

УДК 541.124/128

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ *

P. F. Hudson

Обсуждается простой способ описания химических реакций, основанный на методе возмущений. Гипотеза, что первоначальное возмущение определяет протекание реакций, является исходной предпосылкой для развития общей теории, как альтернативы теории переходного состояния. На основании этого метода могут быть выведены такие различные концепции, как правила симметрии для циклических процессов и гипотеза жестких и мягких кислот и оснований. Метод применяется к радикальным реакциям, а также к алифатическому и ароматическому замещению. Библиография — 169 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	416
II. Метод возмущений.	417
III. Пути реакции.	421
IV. Реакции радикального отщепления.	425
V. Стабилизированные радикалы.	427
VI. Электрофильное алифатическое замещение.	428
VII. π -Комплексы и ароматическое замещение.	431
VIII. Реакции, контролируемые симметрией.	434
IX. Циклоприсоединения.	436
X. Влияние полярности.	440
XI. α -Эффект.	442
XII. Реакционная способность различных положений.	444
XIII. Ароматические соединения.	447

I. ВВЕДЕНИЕ

Количественная теория реакционной способности остается одной из最难的 and most interesting problems in chemistry. Reactional capacity is usually discussed with the help of the theory of transition states¹, but this method has strict boundaries², because neither activation energy nor entropy of activation can be calculated with sufficient accuracy, except for the simplest reactions (for example, $H + H_2$). Chemists feel a need to approach the problem in a more approximate way, which is especially interesting, because it shows how structural changes affect reactional capacity and composition of products. In recent years the principle of orbital symmetry was successfully applied to concerted reactions^{3, 4}, it was shown what reactions may proceed and what reactions do not. On the other hand, it becomes evident that the rules derived from this principle are part of a more general concept of chemical reactional capacity⁵. The theory of perturbations is at the center of attention of a large number of methods at present.

* R. F. Hudson, Angew. Chem., 85, 63 (1973). Перевод с немецкого К. К. Жигулева.

II. МЕТОД ВОЗМУЩЕНИЙ

В противоположность теории переходного состояния, метод возмущений не пытается рассчитать энергию активации реакции⁶. Напротив, исследуется скорее изменение энергии в начальной стадии реакции, в которой орбитали реагентов вступают во взаимодействие друг с другом (то есть взаимно возмущаются), и определяется в основном начальный подъем энергетической кривой. Основная идея метода возмущений состоит в том, что при сближении двух взаимодействующих систем общая волновая функция возмущенной системы выражается соответствующей комбинацией волновых функций обеих невозмущенных молекул. Вследствие этого выражение для общей энергии возмущения можно получить в виде, удобном для исследования взаимодействия каждой отдельной орбитальной пары. Орбитали по-разному могут влиять друг на друга в зависимости от их симметрии и энергии.

В методе возмущений это взаимодействие представляется оператором Гамильтона \hat{H}' , который модифицирует H^0 невозмущенной системы, так, чтобы

$$H = H^0 + H'.$$

Уравнение Шредингера можно решить с помощью обычного вариационного принципа, что приводит к общей системе уравнений для E , как результату взаимодействия между орбитальными Ψ_1 и Ψ_2 с энергиями α_1 и α_2 ; $\beta = \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle$ — резонансный интеграл специфического взаимодействия:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0; \quad (1)$$

$$\beta = \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle. \quad (2)$$

Наиболее важны две общие ситуации, а именно взаимодействие вырожденных и взаимодействие невырожденных орбиталей.

1. Вырожденные орбитали

Для $\alpha_1 = \alpha_2$, например в случае взаимодействия двух одинаковых радикалов или атомов, уравнение (1) имеет два решения (при условии пренебрежения интегралом перекрывания):

$$E_+ = \alpha + \beta; \quad E_- = \alpha - \beta. \quad (3)$$

Взаимодействие между двумя орбитальными приводит, следовательно, к расщеплению исходных уровней и образованию связывающей и разрыхляющей орбиталей (рис. 1). Для двух электронов энергия связи равна 2β .

Для взаимодействия двух органических радикалов R и S, которое происходит между атомами r и s, получаем выражение

$$\beta = \langle \Psi_f | H | \Psi_k \rangle = \langle C_{rj}\varphi_r | H | C_{sk}\varphi_s \rangle = C_{rj}C_{sk} \langle \varphi_r | H | \varphi_s \rangle = C_{rj}C_{sk}\beta_{rs},$$

где C_{rj} и C_{sk} — коэффициенты, с которыми атомные орбитали φ_r и φ_s атомов r и s входят в линейную комбинацию для молекулярной орбитали Ψ_f радикала R и Ψ_k — радикала S. Отсюда

$$\Delta E = 2C_{rj}C_{sk}\beta_{rs}. \quad (4)$$

Это выражение известно как возмущение первого порядка.

В качестве примера рассмотрим диссоциацию аллильных и бензильных соединений⁷. Для этих соединений определяются коэффициенты несвязывающей орбитали, согласно правилам Лонге — Хиггинса⁸. Энергию диссоциации ΔE можно получить путем рассмотрения комби-

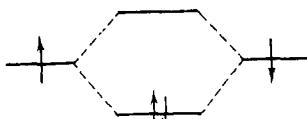


Рис. 1

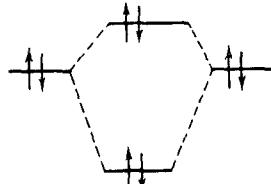


Рис. 3

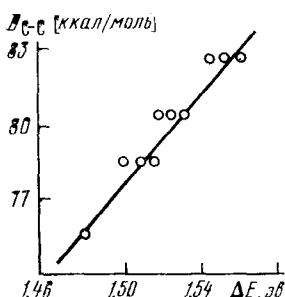


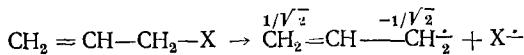
Рис. 2

Рис. 1. Взаимодействие двух однократно занятых вырожденных орбиталей

Рис. 2. Сравнение рассчитанных энергий возмущения E (уравнение 4) и экспериментальных энергий связи D_{C-C} для углеводородов: *n*-гексана, 2-метилпентана, 2,3-диметилбутана и 2,2-диметилбутана

Рис. 3. Взаимодействие двух дважды замещенных вырожденных орбиталей

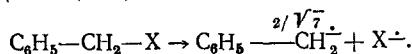
нации того или иного радикала с атомом X. Она включает главным образом возмущение⁹ несвязывающей орбитали радикала атомной орбиталью X.



Энергия диссоциации выражается изменением энергий σ - и π -связей, т. е.

$$\Delta E_A = E_{C-X} + \Delta E_{\pi} = E_{C-X} + 2\beta(1 - 1/\sqrt{2})$$

Подобно этому для диссоциации



имеем

$$\Delta E_B = E_{C-X} + \Delta E_{\pi} = E_{C-X} + 2\beta(1 - 2/\sqrt{7}).$$

Из этого следует

$$\Delta E_B - \Delta E_A = -2\beta(2/\sqrt{7} - 1/\sqrt{2}) \approx -0,10\beta.$$

Если $\beta \approx 1$ эв, тогда $\Delta E_B - \Delta E_A \approx 2,3$ ккал/моль — величина, которая близка к разнице в энергиях связи бензильных и аллильных соединений. Рассчитанные простым методом Хюккеля значения коэффициентов C_{rs} приведены в работе Фукуи¹⁰. Уравнение (4) применимо для энергии диссоциации различных алифатических молекул (рис. 2).

Возмущения первого порядка аддитивны; поэтому в случае взаимодействия нескольких положений в молекулах получаем:

$$\Delta E = 2 \sum C_{rj} C_{sk} \beta_{rs}. \quad (5)$$

Это уравнение важно для согласованных реакций.

Если обе взаимодействующие орбитали дважды заняты, то, согласно уравнению (3), имеем:

$$\Delta E = 2\beta - 2\beta = 0.$$

Это может быть, однако, неточным, так как взаимодействие между двумя замкнутыми электронными оболочками, например, между двумя атомами гелия, ведет в целом к возрастанию энергии, то есть к отталкиванию. Этот результат можно получить косвенно, сохраняя при решении уравнения (1) интеграл перекрывания S . Вследствие этого получаем (рис. 3):

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}; \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}. \quad (6)$$

Если на каждой орбитали находится два электрона, то изменение энергии ΔE при взаимодействии этих дважды замещенных орбиталей определяется уравнением

$$\Delta E = \frac{4\alpha S^2 - 4\beta S}{1 - S^2}. \quad (7)$$

При использовании приближения Малликена¹¹, ($\beta = KS$), уравнение (7) принимает вид:

$$\Delta E = -(K - \alpha) S^2. \quad (8)$$

Это уравнение выражает зависимость между энергией отталкивания замкнутых электронных оболочек и интегралом перекрывания, который доступен расчету¹².

2. Невырожденные орбитали

Обычно $\alpha_1 \neq \alpha_2$, то есть вступающие во взаимодействие различные орбитали не вырождены. Этот случай соответствует взаимодействию донора электронов (двухэлектронной орбитали с энергией α_1) со свободной орбиталью акцептора электронов с энергией α_2 (рис. 4).

Решение уравнения (1) дает в этом случае

$$E = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2}. \quad (9)$$

Для $\alpha_1 \gg \alpha_2$

$$E = 2\alpha_1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_1 - \alpha_2)}.$$

Следовательно,

$$\Delta E = \frac{2\beta^2}{\alpha_1 - \alpha_2}.$$

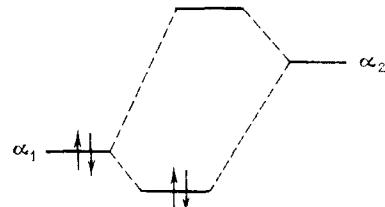


Рис. 4. Взаимодействие дважды заполненной орбитали с энергией α_1 со свободной орбиталью с энергией α_2

Аналогично уравнению (4), получаем выражение для взаимодействия второго порядка между атомами r и s молекул R и S

$$\Delta E = \frac{2(C_{rj}C_{sk}\beta_{rs})^2}{a_j - a_k}. \quad (10)$$

Этот метод можно иллюстрировать расчетом изменения энергии π-связи при комбинации двух двойных связей с образованием бутадиена. Для энергии возмущения первого порядка получают значение $\Delta E \approx 0$

(при условии пренебрежения S). Уравнение для энергии возмущения второго порядка дает значение $\Delta E = 0,5 \beta$ (для сравнения, энергия резонанса, согласно методу Хюккеля, составляет в этом случае $0,48 \beta$).

В общем случае ситуация оказывается более сложной и нужно принимать во внимание взаимодействие нескольких заполненных орбиталей (j) донора (например, сопряженного нуклеофила или ароматического углеводорода) с несколькими свободными орбиталью (k) акцептора. Это возмущение аддитивно, так что для общей энергии получаем выражение⁶:

$$\Delta E = 2 \sum_j^3 \sum_k^{\text{из}} \frac{C_{rj}^2 C_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_j - \alpha_k}. \quad (11)$$

Для некоторых реакций в переходном состоянии осуществляется взаимодействие между несколькими атомами реагентов; нужно суммировать отдельные возмущения, причем коэффициенты атомных орбиталей определяются из соответствующих волновых функций Ψ_j и Ψ_k (уравнение 5).

Для общего случая, когда заполненная орбита j молекулы R взаимодействует со свободной орбиталью k молекулы S, и наоборот, заполненная орбита k молекулы S взаимодействует со свободной орбиталью j молекулы R, получаем выражение

$$\Delta E = 2 \sum_j^3 \sum_k^{\text{из}} \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} + 2 \sum_k^3 \sum_j^{\text{из}} \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_k - \alpha_j}. \quad (12)$$

Это уравнение особенно важно для реакции циклоприсоединения и аналогичных согласованных процессов (см. ниже). В специальных случаях, когда свободная акцепторная орбита k , локализованная на атоме s молекулы S, взаимодействует с заполненной донорной орбиталью j молекулы R (как, например, в некоторых простых π -комплексах), выражение (12) упрощается:

$$\Delta E = 2 \sum_j^3 \frac{\Sigma (C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k}. \quad (13)$$

При участии в реакции полярных молекул следует принимать во внимание кулоновское притяжение и межэлектронное отталкивание. Многоэлектронная модель возмущений¹³, которая явно вводит в оператор Гамильтона межъядерное и межэлектронное взаимодействия в рамках приближения центрального поля, дает в качестве приближенного выражения для энергии возмущения уравнение

$$\Delta E \approx q_r q_s \Gamma_{rs} + 2 \sum_j^3 \sum_k^{\text{из}} \frac{C_{rj}^2 C_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_j - \alpha_k}, \quad (14)$$

где q_r и q_s — формальные заряды на атомах r и s . Одноэлектронный оператор Гамильтона H заменяется здесь на $H = H' - (e^2/R_{rs})$, и межэлектронные взаимодействия определяются выражением:

$$\int \Phi_j(1) \Phi_k(2) H \Phi_j(1) \Phi_k(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

а межъядерное отталкивание —

$$Z_R Z_S e^2 / R_{rs}.$$

Уравнение (14), которое для случая взаимодействия нейтральных реагентов приводит к уравнению (11), особенно полезно для интерпретации реакций нуклеофильного замещения (см. ниже).

III. ПУТИ РЕАКЦИИ

Способ вычисления энергий, приведенный выше, справедлив только для слабых взаимодействий, так как только при таких условиях можно описать волновую функцию общей системы достаточно точно через комбинацию волновых функций исходных систем. Однако химические реакции, проходящие через переходное состояние, сопровождаются значительным изменением расположения ядер, и мы должны поэтому поставить вопрос, при каких условиях первоначальное возмущение достаточно точно отражает химическую реакционную способность.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие донора электронов со связью C—Cl, орбитали которой даются функциями Ψ_+ и Ψ_- , причем $C_2 > C_1$.

$$\Psi_+ = C_1 \varphi_C + C_2 \varphi_{Cl} \quad \Psi_- = C_2 \varphi_C - C_1 \varphi_{Cl}.$$

Это означает, что электронная плотность выше на атоме хлора и соответствует полярности связи C—Cl. Механизм замещения классически объясняется кулоновским притяжением между нуклеофилом и атомом углерода. Кроме того, коэффициент разрыхляющей орбитали на атоме углерода Ψ_- больше коэффициента на атоме хлора ($C_2 > C_1$). Следовательно, второй терм в уравнении (14) также направляет нуклеофил к атому углерода вдоль ядер C—Cl, что следует из рассмотрения симметрии разрыхляющей орбитали (рис. 5).

