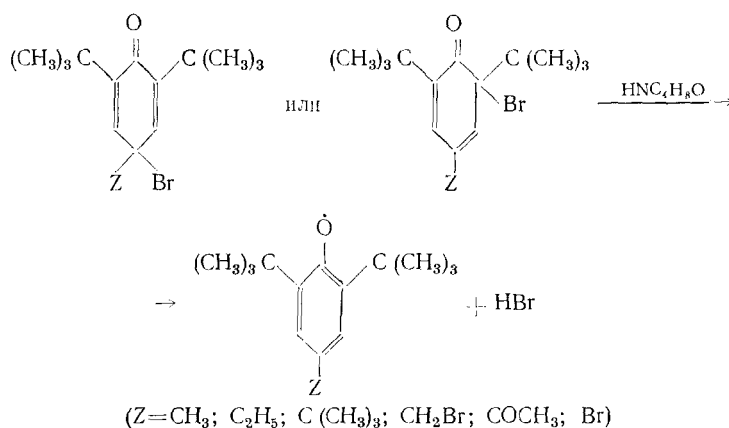
Метод	Амин	k_1 (40 °), л/моль·мин	k_2 (40 °)·10 ⁴ , л/моль·мин	k_0 10 ⁻⁸ (1—φ)*, л/моль·мин	Выход хи- намина, %	
Накопления HBr	Морфолин	28	—	0,8	0,93	85
Накопления III	Морфолин	—	1,9	0,72		
Накопления HBr	Пиперидин	18	—	7,0	0,33	12
Накопления III	Пиперидин	—	12	12,0		

* 1-φ—доля радикалов **III**, рекомбинирующих внутри «клетки»

ции оказались в хорошем соответствии с результатами этих же реакций. Так, при реакции **II** с морфолином образуется 85% хинамина [4-(N-морфолил) 2,4,6-три-трет.-бутилциклогексадиен-2,5-она]. Из анализа данных по кинетике этой реакции выход этого хинамина составляет 93%. Напротив, в случае реакции **II** с пиперидином главным направлением реакции является выход радикалов из «клетки» и, в связи с этим, константы реакции, найденные двумя методами, с точностью до 30% совпали. Эти результаты можно рассматривать как один из доводов в пользу пред-

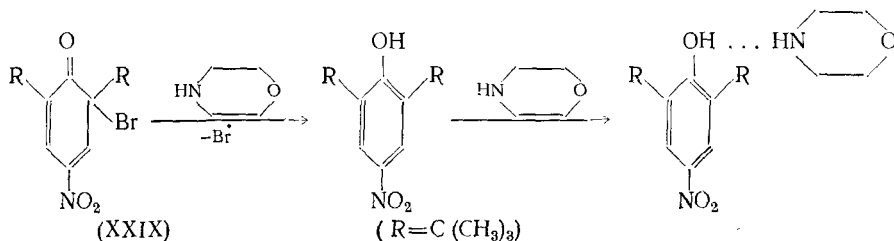
ложенной схемы с переносом одного электрона в элементарном акте химического взаимодействия двух нейтральных веществ.

Дополнительные данные, подтверждающие гипотезу о стадии переноса одного электрона, получены в результате изучения кинетики реакции ряда хинобромистых соединений с амином, причем в зависимости от природы заместителей в молекуле хинобромида количество выходящих из «клетки» феноксильных радикалов менялось в широких пределах¹¹⁹. Тем не менее логарифмы констант скоростей в этой реакционной серии с удовлетворительной корреляцией ($r=0,984$) укладываются в зависимость от значения потенциала первой полуволны полярографического восстановления хинобромистых соединений. Аналогичная зависимость с коэффициентом корреляции $r=0,993$ была установлена между величинами логарифмов констант скоростей реакции морфолина с хинобромистыми соединениями, и константами σ Тафта заместителей в молекуле хинобромида. Из этих данных следует, что влияние заместителей в исследуемой реакции главным образом реализуется по индуктивному механизму:

