

УДК 547.121; 547.13

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

З. В. Тодрес

Рассмотрены данные, характеризующие вклад электронных переносов в стереохимию реакций органических соединений. Проведен анализ стереохимических изменений, сопровождающих электронный перенос. Показано, что понижение барьера вращения при электронном переносе облегчает *цис-транс*-изомеризацию этиленов, а увеличение разницы в энергиях ротаторов некоторых ион-радикалов сравнительно с нейтральными молекулами снижает скорость взаимного вращения. Обсуждено влияние, которое оказывает образование ионных пар между анионной и катионной частями ион-радикальной соли на стабилизацию необычных геометрических форм молекулы. Как особый случай электронного переноса рассмотрен переход циклополиенов в ионные формы с кольцевым контуром делокализованных электронов, что закрепляет атомы цикла в одной плоскости. Сопоставлены химические и физические свойства циклооктатетраена, азодина и их ионных форм.

Библиография — 143 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

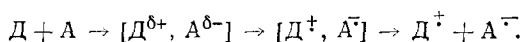
I. Введение	2274
II. Геометрическая изомеризация как результат электронного переноса	2275
III. Влияние координационных взаимодействий на стереохимию электронного переноса	2285
IV. Конформационная неоднородность продуктов электронного переноса	2288
V. Электронный перенос и конформация циклополиенов	2290

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы электронного переноса занимают все более важное место в современных представлениях о механизме реакций^{1,2}. При этом полагают, что перемещению атомов или атомных группировок в ходе химического превращения предшествует перенос электронов от одной из реагирующих молекул к другой³. Таким образом, учет роли электронных переносов может существенно расширить сведения о механизме реакции и тем облегчить подбор оптимальных условий ее проведения. Естественно, что изучение электронных переносов стало возможным лишь сейчас, когда в химическую практику вошли новые инструментальные методы исследования, в особенности ЭПР и ЯМР, а также радиоспектроскопия химических поляризованных ядер.

В результате электронного переноса получают продукты, обладающие новыми интересными свойствами. Отметим, что при одноэлектронном переносе образуются продукты, отвечающие передаче единичного заряда от донора (Д) к акцептору (А). Продукты неполного переноса — донорно-акцепторные комплексы — изучены уже в достаточной мере. Со времени работ Измаильского^{4,5}, а затем Брекмана⁶ и Малликена⁷ были достигнуты большие успехи в выяснении строения комплексов с переносом заряда, их термодинамических и спектральных характеристик, см.^{8,9}. Значительное внимание обычно уделяют выявлению роли таких комплексов в механизме реакции^{10,11}. Молекулярные комплексы образу-

ются в случаях, когда взаимодействия D и A недостаточно для полного переноса заряда; при полном переносе заряда продуктами оказываются ион-радикальные соли или даже свободные ион-радикалы

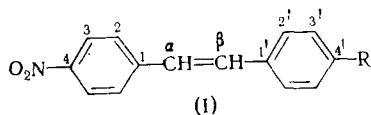


Естественно, что молекулы, участвующие в переносе заряда, претерпевают изменения в электронном строении, и тем большие, чем сильнее донорно-акцепторное взаимодействие. При этом возможно и качественно новое следствие, когда изменение в электронном строении приводит к изменению молекулярной геометрии. Однако геометрическим следствиям переноса заряда до сих пор не уделялось должного внимания. Рассматривая свойства комплексов с переносом заряда, обычно принимали, что при образовании комплекса ни донор, ни акцептор не изменяют своей геометрии, см., например, ¹². При этом основывались на выводах Орджела и Малликена ¹³, что геометрия комплексов с переносом заряда (или стерический эффект) в общем не влияет на положение спектральных полос переноса заряда.

Вместе с тем, рентгеноструктурные исследования показывают, что образование ион-радикальной соли, $[D^{\cdot+}, A^{\cdot-}]$, уже сопровождается серьезным искажением геометрии исходной молекулы. Например, переход от нейтральной молекулы 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана к анион-радикалу сопряжен с удлинением кратных и укорочением ординарных связей. Этот эффект наблюдали на примере рубидиевой ¹⁴, морфолиниевой ¹⁵ и 1-метил-*N*-этилбензимидазолиевой ¹⁶ солей.

II. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Присоединение к молекуле 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана дополнительного электрона приводит к изменению ее электронного строения: порядки кратных связей понижаются, а ординарных связей — возрастают ¹⁴. Сходное изменение порядков связей выявляется и квантово-механическими расчетами методом МО Хюккеля для случая переноса электрона к пара-нитростильбену и его замещенным общей формулы (I) ¹⁷. В ион-радикале порядок связи $\alpha - \beta$ понижен, а порядки связей $1 - \alpha$ и $\beta - 1'$ повышены. В ядре вырастают порядки связей $2 - 3$ и $2' - 3'$, тогда как порядки связей $1 - 2$ ($1' - 2'$) и $3 - 4$ ($3' - 4'$) падают.



Аналогичные результаты получены при расчетах ион-радикалов *p*-нитродифенилов ¹⁸. Расчеты показывают, следовательно, что перенос электрона к нитростильбенам (I) может привести к изменениям в электронном строении, которые граничат с образованием хиноидной структуры, а этиленовая связь $\alpha - \beta$ начинает приближаться к простой. В основном состоянии молекулы стильбена вращение фенильных ядер вокруг этиленовой связи запрещено. Однако частичное понижение двоевязанности между атомами α и β в результате электронного переноса должно, по видимому, приводить к некоторому снижению энергетического барьера вращения. Наличие нитрогруппы в стильбене, конечно, способствует его переходу в хиноидную форму. Поэтому весьма интересными кажутся недавние расчеты ионных форм незамещенного стильбена, проведенные

с использованием комбинации методов Коулсона — Хэя и МО ЛКАО¹⁹. Эти расчеты показывают, что превращение стильбена в катион- или в анион-радикал снижает барьер *цис-транс*-изомеризации почти вдвое. Результаты расчетов приведены на рис. 1, для оценки их правильности важно указать, что вычисленная энергия *цис-транс*-изомеризации нейтральной молекулы стильбена находится в хорошем согласии с термодимическими измерениями¹⁹. Геометрические параметры стильбена, получаемые расчетом, и данные рентгеноструктурного анализа также хорошо согласуются между собою¹⁹. Вычисленное значение барьера *цис-транс*-изомеризации стильбена (35,4 ккал/моль) удовлетворительно согласуется с опытным (36,7 ккал/моль), а предсказанная величина этого барьера для первого возбужденного состояния весьма мала, как и принято в известных моделях фотоизомеризации стильбена¹⁹.

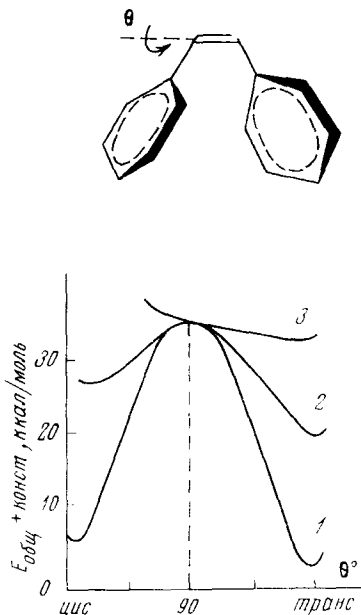


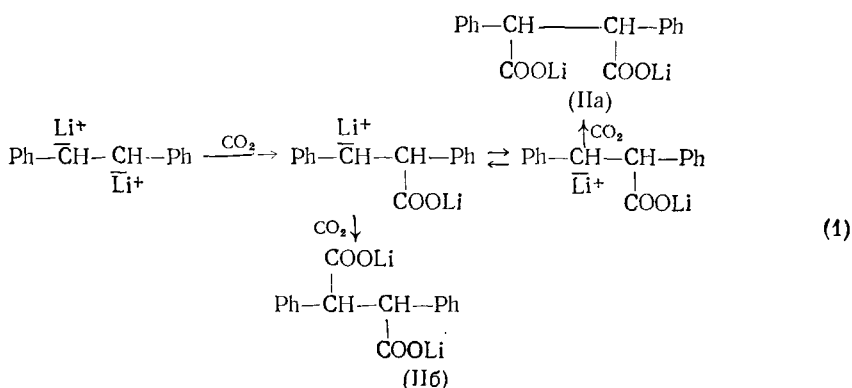
Рис. 1. Изменение энергии $E_{\text{общ}}$ молекулы стильбена и ион-радикалов стильбена в зависимости от угла поворота ядер θ вокруг центральной этиленовой связи (для *цис*-конфигурации $\theta = 0^\circ$): 1 — нейтральная молекула; 2 — анион или катион-радикал; 3 — молекула в первом возбужденном состоянии

С точки зрения результатов этих расчетов интересно рассмотреть опытные данные о поведении олефинов в реакциях, промежуточной стадией которых может быть электронный перенос. Шленк и Бергманн^{20, 21} установили, что при обработке этиленовых соединений щелочными металлами в эфирах образуются аддукты, которые с углекислым газом дают дикарбоновые кислоты. Пространственное строение этих кислот, как оказалось, определяется не конфигурацией исходного этилена, а природой использованного металла.

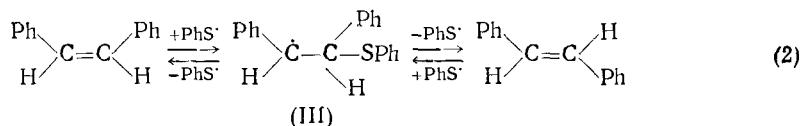
Выяснилось, что при взаимодействии вицинальных органодинметаллических производных с иодистым металлом образуются не продукты метилирования, а исходные этилены. При этом как из *транс*- так и из *цис*-стильбена после обработки металлами и затем иодистым метилом получается только *транс*-изомер. Примесь *транс*-стильбена появлялась и в некоторых опытах по карбоксилированию продуктов обработки *цис*-стильбена щелочными металлами. Данные Шленка и Бергманна проверяли Райт с сотр.^{22, 23}, а также Дорен и Ва-

ак²⁴. Оказалось, что олефины очень легко образуют продукты присоединения двух атомов щелочного металла (дианионы), при этом наблюдается изменение цвета. Электронные спектры дианиона и анион-радикала стильбена мало различимы²⁴, спектры ЭПР не записывали. При обработке диметилсульфатом продукт металлирования стильбена дает 2,3-дифенилбутан, но с иодистым метилом, метиловым спиртом и бензоилхлоридом регенерирует стильбен, который всегда имеет *транс*-строение. Поскольку в реакции использовали щелочные металлы, способные исчерпывающе восстанавливать двойную связь этилена, возможно, что эти наблюдения обусловлены особенностями структуры дианиона стильбена. Как считают Шварц и сотр.²⁵, анион-радикал *цис*-стильбена стабилен, а изомеризации подвергается именно продукт двухэлектронного переноса, дианион. Дианион стильбена, по данным²⁶, является почти

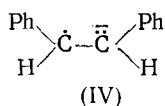
плоским, и его соли со щелочными металлами в эфирных растворителях представляют собой ионные агрегаты, в которых катионы располагаются вблизи атомов углерода центральной этиленовой связи выше и ниже плоскости молекулы. Замещение у одного из этиленовых атомов углерода вызывает взаимное вращение²⁷. Вот почему при карбоксилировании дилитиевых аддуктов как *цис*-, так и *транс*-стильбена в эфире Райт²² получил одну и ту же смесь дилитиевых солей *мезо*- и *d,l*-дифенилянтарных кислот (IIa и IIб) в соотношении 2 : 1, схема (1).