Рис. 5. Взаимодействие нуклеофила с разрыхляющей орбиталью связи C—Cl в начальной стадии реакции замещения



Так как энергия взаимодействия дается уравнением (10), то есть

$$\Delta E \sim \frac{C_c^2}{\alpha_N - \alpha_E},$$

(где N относится к нуклеофилу, а E — к электрофилу), то можно найти связь между относительной реакционной способностью ряда алкилгалогенидов и значениями C_c^{14} , так как изменения в $1/\alpha_N - \alpha_E$ относительно малы (табл. 1), вследствие низкой энергии нуклеофильной орбитали по сравнению с α_E (табл. 1). Аналогично, относительная скорость β -элиминирования определяется коэффициентами на β -атоме водорода низшей занятой орбитали (LUMO), алкилгалогенида¹⁴ (табл. 1). Кроме того, правило Зайцева¹⁵⁻¹⁶ для направления элиминирования в алкилгалогенидах объясняется величиной орбитальных коэффициентов, как показано на следующих примерах. Расчеты показывают, что величина $C_{\beta-H}$ наибольшая в гош-конформации. Отсюда следует предпочтительность анти-элиминирования¹⁷⁻¹⁸.

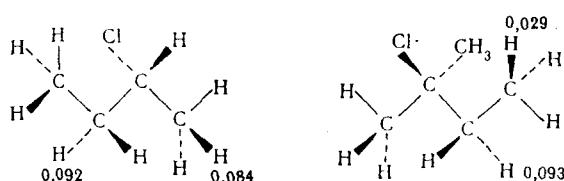
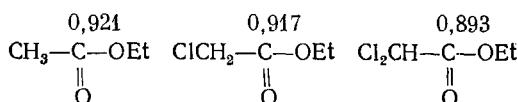


ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты реакционной способности для некоторых алкилгалогенидов, рассчитанные расширенным методом Хюккеля¹³

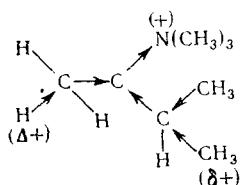
RCl	$a_E, \text{ эо}$	C_c^2	$C_{\beta-H}^2$	RCl	$a_E, \text{ эо}$	C_c^2	$C_{\beta-H}^2$
CH_3Cl	1,870	1,091	—	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	1,487	0,914	0,0863
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1,624	0,929	0,0793	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	1,237	0,847	0,0911

Однако в случае сильнополярных молекул реакционная способность не коррелирует в общем с величинами этих орбитальных коэффициентов¹⁴, например, скорости гидролиза следующих сложных эфиров антибатны величинам коэффициентов C_c :



Однако различия в коэффициентах малы, и в этом случае относительная реакционная способность определяется зарядом на карбонильном атоме углерода, то есть доминирует первый член в уравнении (14).

При элиминировании ониевых солей, согласно правилу Гофмана, последовательность скоростей реакции противоположна той, которая определяется правилом Зайцева¹⁵⁻¹⁶. Здесь реакцию контролируют кулоновские силы, большой индуктивный эффект ониевой группировки, на что впервые указал Ингольд¹⁹. Значение β -коэффициента в уравнении Бренстеда для элиминирования ониевых солей много больше, чем для нейтральных соединений²⁰.



Взаимодействие, согласно уравнению (10), ведет к общей системе (см. рис. 4), в которой происходит незначительный перенос заряда от Ψ_+ к Ψ_- . Тем самым частично заполняется разрыхляющая орбиталь Ψ_- , то есть связь $\text{C}-\text{Cl}$ приобретает добавочный разрыхляющий характер, благодаря чему эта связь ослабляется и ядра сдвигаются вдоль координаты реакции. Этот параллелизм между переносом заряда и обменом связями был недавно развит Фукуи с сотр.²¹ на основе простого метода Хюккеля. Для i -той МО имеет место соотношение

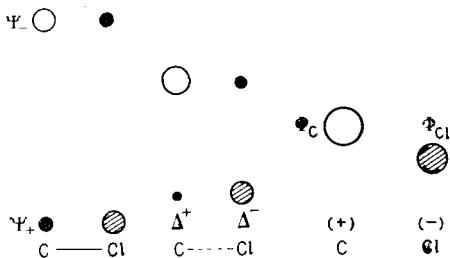
$$(a_r - E_i)(C_r^i)^2 + \sum_s C_r^i C_s^i \beta_{rs} = 0,$$

причем суммирование распространяется на все соседние атомы, то есть

$$\sum_s C_r^i C_s^i = \frac{a_r - E_i}{(-\beta_{rs})} (C_r^i)^2. \quad (15)$$

Энергия заполненной молекулярной орбитали обычно ниже α_r , тогда как энергия незаполненной MO, напротив, выше α_r . Таким образом, суммирование дает положительное значение для заполненных MO и отрицательное для незаполненных MO. Область наибольшего коэффициента плотности в высшей заполненной орбитали (HOMO) или в низшей незаполненной орбитали (LUMO) является тем местом, в котором связи с соседними атомами ослабляются благодаря переносу заряда наиболее заметно. Дальнейшее растяжение связи C—Cl, которое необходимо, чтобы достигнуть переходного состояния, вызывает регулярный обмен орбитальных энергий и коэффициентов. С уменьшением перекрывания понижается энергия Ψ_- , причем разница энергий между α_u и α_e уменьшается, пока ядра не разойдутся (рис. 6). Одновремен-

Рис. 6. Разрыхление связи C—Cl в результате переноса заряда при нуклеофильном замещении; заштрихованные и черные кружки соответствуют одному и тому же знаку коэффициента C при Ψ_\pm



но повышаются коэффициенты C_{Cl} в Ψ_+ и C_e в Ψ_- до значений, соответствующих разделенным атомам. Это поведение, которое похоже на описанное ранее²² при интерпретации эмпирических данных нуклеофильности, было суммировано Фукуи в следующих правилах:

1. Место наибольшего значения коэффициента в HOMO или в LUMO является в то же время местом, в котором при электронно-донорном или электронно-акцепторном взаимодействии быстрее всего ослабляется связь с соседними атомами.

2. Разница энергий донорных и акцепторных орбиталей уменьшается во время реакции.

3. Коэффициенты этих орбиталей увеличиваются в течении реакции (до значения = 1). Изменения сильнее выражены для σ -связей, чем для π -связей (из-за большего влияния интеграла перекрывания в насыщенных системах), и ведут к регибридизации, как при образовании S_n2 -переходного состояния. В процессе реакции исходные орбитали переходят в три молекулярные орбитали переходного состояния, как это показано на корреляционной диаграмме (рис. 7).

Из диаграммы следует, что нуклеофильная орбиталь, благодаря взаимодействию с разрыхляющей орбиталью электрофила, переходит в несвязывающую орбиталь переходного состояния (первоначально²³⁻²⁶ интерпретированных как резонансный гибрид из $N\text{-RX}$ и NRX^-). Таким образом, первоначальное возмущение определяет образование переходного состояния.

Теперь необходимо обсудить общие экспериментальные методы, которые дают информацию о степени взаимодействия между реагентами, ведущего к переходному состоянию. Для взаимодействия двух похожих нуклеофилов с орбитальными энергиями α и α' с акцепторной орбитальной ψ^* энергией α_s и коэффициентом C_s на реакционном центре, различие ΔE между энергиями возмущения второго порядка обоих взаимодействий определяется выражением (рис. 8)

$$\Delta\Delta E = \frac{2C_s^2\beta^2}{\alpha - \alpha_s} - \frac{2C_s^2\beta^2}{\alpha' - \alpha_s} \approx 2C_s^2 \frac{(\alpha' - \alpha)\beta^2}{(\alpha - \alpha_s)^2}.$$

Равным образом, для взаимодействия с атомной орбиталью ϕ_s энергии α_s^0 , ведущего к образованию ковалентной связи, имеем соотношение:

$$\Delta\Delta H \approx \frac{2\beta^2 (\alpha' - \alpha)}{(\alpha - \alpha_s^0)^2},$$

так что

$$\Delta\Delta E \approx C_s^2 \left(\frac{\alpha - \alpha_s^0}{\alpha - \alpha_s} \right)^2 \Delta\Delta H,$$

т. е.

$$\Delta\Delta E \approx \chi \cdot \Delta\Delta H. \quad (16)$$

Соответственно этому, имеем для $\alpha_s \ll \alpha_s^0$ значение $\chi \rightarrow 0$ и для $\alpha_s \rightarrow \alpha_s^0$ и $C_s \rightarrow 1$, $\chi \rightarrow 1$. Это и есть граничные условия для обобщенного линей-

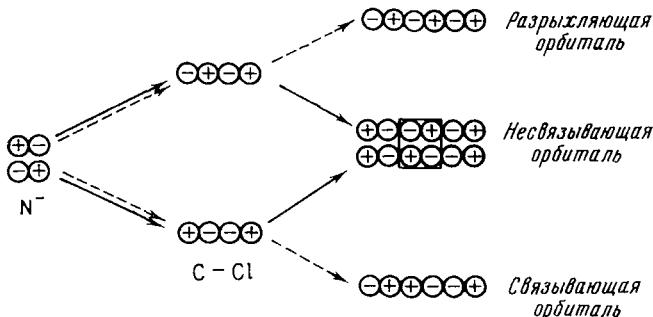


Рис. 7. Корреляционная диаграмма для взаимодействия донора электронов со связью C—Cl

нного соотношения свободных энергий, которое обычно выводится * параметрически²⁴⁻²⁷ или из профилей потенциальной энергии²⁸.

Для реакции с атомом водорода получают, таким образом, уравнение Бренстеда (при условии пренебрежения различиями в энтропиях):

$$\log k/k' = \chi (p K_a - p K'_a). \quad (17)$$

Значение χ для определенной реакции сильно варьирует в зависимости от природы субстрата. Так, χ меняется от примерно 0,9 до 0,4 при реакции енолизаций кетонов, катализируемой основанием, если понижается основность соответствующего аниона²⁹. Образование связи в переходном состоянии возрастает поэтому с понижением основности нуклеофила. Это правило впервые было выведено Свеном³⁰⁻³¹. Для β -элиминирования значение χ меняется от 0,17 до 0,88^{19, 32}, что отражает переход от E1 к ECB1 типа переходного состояния²⁹⁻³⁴. Уравнение (17) применяют сейчас к реакциям с разнообразными электрофильными центрами³⁵ и, хотя найдены аномалии, χ дает обычно меру взаимодействия в переходном состоянии. В химии ароматических соединений в HF существует логарифмическая зависимость между скоростью элект-

* Вместо общепринятого обозначения β здесь используют χ , чтобы не смешивать коэффициент Бренстеда (β) с резонансным интегралом β .

рофильного замещения в ряду полициклических аренов и их основностью³⁸. Согласно правилу Брауна и Нелсона³⁷, относительная реакционная способность двух похожих ароматических соединений, например, толуола и бензола, по отношению к различным электрофилам дает меру взаимодействия в переходном состоянии. Так как селективности, определенные как реакционная способность по сравнению с бензолом, варьируются от $\sim 1,5$ до 10^4 , должен существовать широкий спектр

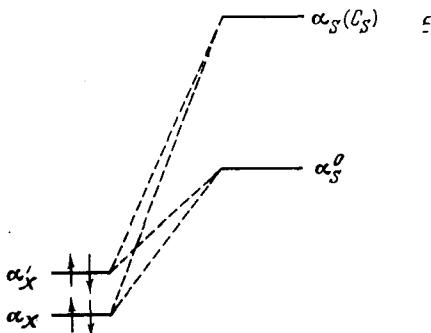


Рис. 8. Взаимодействие двух близких нуклеофилов с акцепторными орбитальными орбиталями

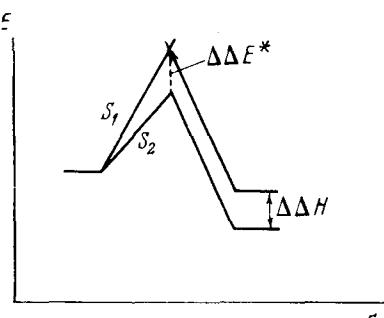


Рис. 9. Схематическое изображение энергетического профиля двух похожих реакций

структур для переходного состояния, как было найдено для S_N2 - и $E2$ -реакций. Поэтому структура переходного состояния может значительно отличаться от промежуточного комплекса Уэлланда³⁸.

Таким образом, мы приходим к общему заключению, что величина коэффициента в линейном соотношении свободных энергий является мерой возмущения между реагентами в переходном состоянии. Обобщенное линейное соотношение свободных энергий является количественным выражением правила «непересечения»³⁹ (не следует смешивать с одноименным правилом для корреляционных диаграмм). Энергия возмущения является, кроме того, мерой для $\partial E / \partial r$, то есть наклона начального участка энергетической кривой. Схема на рис. 9 показывает, что различие в энергиях активации определяется различием этих наклонов ($S_1 - S_2$) в предположении, что энергетические профили двух сравниваемых реакций имеют похожий вид. Это положение лежит в основе всех выводов линейного соотношения свободных энергий. Если принять во внимание правило «непересечения», то получаем соотношение, которое можно вывести аналитически^{40, 41}:

$$\Delta\Delta E \sim \Delta S \sim \Delta\Delta H. \quad (18)$$

Из этого следует, что энергия возмущения определяет обычно протекание реакции, и представляет меру реакционной способности при условии соблюдения правила «непересечения».

IV. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ

Радикальные реакции можно рассматривать аналогично нуклеофильному замещению. Однако в этом случае необходимо также включать в рассмотрение взаимодействие с заполненными орбиталями. Согласно рис. 10, нужно принимать во внимание различные возмущения.

В первом приближении имеем⁴²⁻⁴⁴ (ср. с уравнением (12)):

$$\Delta E = \sum_k^3 \frac{C_{rj}^2 C_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_j - \alpha_k} - \sum_k^{n_3} \frac{C_{rj}^2 C_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_j - \alpha_k}. \quad (19)$$

Энергия возмущения в общем определяется взаимодействием однократно заполненной орбитали Ψ_j , с высшей заполненной и с низшей свободной Ψ_k -орбиталями.

