

УДК 541.515

МЕХАНИЗМЫ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ*

Х. Рюхардт

Обобщены данные по кинетике и стереохимии большого числа радикальных реакций (в основном распад азосоединений и перэфиров). Предложена классификация радикальных реакций, основанная на положении переходного состояния на реакционной координате.

Библиография — 103 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2014
II. Влияние структуры на скорость образования свободных алкильных радикалов	2016
III. Классификация реакций радикалообразования и критерии классификации	2020
IV. Влияние пространственных факторов на скорость радикалообразования	2027

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1900 г. Гомбергу при изучении реакции трифенилхлорметана с металлами удалось получить прямое доказательство существования трехвалентного углерода — радикала трифенилметила. Это подвело черту под многолетними, порой полными заблуждений и ошибок, попытками получить «радикалы», эти «кирпичики органической химии», соответствующие атомам в неорганической химии^{1, 2}.

Однако то, что это оказалось возможным только в случае таких необычных для того времени заместителей при атоме углерода, позволяло считать радикал Гомберга всего лишь курьезом в органической химии. Лишь немногие химики предвидели, что 1900 год будет считаться годом рождения одной из самых обширных и важных областей органической химии — химии свободных радикалов.

Мощным стимулом развития радикальной химии в первой трети нашего столетия послужили в первую очередь исследования термических и фотохимических реакций в газовой фазе³. В 1929 г. Панету впервые удалось доказать образование короткоживущих радикалов как реакционноспособных промежуточных частиц при термоллизе тетраметилсвинца⁴. В настоящее время известно, что радикалы — короткоживущие промежуточные частицы — участвуют и играют большую роль во многих реакциях, идущих в лабораторных условиях, в технике и в живой клетке. Так, например, химия полимеров теснейшим образом связана с радикальной химией. Такие пластмассы, как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен и синтетический каучук, производятся миллионами тонн в год. Вулканизация и сшивка, горение органических соединений на теплоэлектростанциях и в моторах, хлорирование и аутоокисление, вызывающее старение многих изделий — все эти процессы также идут через образование радикалов. Радикалы участвуют во многих фото- и электрохимических реакциях; к радикальной химии относится большое число синтетических методов⁵⁻⁸. Начинает выясняться важная роль радикалов в биохимии, например в дыхательной цепи и в фотосинтезе.

* Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, 1975. Перев. с нем. канд. хим. наук И. И. Кандрора.

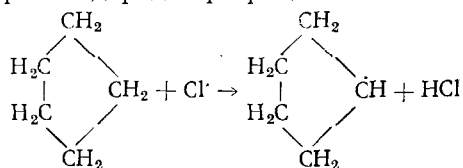
И тем не менее, как это ни удивительно, о закономерностях радикальной химии, о причинах радикалообразования и радикальных реакций, т. е. вообще о механизме радикальных реакций, до самого последнего времени было известно лишь очень немного, значительно меньше, чем о ионных реакциях, которые долго занимали первое место в исследованиях, посвященных механизмам реакций. Это обусловлено тем, что радикальные реакции часто протекают неоднозначно, приводят к сложным смесям продуктов и отличаются малой селективностью. Другим препятствием явилось понимание того, что многие радикальные реакции являются цепными процессами, сложная кинетика которых необычайно затрудняет прямые измерения скоростей отдельных стадий. Перелом в исследовании этих реакций наступил лишь после создания новых методов.

Появление газожидкостной хроматографии и других хроматографических методов позволяет в настоящее время проводить быстрый количественный анализ сложных смесей продуктов и дает поэтому возможность соблюдения полного материального баланса сложных радикальных реакций. Появление новых кинетических методов — импульсного⁹ и флеш-фотолиза¹⁰, метода вращающегося сектора⁶ — дало возможность непосредственно измерять константы скорости многих элементарных стадий радикальных реакций и таким образом начать обсуждение вопроса о связи структуры с реакционной способностью. Спектроскопия ЭПР в ее различных новых методических вариантах позволяет непосредственно наблюдать короткоживущие радикалы, косвенные доказательства участия которых во многих реакциях были давно получены. Она дает возможность делать выводы об электронной конфигурации, геометрии и конформациях этих короткоживущих частиц⁵. Так, например, плоская конфигурация простых sp^2 -гибридизованных алкильных радикалов сейчас уже не вызывает сомнений^{5, 12}.