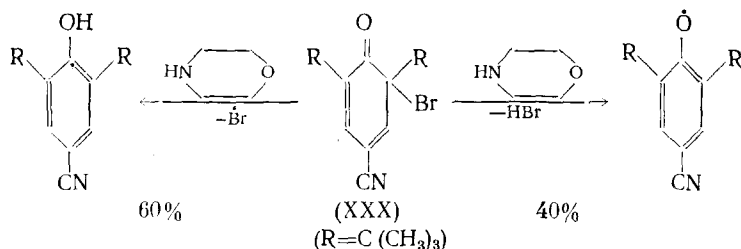


При проведении реакции морфолина с хинобромистыми соединениями, содержащими функциональные заместители, соответствующих хиаминов выделить не удалось, что свидетельствует о преимущественном выходе в этих условиях радикалов из «клетки»¹¹⁹. Возникающие в данном случае феноксильные радикалы расходуются главным образом по двум направлениям; в реакции с амином с образованием фенолят-аниона и в реакции диспропорционирования¹⁰⁰.

Следует отметить, что несколько иначе протекает реакция морфолина с хинобромистыми соединениями (XXIX) и (XXX), заместителями которых являются нитро- и циан-группы. Например, в реакции морфолина с XXIX (Z=NO₂) образование бромистого водорода и феноксильного радикала не наблюдается и при взаимодействии этих реагентов получается только 4-нитро-2,6-ди-*трет*-бутилфенол, образующий в избытке амина комплексное соединение¹¹⁹:

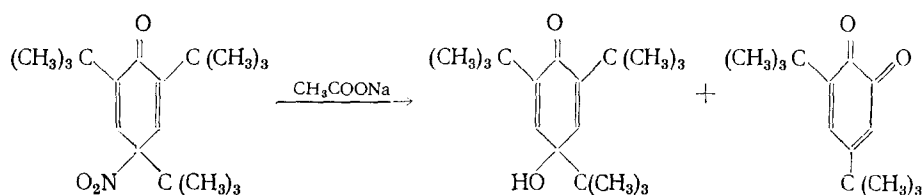


В реакции морфолина с XXX ($Z = \text{CN}$) образуется $\sim 60\%$ бромистого водорода, что свидетельствует о двух примерно равноценных направлениях распада гипотетического анион-радикала с возникновением как аниона брома, так и атомарного брома:



Эти результаты хорошо согласуются с поведением указанных циклогексадиенонов при взаимодействии их с магниорганическими соединениями¹¹².

Общие закономерности протекания реакций хинохлористых соединений и хинонитролов с нуклеофильными агентами остаются теми же, что и с хинобромистыми соединениями, однако эти типы хинолидных соединений значительно менее изучены. Так, известно, что при взаимодействии хинохлористых соединений и хинонитролов с металлами^{48, 49, 54}, фосфитами^{50, 51}, аминами² и металлоорганическими соединениями¹¹⁴ образуются феноксильные радикалы. При действии металлического калия на хинохлористые соединения выделяется свободный иод¹²¹, а в реакции хинонитролов и хинохлоридов с водно-спиртовым раствором щелочи первоначально также получают феноксильные радикалы⁴⁹. Конечным продуктом реакции 4-нитро-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она со щелочью (в растворе водного ацетона) является соответствующий хинол⁶⁰. Интересно, что аналогичная реакция замены нитрогруппы на гидроксильную группу протекает и под действием уксуснокислого натрия в растворе уксусной кислоты^{60, 122, 123}



Предложенный механизм этой реакции по типу нуклеофильного замещения¹²² нам кажется сомнительным, так как при гидролизе хинонитролов кроме указанных выше хинолов образуются характерные продукты превращения в щелочной среде соответствующих феноксильных радикалов: хиноны, 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегид и другие^{122, 123} (см. также³³⁻⁴²).

Хинолы, их эфиры и *гем*-диалкилциклогексадиеноны, как правило, устойчивы к действию большинства нуклеофильных агентов и только такие активные доноры электронов, как щелочные металлы (или при электрохимическом восстановлении) могут реагировать с этими хинолидными соединениями с образованием анион-радикалов⁷⁹. Известны также примеры реакций хинолов по карбонильной группе. Так, при взаимодействии 4-окси-4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она с литийорганическими соединениями образуются соответствующие циклогексадиендиолы¹²⁴.