Рассмотрим взаимодействие радикала \dot{R} с насыщенным углеводородом $R'CH_2 - H$ (рис. 11). Связь $C - H$ образуется в результате

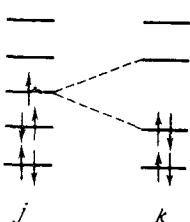


Рис. 10

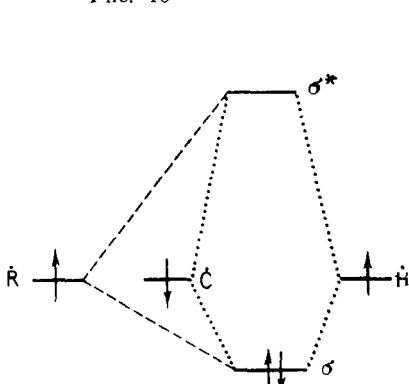
Рис. 10. Взаимодействие однократно заполненной орбитали Ψ_j с высшей заполненной и низшей свободной орбиталями Ψ_k Рис. 11. Взаимодействие радикала со связью $C - H$ насыщенного углеводородаРис. 12. Сравнение энергий активации ΔE^* и энергии возмущения ΔE для реакций радикального отщепления от насыщенных углеводородов (19)

Рис. 11

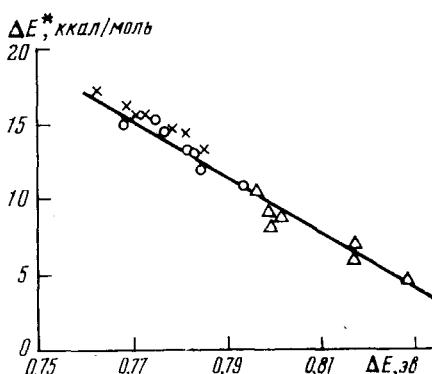
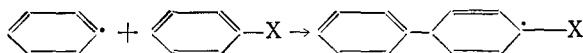


Рис. 12

взаимодействия между атомными орбиталями С и Н, как показано на рис. 11. Орбиталь σ^* (с учетом терма перекрывания S , уравнение (6) обычно расположена по энергии очень высоко (см. табл. 1), и поэтому \dot{R} взаимодействует сильнее с σ , чем с σ^* . Другими словами, радикалы ведут себя как слабые электрофилы, как это следует, например, из значений ρ для реакций замещенных толуолов⁴⁰⁻⁴² ($\rho = -1,46$ для CCl_3 ; $-1,36$ для Br^- и $-1,08$ для $(CH_3)_2N^-$). Это не является необходимым для других типов радикальных реакций. Так, протеканию реакций присоединения к ароматической системе способствуют как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, так как π^* -орбитали расположены обычно ниже по энергии σ^* -орбиталей, и поэтому взаимодействие неспаренного электрона становится сравнимым с π - и π^* -уровнями



На рис. 12 приведено сравнение реакционной способности ряда радикалов по отношению к различным алканам, определенной согласно (19), с экспериментальными энергиями активации. Как можно видеть

из рис. 12, наблюдается достаточно удовлетворительная корреляция между ΔE^* и ΔE . Большое число радикальных реакций можно рассматривать таким же образом, например, отщепление атома галогена из алкилгалогенидов алкильными радикалами, атомами натрия или водорода. В табл. 2 сопоставлены рассчитанные энергии возмущения и

ТАБЛИЦА 2
Сравнение энергий возмущения и энергий активации некоторых радикальных реакций отщепления

RCl + Na → R + NaCl			$\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_n\text{Cl}_{3-n} + \text{HCl}$		
R	ΔE , эв	ΔE^* , ккал/моль	$\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$	ΔE , эв	ΔE^* , ккал/моль
CH ₃	1,379	9,7	CH ₃ Cl	1,379	7—9
C ₂ H ₅	1,404	9,5	CH ₂ Cl ₂	1,756	6
t-C ₃ H ₇	1,494	8,9	CHCl ₃	3,20	4,3
t-C ₄ H ₉	1,496	8,0	CCl ₄	3,83	3,5

ТАБЛИЦА 3
Энергия возмущения ΔE и константы скорости k для отрыва водорода от алканов

	ΔE [эв]	$10^{-8} k$ (1/моль·сек) (180° C)		ΔE [эв]	$10^{-8} k$ (1/моль·сек) (180° C)
CH ₄	0,993	—		1,014	2,7
перв-С—Н	1,004	0,3	втор-С—Н	1,033	15,0
			трет-С—Н		

экспериментальные энергии активации (ΔE^*) для соответствующих реакций двух рядов алкилгалогенидов.

В алканах предсказана относительная скорость отщепления водорода из различных положений ^{42—44}. Средние значения относительной активности первичных, вторичных и третичных атомов водорода представлены в табл. 3.

V. СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ

Радикалы могут быть стабилизированы двумя способами: 1. Благодаря сопряжению, как например, в бензильном или аллильном радикалах (см. раздел II). В этих случаях энергия неспаренного электрона на несвязывающей орбитали близка к энергии электрона в метильном радикале *. Так как энергия возмущения (19) зависит от орбитального коэффициента C_{rj} концевого атома радикала, метильный радикал оказывается активнее ($C_{rj}=1$) бензольного радикала ($C_{rj}=2/\sqrt{7}$).

Такой же результат можно получить, если рассчитать энергию резонанса бензильного радикала и затем сопоставить активность с термодинамической стабильностью. Бензильный радикал легче образуется, чем метильный радикал, и соответственно менее активен. Однако это не всегда так. Например, CH₂—CN — стабильный радикал, однако он образуется труднее из CH₃—CN, чем C₂H₅ — из C₂H₆. Этот факт, вероятно, является следствием повышенной прочности связи C—H в

* Это указывает на границы применимости простого метода Хюккеля. Различие в электронных взаимодействиях обуславливает более низкий потенциал ионизации ⁴⁵ для бензильного радикала.

основном состоянии CH_3-CN , в результате чего энергия возмущения становится меньше, чем по уравнению (19). 2. Некоторые радикалы стабилизируются трехэлектронными связями⁴⁶. С точки зрения теории МО это означает, что орбиталь с двумя электронами взаимодействует с орбиталью с одним электроном, причем происходит расщепление орбиталей согласно (6). В случае вырождения:

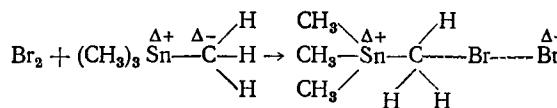
$$\Delta E = \frac{2\alpha + 2\beta}{1+S} + \frac{\alpha - \beta}{1-S} - 3\alpha = \frac{(\beta - \alpha S)(1-3S)}{1-S^2}.$$

Так как практически $\beta > \alpha S$, радикалы стабилизируются, если $S_{12} < < 0,33$. Значение интеграла перекрывания S_{12} для $p_\pi-p_\pi$ -взаимодействия обычно ниже 0,25⁴². Таким образом стабилизированы такие радикалы, как $\text{R}_2\text{N}-\text{O}^\cdot$ (ср. NO), RO^\cdot , RCHOR , RCHCl , которые менее активны, чем простые радикалы*. В противоположность большей активности ионов HO_2^- по сравнению с HO^- , радикалы HO_2^\cdot менее активны, чем RO^\cdot при отщеплении водорода от толуола и при окислении определенных металлоорганических соединений⁴⁷ (например, при отщеплении водорода от толуола $\Delta \log k \approx 4,0$ для HO_2^\cdot и $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$).

Стабилизация радикалов этого вида объясняет недавно предложенные механизмы радикальных пар⁵⁰⁻⁵¹ для перегруппировок Стивенса, Мейзенгеймера, Виттига⁵²⁻⁵³ и других похожих реакций. Возможно, что некоторые ароматические перегруппировки, как например, бензидинование⁵⁴ и Фишера — Хеппа, протекают через радикальные пары.

VI. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ АЛИФАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

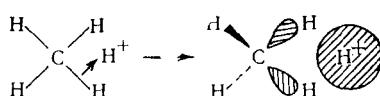
Если изложенные выше представления развивать дальше, то следует, что σ -связи должны сильно взаимодействовать с электрофильными центрами. Однако до недавнего времени были исследованы только некоторые из таких реакций. Главная причина этого заключается в том, что большинство электрофилов, например, H^+ , NO_2^+ , Cl^+ , CH_3CO^+ и R^+ в растворах очень сильно сольватированы или связаны в комплексы, вследствие чего существенно повышается энергия той или иной свободной орбитали. Некоторые металлоорганические соединения являются активными электрофилами. Особенно подробно было исследовано электрофильное замещение в ряду ртутьоорганических соединений. В противоположность S_N2 -замещению, такие реакции протекают с сохранением конфигурации⁵⁵⁻⁵⁶. Некоторые металлоорганические соединения реагируют, однако, с обращением конфигурации, что можно было бы отнести за счет влияния полярности связи^{57, 58}. Атому углерода отводится в этом случае роль карбаниона в типичном взаимодействии с электрофилом, например**:



* Следует, заметить, что электростатические факторы, которые влияют на состояние гибридизации, могут уменьшить значение этого орбитального расщепления. Так, радикалы CH_2F и NH_2O сохраняют пирамidalную структуру, в то время как радикал CH_3 плоский⁴⁸.

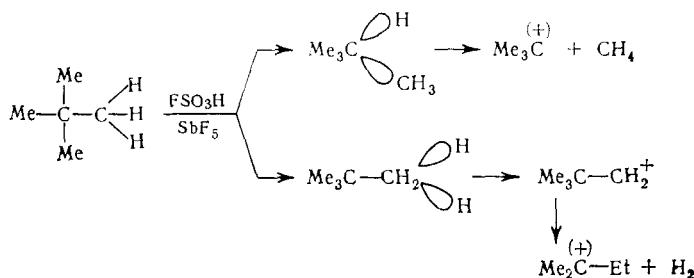
** По мнению Соколова⁵⁹, причина обращения конфигурации может быть обусловлена тригональным твистом в промежуточном пентакоординационном комплексе.

Переходное состояние является структурой с дефицитом электронов (как, например, боргидриды и определенные алкилы металлов) в том отношении, что оно имеет трехцентровые двухэлектронные связи⁶⁰. Доказательство существования стабильного иона CH_5^+ в газовой фазе⁶¹ показало, что в отсутствие растворителя взаимодействие между электронами σ -связи и свободной $1s$ -орбитали водорода является сильным. Как и для радикальных реакций (рис. 11), энергия σ -орбитали

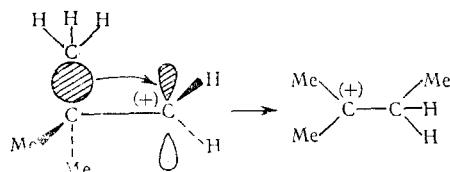


близка к энергии $1s$ -водородной орбитали, что приводит к сильному возмущению. Атом углерода не принимает бипирамидальную структуру, а сохраняет тетраэдрическую конфигурацию⁶².

Электрофильный протолиз и алкилирование протекают аналогичным образом, например^{63–67}:



При перегруппировке Вагнера — Мейервейна имеет место внутримолекулярное возмущение похожего типа:

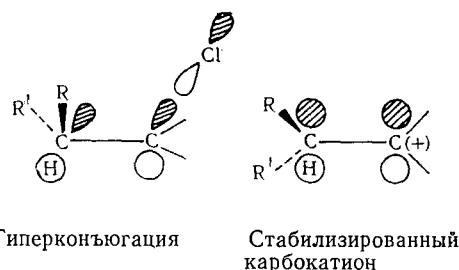


Это взаимодействие в основном состоянии (возмущение второго порядка) равнозначно гиперконъюгации* с незначительным перекрыванием.

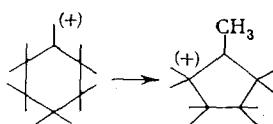
* Ввиду споров вокруг данного понятия, могут возникнуть недоразумения. Общим является в данном случае смешение орбиталей, сопровождающееся понижением энергии; σ — σ^* -взаимодействие является особенно слабым, и вторая орбиталь должна лежать вблизи континуума. Метод теории возмущений позволяет объяснить многие из наблюдавшихся аномалий (такие, как структурные эффекты), которые затруднительно интерпретировать в классических понятиях. Так, можно объяснить, например, аномальный ряд кислотности для спиртов в газовой фазе⁶⁸ $n \rightarrow \sigma^*$ и другими стабилизирующими взаимодействиями. Для аминов (большой потенциал ионизации) эти взаимодействия много слабее, и в газовой фазе и в водных растворах наблюдаются одинаковый ряд основности.

В слабых возмущениях участвуют несколько акцепторных орбиталей. Например, для описания влияния атома серы на стабилизацию карбанионов и на благоприятствование E_2 -реакциям (например, $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) нужно принимать во внимание $n \rightarrow \sigma^*$, $p\pi \rightarrow d\pi$, $2p\pi \rightarrow 4p\pi$ -взаимодействия, так как σ , $d\pi$, $4p\pi$ -орбитали могут обладать близкой энергией («поляризационные орбитали»). С помощью (11) можно рассчитать общую энергию поляризации.

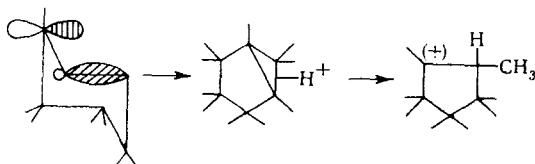
нием смещающихся орбиталей. Сильное понижение потенциала ионизации радикалов в ряду: $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$, обусловленное той же причиной, является, однако, сильным возмущением приблизительно первого порядка.



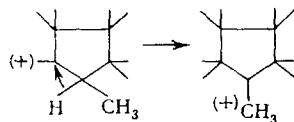
Некоторые перегруппировки могут протекать в несколько стадий, которые обусловлены возмущением второго порядка, например:



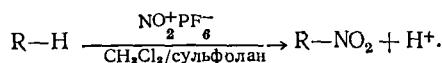
На первой стадии перегруппировки происходит взаимное возмущение $\text{C}-\text{C}$ σ -связи и p -орбитали классического карбониевого иона. Подоб-



ное же взаимодействие между третичной связью $\text{C}-\text{H}$ и карбониевым ионом приводит к наиболее стабильному продукту⁶⁹⁻⁷⁰. Согласно Ола,



неклассические карбониевые ионы, как например, норборнильный катион^{71, 72} (рис. 13) следует рассматривать, как производные CH_5^+ . Другие электрофильные реакции у атома углерода, например, нитрование солями нитрония, протекают через аналогичные промежуточные соединения:



Подобные взаимодействия ($\sigma-\sigma^*$) определяют и стереохимию всех 1,2-превращений, например, перегруппировок Бекмана, Шмидта и Лоссена, окисления по Байеру — Виллигеру, перегруппировок гидропере-

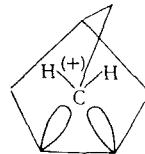
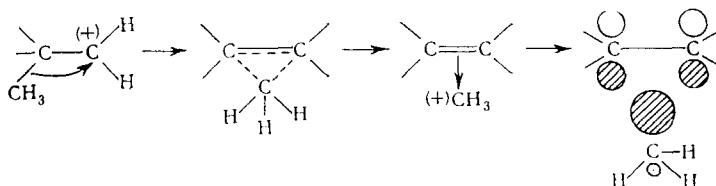


Рис. 13. Норборнильный катион

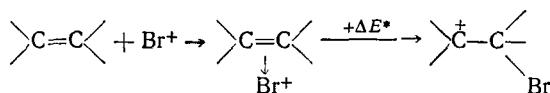
кисей и $E2$ элиминирования. Перегруппировки с карбанионным центром, например, перегруппировки Стивенса и Мейзенгеймера являются запрещенными по симметрии превращениями.