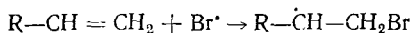
Прекрасным дополнением к вышеназванным методам стало открытое недавно явление ХДПЯ (химически индуцируемой динамической поляризации ядер)^{5, 13}. При ЯМР-спектроскопическом наблюдении радикальных реакций продукты реакции в течение короткого времени дают необычные ЯМР-спектры, характеризующиеся усиленным сигналом поглощения или испускания и связанным с этим характерным мультиплетным эффектом. Это обусловлено образованием в процессе реакции радикальных пар. Анализ этого явления позволяет глубоко проникнуть в детали механизма радикальных реакций.

В настоящем обзоре механизмов радикальных реакций нет деления известных реакций по классам и рассмотрения их механизмов⁵⁻⁸. Цель нашей работы состояла в том, чтобы проанализировать общие для всех радикальных реакций факторы, определяющие их движущую силу, и рассмотреть, как изменяется роль отдельных факторов от реакции к реакции^{15, 16}.

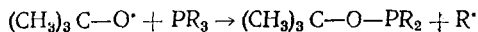
Для решения этого вопроса ключевыми являются реакции, приводящие к образованию радикалов. На первом плане обсуждения будут находиться алкильные радикалы. Образование алкильных радикалов может, с одной стороны, происходить на отдельной стадии цепной реакции⁶, например, отрыв водорода при радикальном замещении:



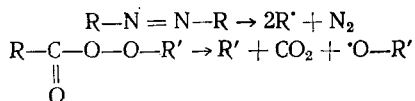
радикальное присоединение к алкенам или алкинам:



или радикальное замещение алкильного остатка, связанного с гетероатомом:



и, с другой стороны, при термоллизе инициаторов, например азоалканов или эфиров надкислот (перэфиров):



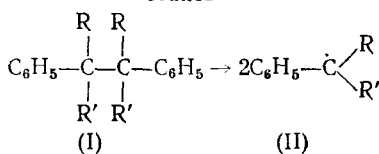
Происходит ли на определяющей скорости стадии разрыв сразу двух связей с образованием алкильных радикалов или имеет место двухстадийная реакция, зависит в случае термолитических реакций от структуры алкильного остатка R; эти закономерности хорошо известны^{15, 16}.

II. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Тенденция к образованию алкильных радикалов или, точнее, скорость этого процесса в значительной степени зависит от структуры^{15, 16}. Так, например, в одних и тех же условиях скорость образования третичных алкильных радикалов выше,

ТАБЛИЦА 17

Скорость термоллиза гексазамещенных этанов



R	R'	$k_{отн}$
CH ₃	CH ₃	≡ 1,00
CH ₃	C ₂ H ₅	32,5
CH ₃	C ₃ H ₇	60 000

чем вторичных или первичных; тенденция к образованию мезомерно-стабилизированных бензильных и аллильных радикалов особенно высока во многих, хотя и не во всех, реакциях. Вообще, в различных реакциях радикалообразования наблюдаются очень близкие ряды реакционной способности в зависимости от структуры. Поэтому казалась логичной попытка найти общее объяснение относительной реакционной способности. При этом в течение долгого времени принималось, что скорость образования радикалов возрастает параллельно их стабильности. Если при этом понимать «стабильность» чисто кинетически, то речь идет не об объяснении явления, а лишь о постулировании неких кинетических отношений, которые, однако, как будет показано ниже, не всегда верны. Если, с другой стороны, постулировать прямую связь между термодинамической стабильностью радикалов (т. е. например, их электронной стабилизацией за счет сопряжения или сверхсопряжения) и скоростью их образования, то можно легко показать, что такой подход очень ограничен, если вообще не ошибочен.

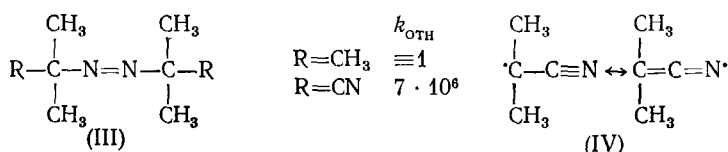
Сейчас мы знаем, что для обсуждения скоростей образования различных радикалов необходимо принимать во внимание три основных фактора.