Подобным образом *цис*-стильбен переходит в *транс*-форму при нагревании в присутствии следов тиофенола. Установлено²⁸, что эта изомеризация обусловлена присоединением и отщеплением фенилтильного радикала к стильбену, схема (2).



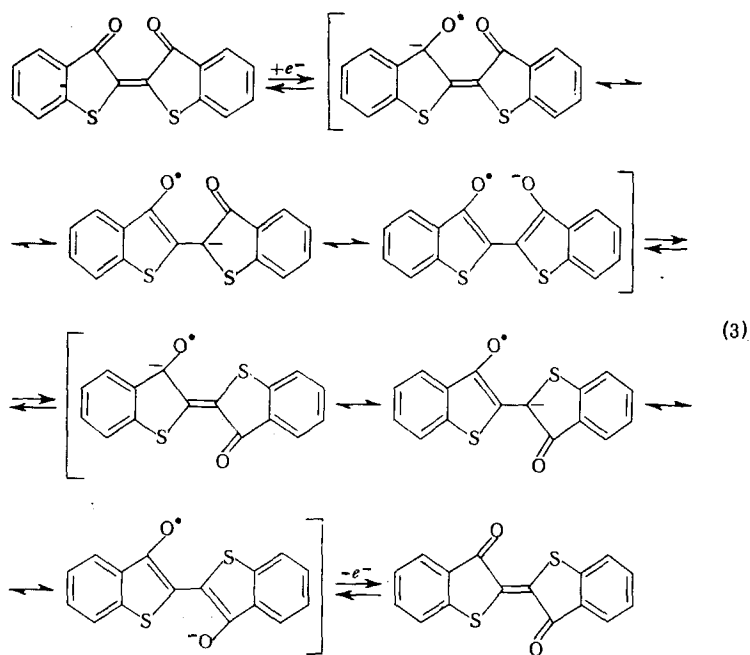
В отличие от переноса двух электронов, захват одного электрона еще не превращает стильбен в почти «гидрированный» продукт. Однако по состоянию центральной этиленовой связи такой анион-радикал (IV) приближается к радикалу (III).



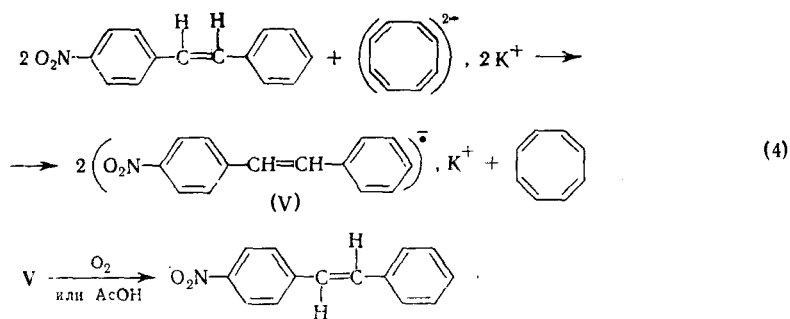
Джонсон и Чень^{29, 30} попытались сравнить между собой спектры ЭПР анион-радикалов *цис*- и *транс*-стильбена и сопоставить скорости переноса электрона от этих анион-радикалов к соответствующим нейтральным молекулам. Авторы полагали, что спектры ЭПР должны хотя бы немного различаться, а скорость электронного переноса к *цис*-стильбену, если процесс связан с изменением конфигурации, должна отличаться от скорости простого обмена электроном между *транс*-стильбеном и его анион-радикалом. Обмен электроном между частицами, обладающими сходной конфигурацией, должен проходить быстрее³¹. Выяснилось, что спектры ЭПР калиевых или тетраалкиламмониевых солей анион-радикалов из *цис*- или из *транс*-стильбена существенно не различаются. Однако, как подчеркивают Джонсон и Чень, отсутствие различий в спектрах ЭПР

еще не позволяет судить о том, что *цис*- и *транс*-стильбены дают анион-радикалы одинакового строения. Не удалось выявить и различия в скорости электронного переноса от анион-радикала к нейтральной молекуле. При получении анион-радикала стильбена в присутствии большого количества *цис*-стильбена оказалось невозможным измерить уширение линий ЭПР при обмене и, следовательно, рассчитать константу скорости электронного переноса. Изменив методику получения анион-радикалов, Чень и Маркгрэф³² смогли методом ЭПР обнаружить разницу в кинетике реакций электронного переноса с участием *цис*- и *транс*-стильбенов. Для этого пришлось применить УФ-облучение. Однако облучение резко снижает величину активационного барьера изомеризации, ср. рис. 1. Ясно, что в таких условиях наблюдаются лишь скорости сложных процессов и что полученные величины нельзя относить только к электронному переносу. Значения константы скорости реакции для *транс*- и *цис*-стильбенов составляют 10^9 и 10^3 л/моль·сек, соответственно. Если бы так различались константы скорости электронного переноса, это значило бы, что анион-радикалы стильбена имеют *транс*-конфигурацию. В ряде работ отмечается, однако, что при УФ-облучении анион-радикалов происходит их *цис-транс*-изомеризация, а не *транс-цис*-изомеризация, как в случае соответствующих нейтральных соединений^{33, 34}.

Чень и сотр.³⁵ использовали комбинацию метода ЭПР с УФ-облучением также для исследования анион-радикалов, образующихся при восстановлении тиюиндиго металлическим калием. Какой-либо разницы в скорости обмена электроном между анион-радикалом тиюиндиго и *цис*- или *транс*-тиоиндиго обнаружено не было. Однако авторы все же полагают, что парамагнитная частица, образующаяся из тиюиндиго, имеет *транс*-строение. Движущей силой изомеризации является, по их мнению, взаимное отталкивание карбонильных групп, которое резко усиливается после переноса электрона, схема (3).



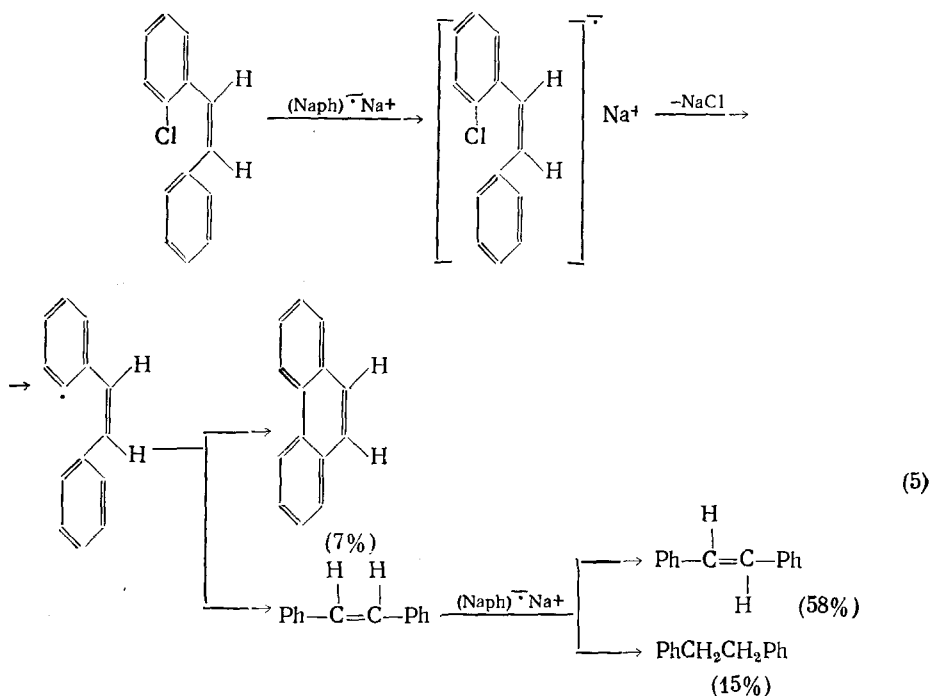
Прямое доказательство *цис-транс*-изомеризации в результате электронного переноса было получено³⁶ при изучении реакции дикалийорганического производного циклооктатетраена с нитропроизводными стибена типа (I, R=H или NO₂) в ТГФ. В ТГФ реакция является гомогенной. Циклооктатетраендикалий—довольно слабый восстановитель. После передачи электронов он превращается в нейтральный циклооктатетраен, выход которого легко определить. Все это позволяет точно дозировать количество донора, оценивать глубину электронного переноса, определять природу продуктов и выяснять их реакционную способность. Установлено, что 4-нитро-*цис*-стиббен (I, R=H) дает в этих условиях калиевую соль анион-радикала, спектр ЭПР которого был получен и проанализирован. После обработки продуктов реакции, указанной на схеме (4), кислородом был выделен 4-нитростиббен в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров с соотношением 1,5:1, общий выход 80%. При этом реакция электронного переноса проходила полностью (количественное образование циклооктатетраена). При использовании эквимолекулярных количеств донора и акцептора, т. е. в условиях двухэлектронного восстановления 4-нитро-*цис*-стиббена, также наблюдалась лишь частичная *цис-транс*-изомеризация. Кислород снимает с анион-радикала электрон, например, при реакции калиевой соли нитробензола с кислородом в ТГФ образуется нитробензол с выходом 80%. Нейтральное соединение образуется и при обработке нитробензенида калия в ТГФ водой³⁷. Если продукты электронного переноса к 4-нитро-*цис*-стиббену обработать водой или уксусной кислотой, получается та же смесь *цис*- и *транс*-4-нитростиббенов, общий выход 90%³⁸. Поскольку ни кислород, ни получающийся ацетат калия не вызывают каких-либо химических изменений 4-нитро-*цис*-стиббена в растворе ТГФ, был сделан вывод, что реакция идет по схеме (4).



Одноэлектронный перенос к 4-нитро-*транс*-стиббену в тех же условиях приводит к получению исходного *транс*-изомера и к количественному образованию циклооктатетраена. Отсутствие изомеризации 4-нитро-*транс*-стиббена, видимо, объясняется тем, что в условиях реакции энергетический барьер перегруппировки анион-радикала этого соединения в *цис*-изомер лежит значительно выше, чем для *транс*-превращения анион-радикала 4-нитро-*цис*-стиббена. Так, по данным¹⁹, превращение анион-радикала *цис*-стиббена в *транс*-изомер требует примерно 10 ккал/моль, тогда как переход от *транс*- к *цис*-форме анион-радикала — около 18 ккал/моль, ср. рис. 1. Симметрично построенный 4,4'-динитро-*цис*-стиббен при обработке циклооктатетраендикалием и затем кислородом или уксусной кислотой целиком превращается в *транс*-изо-

мер³⁸. Интересно, что в результате протонирования анион-радикалов или дианионов из пара-нитрозамещенных стильбена *p*-нитродибензилы не образуются, т. е. этиленовая связь не гидрируется. Этот факт представляется неожиданным, поскольку электронный перенос от нафталинида натрия к стильбену в ТГФ приводит, после протонирования, к дибензилу, см. схему (5)³⁹. Введение нитрогруппы в стильбен, конечно, должно способствовать восстановлению. По-видимому, в случае нитро-стильбена дополнительный электрон достаточно эффективно удерживается нитрогруппой, что и препятствует присоединению протонов к атомам углерода этиленовой связи. Иначе говоря, степень электронного насыщения центральной этиленовой связи в рассматриваемых продуктах достаточна для изомеризации, но не достаточна для присоединения протонов.