VII. π -КОМПЛЕКСЫ И АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Только что описанное возмущение может привести к симметричному промежуточному соединению, который обычно обозначают как неклассический карбониевый ион. Структура и энергии этих промежуточных соединений все еще являются предметом многих споров⁷³. Эти структуры можно рассматривать как π -комpleксы⁷⁴, которые образуются из π -орбитали и свободной sp^3 -орбитали мигрирующей алкильной или арильной групп:



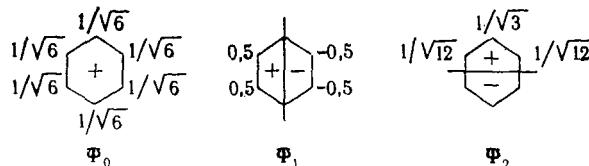
Механизм электрофильного присоединения к олефинам был недавно объяснен подобным же образом⁷⁵. В соответствии с этим объяснением, большинство электрофилов, такие как Br^+ и I^+ , образуют стабильные π -комплексы, которые реагируют далее с анионами.



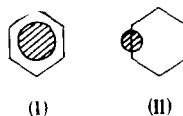
Однако из-за незначительного перекрывания с орбиталями двух атомов углерода и высокой энергии связи $\text{C}-\text{H}$ протоны образуют более стабильные σ -комплексы.

Особенно интересен вопрос об образовании π -комплексов в реакциях ароматических соединений, хотя их роль при этом все еще спорна⁷⁶. Энергию взаимодействия можно рассчитать по уравнению (13), тем более, что метод возмущений особенно пригоден для расчета слабых взаимодействий⁷⁷. Детальное исследование должно принимать во внимание дисперсионные и поляризационные силы.

Рассмотрим взаимодействия между бензолом и s - и σ^* -орбиталями акцептора. Занятые орбитали бензола имеют следующую симметрию:



Показано, что возможно образование простых π -комплексов двух видов: центросимметричной структуры (I)^{78, 79} и асимметричной структуры (II)^{80, 81}



Их относительную стабильность можно рассчитать по (13):

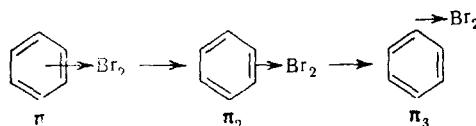
$$E_I = 2(6/\sqrt{6})^2 \beta_I^2 (11,5 - \alpha_s)$$

$$E_{II} = 2(2 \cdot 0,5)^2 \beta_{II}^2 (9,25 - \alpha_s) + 2(2/\sqrt{6})^2 \beta_I^2 (11,5 - \alpha_s).$$

Относительные значения для β_I и β_{II} можно определить из соответствующих интегралов перекрывания⁸²⁻⁸³, согласно маллигеновскому приближению¹¹ (см. раздел II). Легко показать, что структура (I) благоприятна для малых значений α_s , то есть для электрофильных реагентов с малым электрофильным средством (например, Cl_2 , I_2 , Br_2 ; $E_A \approx 0$), а структура (II) благоприятна для больших значений α_s (например, Ag^+ потенциал ионизации $\approx 7,6$ эв). Таким образом, приходим к общему выводу, что симметрия π -комплекса, который образуется из акцепторной и донорной орбиталей заданной симметрии, зависит от величины возмущения.

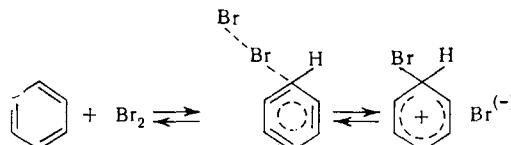
Это было использовано Хердоном⁸⁴ для предсказания, на основе расширенного метода Хюкеля, ориентации π -комплексов. Таким образом, предсказанная ориентация не находится еще в соответствии со структурами, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа⁸⁵, однако высота вращательных барьеров в большинстве случаев незначительна.

Рассмотрим теперь ароматическое замещение, например, бромирование, с точки зрения изложенных представлений⁸⁸. Если протекание реакции сопровождается постепенным растяжением связи $Br-Br$, тогда энергии σ и σ^* -орбиталей (Br_2) сближаются друг с другом так, как уже было ранее описано (см. рис. 6). Из этого следует, что в результате постепенного уменьшения величины $\alpha_j - \alpha_k$ возмущение увеличивается, что обуславливает, согласно приведенному выше аргументу, изменение структуры π -комплекса от π_1 к π_2 :



И наконец, необходимо еще большее увеличение энергии, чтобы локализовать атом галогена у углеродного атома (структура π_3). Эта струк-

тура представляет систему максимальной энергии, другими словами, переходное состояние*. Дальнейшее увеличение возмущения приводит к понижению энергии и регибридизации с образованием σ -комплекса⁸⁶. Структура π , равнозначна частично образованному σ -комплексу, который обычно рассматривают как переходное состояние для стадии, определяющей скорость электрофильного замещения⁸⁷.



Таким образом, образование переходного состояния идет от возмущения π -системы до возмущения определенного атома углерода, чтобы подготовить «псевдо- π -орбиталь», как впервые предположили Фукуи^{88, 89} и Браун⁹⁰. Для этого взаимодействия (11) переходит в

$$\Delta E = 2C_{sk}^2 \beta_{rs}^2 \sum_j^3 \frac{C_{rj}^2}{\alpha_j - \alpha_k}.$$

Если $\alpha_j - \alpha_k$ велико, то есть σ^* -орбиталь расположена близко к континууму (например, $E_A \approx 0$ для Br₂), тогда

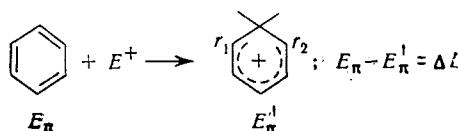
$$1/\alpha_j - \alpha_k \approx 1/\alpha_j,$$

$$\Delta E = 2C_{sk}^2 \beta_{rs}^2 \sum_j^3 \frac{C_{rj}^2}{\alpha_j}.$$

Выражение $\sum_j^3 C_{rj}^2 / \alpha_j$, названное Фукуи⁸⁸ сверхделокализуемостью,

дает удовлетворительную оценку относительной реакционной способности различных положений полициклических углеводородов (рис. 14).

Так как высшая занятая орбиталь (HOMO) наиболее сильно вступает во взаимодействие с σ^* , то она определяет направление замещения. Поэтому соотношение изомеров при замещении данного ароматического углеводорода определяется величиной коэффициентов в так называемой «граничной» орбитали^{88, 89}. Для характеристики реакционной способности электрофильного замещения были предложены различные реакционные индексы, и интересно, что все они в известной степени приводят к успеху. Часто используют энергию локализации ΔL , которая представляет собой энергию, необходимую, чтобы локализовать π -электроны на реакционном центре для образования σ -комплекса⁹¹:



ΔL можно получить непосредственно путем расчета π -энергии исходного соединения и σ -комплекса, или с помощью приближенного метода Дьюара^{92, 93}, который предложил считать комплекс Уэлланда нечетным

* Ср. механизм обмена алкильными группами, например, перегруппировку Якобсена.

альтернатным углеводородом. В этом случае коэффициенты характеристической несвязывающей орбитали просто определяются согласно правилу Лонге — Хиггинса⁸. Комбинация этой несвязывающей орбитали π -системы комплекса Уэллена с $2p_{\pi}$ -орбиталью атома углерода приводит к π -системе первоначального углеводорода, причем энергия изменяется на ΔE_{π} :

$$\Delta E_{\pi} = 2(C_{r_1}^0 + C_{r_2}^0)\beta_{C=C}. \quad (21)$$

Из соотношения $-\Delta E \sim \log k$ следует $\log k \sim (C_{r_1}^0 + C_{r_2}^0)$.

Здесь изменения энергии σ -связей и ΔS^* принимаются равными для похожих молекул. Линейные соотношения такого вида наблюдали для

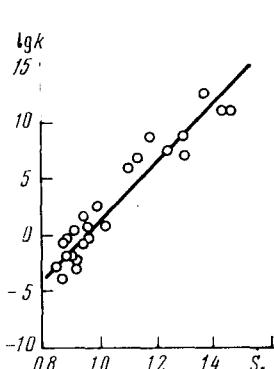


Рис. 14

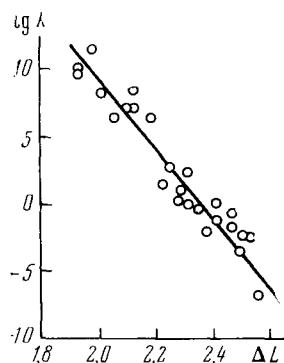


Рис. 15

Рис. 14. Связь между сверхделокализуемостью и скоростью нитрования поликлинических ароматических углеводородов

Рис. 15. Связь между энергией локализации ΔL и скоростью нитрования поликлинических ароматических углеводородов

разнообразных реакций ароматического замещения^{92, 93}. Угол наклона прямых сильно зависит от характера реакции и дает значения β (≈ 3 — 13 ккал/моль), которые меньше, чем соответствующие значения β для атома углерода в случае p_{π} — p_{π} -связи. Это расхождение объясняют, исходя из предположения о неполном образовании связи и, таким образом, ее частичной делокализации в переходном состоянии¹¹.

Линейная зависимость $\log k$ от ΔE_{π} (рис. 15) основывается на общем соотношении свободных энергий (см. (18)), и поэтому энергию локализации только тогда можно представить мерой реакционной способности, если имеет место правило непересечения («non-crossing»)

$$\Delta \Delta E \sim \Delta \Delta H \sim L \quad (22)$$

Как показано в разделе III, изменение энергии возмущения связано непосредственно с $\Delta \Delta E$, если действует правило «непересечения», что, по-видимому, является необходимым условием^{40, 41} для того, чтобы индексы сверхделокализуемости и энергии локализации равным образом удовлетворительно характеризовали химическую реакционную способность альтернатных углеводородов (см. рис. 14 и 15).

VIII. РЕАКЦИИ, КОНТРОЛИРУЕМЫЕ СИММЕТРИЕЙ

В последние годы много писали о важной роли орбитальной симметрии для механизма химических реакций⁹⁴. Здесь покажем только, как метод возмущений приводит к правилам Вудворда — Гофмана. Обычно эти правила выводят из корреляционных диаграмм⁹⁵, что требует знания симметрии и энергетической последовательности орбиталей как реагентов, так и продуктов. При использовании метода возмущ-

щений достаточно знать симметрию и коэффициенты орбиталей только реагентов (или только продуктов реакции). Примечательно, что в этом случае, как было показано Салемом⁵, первоначальное возмущение определяет путь реакции.

Исследуем известный случай раскрытия кольца циклобутена; последовательность расположения орбиталей — σ , π , π^* , σ^* . Методом теории групп⁹⁵ определяем симметрию этих орбиталей при конротаторном или дисротаторном раскрытии кольца, которые коррелируют с ф-орбиталями бутадиена как показано на корреляционной диаграмме рис. 16.

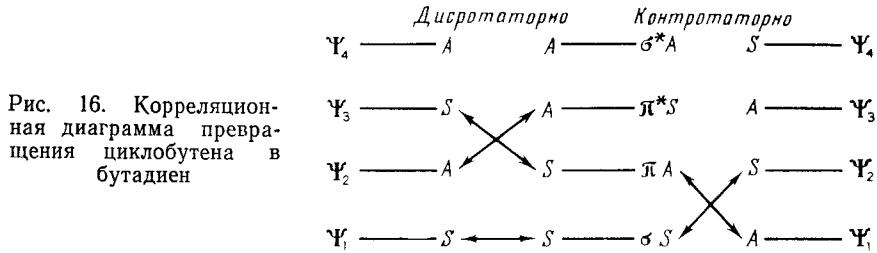


Рис. 16. Корреляционная диаграмма превращения циклобутена в бутадиен

Для наглядного пояснения метода возмущений⁹⁶ рассмотрим дисротаторную и конротаторную циклизацию бутадиена. При этом процессе частично образуются σ -связи с резонансным интегралом γ . Возмущение первого порядка дает следующие энергии взаимодействия:

$$\Delta E_c = 2c_{12}c_{42}\gamma - 2c_{11}c_{41}\gamma \text{ (конротаторно);}$$

$$\Delta E_d = 2c_{11}c_{41}\gamma - 2c_{12}c_{42}\gamma \text{ (дисротаторно).}$$

В соответствии с этим, оба процесса приводят к образованию связывающей и разрывающей частичных связей. Из узловых свойств орбиталей следует, что $c_{12} > c_{11}$ и $c_{42} > c_{41}$, поэтому конротаторный процесс дает большую стабилизацию. Если электрон имеет переход $\psi_2 \rightarrow \psi_3$, тогда орбитали ψ_2 и ψ_3 вносят во взаимодействие между первым и четвертым атомами углерода одинаковый вклад, но противоположных знаков. Поэтому:

$$\Delta E_d = 2c_{11}c_{41}\gamma;$$

$$\Delta E_c = -2c_{11}c_{41}\gamma.$$

и дисротаторное движение благоприятно, как показывает и корреляционная диаграмма (рис. 17). Различие в энергиях для конротаторного и дисротаторного процессов оценивают в 0,89 β (или ≈ 30 ккал/моль), что соответствует теоретически рассчитанному различию в энергиях активации⁹⁷. Эти представления можно обобщить для волновых функций полиенов⁹⁸ с помощью формулы⁹⁸

$$C_{rf} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \sin \frac{j\pi}{n+1}; \quad j = 1, 2, 3 \text{ для } \psi_1, \psi_2, \psi_3.$$

В случае гексатриена рассмотрение взаимодействия трех орбиталей на концевых атомах углерода показывает, что дисротаторный процесс термически благоприятен.

$$-\Delta E_c \equiv \Delta E_d = 2c_{13}c_{63}\gamma - 2c_{12}c_{62}\gamma + 2c_{11}c_{61}\gamma.$$

Для реакции раскрытия кольца циклобутена первоначальное возмущение приводит к стабилизации, если возможно возмущение второго порядка между σ и σ^* , и π и π^* . Это наблюдается, как уже было показано, при аналогичной циклизации в случае конротаторного процесса (рис. 18). Из этого рассмотрения следует, что для процессов раскрытия

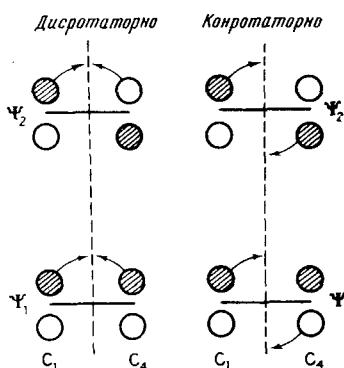


Рис. 17

Рис. 17. Дисротаторное и конротаторное закрытие кольца бутадиена

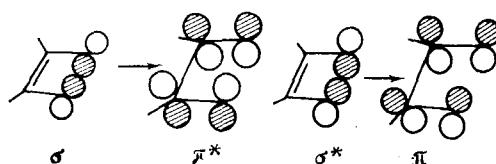
Рис. 18. Орбитальные взаимодействия σ с σ^* и π с π^* при конротаторном раскрытии кольца циклобутена

Рис. 18

и образования циклов исходное возмущение приводит к тем же правилам симметрии, как и анализ симметрии исходных и конечных продуктов. Метод возмущений имеет то преимущество, что если знать орбитальные коэффициенты, можно рассчитать, по крайней мере в принципе, относительную реакционную способность.