* * *

Рассмотренные выше реакции пространственно-затрудненных фенолов и их производных в большинстве случаев являются типичными для данного класса веществ и, по-видимому, перенос одного электрона в элементарном акте для них является характерным. Наибольший интерес для изучения различных аспектов рассматриваемой проблемы представляют хинобромистые соединения, которые в зависимости от структуры, после присоединения электрона, образуют либо фенокисильные радикалы, либо соответствующие феноляты. Это позволяет разделять различные стадии процессов, протекающих с переносом одного электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Л. Бленке, А. Л. Бучаченко, ДАН, **144**, 392 (1962).
2. В. Д. Походенко, Н. Н. Калибачук, Ж. теорет. и эксперим. химии, **6**, 124 (1970).
3. K. Ingold, Chem. Revs., **61**, 563, (1961).
4. J. Howard, K. Ingold, Canad. J. Chem., **40**, 1857 (1962).
5. Е. Г. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **27**, 365 (1958).
6. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2015.
7. Г. А. Злобина, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1666.
8. В. В. Ершов, Докт. диссерт., Ин-т орг. химии АН СССР, Москва, 1965.
9. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, М. А. Нейман, ЖФХ, **41**, 705 (1967).
10. N. Hash, J. Chem. Soc., **1953**, 2375.
11. G. Corringier, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4385 (1964).
12. R. Bacon, O. Stewart, Chem. Commun., **1967**, 977.
13. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 174.
14. А. А. Володькин, В. В. Ершов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Д. Х. Расулева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 859.
15. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1971**, 1333.
16. B. Smith, U. Persmark, E. Edman, Acta chem. Scand., **17**, 709 (1963).
17. C. Cook, C. Depatie, E. English, J. Org. Chem., **24**, 1356 (1959).
18. R. Kreilick, S. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 306 (1962).
19. R. Kreilick, S. Weissman, Там же, **88**, 2645 (1966).
20. E. Müller, R. Mayer, B. Nagg, A. Schick, K. Scheffler, Ann., **645**, 1 (1961).
21. A. Suttie, Tetrahedron letters, **1969**, 953.
22. V. Parker, A. Rolan, J. Electroanal. Chem. interfaccial Electrochem., **30**, 502 (1971).
23. A. Rolan, J. Chem. Soc., (D) **1971**, 1643.
24. Б. И. Шапиро, Л. В. Охлобыстина, В. М. Хуторецкий, А. В. Файнзильберг, Я. К. Сыркин, ДАН, **190**, 151 (1970).
25. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобыстин, Н. Г. Раджабов, ДАН, **191**, 119 (1970).
26. T. Bruice, M. Gregory, S. Walters, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1612 (1968).
27. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, Б. Я. Медведев, О. Ю. Охлобыстин, Л. В. Эрмансон, ДАН, **193**, 583 (1970).
28. A. Bikel, H. Gersmann, Proc. Chem. Soc., **1957**, 231.
29. J. Conradi, G. McLaren, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4745 (1960).
30. K. Ley, Angew. Chem., **70**, 74 (1958).
31. E. Müller, E. Schmidt, Chem. Ber., **97**, 2614 (1964).
32. M. Pianka, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 2618.
33. М. П. Пономарчук, Л. Ф. Касухин, В. Д. Походенко, ЖОХ, **41**, 43 (1971).
34. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобыстин, Н. Г. Раджабов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1811.
35. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобыстин, Н. Г. Раджабов, Там же, **1971**, 2062.
36. Н. Н. Бубнов, С. Г. Кукес, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1972**, 2094.
37. С. Г. Кукес, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Там же, **1973**, 184.