Выводы, полученные при исследовании стереохимических результатов электронного переноса, находятся в соответствии с данными литературы относительно поведения соответствующих нейтральных соединений в условиях, когда возможен обмен электронами. Так, селективное восстановление 4,4'-динитrostильбена оловом в соляной кислоте приводит к 4,4'-диамино-*транс*-стильбену, независимо от того, *цис*- или *транс*-конфигурацию имело исходное динитросоединение⁴⁰. 4-Нитро-*цис*-стильбен при действии метилата калия превращается в смесь *цис*- и *транс*-изомеров⁴¹. 4-Хлор-*цис*-стильбен при обработке литием в эфире и затем двуокисью углерода образует смесь продуктов, состоящую из 4-хлор-*транс*-стильбена, 4-хлор-*цис*-стильбена и *транс*-стильбен-4-карбоновой кислоты⁴². Взаимодействие 2-хлор-*цис*-стильбена с избытком нафталинида натрия, $[(\text{Naph})^-\text{Na}^+]$, в ТГФ приводит к фенантрону, дибензилу и *транс*-стильбену; наблюдаемые превращения авторы работы³⁹ объясняют схемой (5).

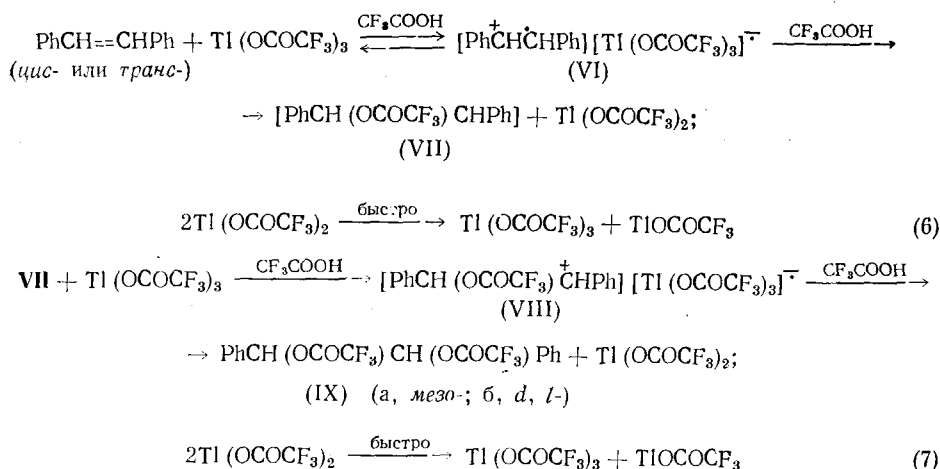


Присоединение электрона к двойной связи снижает, как мы видим, барьер вращения вокруг этой связи. Одноэлектронное восстановление этиленовых соединений в известном смысле можно рассматривать как ступень к превращению в производные этана. С этой точки зрения принципиально важно знать, каковы должны быть стереохимические результаты отнятия электрона от двойной связи. Расчеты⁴⁹ показывают, что повышенная стабильность *транс*-формы свойственна также катион-радикалу стильбена, т. е. продукту одноэлектронного окисления. Экспериментальных подтверждений этому пока еще недостаточно. Известно⁴³, что дымящая азотная кислота вызывает *транс*-изомеризацию *цис*-стильбена. Превращение *цис*-стильбена в *транс*-стильбен под действием иода⁴³, возможно, идет через образование катион-радикала стильбена и иодид-аниона, которые затем дают нейтральный стильбен (*транс*-форма) и иод. В данном случае может, конечно, и не быть полного переноса заряда. Изомеризация может происходить в комплексе, в котором орбитали донора и акцептора сильно перекрываются. Действительно, *цис*- и *транс*-стильбены в гексане дают с иодом разные комплексы, у которых наблюдаются полосы переноса заряда при 354 и 365 нм соответственно⁴⁴. При этом из литературы не ясно, происходит ли со временем слияние этих полос, а радиоспектроскопических исследований системы не проводили. Между тем, было бы интересно выяснить, приводит ли рассматриваемое взаимодействие к появлению парамагнитных частиц, наблюдается ли сдвиг ПМР-сигнала олефиновых протонов *цис*-стильбена в результате смешения реагентов. Так например, диметилмалеат в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила

обнаруживает сдвиг сигнала протонов группы $=\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ в сильное поле⁴⁵. Сигналы протонов метильных групп диметилмалеата не меняют своего положения. Отсюда следует, что образуется комплекс, в котором имеет место перекрывание орбитали неспаренного электрона радикала с π -орбиталями двойной связи диметилмалеата. В присутствии азотокисного радикала резко возрастает скорость изомеризации диметилмалеата в диметилфумарат, причем радикал не расходуется. Вероятность изомеризации малеата в комплексе с радикалом на семь порядков превышает вероятность изомеризации свободной молекулы⁴⁵.

По данным⁴⁶, окисление *цис*-стильбена солями $\text{Mn}(\text{OAc})_3$, $\text{Co}(\text{OAc})_3$ в уксусной кислоте или солью $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ в трифторуксусной кислоте приводит к смеси ацетатов (соответственно, трифторацетатов) гидробензоина (*мезо*-тип) и изогидробензоина (*d*, *l*-тип). Как и при синтезе дифенилантарных кислот по схеме (1), производных *мезо*-типа получается примерно вдвое больше, чем производных *d*, *l*-типа. Такое соотношение стереоизомеров сохраняется и в случае *транс*-стильбена, но окисление идет быстрее. Если использовать $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ в уксусной кислоте, то *транс*-стильбен окисляется в семь раз быстрее, чем *цис*-стильбен. Часть олефина по окончании процесса остается неизрасходованной, и из *цис*-стильбена образуется заметное количество *транс*-изомера. Соли двухвалентных металлов, например $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, образующиеся в результате реакции, не способны вызывать *транс*-изомеризацию *цис*-стильбена. Не вызывает такой изомеризации и трифторуксусная кислота. При использовании в качестве окислителя $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ в CF_3COOH обнаружен катион-радикал стильбена, количество которого уменьшается в ходе реакции. В работе⁴⁶ предложены схемы (6) и (7), согласно которым при одноэлектронном окислении стильбена промежуточно образуется катион-радикал, возможно, в виде комплекса (VI). Эта стадия обратима. Если в схеме (6) исходным соединением является *цис*-стильбен, то органическая часть

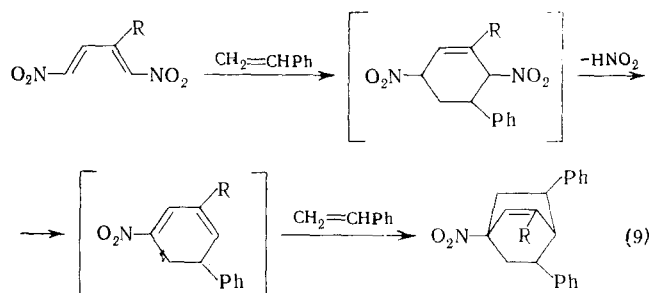
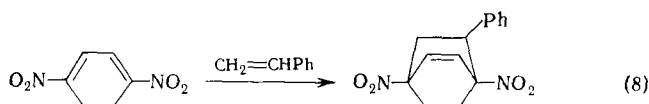
комплекса (VI) способна, хотя бы частично, претерпевать *цис-транс*-изомеризацию. Ацетоксилирование VI и окисление получающегося при этом радикала (VII) приводит к комплексу (VIII), который распадается с образованием конечных продуктов (IXа) (*мезо*-тип) и (IXб) (*d, l*-тип), как на схеме (7).



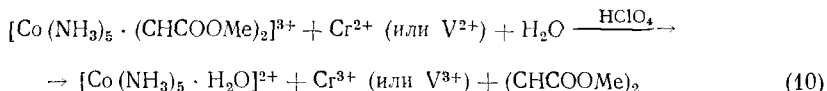
Соль $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$, которая должна быть парамагнитной, очень быстро диспропорционирует⁴⁷, см. схемы (6) и (7). В результате образуются диамагнитные трифторацетаты Ti^{3+} и Ti^+ , а в спектре ЭПР наблюдается только катион-радикал стильбена. В трифторуксусной кислоте из-за весьма высокой кислотности реакция ацетоксилирования двойной связи идет не через присоединение Ti^{3+} к одному из олефиновых атомов (как в случае AsOH^{48}), а через одноэлектронное окисление до катион-радикала.

С точки зрения тех изменений геометрии, которые вызывает перенос электронов, было бы интересно еще раз обратиться к механизму 1,4-присоединения диенов к этиленовой связи (реакция Дильса—Альдера). В этой реакции также возможна ранняя стадия переноса заряда⁴⁹, связанная с изменением геометрии исходных реагентов. Естественно, наиболее четко такой эффект может проявиться в случае, когда существует разница в полярности диена и диенофила. Примером, когда такая разница весьма велика, служит реакция стирола с 1,4-динитро-1,3-бутадиеном. Ясно, что последний нужно рассматривать по отношению к стиrolу как акцептор электронов. Диены этого типа не активны в классической реакции диенового синтеза⁵⁰, но реагируют с нуклеофильными диенофилами типа стирола⁵¹. Реакция носит, таким образом, «обращенный» электронный характер. 1,4-Динитро-1,3-циклогексадиен реагирует со стиролом в сравнительно мягких условиях (100°, 10 час., в ксилоле) с образованием аддукта 1:1, схема (8)⁵¹. Фиксированная *S*-*цис*-конфигурация этого диена не изменяется и на промежуточных стадиях, что обеспечивает соблюдение известных правил Альдера и Штайна⁴⁹. Конфигурация 1,4-динитро-1,3-диенов с открытой цепью может изменяться на начальных стадиях реакции, поэтому для образования аддуктов требуются более жесткие условия. Реакция идет лишь при нагревании до 140° 40 час. без растворителя, сопровождается отщеплением нитрогруппы и повторным взаимодействием с диенофилом, схема (9)⁵¹. Можно полагать, что более жесткие условия нужны для придания диеновому ком-

поненту переходного комплекса такой конфигурации, какая необходима для образования цикла *.