IX. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрим относительную реакционную способность в реакциях циклоприсоединения, для которых известны как стереохимия, так и реакционная способность. На сегодняшний день является общепризнанным, что системы $2\pi + 2\pi$ и $4\pi + 4\pi$ не могут синхронно циклизоваться*, в то время как реакции присоединения $4\pi + 2\pi$ (например, реакция Дильса — Альдера и аналогичные ей) являются разрешенными по симметрии⁹⁹. Эти правила можно распространить на σ -системы¹⁰⁰, например, гидрирование олефинов, и на многие реакции присоединения двухатомных молекул. Так, циклоприсоединение водорода к галогену является симметрично запрещенной реакцией. Это следует непосредственно из (12), так как первоначальное возмущение включает взаимодействие между заполненной связывающей и свободной разрывляющей орбиталями обоих реагентов, как показано на рис. 19. Ограничения по симметрии можно снять, если реагент (например, H_2) координационно связать с металлом (например, Pt и Pd, который действует, таким образом, как катализатор гидрирования). Аналогично этому, динимид может согласованно гидрировать двойную связь, так как при этом соблюдается необходимая симметрия (рис. 20)¹⁰⁰.

Согласно (12), энергия возмущения для систем а, б и в (на рис. 19) определяется выражением:

$$\Delta E = \frac{2(C_{rj}C_{sk} - C'_{rj}C'_{sk})^2 \gamma^2}{\alpha_j - \alpha_k} + \frac{2(C_{rj}C_{sk} - C'_{rj}C'_{sk})^2 \gamma^2}{\alpha_j - \alpha_k} = 0$$

* Это справедливо, в общем, только для реакций, идущих по кратчайшему пути, то есть для супра-супра, но не для супра-антара-циклоприсоединения, которое может протекать синхронно, см. например¹⁰¹ (примеч. переводчика).

так как

$$C_{ri} = C_{sk} = C'_{ri} = C'_{sk}.$$

Это равнозначно предложенному Дьюаром объяснению, согласно которому синхронное взаимодействие двух 2 π -систем ведет к первоначальному образованию системы, подобной циклобутадиену, то есть $\Delta E_a = 6^*$.

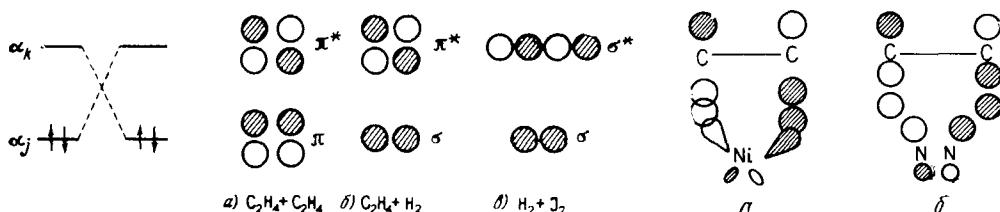
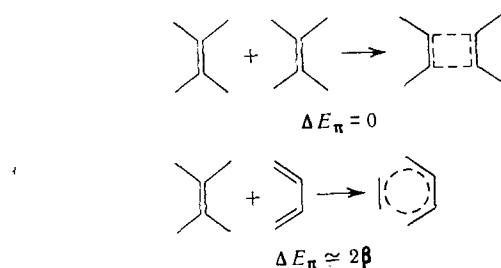


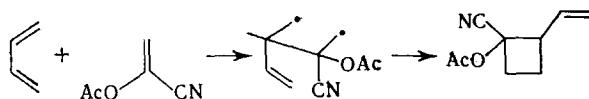
Рис. 19. Орбитальные взаимодействия между системами $\pi + \pi$, $\pi + \sigma$, $\sigma + \sigma$

Рис. 20. Катализируемое и согласованное гидрирование на металле (а) или диамином (б)

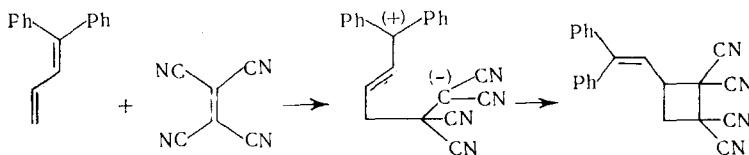
в то время как $4\pi + 2\pi$ -система образует переходное состояние, подобное бензолу и поэтому энергетически выгодное.



Термические реакции 4л-систем должны протекать ^{103–107} через радикалы, например:



или, возможно, через цвиттер-ионы¹⁰⁴, например:



* Стого говоря, для циклобутадиена, как показывают более точные расчеты, $\Delta E_p < 0$, то есть циклобутадиен должен быть антиароматическим соединением¹⁰² (примеч. переводчика).

как можно заключить на основании влияния растворителей. Фотохимическая циклизация может, однако, протекать согласованно, так как промотирование электрона на уровень π^* вызывает положительную стабилизацию (рис. 21). С другой стороны, реакции диенов с активированными олефинами (диенофилами) являются симметрично разрешеными

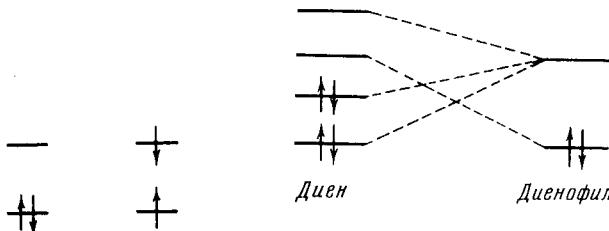


Рис. 21. Фотохимическая циклизация двух 2 π -электронных систем

Рис. 22. Реакция диенов с активированными олефинами

ми, как показывает следующее рассмотрение взаимодействия двух π -систем с помощью метода возмущений¹⁰⁸ (см. рис. 22):

$$\Delta E = 2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{n_3} \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} + 2 \sum_{j=1}^{n_3} \sum_{k=1}^3 \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_k - \alpha_j}, \quad (23)$$

$$\Delta E = 2 \left(\sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{n_3} - \sum_{j=1}^{n_3} \sum_{k=1}^3 \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} \right).$$

Из относительного расположения орбиталей следует, что взаимодействие между заполненной орбиталью диена и свободной орбиталью диенофила важнее, чем взаимодействие между заполненной орбитальной диенофила и свободной диеновой орбитальной. Коэффициенты полиеновых орбиталей изменяются закономерно, что легко можно записать в аналитической форме. Для цепи из n -атомов имеет место соотношение:

$$(C_1 \equiv C_n)_{\psi_{n+1}} > (C_1 \equiv C_n)_{\psi_n}.$$

Для реакции бутадиена с этиленом имеем *: $\frac{(+)(-)}{C_1^0 C_2^0} (\alpha_2) +$
диенофил

$$\Delta E = \frac{2(C'_1 C_1^0 + C'_4 C_2^0)^2 \beta_{rs}^2}{\alpha'_1 - \alpha^2} (\alpha'_1) \frac{(+)(+)}{C'_1 C'_4},$$

или

$$+ \frac{2(C_1 C_1^0 + C_4 C_2^0)^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_1 - \alpha_2} (\alpha_1) \frac{(+)(-)}{C_1 C_4}$$

диен

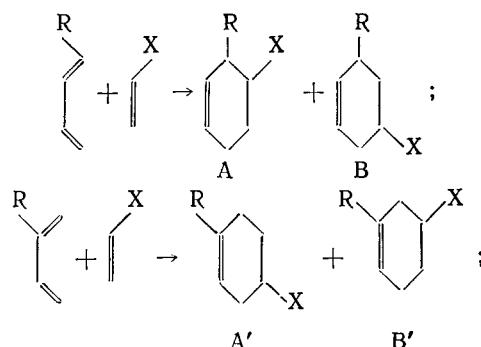
$$\Delta E = \frac{2(C'_1 C_1^0 + C'_4 C_2^0)^2 \beta_{rs}^2}{\alpha'_1 - \alpha_2}.$$

* Здесь показаны энергетические уровни диена и диенофила и знаки волновых функций на конечных положениях взаимодействующих систем.

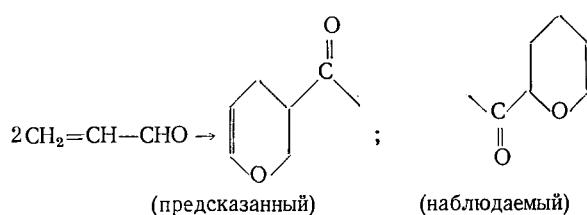
ТАБЛИЦА 4
Возмущение, определенное граничной орбиталью в реакции диенов с диенофилами

Граничные орбитали диена (HOMO)	Граничные орбитали диенофилы (LU MO)	Граничные орбитали диена (HOMO)	Граничные орбитали диенофилы (LU MO)

Таким образом, возмущение в основном определяется взаимодействием высшей замещенной диеновой орбитали с низшей незамещенной орбитальной диенофилы, как было постулировано в первых публикациях Хоффмана и Вудворда⁹⁹, и в работе Фукуи¹⁰⁰. Симметрия граничных орбиталей диена и диенофилы, в общем, благоприятна для согласованного образования связей¹⁰⁰ (табл. 4). Уравнения метода возмущений были использованы для предсказания соотношения изомеров в продуктах следующих реакций:



$R = C_6H_5, CH_3; X = CN, CO_2CH_3, CHO, C_6H_5$. Во всех этих случаях было предсказано образование изомера A (или A'). Этот результат находится в соответствии с экспериментальными данными, например, для $R = C_6H_5, X = CO_2CH_3$ получили выход $A \approx 90\%$, $A' \approx 80\%$. В некоторых других случаях, однако, предсказание было ошибочным, например, при селективной димеризации акролеина¹¹⁰.



В данном случае кулоновский терм вносит основной вклад в уравнение (14) и определяет состав изомеров^{111, 112}. Однако всегда возможно, что эти и подобные им реакции являются несогласованными, а протекают по двухступенчатому механизму¹¹¹.

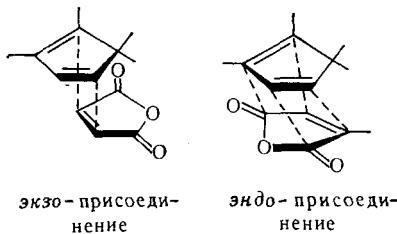


Рис. 23. Реакция циклоприсоединения цикlopентадиена с малеиновым ангидридом

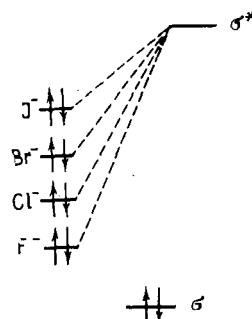


Рис. 24. Орбитальное взаимодействие в алкилгалогенидах

Стереохимию продуктов также можно рассчитать на основе метода возмущений. Для циклических реагентов возможно образование экзо- и эндо-продуктов, как например, при реакции цикlopентадиена с малеиновым ангидридом (рис. 23). Предпочтительное образование эндо-про-

ТАБЛИЦА 5

Энергии возмущения для реакций циклоприсоединения

Диен	Диенофил	ΔE , ккал/моль		Диен	Диенофил	ΔE , ккал/моль	
		эндо-	экзо-			эндо-	экзо-
ЦПД + ЦПД		11,8	9,5	ЦПДО + МА		20,6	13,2
ЦПД + МА		18,9	14,2	ЦПД + ЦПДО		28,0	—
ЦПДО + ЦПДО		41,7	29,2	ЦПДО + ЦПД		21,8	—

ЦПД — цикlopентадиен; ЦПДО — цикlopентадиенон, МА — малеиновый ангидрид.

дукта приписывают дополнительному взаимодействию между атомами С(2) и С(3) диена и активированными группами диенофила (например, карбонильными группами диенофила)¹¹³. Включение этих взаимодействий приводит к энергиям возмущения, приведенным в табл. 5¹¹⁴.

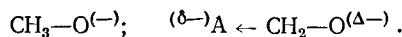
X. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ

До сих пор внимание было сконцентрировано на реакциях неполярных π -систем или молекул незначительной полярности, для которых обычным образом определяют орбитальные взаимодействия для процесса реакции. Для полярных молекул может стать важной энергия кулоновского взаимодействия (14), причем кулоновские и орбитальные термы могут действовать в противоположных направлениях¹³. Если нуклеофил представлен дважды заполненной атомной орбиталью ($C_{rj}=1,0$), тогда уравнение (14) переходит в

$$\Delta E = q_r q_s \Gamma_{rs} + 2C_{rs}^2 \beta_{rs}^2 / (a_j - a_k). \quad (14a)$$

Для определенных рядов соединений оба эти терма изменяются симметрично при изменении структуры нуклеофила. Рассмотрим в качестве

примера замену атома водорода в алкокси-ионе на электроноакцепторный заместитель А:

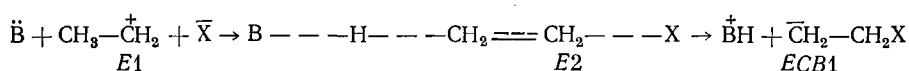


Эта замена вызывает, во-первых, понижение отрицательного заряда на нуклеофильном центре и, во-вторых, понижение энергии «нуклеофильной орбитали», что приводит к более низкому орбитальному взаимодействию. При этих условиях отношение относительных активностей двух нуклеофилов по отношению ко всем электрофильным центрам такое, как это требует соотношение Бренстеда (см. гл. III). Однако это не всегда так, и ряд нуклеофильности может изменяться в зависимости от природы электрофила¹¹⁵, что можно понять при сравнении реакций алкилирования и ацилирования. Для алкилгалогенидов первый член в уравнении (14) незначителен, так что реакционная способность определяется возмущением согласно второму члену, например, $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, то есть является «орбитально-контролируемой»^{116, 117} (рис. 24). С другой стороны, при ацилировании из-за высокого положительного заряда на карбонильном атоме углерода первый член в (14) становится большим и доминирует, хотя и орбитальный вклад становится больше, так как π^* -орбиталь расположена ниже σ^* -орбитали. Первый терм приводит, таким образом, к обратному ряду нуклеофильности *, то есть к контролю зарядом¹³. Клопман¹¹⁸ показал, что ряд нуклеофильности при учете энергии сольватации в операторе Гамильтона изменяется в соответствии с относительными величинами α_j и α_k (табл. 6). Для про-

ТАБЛИЦА 6
Сравнение изменения нуклеофильности с орбитальной энергией электрофилов

	I^-	Br^-	Cl^-	F^-	HS^-	CN^-	OH^-
R_{Hx} , Å	1,60	1,41	1,27	0,92	1,34	1,06	0,96
$-2\beta_x$, эв	3,16	3,60	4,10	4,48	4,0	3,8	4,50
$-\alpha_j$	8,31	9,22	9,94	12,18	8,59	8,78	10,45
$\Delta E(\alpha_k = -7 \text{ эв})$	2,52	1,75	1,54	1,06	2,64	2,30	1,49
$\Delta E(\alpha_k = -5 \text{ эв})$	1,07	0,98	0,97	0,82	1,25	1,17	1,01
$\Delta E(\alpha_k = +1 \text{ эв})$	0,451	0,479	0,516	0,535	0,551	0,557	0,58

стых нуклеофилов α_j характеризует эффективную электроотрицательность нуклеофила, которая связана с кулоновским термом. Следует отметить, что относительная величина обоих термов, естественно, изменяется со степенью взаимодействия между обоими реагентами, то есть с величиной возмущения или положением переходного состояния вдоль координаты реакции²². Это количественно выражается коэффициентом Бренстеда χ (кроме аномальных случаев), который закономерно изменяется в ряду нуклеофильности. Ярким примером является β -элиминирование¹⁸, для которого переходное состояние может изменяться от $E_1(\chi \rightarrow 0)$ до $ECB1(\chi \rightarrow 1)$:



увеличение χ ——————
увеличение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ —————— → ← —————— увеличение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$.