38. С. Г. Кукес, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Там же, **1973**, 186.
39. Л. М. Стригун, Л. С. Вартамян, П. М. Эмануэль, Усп. химии, **37**, 969 (1968).
40. Л. М. Стригун, Л. С. Вартамян, А. А. Володькин, А. И. Прокофьев, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2242.
41. В. Д. Походенко, Н. Н. Калибабчук, ЖОХ, **5**, 1413 (1969).
42. J. Pilar, L. Buben, J. Pospisil, Tetrahedron Letters, **1968**, 4203.
43. H. Gersmann, A. Bickel, J. Chem. Soc., **1962**, 2356.
44. M. Kharasch, B. Joshi, J. Org. Chem., **22**, 1439 (1957).
45. A. Rieker, P. Niederer, H. Stegmann, Tetrahedron Letters, **1971**, 3873.
46. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 324.
47. И. Т. Иоффе, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Там же, **1971**, 2844.
48. E. Müller, K. Ley, W. Kiedaisch, Chem. Ber., **87**, 1605 (1954).
49. В. Д. Походенко, Н. Н. Калибабчук, ЖОХ, **5**, 1794 (1969).
50. Н. Н. Калибабчук, Г. В. Саидул, В. Д. Походенко, ЖОХ, **39**, 2140 (1969).
51. Н. Н. Калибабчук, Л. М. Голубенкова, В. Д. Походенко, Там же, **41**, 2205 (1971).
52. В. Д. Походенко, В. А. Бидзия, Ж. теорет. и эксперим. химии, **2**, 691 (1966).
53. E. Müller, K. Ley, Naturforsch., **8b**, 694 (1953).
54. E. Müller, K. Ley, Chem. Ber., **87**, 922 (1954).
55. A. Rieker, E. Müller, Naturforsch., **17b**, 718 (1962).
56. E. Müller, P. Ziemek, A. Rieker, Tetrahedron Letters, **1964**, 207.
57. В. В. Ершов, А. А. Володькин, М. В. Тарханова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2470.
58. C. Cook, R. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6242 (1953).
59. E. Müller, A. Schick, K. Scheffler, Chem. Ber., **92**, 474 (1959).
60. E. Müller, K. Ley, Chem. Ber., **88**, 601 (1955).
61. E. Müller, A. Rieker, K. Ley, R. Mayer, K. Scheffler, Chem. Ber., **92**, 2278 (1959).
62. С. Г. Кукес, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, И. Б. Христман, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 944.
63. Г. А. Разуваев, Г. А. Аабакумов, Е. С. Климов, ДАН, **205**, 1093 (1972).
64. W. D. Pokhodenko, N. N. Kalibabtschuk, W. A. Khizny, Апп., **743**, 192 (1971).
65. K. Dimroth, W. Umbach, H. Thomas, Chem. Ber., **100**, 132 (1967).
66. В. А. Хижный, В. Д. Походенко, ЖОХ, **5**, 2189 (1969).
67. K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer, Chem. Ber., **90**, 2058, (1957).
68. E. Müller, K. Ley, W. Kiedaisch, Там же, **88**, 1819 (1955).
69. В. Д. Походенко, Докт. диссерт., Ин-т физ. химии, Киев, 1969.
70. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, Энергия разрыва химической связи. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, 1962.
71. L. Mahoney, M. Da'Rooge, J. Am. Chem. Soc., **92**, 890 (1970).
72. А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, О. П. Суханова, Ю. Г. Мамедова, ЖФХ, **37**, 221 (1963).
73. M. Da'Rooge, L. Mahoney, J. Org. Chem., **32**, 1 (1967).
74. K. Ley, E. Müller, W. Schmidhuber, Angew. Chem., **70**, 75 (1958).
75. А. Л. Бучаченко, Е. И. Слобнов, С. Р. Рафигов, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1118.
76. С. Г. Кукес, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Там же, **1972**, 984.
77. Д. Х. Расулева, А. А. Володькин, В. В. Ершов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1659.
78. A. Streitwieser, J. Molecular. Orbital Theory for Organic Chemists. New York, 1961, p. 173.
79. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1968**, 1712.
80. R. Stebbins, F. Sticilio, Tetrahedron, **1970**, 291.
81. G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **77**, 334 (1955).
82. А. И. Прокофьев, В. М. Чибрикин, В. В. Ершов, Г. А. Злобина, Сб. статей. Ж. структур. химии, Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, **1967**, 110.
83. А. А. Володькин, В. В. Ершов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Д. Х. Расулева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 856.
84. M. Tsubota, J. Chem. Soc. Japan, **89**, 608 (1968).