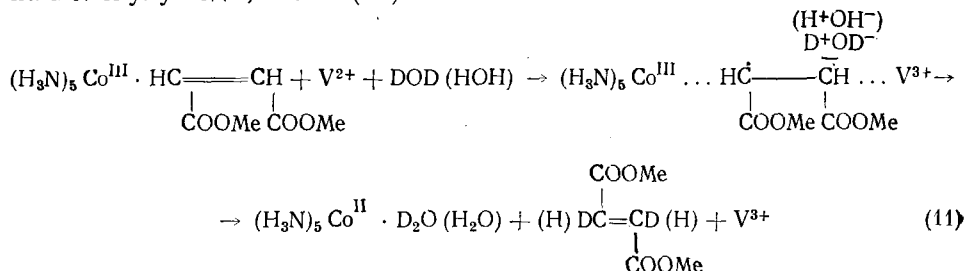
Подтверждение *цис-транс*-изомеризации в ходе химической реакции, включающей стадию электронного переноса, было получено Таубе и Фрезером⁵³. Авторы исследовали взаимодействие ионов Cr^{2+} или V^{2+} с комплексными солями, содержащими метилмалеатопентаминокобальт-катион. В кислой среде идет окислительно-восстановительная реакция, в результате которой комплексный катион не только уменьшает свой положительный заряд на единицу, но еще обменивает метилмалеатный лиганд на воду, схема (10):



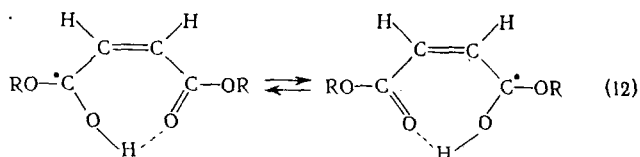
Освобождающийся лиганд в кислой среде гидролизует до этилен-1,2-дикарбоновой кислоты. При этом, однако, не вся образующаяся кислота имеет *цис*-конфигурацию, отвечающую лиганду в исходном комплексе. Наряду с малеиновой (*цис*-) получается и фумаровая (*транс*-) кислота; количество последней тем больше, чем выше концентрация хлорной кислоты в реакционной смеси. В присутствии D_2O получается смесь изомерных кислот, и $\text{C}-\text{D}$ -связи содержит только фумаровая, но не малеиновая кислота. При восстановлении метилфумаратопентаминокобальт-иона в D_2O (ср. схему 10), образуется только фумаровая кислота, без примеси малеиновой; образующаяся фумаровая кислота не содержит связей $\text{C}-\text{D}$. По всей видимости, перенос электрона от Cr^{2+} или от V^{2+} к комплексному иону совершается по механизму так называемого «двойного обмена»⁵⁴. Восстановитель (Cr^{2+} , V^{2+}) передает электрон мостиковой группе (малеату), а та — окислителю (Co^{III}). Таким образом, мостиковая $(\text{CHCOOMe})_2$ -группа поочередно то восстанавливается, то окисляется. При этом происходит изомеризация *цис*- в *транс*-этилендикарбоновую кислоту. Когда электрон локализован на этиленовой связи, происходит присоединение протона (дейтерона). После отто-

* Нечто подобное происходит при дегидратации фумаровой кислоты в малеиновый ангидрид при нагревании. Илиел считает⁵², что при высокой температуре дегидратации предшествует изомеризация двойной связи. Термическая изомеризация наблюдалась для многих олефинов; все они имеют барьер вращения вокруг двойной связи ~ 40 ккал/моль⁵².

ка электрона от этиленовой связи отщепляется и ион H^+ (в H_2O) или ионы H^+ и D^+ (в D_2O). Наблюдается изотопный обмен водорода у связи $-C=C-$. Превращение Co^{III} в Co^{II} идет одновременно с замещением диэфира этилендикарбоновой кислоты во внутренней сфере комплекса на молекулу воды, схема (11).

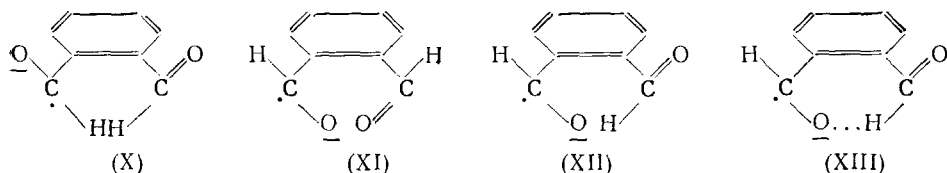


Отсутствие изотопного обмена водорода у атомов этиленовой связи диметилфумаратного лиганда можно объяснить тем, что в этом случае мостик не принимает непосредственного участия в процессе переноса электрона. Роль такого лиганда состоит скорее в сближении двух положительно заряженных ионов для «прямого обмена» электроном⁵⁴ между перекрывающимися орбиталями этих ионов. Работа⁵³ много дала для выяснения механизма внутрисферного электронного переноса. Одновременно с этим была впервые намечена явная связь между электронным переносом и геометрическими превращениями. Затем появилось еще несколько исследований, в которых сопоставлялись свойства продуктов переноса электронов к диалкилфумаратам или к диалкилмалеатам⁵⁵⁻⁵⁹. Было выяснено, что в пиридине, диметилсульфоксиде (ДМСО) и в ДМФА эти соединения восстанавливаются постадийно⁵⁵⁻⁵⁷. На первой стадии образуются анион-радикалы, которые способны к одноэлектронному окислению. Потенциалы полуволн восстановления малеата и фумарата различаются между собою, но одноэлектронное окисление получаемых анион-радикалов характеризуется одинаковыми величинами потенциалов полуволн. Указанные соотношения $E_{1/2}$ катодных и анодных волн сохраняются и при очень большой частоте переключения, вплоть до 500 гц⁵⁷. Это означает, что анион-радикалы, образующиеся из малеата и из фумарата, энергетически близки. Спектры ЭПР продуктов электрохимического восстановления диметилловых эфиров фумаровой и малеиновой кислот при потенциале предельных токов первых волн одинаковы, независимо от температуры записи⁵⁸. Как отмечают авторы, маловероятно, чтобы спектры ЭПР *цис*- и *транс*-анион-радикалов могли быть совершенно одинаковыми. Таким образом, если считать, что спектры ЭПР *цис*- и *транс*-анион-радикалов должны различаться, это наблюдение свидетельствует о быстрой и практически полной *транс*-изомеризации *цис*-анион-радикалов. Вместе с тем, если анион-радикалы получать в протонодонорной среде, *цис*- и *транс*-изомеры дают разные спектры ЭПР⁶⁰ и разные электронные спектры⁵⁹. В этом случае, очевидно, из малеатов образуются необычно стабильные анион-радикалы, структура которых закреплена образованием цикла с участием протона среды⁵⁹, схема (12).

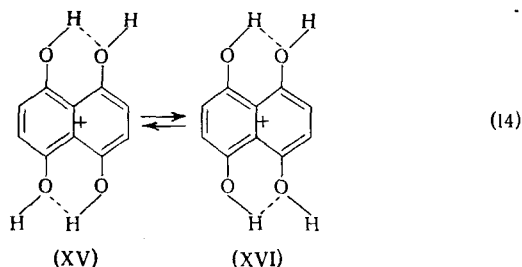
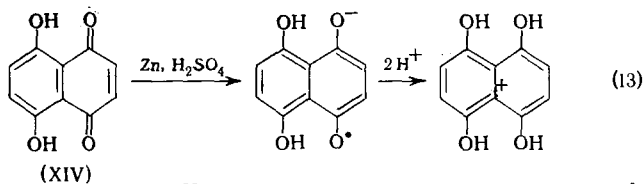


III. ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТЕРЕОХИМИЮ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

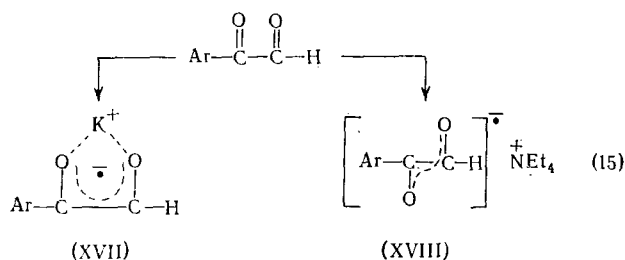
Карбонильные соединения с захватом электрона превращаются в кетилы, которые содержат отрицательно заряженный атом кислорода. Этот атом оказывается особенно сильным акцептором протона. Схема (12) показывает, как образование водородной связи предотвращает *цис-транс*-изомеризацию эфира малеиновой кислоты, которая может иметь место при электронном переносе. Усиление сродства отрицательно заряженного карбонильного кислорода к протону обеспечивает образование прочных водородных связей с фрагментами, которые иначе не способны к этому. Примером может служить фрагмент С—Н альдегидной группы. Анион-радикал фталевого альдегида является плоским⁶¹ и поэтому мог бы существовать в трех формах: *экзо*-(X), *эндо*-(XI) и *мезо*-(XII).



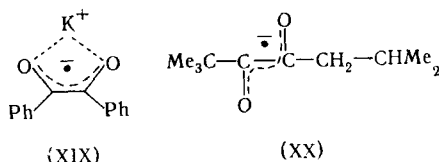
Методом ЭПР удается обнаружить один только *мезо*-конформер⁶¹, в котором взаимная ориентация функциональных групп обеспечивает образование водородной связи за счет протона одной альдегидной группы и отрицательного атома кислорода другой (структура XII). Влияние водородных связей этого типа на конформацию продуктов электронного переноса проявляется и в том случае, когда отрицательный заряд атома кислорода нейтрализован протоном из среды. Так, восстановление нафтазарина (XIV) цинковой пылью в серной кислоте приводит к катион-радикалу нафтазарин-семихинона (схема 13), спектр ЭПР которого меняется с температурой⁶². Эта зависимость приписана взаимным превращениям *цис*-(XV) и *транс*-(XVI) форм. Положение равновесия (а значит, и вид спектра ЭПР) при заданной температуре можно предсказать с удовлетворительной точностью, если принять, что механизм изомеризации включает разрыв внутримолекулярной водородной связи по схеме (14). При этом обмен гидроксильных протонов катион-радикала со средой идет много медленнее изомеризации. Высота потенциального барьера изомеризации составляет 3—5 ккал и сравнима с энергией водородной связи в системах типа (XV), равной 3—7 ккал⁶².



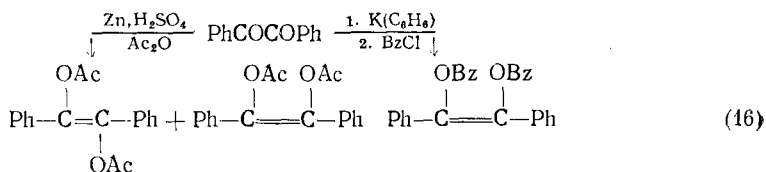
Конформация семидиона закрепляется еще более жестко, если с двумя карбонильными группами координирован катион щелочного металла. Так, 3,4,5-триметоксифенилглиоксаль при одноэлектронном восстановлении *трет*-бутилатом калия в ДМСО дает в основном *цис*-семидион (XVII), а при электролизе в ДМФА на фоне тетраэтиламмонийперхлората — преимущественно *транс*-изомер (XVIII) ⁶³, схема (15).