* Этот вывод является теоретической основой для концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований¹¹⁹.

Отношение активностей тиоалкокси- к этокси-иону уменьшается с ростом χ , так как возрастает значение кулоновского члена в переходном состоянии (табл. 7). Известны другие примеры и, по-видимому, сущес-

ТАБЛИЦА 7

Изменение нуклеофильности в зависимости от структуры переходного состояния при β -элиминировании

	k_{RS^-}/k_{RO^-}	χ
трет.-С ₄ Н ₉ Cl	8,3	0,17
трет.-С ₄ Н ₉ S ⁺ (СН ₃) ₂	0,31	0,46
циклогексилтозилат	7,0	0,27
циклогексилхлорид	0,73	0,39
ДДТ	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,88

ствует общее положение, что изменение переходного состояния, при котором становятся больше как кулоновские, так и орбитальные термы, вызывает переход от орбитального контроля к контролю зарядом. Это можно отнести за счет большего кулоновского вклада в полярные связи. Этот принцип используется при рассмотрении «амбидентных реагентов».

XI. α -ЭФФЕКТ

Некоторые нуклеофилы, например, HO⁻, ClO⁻, RS⁻, NH₂OH, N₂H₄, как и некоторые оксимы и гидроксамовые кислоты, являются более реакционноспособными, чем это можно ожидать на основании уравнения Бренстеда¹²⁰ (см. гл. III). По-видимому, это является результатом присутствия неподеленной пары электронов в соседнем положении к нуклеофильному атому¹²¹. Если эта пара электронов имеет подходящую ориентацию относительно пары электронов, которая взаимодействует с

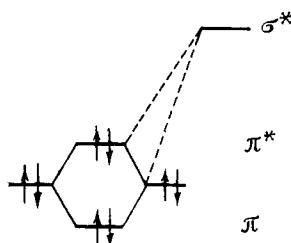


Рис. 25. Орбитальные взаимодействия при α -эффекте

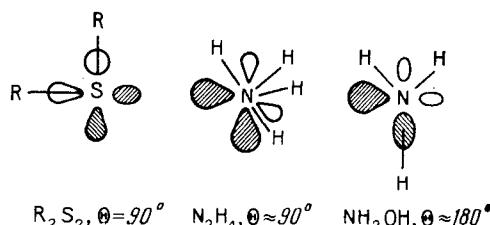


Рис. 26. Конформации нуклеофилов с минимальным электронным отталкиванием

электрофилом с образованием ковалентной связи, то орбитали расщепляются согласно уравнению (6)¹²². Это расщепление можно непосредственно наблюдать в фотоэлектронных спектрах¹²³. Оно является ответственным за изменение потенциала ионизации, поляризуемости, редокс-потенциалов и модифицированных УФ-спектров¹²⁴.

Заполненная π^* -орбиталь сильнее взаимодействует с «электронной» орбиталью (σ^*), чем невозмущенные электроны простого нуклеофила, что обуславливает повышенную реакционную способность нуклеофила¹²⁵ (рис. 25). Это взаимодействие модифицируется кулоновским тер-

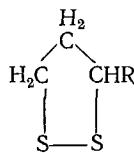
мом в (14). Соседний атом с неподеленной парой электронов в общем случае является более электроотрицательным, чем углерод или водород, и поэтому вызывает положительный индуктивный эффект. Это вызывает, с одной стороны, тенденцию к понижению реакционной способности так называемых « α -нуклеофилов». В особенности взаимодействие с протоном оказывается настолько значительным, что с избытком компенсирует влияние орбитального расщепления. Это означает, что изменение нуклеофильности (например, HO_2^- и HO^-) противоположно изменению pK (H_2O_2 является приблизительно на четыре единицы pK более сильной кислотой, чем H_2O). Типичные кинетические данные приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

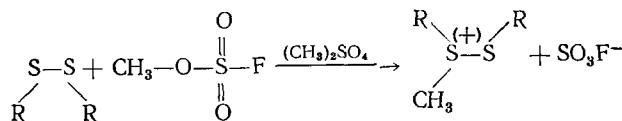
Относительная реакционная способность гидроксильных и гидроперекисных ионов в водном растворе

Соединение	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$(\text{RO})_2\text{POF}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$
$k_{\text{HO}_2^-}/k_{\text{HO}^-}$	10^5	10^3	$2 \cdot 10^2$	50

В некоторых случаях конформация нуклеофила, соответствующая минимальному отталкиванию электронов¹²¹, такова, что обе орбитали ортогональны. При этом расщепление равно нулю, что следует из обычных величин рефракций и фотоэлектронных спектров. Некоторые примеры представлены на рис. 26 в форме идеализированных проекций Ньюмена. Гидразины и гидроксиламины проявляют, однако, повышенную реакционную способность¹²⁶ (например, в некоторых реакциях ацилирования и фосфорилирования), что может быть отнесено за счет внутримолекулярного основного катализа. Эти же нуклеофилы проявляют «нормальную» активность (то есть следуют правилу Бренстеда) при алкилировании¹²⁷ и общем основном катализе определенных реакций¹²⁸. Конформационные факторы могут повышать перекрывание неподеленных пар электронов, как например в триметилендисульфида, где диэдриальный угол $\theta \approx 24^\circ$:

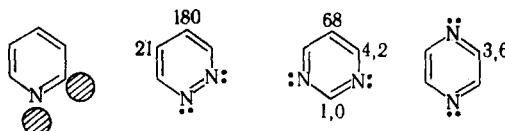


и атом серы много активнее (например, при окислении в сульфон), чем в тетраметилендисульфиде или в нециклических дисульфидах¹²⁹. Нами было показано¹³⁰, что при алкилировании циклических дисульфидов $\log k \sim \cos^2 \theta$, что и требуется по уравнению (8).



Становится ясным также влияние неподеленных пар электронов на кислотность атомов водорода в азотсодержащих гетероциклах. В случае пиридина катализируемый основаниями дейтерообмен легче проте-

кает в положении 4¹³¹, хотя из расчетов плотности зарядов по Хюккелю следует, что положение 2 должно быть более кислым¹³². Расчеты расширенным методом Хюккеля показывают, что 2-карбанион дестабили-



зирован влиянием неподеленных пар электронов¹³³. Скорости катализируемого основанием дейтерообмена для диазинов можно объяснить отталкиванием между электронами азота и образующего карбаниона¹³⁴⁻¹³⁶. В отличие от пиразина, пиримидина и тиазола, пиридин и изотиазол обнаруживают α -эффект при реакциях с 2,4-динитрофенил-ациетатом^{137, 138}.

XII. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ

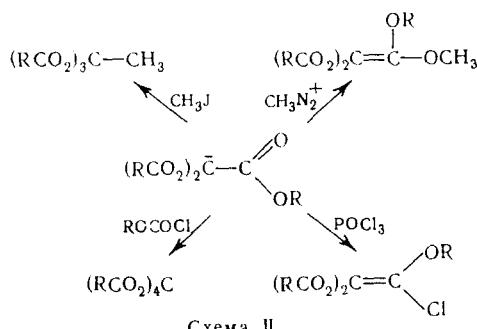
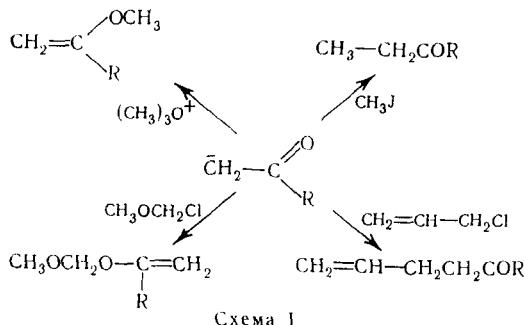
Метод возмущений особенно пригоден для предсказания относительной реакционной способности двух или нескольких нуклеофильных центров в данном нуклеофильтре по отношению к ряду электрофильных реагентов. Это обусловлено закономерным изменением атомных коэффициентов в различных орбиталах альтернирующего углеводорода и его гетероаналогов. Влияние гетероатома можно рассматривать как возмущение (например, как в методе Коулсона и Лонге — Хиггинса¹³⁹), при этом форма волновой функции модифицируется. Это можно графически показать на примере сравнения аллильного и енолят-иона (рис. 27). Заряды на атомах углерода в положениях 1 и 3 в аллил-анион-



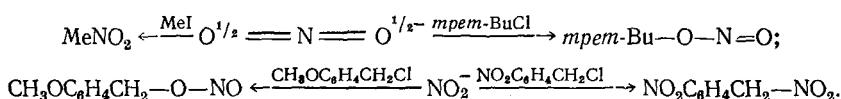
Рис. 27. Различие между аллил- и енолят-ионами с точки зрения теории возмущений

не по $-0,5e$, так как оба коэффициента для высшей занятой орбитали равны. Замена С(3) на атом кислорода вызывает увеличение электронной плотности на кислороде в орбитали Ψ_1 , и обращение значений коэффициентов на атомах 1 и 3 в орбитали Ψ_2 . Поэтому $q_0 > q_c$, но $C'_C > C'_O$ (C' обозначает орбитальный коэффициент граничной орбитали). Для больших кулоновских термов, например, для реакций с катионами (особенно с протоном и карбониевыми ионами), реакция будет контролироваться зарядом и, следовательно, происходить по кислороду. Данные ЯМР подтверждают накопление заряда на атоме кислорода в енолят-ионе¹⁴⁰. О количественных исследованиях енолят-анионов и анионов-аминов см.^{141, 142}. При понижении заряда реакция становится орбитально контролируемой, и алкилирование и ацилирование происходят по

углероду, как это показано на схемах I и II.

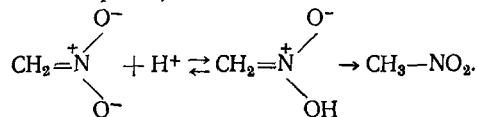


Приведенные примеры иллюстрируют концепцию амбидентной реакционной способности, которая была введена Корблюном¹⁴³, показавшим, что состав продуктов (для гомогенных реакций) закономерно изменяется со структурой, например:

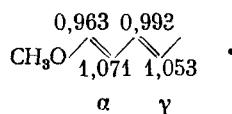


Тенденция к реакции S_N1 приводит к предпочтительному алкилированию по кислороду. Протонирование, определяющее скорость многих реакций, почти всегда контролируется зарядом. Это следует из очень большого кулоновского терма и относительно небольшого орбитального терма, так как протон в растворе ковалентно сильно связан в H_3O^+ . Таким образом, в возмущение включается высоколежащая σ^* -орбиталь связи $\text{H}-\overset{+}{\text{O}}$. Значения pK_a нельзя, однако, удовлетворительно определить таким способом, потому что протон образует полностью ковалентные связи с основанием. Свободная $1s$ орбиталь вносит существенный вклад в возмущение, что объясняет недостаточность знания одной зарядовой плотности для предсказания значений pK_a ароматических соединений.

Протонирование енолят-иона и аниона нитроалканов происходит сначала по кислороду (кинетический контроль), а затем по углероду (термодинамический контроль)¹⁴⁴.

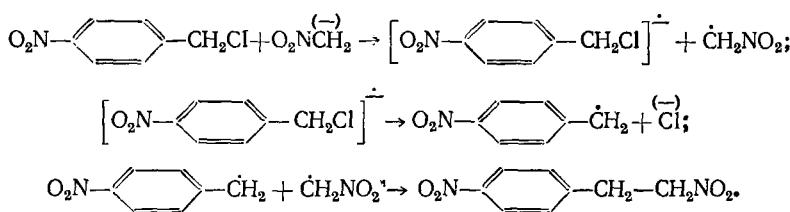


Для сопряженного эфира енола наблюдается обмен H—D в местах максимальной плотности заряда¹⁴⁵, например,

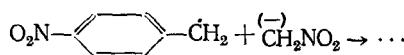


Для ряда таких эфиров справедливо соотношение $\log k_\alpha/k_\gamma \sim (q_\alpha - q_\gamma)$, и не обнаружена корреляция с энергией локализации.