85. В. Д. Походенко, Н. Н. Калибабчук, ЖОрХ, 2, 1397 (1966).
86. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, Н. Н. Калибабчук, В. С. Куц, ДАН, 172, 122 (1967).
87. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1104.
88. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, 1972, 642.
89. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, Там же, 1972, 640.
90. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, 1972, 933.
91. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, 1972, 935.
92. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, ДАН, 204, 114 (1972).
93. В. В. Ершов, А. А. Володькин, А. Л. Бучаченко, Д. Х. Расулева, В. И. Володькина, Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, 972.
94. В. В. Ершов, Д. Х. Расулева, В. В. Володькин, Там же, 1970, 956.
95. А. А. Володькин, Д. Х. Расулева, В. В. Ершов, Там же, 1971, 2801.
96. Н. Н. Калибабчук, Кандид. диссерт., Ин-т физической химии АН УССР, Киев, 1969.
97. А. А. Володькин, М. В. Тарханова, А. Л. Бучаченко, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 63.
98. M. Tsubota, J. Chem. Soc. Japan, 89, 602 (1968).
99. E. Müller, K. Ley, G. Schlechte, Chem. Ber., 90, 2660 (1957).
100. А. А. Володькин, В. В. Ершов, В. И. Володькина, Д. Г. Победимский, Д. Х. Расулева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2311.
101. C. Cook, N. Nash, H. Flanagan, J. Am. Chem. Soc., 77, 1783 (1955).
102. E. Müller, B. Teissier, H. Eggensperger, Ann. 705, 54 (1967).
103. R. Bauer, G. Coppinger, Tetrahedron, 19, 1201 (1963).
104. C. Bohn, T. Campbell, J. Org. Chem., 22, 458 (1957).
105. E. Müller, K. Ley, G. Schlechte, Angew. Chem., 69, 204 (1957).
106. T. Matsuura, K. Ogura, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 28, 461 (1970).
107. C. Coppinger, T. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 75, 734 (1953).
108. B. Miller, Tetrahedron letters, 1964, 3527.
109. B. Miller, J. Org. Chem., 30, 1964 (1965).
110. А. А. Володькин, М. В. Тарханова, В. В. Ершов, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1583.
111. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 893.
112. М. В. Тарханова, Кандид. диссерт., Ин-т орг. хим., АН СССР, Москва, 1971.
113. C. Bamford, G. Eastmond, D. Whittle, J. Organometal. Chem. 17, 33 (1969).
114. А. А. Володькин, В. В. Ершов, М. В. Тарханова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1373.
115. А. А. Блюменфельд, Л. В. Брюховецкая, Г. В. Фомин, С. М. Шейн, ЖФХ, 44, 931 (1970).
116. Д. Г. Победимский, Усп. химии, 40, 254 (1971).
117. М. С. Хлопьянкина, А. Л. Бучаченко, А. Г. Васильева, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1296.
118. А. А. Володькин, Д. Х. Расулева, В. В. Ершов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов, С. Г. Кукес, Там же, 1972, 1212.
119. Д. Х. Расулева, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, С. Г. Кукес, Там же, 1972, 1446.
120. Н. Н. Бубнов, С. Г. Кукес, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, Д. Х. Расулева, В. В. Ершов, ДАН, 204, 865 (1972).
121. L. Denivelle, M. Nedayatullah, C. r., 253, 2711 (1961).
122. K. Ley, E. Müller, Chem. Ber., 89, 1402 (1956).
123. В. В. Ершов, Г. А. Злобина, ЖОрХ, 2, 299 (1966).
124. A. Rieker, G. Henes, Tetrahedron Letters, 1968, 3775.

Институт химической физики

АН СССР, Москва

Институт элементоорганических соединений

АН СССР, Москва