В спектре ЭПР натриевой соли бензилкетила в ТГФ наблюдается расщепление от Na^+ (0,6 G), а в спектре ЭПР натриевой соли кетила 2,2,6,6-тетраметилгекса-3,4-диона в ТГФ расщепления от Na^+ совсем нет ⁶⁴. Если бензилкетил может дать контактную ионную пару (XIX), то для 3,4-диона форма типа (XX) труднодоступна из-за пространственных препятствий. Такой семидион существует в виде свободного иона или ионной пары, разделенной молекулами растворителя.

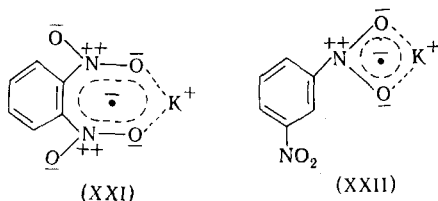


Ион бензилкетила, если он не входит в состав ионной пары, находится в *транс*-форме, но в случае калиевой соли более стабильна *цис*-форма, в которой оба отрицательно заряженных атома кислорода находятся поблизости от катиона металла, как в XIX ⁶⁵. При бензоилировании такая ион-радикальная пара образует преимущественно *цис*-дibenзоилэтилен ⁶⁵, тогда как восстановление бензила в условиях, не способствующих стабилизации контактной ионной пары, не является стереоспецифичным ^{65, 66}, схема (16).



Координация катиона калия с двумя атомами кислорода в анион-радикале *о*-динитробензола приводит к стабилизации необычной конфигурации, когда нитрогруппы развернуты в одной плоскости. В случае нейтрального *о*-динитробензола копланарность обеих нитрогрупп исключается как расчетом ⁶⁷, так и экспериментом ^{68, 69}. В калий-производном *о*-динитробензола (XXI) координация катиона металла с обеими нитрогруппами приводит к образованию конденсированного «цикла», в кото-

ром возможна дополнительная делокализация неспаренного электрона. Действительно, спектры ЭПР в диметоксиэтаноле (ДМЭ) или в ТГФ показывают, что в **XXI** неспаренный электрон поровну делокализован на двух нитрогруппах (константа расщепления на азотах $a_N^1 = a_N^2 = 3,2G$)⁷⁰, тогда как в калиевой соли анион-радикала *m*-динитробензола (**XXII**) — по существу только на одной из двух этих групп ($a_N^1 = 9,3G$, $a_N^2 \leq 0,2G$)^{71, 72}. Это резко контрастирует с данными спектров ЭПР анион-радикалов, полученных электролизом в ацетонитриле на фоне тетра-*n*-пропиламмоний-перхлората: *o*-динитробензол — $a_N^1 = a_N^2 = 3,16G$, *m*-динитробензол — $a_N^1 = a_N^2 = 4,68G$ ⁷³. Различие становится понятным, если учесть природу противоиона. Когда противоионом является катион небольшого размера (калий), то возможно образование тесной ионной пары. При этом ион K^+ может предоставлять свои вакантные (*d*, *p*) орбитали для π -электронов системы анион-радикала⁵⁴. Если же в качестве противоиона выступает катион тетраалкиламмония, то сближение частиц с разным зарядом затруднено алкильными группами. Ионные пары с катионом калия устойчивы, т. е. существуют дольше, чем нужно только для детектирования сигнала ЭПР. Это следует из сопоставления полярографического поведения трех изомеров динитробензолов в одном и том же растворителе (ДМФА) с использованием в качестве фона перхлората тетраэтиламмония или перхлората калия⁷⁴. Потенциалы полуволн, отвечающие переходу *p*- и *m*-динитробензолов в анион-радикалы, не зависят от того, тетраэтиламмоний или калий взяты в качестве противоиона. Из *o*-динитробензола анион-радикал образуется при потенциале, почти на 100 мВ более положительном, если перхлорат тетраэтиламмония заменить на перхлорат калия или натрия. Изменения состава и строения двойного электрического слоя при этом не влияют на механизм восстановления, который, как установлено специальным исследованием⁷⁵, состоит в обратимом переносе одного электрона. Поскольку одноэлектронный перенос к *o*-динитробензолу на фоне перхлората калия идет при менее отрицательном потенциале, чем на фоне перхлората тетраэтиламмония, ясно, что калиевая соль действительно обладает наименьшей энергией, т. е. характеризуется наибольшей степенью делокализации спиновой плотности.

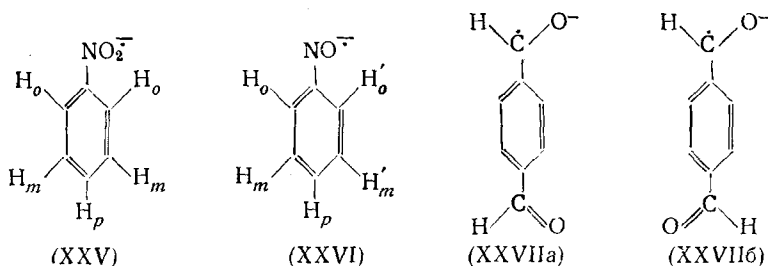


Структура (**XXI**) благоприятствует большей делокализации неспаренного электрона, но анионная часть соли при этом поневоле принимает необычную конформацию. Эти свойства *o*-динитробензола должны проявляться и в химических реакциях, в которых, как видно из схемы (12), роль частицы, замыкающей «цикл», может выполнять протон. И действительно, при электролизе *o*-динитробензола в присутствии воды наблюдается восстановление сразу обеих нитрогрупп⁷⁶, тогда как в случае пара-⁷⁶ или мета-изомера⁷⁷ восстанавливается только одна нитрогруппа.

Связь между распределением спиновой плотности в продуктах электронного переноса к молекулам органических соединений и поведением этих продуктов в реакциях важна, но еще мало изучена. Особенно полезно было бы знать, почему наблюдается та или иная очередность химического изменения групп, одновременно присутствующих в молекуле.

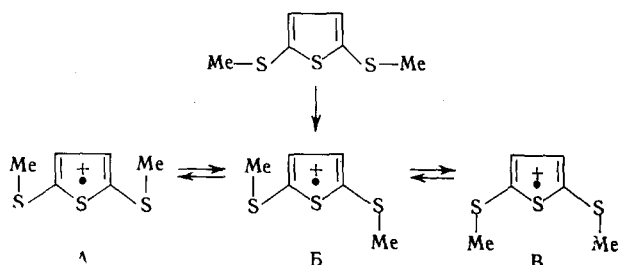
Спектры ЭПР анион-радикалов нитробензонитрилов, полученных электрохимически в ДМФА⁸⁶, показывают, что эквивалентность положений по отношению к нитрильной группе сохраняется. Это может быть обусловлено либо свободным вращением нитрильных групп, либо их линейным расположением по оси симметрии молекулы. Спектры ЭПР калиевых солей анион-радикалов терефталонитрила в ДМЭ⁸⁷ обнаруживают эквивалентность как нитрильных групп, расположенных в паре-положении друг к другу, так и протонов бензольного ядра. Из анализа сверхтонкой структуры спектров следует, что константы расщепления на обоих атомах азота равны; равны также константы расщепления на всех атомах водорода.

Терефталевый альдегид при потенциале предельного тока первой волны восстановления в ДМСО на фоне перхлората тетра-*n*-пропиламмония дает анион-радикалы, которые обнаруживают два спектра ЭПР, наложенные друг на друга. Эти спектры характеризуются одинаковым *g*-фактором, но существенно разными константами расщепления^{61, 85}. Если бы скорость (частота) вращения альдегидных групп была бы много больше частотных различий в константах расщепления *цис*- и *транс*-ротамеров, спектр ЭПР анион-радикалов терефталевого альдегида оказался бы усредненным. Если же скорость взаимного вращения групп была бы сравнимой с разницей в частотах расщепления *цис*- и *транс*-ротамеров, наблюдалось бы уширение линий спектра ЭПР. Поскольку наблюдается наложение спектров, это значит, что частота вращения много меньше разности частот расщепления. Невероятно, чтобы выявленное наложение спектров могло возникнуть из-за наличия ионных пар с одним и тем же анион-радикалом, но с разной степенью отделения последнего от катиона: в качестве катиона в опытах^{61, 85} применяли тетраалкиламмоний, с которым образование контактных ионных пар практически не идет. Таким образом, электронный перенос к терефталевому альдегиду приводит к образованию двух конформеров (XXVIIa) и (XXVIIб).



Конформеры (XXVIIa) и (XXVIIб) физически различимы и длительность их существования, во всяком случае, превышает постоянную времени ЭПР, т. е. составляет больше одной *мсек*. Из анализа интенсивностей соответствующих сигналов вытекает, что *цис*- и *транс*-ротамеры образуются в соотношении 1:1,4^{61, 85}. Конформационно неоднородные продукты получены и при электронном переносе к 1,4-диацетилбензолу⁸⁸, тиантрен-5,10-диокиси⁸⁹. Известны *цис*- и *транс*-ротамеры катион-радикалов дуросемихинона⁹⁰ и нафтазарина⁶². Окисление оксимов приводит к иминоксильным радикалам общей формулы $R_2C=N-O\cdot$. При этом *син*-бензальдоксим дает как *син*-, так и *анти*-изомеры⁹¹, сходный результат получен и при окислении оксимов бензофенона и флуоренона⁹². Тиофен, замещенный в положениях 2 и 5 метилтиогруппами, существует

в виде единственного конформера. При одноэлектронном окислении хлористым алюминием в нитрометане образуются конформационно неоднородные продукты, которые могут иметь строение (А, Б и В). Метод ЭПР обнаруживает наличие несимметричного конформера (Б) и одного симметричного (А или В)⁹³.



Затрудненное вращение диметиламиногрупп вокруг связи между атомами азота и этиленового углерода обуславливает наличие двух сортов метильных протонов в катион-радикале тетраakis(диметиламино) этилена⁹⁴. Другой случай ограничения свободы взаимного вращения групп наблюдали в радикале Коппингера, который образуется при окислении 3,3', 5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-диоксидифенилметана⁹⁵.

Перечисленных примеров достаточно для иллюстрации того, что условия сопряжения в нейтральных молекулах и в соответствующих им продуктах одноэлектронного переноса различны. Это влечет за собой серьезное изменение подвижности групп и в конце концов — изменение энергетики ротамеров. Так, по расчетам⁹⁶ *цис*- и *транс*-ротамеры терефталевого альдегида энергетически различаются между собою не более чем на 0,012 эв. В ряду же соответствующих анион-радикалов *транс*-изомер (XXVIIб) оказывается стабильней, чем *цис*-изомер (XXVIIа), на 0,083 эв, т. е. почти на 2 ккал. Эти расчеты довольно полно описывают электронное строение рассматриваемых молекул (использовался расширенный метод Хюккеля с учетом валентных электронов по Вольсбергу — Гельмгольцу⁹⁷). Вместе с тем, эффекты сольватации и межмолекулярного электростатического взаимодействия при этом подходе отразить, конечно, не удалось. Поэтому в количественном отношении найденные различия между XXVIIа и XXVIIб могут быть далеки от истинных. Но все же полученные результаты указывают на то, что электронный перенос способен серьезно усилить разницу в энергетике конформеров.