С другой стороны, радикалы являются почти вырожденными и их взаимодействие подчиняется орбитальному контролю. Это объясняет образование исключительно продуктов С-алкилирования при реакции натроалканов с *p*-нитробензилбромидом, которая, вероятно, протекает по механизму следующего вида^{146–149}:



Этот механизм детально не доказан, однако достоверно, что радикалы образуются в ходе реакции. Вышеприведенное объяснение справедливо также и для других механизмов, например:



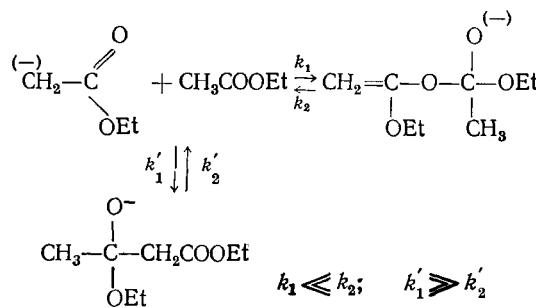
Здесь кулоновский терм является незначительным, и орбитали почти вырождены. Эти основные положения можно применить к реакциям других сопряженных нуклеофилов (табл. 9). Сочетание малого заряда-

ТАБЛИЦА 9
Амбидентная реакционная способность нуклеофилов

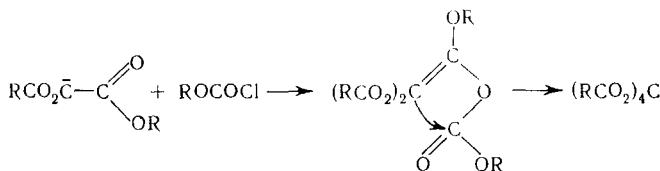
Соединение	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	CH_3Cl	CH_3COCl	$(\text{RO})_2\text{POCl}$
Орбитальный терм	малый	малый	большой	большой
Зарядовый терм	большой	малый	большой	большой
NCS^-	C—N	C—S	C—N	P—N
$\text{RCH}-\text{COR}$	C—O	C—C	C—O	P—O
$\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{S}^-$	—	C—S	C—O	P—O

вого терма с малым орбитальным термом приводит в общем к орбитальному контролю (например, алкилирование), тогда как большой зарядовый и большой орбитальный термы приводят к контролю зарядом (например, ацилирование и фосфорилирование). Однако строение продуктов реакции определяется как природой субстрата, так и среды, причем интерпретация затрудняется благодаря перегруппировкам и образованию термодинамически контролируемых продуктов реакции. Интересные примеры относительных значений орбитального контроля и контроля зарядом были найдены для реакций енолят-ионов с фосфониевым

центром¹⁵⁰ и для бензоилирования хелатированных 1,3-дикетонов¹⁵¹. При конденсации Кляйзена обычно образуется продукт С-алкилирования, что, однако, можно объяснить следующим равновесием:



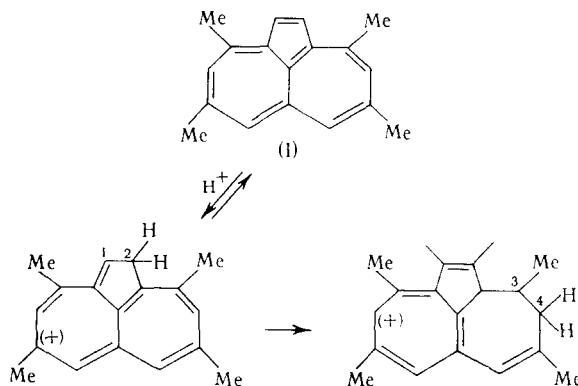
Аналогично четыреждыацилированный продукт на нижеприведенной схеме мог образоваться в результате перегруппировки:



XIII. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Реакции, контролируемые зарядом

Так как для альтернатных углеводородов электронная плотность одинакова на всех атомах углерода, кулоновский член в (14) исчезает. Поэтому реакции альтернатных углеводородов не могут контролироваться зарядом. Это правило не выполняется для неальтернатных углеводородов, и Хазельбах¹⁵² недавно нашел первый пример контроля зарядом при протонировании соединения (I) (табл. 10).



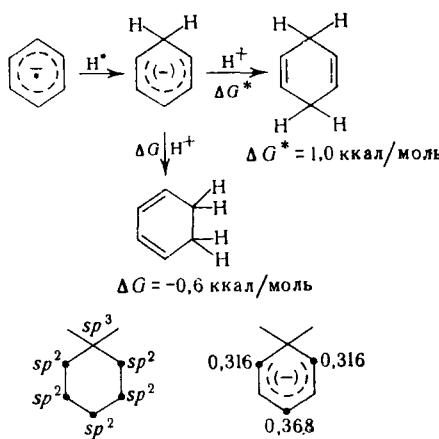
Кинетически контролируемый продукт превращается затем в термодинамически стабильный.

Такое поведение было предсказано Брауном⁹⁰, который указал на то, что для неальтернатных углеводородов, вероятно, несправедливо «правило непересечения», если последовательности q и ΔL (энергия локализации) различны. Стрейтвайзер получил сходные результаты для ацегептилена¹⁵³.

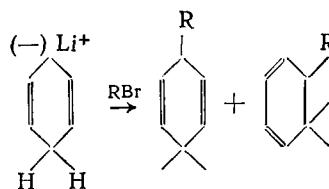
ТАБЛИЦА 10
Параметры контролируемого зарядом
протонирования

$q_{1,2} = 1,125$	$q_{6,7}^f = 0,330$	$\Delta L_{6,7} = 1,875$
$q_{6,7} = 1,092$	$q_{4,9}^f = 0,276$	$\Delta L_{4,9} = 1,995$
$q_{4,9} = 1,088$	$q_{1,2}^f = 0,122$	$\Delta L_{1,2} = 2,014$

Механизм восстановления бензола по Берчу¹⁵³⁻¹⁵⁶, которое протекает через образование циклогексадиенил-аниона, вызывает большой интерес, так как при этом возникает термодинамически менее стабильный 1,4-дигидробензол. Простой хюккелевский расчет дает для положений 2 и 4 одинаковые плотности заряда. Заряды и граничные электронные плотности в этих случаях одинаковы. Однако, из расчетов по ССП следует большая электронная плотность для положения 4¹⁵³⁻¹⁵⁶:



Аналогично, алкилирование 1,4-циклогексадиена дает смесь 1,4- и 1,2-изомеров¹⁵⁵⁻¹⁵⁶ в отношении 3 : 1.

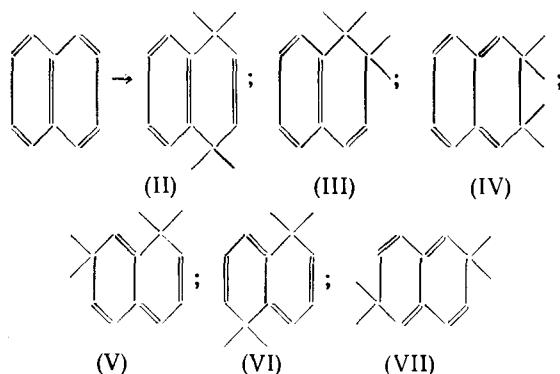


Образование продуктов полярографического восстановления полилипидических ароматических соединений можно объяснить сходным образом. Вавценек и Лайтинин¹⁵⁷⁻¹⁵⁸ доказали необратимый механизм этого восстановления:



Переход электрона на низшую свободную орбиталь углеводорода является стадией, определяющей скорость реакции, и поэтому скорость восстановления непосредственно зависит от энергии этой орбитали. Для нафталина можно представить шесть возможных продуктов восстанов-

ления:



Интересно, что соединение (III), обладающее, очевидно, наибольшей энергией резонанса, не образуется. Следовательно, реакция является кинетически контролируемой, и, так как протон присоединяется к дианиону, очень вероятно, что реакция контролируется зарядом. Так как нейтральный углеводород альтернативный и поэтому $q_r = 1,0$, плотности зарядов определяются непосредственно коэффициентами высшей свободной орбитали дианиона, то есть

$$\psi_6 = 0.4253(\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_8) - 0.2628(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_6 - \varphi_7),$$

И

$$q_1 = q_4 = q_5 = q_8 = 0,181;$$

$$q_2 = q_3 = q_6 = q_7 = 0,069.$$

Следовательно, должны образовываться только соединения (II) или (VI). Энергия резонанса (II) больше, чем (VI), так что соединение (II) является нормальным продуктом восстановления по Берчу. Следует заметить, что в данном случае плотности зарядов и граничные коэффициенты позволяют предсказать образование одних и тех же изомеров, так как распределение зарядов определяется коэффициентами граничной орбитали.

2. Зарядовый и орбитальный контроль

В общем случае, однако, из-за расширенного взаимодействия с π -системой для реакций ароматических структур будет осуществляться либо орбитальный контроль, либо контроль зарядом. Волновая функция при введении гетероатома (или атома углерода с другой гибридизацией, как в толуоле) закономерно модифицируется согласно правилу альтернирующих коэффициентов *. Обратимся теперь к рассмотрению соотношения орто- и пара-изомеров, образующихся при электрофильном замещении, которое все еще не получило удовлетворительного объяснения **. Можно показать, что метод возмущений в общем дает такое объяснение. Плотности зарядов (C_{ij}^2) на орто- и пара-атомах углерода в толуоле (также в анилине, анизоле и т. д.) можно представить диаграммой (рис. 28). Наблюдаемое альтернирование позволяет заключить,

* К удовлетворению недоверчивых теоретиков следует признать, что это правило не имеет теоретического обоснования.

** Норман и сотр.¹⁵⁹ связывают высокую долю образования орто-изомера с распределением заряда в комплексе Уэлланда. Ковачик и сотр.¹⁶⁰ привлекают для объяснения специфическое взаимодействие орто-группировок.

что $q_o > q_p$, но $q_p^f \gg q_o^f$. В соответствии с этим, при сильном возмущении (больший коэффициент Бренстеда или большая реакционная селективность) замещение должно протекать исключительно в пара-положении (как при ацилировании по Фриделя — Крафтсу), в то время как более слабое возмущение должно приводить преимущественно к орто-замещению. Большое число имеющихся экспериментальных данных¹⁸¹ для толуола (в гомогенном растворе) находится в соответствии с этими предсказаниями. На рис. 29 показаны две различные кривые: 1 — для дей-

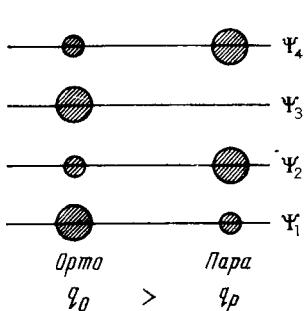


Рис. 28

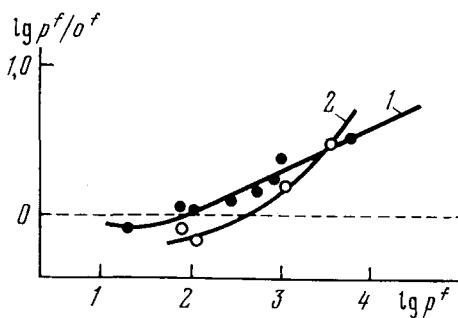


Рис. 29

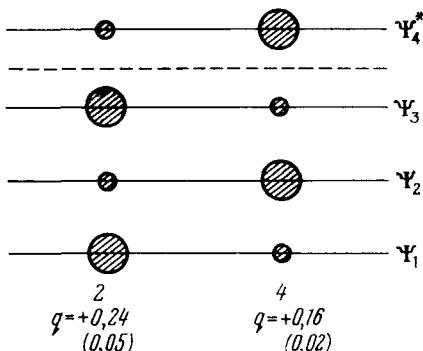


Рис. 30

Рис. 28. Плотности заряда на орто- и пара-атомах углерода в толуоле

Рис. 29. Зависимость между отношением o^f/p^f и селективностью ($\log p^f$) при электрофильном замещении толуола

Рис. 30. Плотности заряда в положениях 2 и 4 пиридина

терирования и тритирования толуола в различных условиях и 2 — для реакции с Cl_2 и Br_2 в разных средах. Следует указать, что возмущение (см. уравнение (14)) содержит резонансный интеграл β для начальной связи. Это является причиной различного хода кривых на рис. 29. Вероятно, что значения β связей C—Br и C—Cl близки. Значение β изменяется также с селективностью (закономерным образом). Для ацилирования, алкирования и нитрования найдены похожие отношения, например $o^f/p^f \sim 1$, если $p^f \sim 70$. Стерический фактор, однако, затрудняет несколько реакцию в орто-положении (как например, в случае реакции Фриделя — Крафтса для алкилгалогенидов). Закономерное снижение отношения p^f/o^f с уменьшением p^f при реакции замещенных бензилгалогенидов с толуолом обсуждалось недавно в работе Ола³⁸.

Следует подчеркнуть, что приведенные представления являются грубым упрощением. В общем случае необходимо принимать во внимание все орбитали Ψ_1 — Ψ_4 . Интересный результат получается в случае окиси пиридинина; расчет общей энергии возмущения по уравнению (14) с по-

следовательным включением в рассмотрение соответствующих членов ($\alpha_j - \alpha_k$) указывает на изменение реакционной способности от C(2) через C(4) к C(3). Интересно, что для различных электрофилов наблюдалось замещение во все эти три положения¹⁶², причем энергии акцепторных орбиталей, вероятно, повышаются в следующем ряду *:



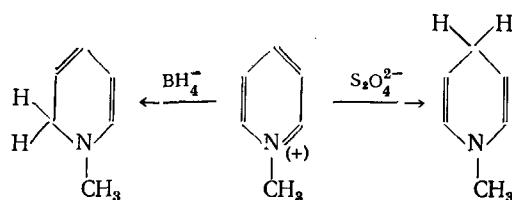
Рассмотрим теперь нуклеофильное присоединение к π -электронным системам. Например, присоединение по Михаэлю к α , β -ненасыщенным кетонам можно объяснить большим коэффициентом LUMO на конечном атоме углерода ($C_3^0 = 0,435$; $C_1^0 = 0,303$, если принять $k=1$ и $h=1$ **). Зарядовые плотности ведут себя противоположным образом ($q_3^+ = 0,286$, $q_1^+ = 0,392$), и поэтому реакции, при которых имеет место сильное кулоновское взаимодействие (например, восстановление с AlH_4^- или BH_4^-), происходят по карбонильной группе. Аналогично при обсуждении восстановления пиридина или пиридиновых солей следует принимать во внимание коэффициенты LUMO в начальной стадии завязывания связи¹⁶³. На рис. 30 показано, что коэффициенты на C(2) и C(4) альтернируют так, что в низшей свободной орбитали $C_4^0 > C_2^0$, но $q_2^+ > q_4^+$. Из этого следует, что реагенты, которые вызывают сильное возмущение, реагируют в положении 4, в то время как реагенты с большим кулоновским взаимодействием проявляют тенденцию реагировать в положении 2. Плотности заряда на различных атомах, рассчитанные методами ВМО и ССП показывают одинаковую последовательность изменения (табл. 11)¹⁶⁶. Экспериментально найдено¹⁶⁷, что $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, который образует

ТАБЛИЦА 11

 π -электронные плотности для пиридина

Метод расчета	ВМО	ССП	ВЭССП	Метод расчета	ВМО	ССП	ВЭССП
q_1	1,180	1,100	1,107	q_3	0,992	0,010	1,004
q_2	0,943	0,950	0,952	q_4	0,950	0,980	0,981

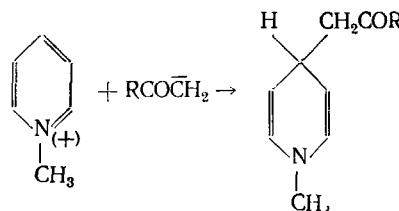
сильный комплекс, восстанавливает положение 4, в то время как BH_4^- , который не может взаимодействовать, ковалентно восстанавливает положение 2:



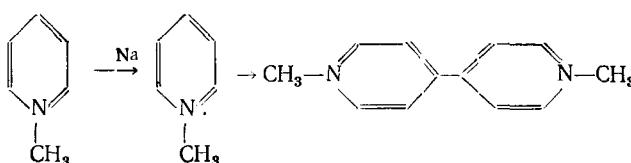
* $\text{Hg}(\text{II})$ является металлом побочной подгруппы, поэтому кулоновские силы для нее незначительны; NO_2^+ имеет относительно низколежащую π^* -орбиталь; SO_3^- имеет высоколежащую $3d$ -орбиталь.

** Как обычно, $\beta_{\text{C}-\text{x}} = k\beta_{\text{C}-\text{c}}$; $\alpha_{\text{x}} = \alpha_{\text{c}} + h\beta$.

Енолят-ион, который образует сильный комплекс и, по-видимому, сильно взаимодействует с HOMO, присоединяется к положению 4¹⁶⁸.



Подобные представления объясняют почти исключительное образование 4,4'-дипиридилилпроизводных при восстановлении через радикалы или анион-радикалы¹⁶⁹.



Нет сомнений, что максимальное возмущение приводит к связыванию в положениях 4,4'. Аналогично, хинолин образует изомер 4,4', а изохинолин должен давать изомер 2,2'; такой же вывод можно получить на основании плотности зарядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Glassstone, K. I. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* McGraw-Hill, N. Y., 1941.
2. Chem. Soc. Spec. Publ. № 16 (1962). *The Transition State*, p. 1.
3. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81, 797 (1969).
4. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8, 781 (1969).
5. L. Salem, *Chem. Brit.*, 5, 449 (1969).
6. M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3341 (1952).
7. M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, N. Y., 1969.
8. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, 18, 275 (1950).
9. M. J. S. Dewar, *Advanc. Chem. Phys.*, 8, 65 (1965).
10. K. Fukui, H. Kato, T. Yonemzawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1475 (1962).
11. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 295 (1952).
12. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4493 (1950).
13. G. Klopman, R. F. Hudson, *Theor. Chim. Acta*, 8, 165 (1967).
14. K. Fukui, H. Hao, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 348 (1969).
15. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell., London, 1963, p. 429.
16. E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 657 (1941).
17. K. Fukui, H. Fujimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 4303.
18. H. Fujimoto, S. Yamabe, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 971 (1971).
19. W. Hanhart, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1927, 997; см. также¹⁵, p. 429.
20. D. J. McLennan, *J. Chem. Soc.*, B1966, 705, 709.
21. K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 3399 (1969).
22. R. F. Hudson, *Chimia*, 16, 173 (1962).
23. R. A. Ogg, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 604 (1935).
24. M. G. Evans, M. Polanyi, Там же, 34, 11 (1938).
25. M. G. Evans, M. Polanyi, Там же, 31, 875 (1935).
26. M. G. Evans, M. Polanyi, Там же, 52, 1333 (1936).
27. M. G. Evans, Там же, 34, 49 (1938).
28. R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A154, 414 (1936).
29. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1959.
30. C. G. Swain, A. S. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2154 (1961).
31. C. G. Swain, D. A. Kuhn, R. L. Schowen, Там же, 87, 1553 (1965).
32. R. F. Hudson, G. Klopman, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5.

33. J. F. Bennett, Angew. Chem., 74, 731 (1962).
34. J. F. Bennett, Там же, Internat. Edit., 1, 225 (1962).
35. W. J. Boyle, F. G. Bordwell, J. A. Hautaula, K. C. Lee, J. Am. Chem. Soc., 91, 4002 (1969).
36. A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, N. Y., 1961, p. 319.
37. H. C. Brown, K. L. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 75, 6292 (1953).
38. G. A. Olah, Accounts Chem. Res., 4, 247 (1971).
39. R. D. Brown, Quart. Rev. Chem., 6, 63 (1952).
40. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, J. Chem. Phys., 26, 831 (1957).
41. R. G. Pearson, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., 85, 3143 (1963).
42. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc., Japan, 33, 1198 (1960).
43. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, Там же, 35, 1475 (1962).
44. E. S. Huyser, J. Am. Chem. Soc., 82, 394 (1960).
45. A. G. Harrison, F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc., 82, 1052 (1960).
46. J. W. Linnet, The Electronic Structure of Molecules, Methuen, London, 1964, p. 105.
47. A. G. Davies, персональное сообщение.
48. R. G. Pearson, Accounts Chem. Res., 4, 152 (1971).
49. K. U. Ingold, J. Pure Appl. Chem., 15, 49 (1967).
50. J. E. Baldwin, W. F. Erickson, R. E. Hackler, R. M. Scott, Chem. Commun., 1970, 576.
51. J. E. Baldwin, R. E. Hackler, J. Am. Chem. Soc., 91, 3646 (1969).
52. U. Schölkopf, K. Fellenberger, Liebigs Ann. Chem., 698, 80 (1966).
53. V. A. Pattison, J. D. Sidler, J. B. Bisbe, J. Am. Chem. Soc., 88, 78 (1966).
54. M. J. S. Dewar, in P. DeMayo, Molecular Rearrangement, Vol. I. Interscience, N. Y., 1964, S. 295.
55. H. B. Charman, E. D. Highes, C. K. Ingold, H. C. Volger, J. Chem. Soc., 1961, 1142.
56. O. A. Reutov, Russian Chem. Rev., 36, 163 (1967).
57. F. R. Jensen, D. D. Davis, J. Am. Chem. Soc., 93, 4048 (1971).
58. F. R. Jensen, V. Madan, D. H. Buchanan, Там же, 93, 5283 (1971).
59. Б. И. Соколов, ЖХС, 15, 747 (1974).
60. R. E. Rundle, Surv. Progr. Chem., 1, 81 (1963).
61. F. H. Field, M. S. B. Munson, J. Am. Chem. Soc., 87, 3289 (1965).
62. G. A. Olah, G. Klopman, K. H. Schlosberg, Там же, 91, 3261 (1969).
63. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, Там же, 93, 1251 (1971).
64. G. A. Olah, J. A. Olah, Там же, 93, 1256 (1971).
65. G. A. Olah, H. C. Lin, Там же, 93, 1259 (1971).
66. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 89, 2227, 4743 (1967).
67. H. Hogeveen, A. F. Bickel, Chem. Commun., 1967, 635.
68. J. I. Brauman, L. K. Blair, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6561 (1968).
69. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Lukas, C. A. Cupas, Там же, 89, 2692 (1967).
70. G. A. Olah, D. P. Kelly, R. G. Johanson, Там же, 92, 4137 (1970).
71. G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras, C. I. Lin, Там же, 92, 4627 (1970).
72. G. Klopman, Там же, 91, 89 (1969).
73. P. D. Bartlett, Non-Classical Ions, Benjamin, N. Y., 1965.
74. M. J. S. Dewar, H. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 84, 395 (1962).
75. R. D. Bach, Henneke, Там же, 92, 5589 (1970).
76. M. J. S. Dewar, A. P. Marchand, Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 337 (1965).
77. J. N. Murrell, M. Randic, D. R. Williams, Proc. Roy. Soc. (London), A284, 566 (1965).
78. O. Hassel, K. O. Stromme, Acta Chem. scand., 12, 1146 (1958).
79. O. Hassel, K. O. Stromme, Acta chem. scand., 13, 1781 (1959).
80. R. E. Rundle, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc., 79, 757 (1957).
81. R. E. Rundle, J. H. Goring, Там же, 72, 5337 (1950).
82. K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa, C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1076 (1961).
83. S. Aono, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 22, 313 (1959).
84. W. C. Herdon, J. Feuer, J. Am. Chem. Soc., 90, 5915 (1968).
85. C. K. Prout, J. D. Wright, Angew. Chem., 80, 688 (1968).
86. G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 80, 6541 (1958).
87. L. Melander, Chem. Soc. Spec. Publ., № 16, 77 (1962).
88. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 423 (1954).
89. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, J. Chem. Phys., 27, 1247 (1957).
90. R. D. Brown, J. Chem. Soc., 1959, 2232.
91. G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 64, 900 (1942).
92. M. J. S. Dewar, Там же, 74, 3357 (1952).
93. M. J. S. Dewar, Rec. Chem. Progr., 19, 1 (1958).

94. R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 87, 395 (1965).
 95. C. H. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, Там же, 87, 2045 (1965).
 96. K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2116 (1966).
 97. M. J. S. Dewar, Angew. Chem., 83, 859 (1971).
 98. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London), A192, 16 (1947).
 99. R. Hoffmann, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 87, 2046 (1965).
 100. R. G. Pearson, Chem. Eng. News, 48, 66 (1970).
 101. K. Kraft, G. Koltzenburg, Tetrahedron Lett., 1967, 4357, 4723.
 102. R. Breslow, Chem. Eng. News, 90 (1965).
 103. R. B. Woodward, T. J. Katz, Tetrahedron, 5, 70 (1959).
 104. W. C. Herndon, J. Feuer, J. Org. Chem., 33, 417 (1968).
 105. C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 84, 117 (1962).
 106. J. C. Little, Там же, 87, 4020 (1965).
 107. J. J. Eisch, G. R. Husk, J. Org. Chem., 31, 589 (1961).
 108. F. Feuer, W. C. Herndon, L. H. Hall, Tetrahedron, 24, 2575 (1968).
 109. K. Fukui, in O. Sinanoglu, Molecular Quantum Theory, Vol. 1. Academic Press, N. Y., 1964, p. 49.
 110. L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 90, 543, 555 (1968).
 111. L. Salem, A. Devaquet, J. Ann. Chem. Soc., 91, 3792 (1969).
 112. O. Eisenstein, J. H. Lefour, Nguyen Trong Anh, Chem. Commun., 1971, 969.
 113. R. Hoffmann, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 87, 4388 (1965).
 114. W. C. Herndon, L. H. Hall, Tetrahedron Lett., 1967, 3095.
 115. R. F. Hudson, M. Green, J. Chem. Soc., 1962, 1055.
 116. C. G. Swain, C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
 117. J. O. Edward, Там же, 76, 1540 (1954); 78, 1819 (1956).
 118. G. Klopman, Там же, 90, 223 (1968).
 119. R. G. Pearson, Там же, 85, 3533 (1963).
 120. J. O. Edward, R. G. Pearson, Там же, 84, 16 (1962).
 121. S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc., B1971, 136.
 122. R. F. Hudson, J. D. Aubort, Chem. Commun., 1970, 937.
 123. E. Heibromner, E. Haselbach, Helv. Chim. Acta, 53, 684 (1970).
 124. S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc., 15, 296 (1961).
 125. G. Klopman, K. Tsuda, J. B. Louis, R. E. Davis, Tetrahedron, 26, 4549 (1970).
 126. A. L. Green, G. L. Sainsbury, B. Saville, M. Stansfield, J. Chem. Soc., 1958, 1586.
 127. M. J. Gregory, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., 89, 4400 (1967).
 128. J. D. Aubort, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1969, 1342.
 129. J. A. Bartrop, P. M. Hayes, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 76, 4348 (1954).
 130. R. F. Hudson, F. Filippini, Chem. Commun., 1972, 726.
 131. R. A. Abramovitch, G. M. Singer, A. R. Vinutha, Там же, 1967, 55.
 132. H. L. Jones, D. L. Beveridge, Tetrahedron Lett., 1964, 1577.
 133. W. Adam, A. Grimson, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 91, 2590 (1969).
 134. J. A. Zoltewicz, G. Grahe, C. L. Smith, Там же, 91, 5501 (1969).
 135. Th. Kauffmann, R. Wirthwein, Angew. Chem., 83, 21 (1971).
 136. Th. Kauffmann, R. Wirthwein, Angew. Chem. internat. Edit., 10, 20 (1971).
 137. J. A. Zoltewicz, L. W. Deady, J. Am. Chem. Soc., 94, 2765 (1972).
 138. F. Filippini, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1972, 522.
 139. C. A. Coulson, N. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London), A191, 39 (1947).
 140. G. J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86, 807, 1345 (1967).
 141. A. L. Kurts, A. Marcias, I. P. Beletskay, O. A. Reutov, Tetrahedron, 27, 4759, 4769 (1971).
 142. G. J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 89, 1153, 1217 (1970).
 143. N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. J. Iffland, J. Am. Chem. Soc., 77, 6269 (1955).
 144. R. W. Alder, R. Baker, J. M. Brown, Mechanism in Organic Chemistry. Wiley, N. Y., 1971, p. 14.
 145. N. A. J. Rogers, A. Sattar, Tetrahedron Lett., 1965, 1471.
 146. R. C. Kerber, G. W. Urry, N. Kornblum, J. Am. Chem. Soc., 86, 3904 (1964).
 147. R. C. Kerber, G. W. Urry, N. Kornblum, Там же, 87, 4520 (1965).
 148. N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, Там же, 88, 5660, 5662 (1966).
 149. G. A. Russel, W. C. Danen, Там же, 88, 5663 (1966).
 150. P. A. Chopard, R. F. Hudson, G. Klopman, J. Chem. Soc., 1965, 1379.
 151. H. D. Murdoch, D. C. Nonhabel, Там же, 1962, 2153.
 152. E. Haselbach, Tetrahedron Lett., 1970, 1543.
 153. A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Chemistry for Organic Chemists, Wiley, N. Y., 1961, p. 349.
 154. M. J. S. Dewar, Advance Chem. Phys., 65, 105 (1965).
 155. A. J. Birch, Quart. Rev. Chem. Soc., 4, 69 (1950).
 156. G. Brieger, O. W. Anderson, Chem. Commun., 1970, 1325.
 157. S. Wawzonek, H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 64, 2365 (1942).

158. A. Pullman, B. Pullman, G. Berhier, Bull. Soc. Chim. France, 17, 591 (1950).
159. R. O. C. Norman, G. K. Radda, J. Chem. Soc., 1961, 3610.
160. P. Kovacic, J. J. Hiltner, J. Org. Chem., 30, 1581 (1965).
161. G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Processes, v. 1, Interscience, N. Y., 1963, p. 912.
162. A. R. Katritzky, C. D. Johnson, Chem. Soc. Anniversary Meeting, Exeter, 1965.
163. Y. Paiss, G. Stein, J. Chem. Soc., 1958, 2908.
164. M. B. Matthews, E. E. Conn, J. Am. Chem. Soc., 75, 5428 (1953).
165. E. M. Kosower, Progr. Phys. Org. Chem., 3, 106 (1965).
166. R. McWeeny, T. E. Peacock, Proc. Phys. Soc., A70, 71 (1957).
167. R. D. Brown, M. L. Hefferman, Austral. J. Chem., 12, 519, 530, 545, 554 (1959).
168. W. von E. Doering, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 73, 2104 (1951).
169. P. B. Dransfield, Chem. Soc., (London) Spec. Publ., 22, 222 (1967).

Химическая лаборатория Кентерберийского
Университета, Кент, Англия