1. *Эффекты основного состояния*, среди которых наиболее важную роль, безусловно, играют пространственные эффекты. Примером могут служить константы скорости $k_{отн}$ термоллиза ряда гексазамещенных этанов, помещенные в табл. 1. Увеличение скорости распада в 60 000 раз

новых алкильных радикалов выше, чем вторичных или первичных; тенденция к образованию мезомерно-стабилизированных бензильных и аллильных радикалов особенно высока во многих, хотя и не во всех, реакциях. Вообще, в различных реакциях радикалообразования наблюдаются очень близкие ряды реакционной способности в зависимости от структуры. Поэтому казалась логичной попытка найти общее объяснение относительной реакционной способности. При этом в течение долгого времени принималось, что скорость образования радикалов

при замене двух метильных групп в дикумиле ((I), $R=R'=\text{CH}_3$) на две изопропильные ((I), $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{изо-C}_3\text{H}_7$) нельзя объяснить повышенной электронной стабилизацией образующихся радикалов, так как в обоих случаях образуются третичные бензильные радикалы (II). Решающую роль в изменении скорости образования радикалов играет большое стерическое напряжение в (I) при $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{изо-C}_3\text{H}_7$ по сравнению с дикумилем (I), $R=R'=\text{CH}_3$.

2. *Стабильность образующихся радикалов.* Если переходное состояние реакции радикалообразования весьма близко к образующемуся радикалу, то скорость реакции будет определяться его термодинамической стабильностью. Примером, где можно не принимать во внимание стерические эффекты, служит сравнение термической стабильности азоизобутиронитрила (III), $R=\text{CN}$ и азоизобутана (III), $R=\text{CH}_3$ ¹⁸. Первый распадается почти в 10^7 раз быстрее, чем второй, так как энергия стабилизации образующихся сопряженных α -цианизопропильных радикалов (IV) уже в переходном состоянии вносит вклад в понижение энергии активации.



3. *Полярные эффекты.* В многочисленных радикальных реакциях, особенно в исключительно быстрых экзотермических цепных реакциях, отмечается влияние заместителей на скорость, которое качественно и часто количественно соответствует известным эффектам заместителей в органических ионных реакциях. Классическим примером служит селективность хлорирования замещенных алканов (табл. 2)^{5, 6, 19}. Здесь на-

ТАБЛИЦА 2

Относительная реакционная способность атомов водорода в ряду производных
бутана $\text{CH}_3^4\text{CH}_2^3\text{CH}_2^2\text{CH}_3^1\text{X}$ при газофазном хлорировании¹⁹

X	Относительная реакционная способность $\frac{1}{2}$					X	Относительная реакционная способность				
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	T, °C		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	T, °C
H	1,0	3,95	3,95	1,0	35	CF ₃	0,04	1,2	4,3	1,0	75
F	0,8	1,6	3,7	1,0	35	CH ₃ O—CO	0,4	2,4	3,6	1,0	75
Cl	0,7	2,2	4,2	1,0	35	Cl—CO	0,2	2,1	3,9	1,0	75

блюдается выраженное уменьшение реакционной способности метиленовой группы в ряду $\text{C}(3) > \text{C}(2) > \text{C}(1)$, т. е. в зависимости от удаления метиленового звена от электроноакцепторного заместителя X. Этот результат, так же как и многие другие подобные данные, объясняется в литературе^{20–22} предпочтительной атакой электрофильным атомом хлора по месту наибольшей электронной плотности и образованием частичных зарядов в переходном состоянии реакции. В некоторых термических реакциях радикалообразования также встречается явление «полярных эффектов в радикальных реакциях»^{23–25}. Так, например, константы скорости распада бутиловых эфиров замещенных фенолнадуксусных кислот (V) в хлорбензоле коррелируют с брауновскими σ^+ -константами; при этом $\rho = -1,04$ или $-1,20$ в зависимости от метода определения^{23–25} (см. рис. 1).

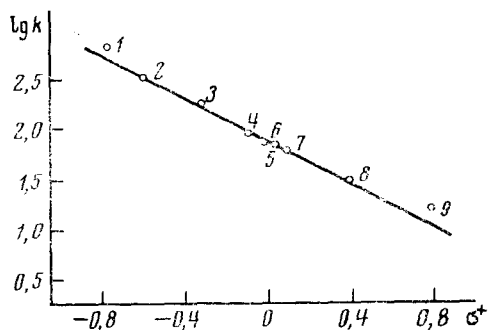
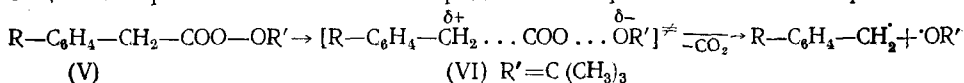