Глубокое исследование причин, порождающих конформационную неоднородность продуктов электронного переноса, является одной из самых привлекательных задач нынешнего этапа исследований. Здесь возможно выявление общих закономерностей, важных и несомненных.

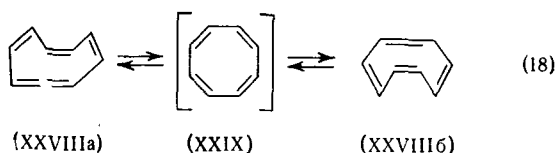
V. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС И КОНФОРМАЦИЯ ЦИКЛОПОЛИЕНОВ

Если в рассмотренных выше случаях электронный перенос изменяет условия сопряжения и за счет этого — конформационную подвижность молекулы, то в случае циклополиенов перенос электронов может привести к образованию кольцевых π -электронных систем, которые охватывают все атомы цикла и тем удерживают его в плоскости.

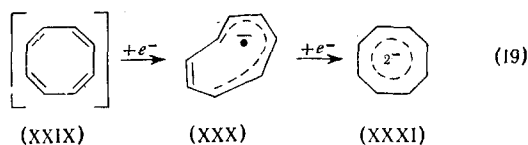
Рассмотрим это явление на примерах циклооктатетраена и азоцина.

Общепринято, что строение циклооктатетраена лучше всего выражать изогнутой формой ванны (XXVIII) с молекулярной симметрией D_{2d} ^{98, 99}.

В молекуле чередуются простые (1,462 Å) и двойные (1,334 Å) связи, длина которых существенно не отличается от нормальной для связей типа $C-C(sp^2-sp^2)$ —1,479 Å— и типа $C=C(sp^2-sp^2)$ —1,338 Å— соответственно¹⁰⁰. Орбитали p_z , располагающиеся у конца каждой простой связи, не могут перекрываться. Это означает, что в циклооктатетраене отсутствует циклическое сопряжение и связи локализованы. Циклооктатетраен, являющийся винилогом бензола, оказывается типичным олефином. Как пишут некоторые авторы^{101, 102}, он обнаруживает «вопиющую и безусловную неароматичность». В молекуле циклооктатетраена наблюдается, по данным ЯМР^{102, 103}, быстрое и обратимое перемещение двойных и простых связей, приводящее к переходу формы (XXVIIIa) в форму (XXVIIIb), схема (18).

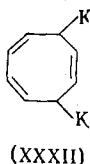


Из спектров следует, что энергия активации такого перехода составляет 14 ккал/моль; это близко к величине 17 ккал/моль, рассчитанной методом ССП МО ЛКАО¹⁰⁴. Промежуточной формой в равновесии (18) является планарная конформация циклооктатетраена (XXIX). Как считают¹⁰⁴, в форме (XXIX) должно сохраняться отмеченное выше неравенство длин связей. В электронный перенос вступает плоская или почти плоская форма (XXIX). В получающемся анион-радикале (XXX) неспаренный электрон, по-видимому, может в определенной степени делокализоваться по периметру молекулы¹⁰⁵. Иначе говоря, можно себе представить такой анион-радикал как в достаточной мере плоскую циклическую систему с числом π -электронов, равным девяти. Эта система должна стремиться связать еще один электрон и превратиться в совершенно плоский дианион (XXXI) с десятью делокализованными электронами, удовлетворяющий известному правилу ароматичности Хюккеля ($4n+2$; $n=2$). Электронный перенос, таким образом, предотвращает изгибание плоской формы, ср. схемы (18) и (19).



Перенос второго электрона, конечно, связан с затратой заметной добавочной энергии, так как требует окончательного уплощения молекулы и преодоления взаимного отталкивания свободных электронов¹⁰⁶. Однако в результате этого образуется устойчивый ароматический дианион циклооктатетраена. В растворе ТГФ циклооктатетраен довольно быстро реагирует с двумя *g.-экв.* металлического калия и при сильном охлаждении могут выпасть в осадок хорошо сформированные кристаллы дикалиевой соли дианиона (XXXI). До сих пор не проведено рентгенографического исследования этих кристаллов. При сушке или контакте с воздухом они взрываются. Однако растворы устойчивы. Колебательный спектр дикалиевой соли дианиона циклооктатетраена сходен с колебательными спектрами других планарных ароматических систем¹⁰⁷.

Энергии переходов в коротковолновой области электронных спектров этого дианиона и бензола, рассчитанные методом свободного электрона, близки между собою¹⁰⁸. Использованный метод расчета, как указывают¹⁰⁹, довольно хорошо передает качественные особенности электронных спектров, к числу которых относятся и энергии переходов. В спектре ЯМР протоны дианиона (XXXI) выявляются резким синглетом. Спектр ПМР циклооктатетраена также представляет собой синглет с весьма близким хим. сдвигом¹¹⁰. Эти особенности спектра никак нельзя увязать с предполагавшейся ранее¹¹¹ структурой дикалийорганического соединения (XXXII).



То, что соединение, несущее дважды отрицательный заряд, не обнаруживает сдвиг ПМР-сигнала в сильное поле, свидетельствует о наличии кольцевого тока. О гипотезе кольцевых токов π -электронов см., напри-

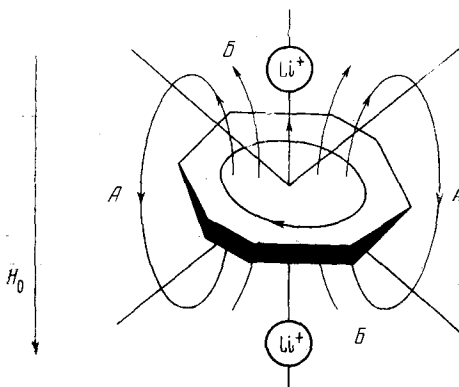


Рис. 2. Графическое изображение эффекта кольцевого тока π -электронов в дилитиевой соли дианиона циклооктатетраена; А — зоны дезэкранирования, В — зоны экранирования

мер,¹¹² дискуссия по этому вопросу отражена в^{109, 113}. Для доказательства наличия кольцевого тока π -электронов в дилитиевой соли дианиона циклооктатетраена использован спектр ЯМР ^7Li , см. таблицу и рис. 2.



Данные ПМР^{110, 116} свидетельствуют, что дикалиевая соль дианиона циклооктатетраена существует по преимуществу в виде тесной ионной пары. Если в органической части дилитиевой соли (XXXI) возможен кольцевой ток π -электронов, то хим. сдвиг сигнала от ^7Li должен отличаться от обычного, например от сдвига ^7Li в литийалкилах. Для соли (XXXI) сигнал ^7Li должен сместиться в область либо более слабых, либо более сильных полей, в зависимости от того, находится ли атом металла в зоне дезэкранирования или экранирования (рис. 2, зоны А или В). Данные таблицы показывают, что по сравнению с *n*-бутиллитием циклооктатетраендилитий резонирует в значительно более сильном поле. При этом хим. сдвиг ^7Li в случае соли (XXXI) близок по величине к сдвигу для цикlopентадиениллития; ароматичность цикlopентадиениланиона уже основательно доказана, см., например,¹⁰¹. Поскольку сигнал от ^7Li в случае XXXI существенно сдвинут в сильное поле, можно сделать следующие заключения: 1) имеет место ассоциация Li^+ с π -системой дианиона, 2) система π -электронов дианиона действительно способна индуцировать локальное магнитное поле, т. е. кольцевые токи, 3) ка-

тионы Li^+ находятся в зонах дополнительного экранирования, т. е. под и над плоскостью дианиона, рис. 2.

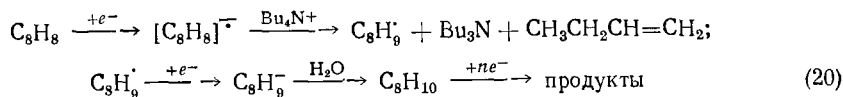
Было бы интересно проверить эти выводы экспериментально, тем более, что, по данным недавних исследований^{117, 118}, фактически исключается возможность электрохимического синтеза десяти- π -электронного дианиона циклооктатетраен. Оказалось, что в ТГФ, ДМФА, ацетонитриле или в пиридине после образования

ТАБЛИЦА

Хим. сдвиги ^7Li некоторых
литийорганических производных
(относительно LiCl)

Соединение 0,3 M в ТГФ	$\sigma^7\text{Li}$, м. д.	Ссылка на ли- тературу
$\text{Me}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Li}$	1,5	114
 $\cdot 2\text{Li}^+$	-8,55	114
 $\cdot \text{Li}^+$	-8,37	15

анион-радикала ($E_{1/2} = -1,746$ в относительно насыщ. к. э.) присоединение второго электрона не имеет места. Происходит протонирование анион-радикала за счет атома водорода тетраалкиламмониевой соли, присутствующей в растворе в качестве фонового электролита, и затем одноэлектронное восстановление получающегося радикала $\text{C}_8\text{H}_9^\cdot$; схема (20). Образующийся анион C_8H_9^- менее, чем анион-радикал $[\text{C}_8\text{H}_8]^\cdot$ склонен к реакции с катионом фона и превращается в циклооктатриен при взаимодействии с субмиллимолярными (10^{-5} M) примесями воды, которые остаются даже в абсолютных растворителях. Таким образом, электрохимическое восстановление C_8H_8 складывается из стадий электронного переноса и химического восстановления продуктов; процесс в целом оказывается необратимым.

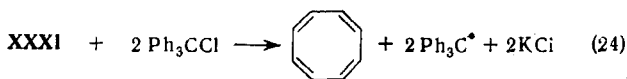
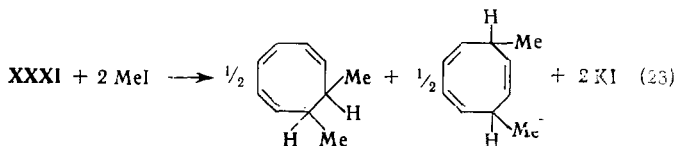
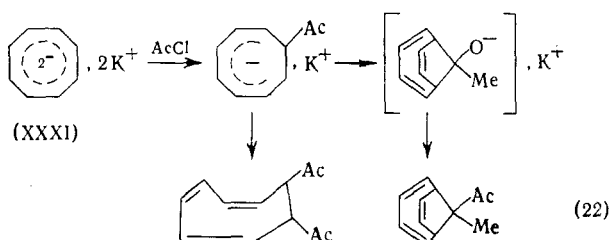
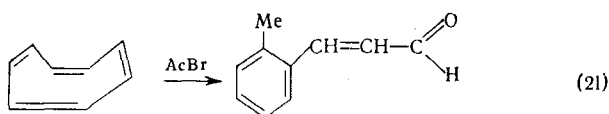


Авторы¹¹⁷ отмечают, что если не учитывать взаимодействий между дианионом $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ и средой, приводящих к определенной организации сольватной оболочки, можно оценить разницу в потенциалах восстановления C_8H_8 в $[\text{C}_8\text{H}_8]^\cdot$ и $[\text{C}_8\text{H}_8]^\cdot$ в $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ величиной в 3 в. Поэтому в условиях электрохимического процесса трудно создать разность потенциалов, при которой может образоваться дианион $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$.

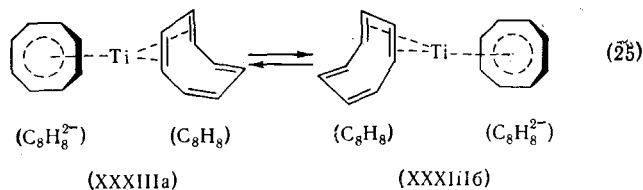
В то же время более ранние исследователи, например¹⁰⁵, на основании данных полярографии как классической, так и на переменном токе приходили к выводу, что в ДМФА, ДМСО и в ацетонитриле электрохимический перенос электрона к анион-радикалу $[\text{C}_8\text{H}_8]^\cdot$ идет быстро, обратимо и при умеренно отрицательном потенциале. Сегодня следует либо признать ошибочным такой вывод, либо предпринять детальную проверку поведения циклооктатетраена в этих системах. Одновременно надо было бы сопоставить структуру и свойства продуктов двухэлектронного восстановления, получаемых на электроде и с помощью щелочных металлов. Отмечена¹¹⁹ довольно высокая устойчивость щелочных солей анион-радикала и дианиона циклооктатетраена в ТГФ, ДМЭ и даже в жидком аммиаке; дикалиевая соль (XXXI) в растворе ТГФ способна к одноэлектронному окислению с образованием $\text{C}_8\text{H}_8^\cdot$, K^+ ¹²⁰. По-видимому, превращение циклооктатетраена в ароматический дианион существенно облегчается образованием контактных агрегатов с катионом щелочного металла. Катион щелочного металла повышает устойчивость продуктов

электронного переноса и при этом сам взаимодействует с облаком делокализующихся электронов.

Надо отметить, что химические свойства солей (XXXI) определяются прежде всего наличием двойного отрицательного заряда. Сами по себе химические реакции не могут свидетельствовать о том, плоское или неплоское строение имеет этот дианион. Результаты ацилирования циклооктатетраена¹²¹ и циклооктатетраендикалия¹²² приведены на схемах (21) и (22). Так же, как реакция (22), идет алкилирование соли (XXXI) метилиодидом, схема (23)¹²³. Однако если в качестве галогенида взять трифенилметилхлорид, дизамещенные, ср.¹²⁴, не образуются, а реакция останавливается на стадии электронного переноса, схема (24)¹²⁵.



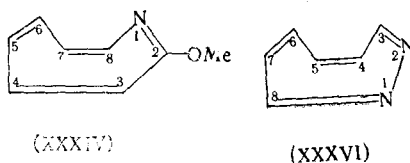
Электронный перенос от XXXI к четыреххлористому титану приводит к восстановлению катиона Ti^{4+} с одновременным связыванием двух ядер C_8H_8 в комплекс $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ti}^{126}$. Как следует из рентгеноструктурных исследований¹²⁷, в этом комплексе одно восьмичленное кольцо изогнуто, а другое — плоское, и эти кольца связаны с центральным атомом металла неэквивалентно. По данным ЯМР¹²⁸, при температуре выше 60° наблюдается внутримолекулярный электронный перенос через металл от одного лиганда к другому так, что форма (XXXIIIa) переходит в форму (XXXIIIb), схема (25).



При этом одно кольцо, ранее плоское, изгибается, тогда как другое, изогнутое, переходит в плоскую форму. Энергия активации этого перехода составляет 16—17 ккал/моль. Весьма важно, что найденная величина сопоставима с указанной выше для процесса инверсии циклооктатетраена^{102, 104} по схеме (18).

Отрыв электрона от циклооктатетраена приводит к катион-радикалу, спектр ЭПР которого свидетельствует о неплоском строении¹²⁹. Расчеты¹⁰⁶ также предсказывают неплоскую форму этого радикала. В дикатионе циклооктатетраена содержится шесть π -электронов. Если бы этот дикатион имел плоское строение, он, согласно правилу Хюккеля, имел бы ароматический характер и обладал бы повышенной устойчивостью. До сих пор не удалось получить такой дикатион. Правда, исследования¹³⁰ показали, что ион $C_8H_8^{2+}$, образующийся под действием электронного удара в масс-спектрометре, является устойчивым.

Азациклооктатетраен¹⁰² удивительно схож с безазотистым аналогом (XXVIII) по частотам $C=C$ -колебаний¹³¹ и по УФ-спектрам¹³². Как считают¹⁰², отсюда можно сделать вывод, что азотсодержащий цикл имеет такую же как у циклооктатетраена ваннообразную форму типа (XXXIV), свободную от напряжения. По условиям синтеза¹⁰², все изученные производные азациклооктатетраена содержали метоксигруппу в положении 2; эти соединения в ТГФ, ДМЭ или в жидком аммиаке присоединяют два *g*-эква калия, с образованием дианионов¹³³. Спектры ЯМР свидетельствуют, что дианионы являются плоскими и содержат делокализованные системы из десяти электронов, т. е. имеют строение (XXXV)¹³⁴. Это азааналоги соединения (XXXI).

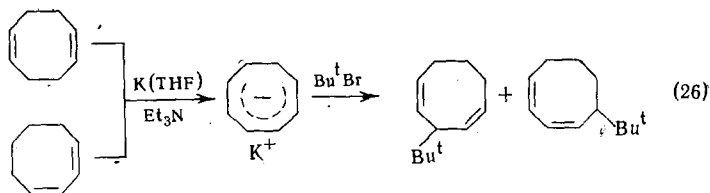


О выравнивании заряда свидетельствует также образование 3,4-, 3,6- и 7,8-дигидропроизводных при взаимодействии XXXV с донорами протона, при этом взаимные перегруппировки указанных дигидропроизводных в условиях реакции невозможны^{133, 134}. Электрохимическое восстановление XXXIV на ртутном или платиновом электродах в ДМФА или в ТГФ на фоне солей тетра-*n*-бутиламмония^{135–137} также приводит к дианиону (XXXV). Напомним, что по данным той же лаборатории¹¹⁷, электрохимическое восстановление циклооктатетраена в апротонной среде задерживается на стадии образования анион-радикала (XXX). Такое различие между XXVIII и XXXIV следует также из расчета соответствующих уровней π -электронной энергии¹³³. По мнению авторов, перенос первого электрона к азациклооктатетраену сопряжен с изменением его конфигурации (XXXIV) в почти плоскую, даже более плоскую, чем в случае (XXX). Этот процесс требует столь больших энергетических затрат, что захват второго электрона, недостающего для децета ($4n+2$; $n=2$), идет без дополнительной активации. Для полярографического эксперимента это означает, что восстановление анион-радикала должно идти легче, чем исходного азациклооктатетраена.

Значит, при достижении потенциала переноса первого электрона должен осуществиться переход и второго электрона. Из анализа полярографических данных¹³⁶ следует, что процесс двухэлектронного восстановления XXXIV в XXXV действительно состоит из двух совмещенных одноэлектронных стадий.

Недавно удалось получить и бисазотистый аналог циклоокта-тетраена, для которого авторы предлагают строение (XXXVI)¹³⁹. Было бы очень интересно выяснить, способно ли это соединение изменять свою геометрию в реакциях электронного переноса.

Электронный перенос может вызывать также изомеризацию несопряженных циклоолефинов в сопряженные. Так, металлизирование циклооктадиена-1,3 и циклооктадиена-1,5 приводит (см. схему 26) к одному и тому же аниону, который при обработке *трет.*-бутилиодидом дает смесь равных количеств 3-*трет.*-бутилциклооктадиена-1,4 и 5-*трет.*-бутилциклооктадиена-1,3¹⁴⁰.



* * *

На основании рассмотренных в обзоре данных можно заключить, что при электронном переносе органические соединения способны менять свою геометрию. Обсуждены также причины таких изменений. Эти причины могут определять стереохимическое строение продуктов, получаемых в результате реакций с участием стадии электронного переноса. Следовательно, выявление стереохимических изменений, вызванных электронным переносом, важно для исследований механизма многих реакций органической химии. В частности, представляется существенным изучить связь между геометрией повторяющихся звеньев в высокомолекулярных соединениях и способом инициирования полимеризации. С другой стороны, было бы полезно полнее учесть роль процессов электронного обмена в биохимических превращениях. Действительно, многие биомолекулы, имеющие ненасыщенные связи, участвуют в реакциях, связанных с переносом электрона. Сюда могут быть отнесены химические изменения, возникающие, например, при процессах зрения¹⁴¹ или при изомеризации ненасыщенных жирных кислот под влиянием энзимов^{142, 143}. Способность менять конфигурацию при электронном переносе можно было бы использовать для подбора новых биологически активных веществ; возможны, наверное, и другие, не менее важные, приложения. Задача обзора в том и состоит, чтобы привлечь внимание к стереохимическим результатам электронного переноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 37, 2136 (1968).
2. N. L. Holy, J. D. Marcus, Angew. Chem., 83, 132 (1971).
3. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», М., 1969.
4. В. А. Измаильский, в сб. Труды IV Совещания по анилиноокрасочной химии, 1939 г. Изд. АН СССР, М.—Л., 1941.
5. В. А. Измаильский, ДАН, 26, 906 (1940).
6. W. Brackman, Rec. trav. chim., 68, 147 (1944).
7. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950).
8. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, L.—N. Y., 1969.
9. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
10. Э. М. Косовер, в сб. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 36.

11. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, В. В. Смирнов, Усп. химии, 42, 1545 (1973).
12. W. Hanstein, H. Berwin, T. T aylor, J. Am. Chem. Soc., 94, 829 (1970).
13. L. Orgell, R. S. Mulliken, Там же, 79, 4839 (1957).
14. A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos, Acta Crystall., B28, 14 (1972).
15. T. Sundaresan, S. C. Wallwork, Там же, B28, 3507 (1972).
16. D. Chosseau, J. Gaultier, Ch. Hauw, J. Jaud, C. r., C276, 661 (1973); РЖХим., 1973, 1Б504.
17. Л. С. Дегтяров, Ю. А. Кругляк, Теор. эксп. химия, 2, 184 (1966).
18. Л. С. Дегтяров, Ю. А. Кругляк, А. И. Бродский, Там же, 1, 734 (1965).
19. A. Golebiewski, A. A. Parczewski, Acta phys. Pol., A41, 727 (1972).
20. W. Schlenk, E. Bergmann, Lieb. Ann., 463, 1 (1928).
21. W. Schlenk, E. Bergmann, Там же, 463, 98 (1928).
22. G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 61, 2106 (1939).
23. A. G. Brook, H. L. Cohen, G. F. Wright, J. Org. Chem., 18, 447 (1953).
24. M. A. Doran, R. Waack, J. Organometal. Chem., 3, 94 (1965).
25. G. Levin, T. A. Ward, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 96, 270 (1974).
26. H. Suzuki, K. Koyano, T. Kunii, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1979 (1972).
27. J. Saltiel, E. Megarity, J. Am. Chem. Soc., 94, 2742 (1972).
28. И. И. Кандор, Р. Г. Петрова, П. В. Петровский, Ю. А. Белов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 2250.
29. Ch. S. Johnson, мл., R. Chang, J. Chem. Phys., 43, 3183 (1965).
30. R. Chang, Ch. S. Johnson, мл., Там же, 46, 2314 (1967).
31. W. Libby, J. Phys. Chem., 56, 863 (1952).
32. R. Chang, H. J. Markgraf, Chem. Phys. Letters, 13, 575 (1972).
33. T. Shida, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 4372 (1966).
34. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., 64, 2801 (1942).
35. R. Chang, D. G. Kehres, J. H. Markgraf, J. Org. Chem., 38, 1608 (1973).
36. З. В. Тодрес, М. П. Стародубцева, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, 230.
37. G. Russell, A. Bemis, Inorg. Chem., 6, 403 (1967).
38. З. В. Тодрес, Д. Н. Курсанов, ДАН, 205, 1117 (1972).
39. P. R. Singh, R. Kumar, Indian J. Chem., 11, 692 (1973).
40. M. Calvin, R. E. Buckles, J. Am. Chem., 62, 3324 (1940).
41. D. H. Hunter, D. J. Cram, Там же, 84, 5765 (1966).
42. De Los F. De Tar, Yun-wen Chu, Там же, 77, 4410 (1955).
43. C. Kelber, A. Schwarz, Ber., 45, 1951 (1912).
44. H. Mauser, R. Kreischmer, Ztschr. phys. Chem. (BRD), 80, 101 (1972).
45. А. Л. Бучаченко, Л. В. Рубан, Э. Г. Розанцев, Кинетика и катализ, 9, 915 (1968).
46. Г. П. Ильина, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, 1974.
47. I. H. Elson, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 95, 5060 (1973).
48. R. Grinstead, J. Org. Chem., 26, 238 (1961).
49. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 892.
50. Е. Г. Катаев, Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1955, вып. 2, 49.
51. Л. В. Приходько, Э. С. Лунина, В. В. Перекалин, ЖОрХ, 7, 622 (1971).
52. Э. Илиз, Основы стереохимии, «Мир», М., 1971, стр. 45.
53. R. T. M. Fraser, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 81, 5514 (1959).
54. W. L. Reynolds, R. W. Lumry, Mechanisms of Electron Transfer, Ronald Press Co., N. Y., 1966.
55. K. Takahashi, P. Elving, Electrochim. Acta, 12, 213 (1967).
56. S. F. Nelsen, Tetrahedron Letters, 1967, 3795.
57. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, В. З. Кондранина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 927.
58. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, Н. Н. Сотникова, В. З. Кондранина, Б. В. Мельников, А. А. Вафина, Там же, 1971, 932.
59. E. Hayon, M. Simic, J. Am. Chem. Soc., 95, 2433 (1973).
60. N. H. Anderson, A. J. Dobbs, D. J. Edge, R. O. C. Norman, P. R. West, J. Chem. Soc., (B), 1971, 1004.
61. E. W. Stone, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 38, 1999 (1963).
62. J. R. Bolton, A. Corrington, P. F. Todd, Mol. Phys., 6, 169 (1963).
63. C. Corvaja, P. L. Norido, G. Giacometti, J. Am. Chem. Soc., 89, 1751 (1967).
64. G. R. Luckhurst, L. E. Orgel, Mol. Phys., 7, 297 (1963).
65. N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc., 87, 4788 (1965).
66. Joh. Thiele, Lieb. Ann., 306, 142 (1899).
67. C. I. Chirvu, O. Gropen, P. N. Skancke, Acta chim. Scand., 25, 2023 (1971); РЖХим., 1971, 8Б51.
68. K. E. Calderbank, R. J. W. Le Fèvre, G. L. D. Ritchie, J. Chem. Soc., (B), 1968, 503.
69. М. Мяс, Изв. АН ЭстССР, Химия, геология, 20, 364 (1971); РЖХим., 1972, 6Б366.
70. R. L. Ward, J. Am. Chem. Soc., 83, 1296 (1961).

71. R. L. Ward, J. Chem. Phys., 32, 410 (1960).
72. Э. Э. Гольтеузен, З. В. Тодрес, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1083.
73. A. Maki, D. Geske, J. Chem. Phys., 33, 825 (1960).
74. З. В. Тодрес, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1749.
75. З. В. Тодрес, А. А. Поздеева, В. А. Чернова, С. И. Жданов, Там же, 1972, 2454.
76. J. Q. Chambers, R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., 9, 405 (1965).
77. K. Brand, Ber., 38, 4011 (1905).
78. K. Maruyama, T. Otsuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 444 (1968).
79. W. Staedel, Lieb. Ann., 218, 344 (1883).
80. H. Golubeff, Ber., 6, 1252 (1873).
81. P. Ludwig, T. Layloff, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 86, 4568 (1964).
82. D. H. Levy, B. J. Myers, J. Chem. Phys., 42, 3731 (1965).
83. E. J. Geels, R. Konaka, G. A. Russell, Chem. Commun., 1965, 13.
84. R. Dehl, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 1793 (1963).
85. A. H. Maki, Там же, 35, 761 (1961).
86. J. Subramanian, M. S. Copinathan, P. T. Narasiman, J. Magn. Reson., 7, 388 (1972).
87. K. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1019 (1967).
88. Ph. H. Rieger, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2811 (1962).
89. E. Kaiser, D. H. Eargle, мл., J. Phys. Chem., 69, 2108 (1968).
90. J. R. Bolton, A. Carrington, Mol. Phys., 5, 161 (1962).
91. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 86, 1446 (1964).
92. B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, D. C. Price, Proc. Chem. Soc., 1964, 234.
93. C. M. Camaggi, L. Lunazzi, G. Placucci, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1973, 1491.
94. K. Kuwata, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., 86, 2101 (1964).
95. J. S. Hyde, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 40, 3117 (1964).
96. А. М. Гольмалиев, З. В. Тодрес, в сб. II Всес. Совещ. по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, Рига, «Зинатне», 1973, стр. 70.
97. Ю. А. Кругляк, Расчет электронных структур молекул, Киев, «Наукова думка», 1969.
98. I. L. Karle, J. Chem. Phys., 20, 65 (1952).
99. O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, Там же, 27, 1311 (1957).
100. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, 11, 106 (1960).
101. Р. А. Рафаель, в сб. Небензoidные ароматические соединения, ИЛ, М., 1963, стр. 452.
102. L. A. Paquette, Ts. Kakihana, J. Am. Chem. Soc., 90, 3897 (1968).
103. F. A. Anet, A. J. Bourn, Y. S. Lin, Там же, 86, 3576 (1964).
104. G. Wipff, U. Wahlgren, E. Kochanski, J. M. Lehn, Chem. Phys. Letters, 11, 350 (1971).
105. R. D. Allendoerfer, Ph. H. Rieger, J. Am. Chem. Soc., 87, 2336 (1965).
106. M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Hasselbach, Там же, 91, 7521 (1969).
107. H. Fritz, H. Keller, Ber., 95, 158 (1962).
108. P. Farrell, S. Mason, Naturforsch., 16B, 848 (1961).
109. Т. Пикок, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, «Мир», М., 1969, стр. 189.
110. Th. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., 82, 3785 (1960).
111. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Lieb. Ann., 560, 1 (1948).
112. F. London, J. Phys. Radium., 8, 397 (1937).
113. J. I. Musher, J. Chem. Phys., 43, 4081 (1965).
114. R. H. Cox, H. Terry, L. W. Harrison, Tetrahedron Letter, 1971, 4815.
115. R. H. Cox, H. Terry, L. W. Harrison, J. Am. Chem. Soc., 93, 3297 (1971).
116. R. H. Cox, L. W. Harrison, W. K. Austin, J. Phys. Chem., 77, 200 (1973).
117. D. R. Thielen, L. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 94, 2521 (1972).
118. H. Lehmkuhl, E. Janssen, S. Kintopf, W. Leuchte, K. Mehler, Chem.—Ing.—Technik, 44, 170 (1972).
119. F. J. Smentowski, G. R. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 91, 740 (1969).
120. З. В. Тодрес, В. Ш. Цвенишвили, С. И. Жданов, Д. Н. Курсанов, ДАН, 81, 906 (1968).
121. A. C. Core, T. A. Liss, J. Am. Chem. Soc., 79, 240 (1957).
122. T. S. Cantrell, H. Shechter, Там же, 85, 3300 (1963).
123. D. A. Bak, K. Conrow, J. Org. Chem., 31, 3958 (1966).
124. В. Д. Азатян, в сб. Материалы научн. конф. ин-тов химии АН Азерб., Арм. и ГрузССР. Ереван, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 241; С. А., 58, 11230f (1963).
125. З. В. Тодрес, Н. Т. Иоффе, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 523.
126. H. Breil, G. Wilke, Angew. Chem. Intern. Ed., 5, 898 (1966).
127. H. Dietrich, M. Solwisch, Angew. Chem., 81, 785 (1969).
128. J. Schwartz, J. Sadler, Chem. Commun., 1973, 172.
129. R. M. Dessau, J. Am. Chem. Soc., 92, 6356 (1970).
130. F. Serratos, P. Solá, Tetrahedron Letters, 1973, 821.

131. E. R. Lippincott, R. C. Lord, R. S. McDonald, J. Am. Chem. Soc., 73, 3370 (1951).
132. A. C. Cope, C. G. Overberger, Там же, 70, 1433 (1948).
133. L. A. Paquette, J. E. Hansen, Ts. Kakihana, Там же, 93, 168 (1971).
134. L. A. Paquette, Ts. Kakihana, J. F. Hansen, Tetrahedron Letters, 1970, 529.
135. L. A. Paquette, J. F. Hansen, Ts. Kakihana, L. B. Anderson, Там же, 1970, 533.
136. L. B. Anderson, J. F. Hansen, Ts. Kakihana, L. Paquette, J. Am. Chem. Soc., 93, 161 (1971).
137. L. A. Paquette, L. B. Anderson, J. F. Hansen, S. Lang, H. Berk, Там же, 94, 4907 (1972).
138. L. A. Paquette, J. F. Hansen, Ts. Kakihana, Там же, 93, 168 (1971).
139. B. M. Trost, R. M. Cory, Там же, 93, 5573 (1971).
140. H. Yasuda, T. Narita, H. Tani, Tetrahedron Letters, 1973, 2443.
141. H. V. Navangul, P. E. Blatz, J. Am. Chem. Soc., 95, 1508 (1973).
142. S. Seltzer, The Enzymes, т. VI, P. D. Boyer Ed., Academic Press, N. Y., 1972, стр. 381.
143. N. A. Khan, Fette, Seifen, Anstrichmittel (BDR), 75, 241 (1973); РЖХим., 1973, 18Б55.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва