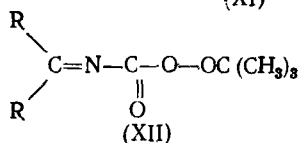
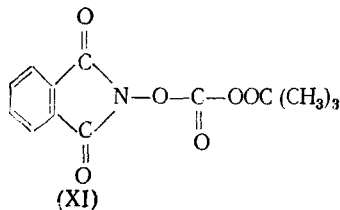
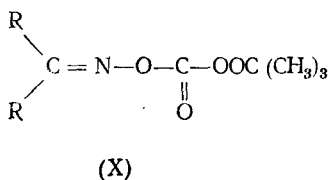
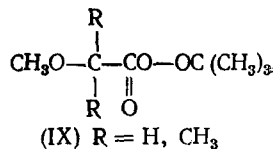
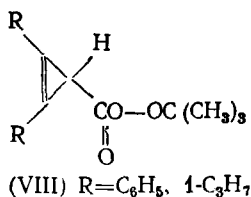
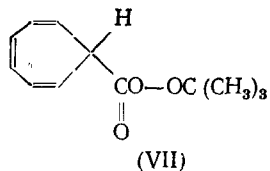
Рис. 1. Константы скорости термолитического распада трет-бутиловых эфиров замещенных фенолдиалки-

сусных кислот $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OO}-$
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (V) (в хлорбензоле при $90,6^\circ$ ²³⁻²⁵).
 $\text{R} = n\text{-CH}_3\text{O}$ (1), $n\text{-CH}_3\text{S}$ (2), $n\text{-CH}_3$ (3), $n\text{-F}$ (4), H (5), $m\text{-CH}_3\text{O}$ (6), $n\text{-Cl}$ (7), $m\text{-Cl}$ (8),
 $n\text{-NO}_2$ (9)

В переходном состоянии (VI) гомолитической фрагментации этих перэфиров образуются частичные заряды, стабилизация или дестабилизация которых заместителями определяет энергию активации термолитического распада.



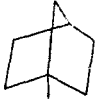
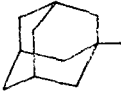
Высокие скорости распада эфиров циклогептатриенперкарбоновой кислоты (VII) ²⁶, циклопропенперкарбоновых кислот (VIII) ²⁷ и α -метокси-перкарбоновых кислот (IX) ²⁸ объясняются преобладающим влиянием полярных эффектов, так же как и большая термическая стабильность *O*-трет-бутилпероксикарбонилкетоксима (X) ²⁹, *O*-(трет-бутилперокси-карбонил)-*N,N*-фталонилгидроксиламина (XI) ³⁰ и *N*-трет-бутилперокси-карбонилкетимины (XII) ³¹.



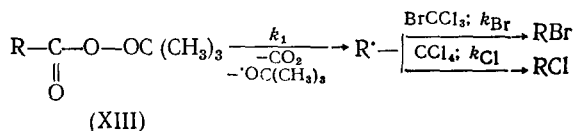
Полярными эффектами объясняется также различная степень участия мономеров в процессе сополимеризации ³².

4. *Селективность свободных радикалов.* Попытка объяснить константы скорости реакций радикалообразования исключительно стабильностью образующихся радикалов имеет одно следствие, которое было подвергнуто проверке. Независимой мерой относительной термодинамической стабильности реакционноспособных интермедиатов может служить их относительная селективность в реакциях ^{33, 34}. Ее можно измерить,

ТАБЛИЦА 3¹⁸
Константы радикалообразования k_1
и отношения констант k_{Br}/k_{Cl}

R [*]	$10^4 \cdot k_1(80^\circ),$ сек ⁻¹	k_{Br}/k_{Cl}
4-Cl-C ₆ H ₄ - C ₆ H ₅ -	0,199 0,388	124 144
	0,78	47
	735	29
1-ОКТИЛ-	1,21	678
2-ОКТИЛ-	17,6	580
C ₆ H ₅ CH ₂	105	1700

генерирования радикала R^{*} использовался термолиз перэфиров (XIII).



Из соотношения образующихся RBr и RCl при соответствующем выборе условий реакции было вычислено отношение констант скоростей обеих реакций ³⁶.

Типичные примеры отношений k_{Br}/k_{Cl} для некоторых радикалов, а также константы скорости образования этих радикалов (k_1) из перэфиров (XIII) приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что увеличение отношения k_{Br}/k_{Cl} не симбатно увеличению констант скоростей образования радикалов (k_1). Особенно наглядно это видно на примере 1-адамантил-радикала. Константа скорости образования адамантил-радикалов (k_1) из перэфира (XIII) (R=1-адамантил) имеет *наибольшее* значение среди перечисленных примеров; в то же время они проявляют *наименьшую* селективность в системе конкурирующих реакций. Тот факт, что 2-октил-радикалы образуются из перэфира (XIII) быстрее, чем 1-октил-радикалы, в то время как последние проявляют большую селективность, показывает, что стабильность радикалов не может объяснить оба этих явления. В то время как ряд отношений констант конкурентных реакций находится в разумном качественном соответствии с термодинамической стабильностью радикалов R^{*} (бензильные радикалы стабильнее, чем алкильные, арильные и неплюские полициклические радикалы), это несправедливо для констант скоростей образования радикалов k_1 . Это несоответствие еще более усиливается тем фактом, что влияние структуры на скорость радикалообразования существенно изменяется от реакции к реакции ^{15, 16}. Это можно объяснить лишь различным влиянием трех вышеуказанных эффектов в различных реакциях радикалообразования.

III. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИТЕРИИ КЛАССИФИКАЦИИ

1. Классификация по положению переходного состояния на координате реакции

Для обсуждения этого вопроса полезно формально разделить реакции радикалообразования на три класса в соответствии с их различными координатами реакции (см. рис. 2). Эти классы следует рассматривать как предельные случаи.

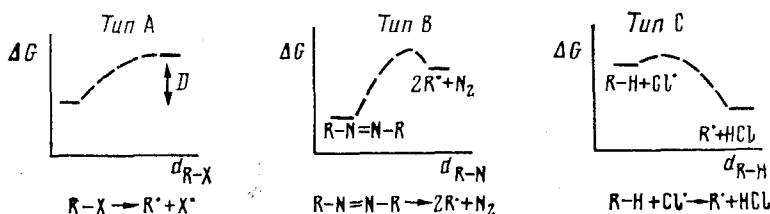


Рис. 2. Классификация реакций радикалообразования по их реакционной координате

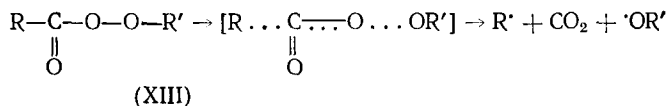
Тип А. Простая термическая диссоциация связи отличается тем, что радикалообразование протекает эндотермически, и обратная реакция, т. е. димеризация радикалов, идет, как правило, без заметной энергии активации³⁷. Константа скорости димеризации радикалов в большинстве случаев определяется скоростью диффузии радикалов³⁷. Таким образом, энергии активации таких реакций радикалообразования соответствуют энергиям диссоциации связей. При обсуждении реакций этого типа необходимо, следовательно, принимать во внимание и энергии диссоциации связей^{15, 16, 38}.

Тип В также включает эндотермические или в крайнем случае термонейтральные реакции, которые, однако, отличаются от реакций типа А тем, что протекают через переходное состояние с энергетическим максимумом. Типичными примерами таких реакций являются фрагментация азоалканов^{15, 16, 38, 39}, а также первые стадии радикального цепного бромирования^{6, 40} и аутоокисления^{6, 41, 42}, так как эти реакции протекают эндотермически. Характерно для этих реакций то, что геометрия переходного состояния по принципу Хэммонда⁴³ близка к геометрии радикала, т. е. в переходном состоянии в большой степени достигается плоская геометрия sp^2 -гибридизованного состояния.

Тип С включает реакции, отличающиеся тем, что радикалообразование протекает экзотермически. Сюда относятся прежде всего те реакции, в которых радикалообразование является одной из стадий цепной реакции⁶ с большой длиной цепи. Основной принцип радикальных цепных реакций состоит в том, что все стадии должны протекать исключительно быстро, т. е. экзотермически, так как в противном случае быстрые процессы димеризации и диспропорционирования радикалов приведут к преждевременному обрыву цепи. Аутоокисление^{41, 42} (см. выше) только потому приводит к длинным цепям, что реакции обрыва цепи в этом случае идут особенно медленно^{37, 41, 42}. Отрыв водорода атомами хлора в процессе цепного хлорирования^{6, 19} можно считать типичным примером реакций типа С. Переходное состояние этих реакций в соответствии с принципом Хэммонда^{15, 16, 43} ближе не к образующемуся радикалу, а к исходному соединению, углеводороду. Это означает, что на вершине ак-

тивационного барьера происходит лишь слабая регибридизация, и еще в большой мере сохраняется тетраэдрическая конфигурация при центральном С-атоме.

Не все стадии радикальной цепной реакции можно отнести к предельным типам В или С; некоторые занимают промежуточное положение. Модельной реакцией типа С может служить также гомолитическая фрагментация перэфиров (XIII)^{15, 16}, хотя в этом случае речь идет об эндотермической реакции радикалообразования



Большое влияние структуры R на константу скорости распада перэфиров (XIII) на многих примерах доказывает, что эта фрагментация протекает с одновременным разрывом связей $\text{C}_\alpha-\text{CO}$ и $\text{O}-\text{O}$ ^{15, 16, 31, 44}. Можно, однако, показать (см. ниже), что в переходном состоянии этой реакции слабая перекисная связь значительно более растянута, чем прочная связь $\text{C}_\alpha-\text{CO}$. Изучение стерических эффектов показало, что регибридизация α -С-атома из sp^3 в sp^2 в переходном состоянии происходит лишь в малой степени (см. ниже). Это характерно для реакций типа С в рамках предложенной классификации.

Эти, не вполне строгие определения позволяют предсказать, какое влияние на скорость реакций радикалообразования названных типов будут оказывать три основных фактора, обсуждавшихся в разделе II.

Пространственные затруднения в основном состоянии должны ускорять реакции радикалообразования всех трех типов, так как на пути к переходному состоянию во всех случаях происходит увеличение углов или растяжение связей у центрального С-атома. Уменьшение стерического напряжения основного состояния экспоненциально зависит от величины углов при центральном С-атоме; поэтому первые 10—15% увеличения этих углов приводят к исчезновению большей части напряжения.

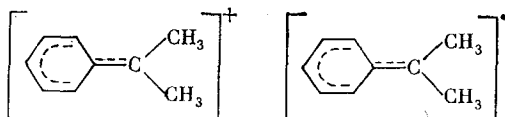
Термодинамическая стабильность образующихся радикалов в реакциях типа А и В должна оказывать весьма существенное влияние на скорость радикалообразования, так как переходное состояние близко к образующемуся радикалу. Этот эффект менее выражен в реакциях типа С, переходное состояние которых ближе к исходному соединению.

Полярные эффекты наблюдаются в основном в реакциях типа С. Переходное состояние в этом случае сильно поляризовано, так как растяжение связей приводит к образованию частичных зарядов.

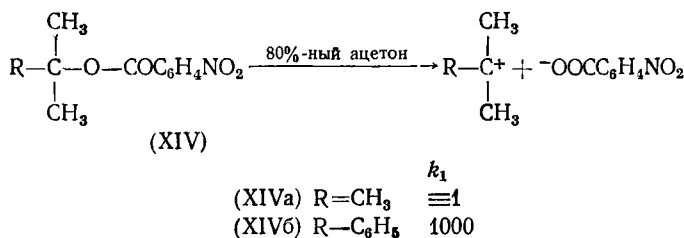
В дальнейшем указанные модели послужат для обсуждения влияния различных структурных изменений на скорость радикалообразования.

2. Эффект α -фенильных групп

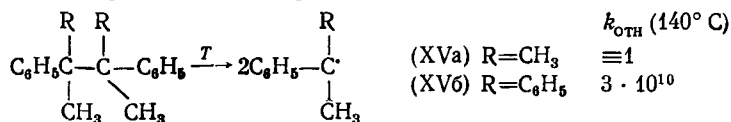
Фенильные группы, находящиеся в α -положении, могут с одинаковым успехом стабилизировать ионы карбония и радикалы за счет делокализации заряда:



Этим объясняется тот факт, что кумил-*n*-нитробензоат (XIVб) в 80%-ном ацетоне сольволизуеться по $S_N 1$ -механизму в 1000 раз быстрее, чем трет-бутил-*n*-нитробензоат (XIVа) ⁴⁵.



Такое же увеличение скорости имеет место в случае реакций радикалообразования типов А и В, но не типа С. Это видно на примере констант термолита инициаторов — дикумила (XVa) и 2,2,3,3-тетрафенилбутана (XVб). Замена метильных групп на фенильные приводит в этом случае к увеличению скорости в $3 \cdot 10^{10}$ раз (при 140°).

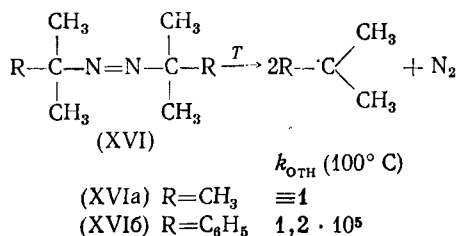


Так как при этом эффект α -фенила проявляется в обоих образующихся радикалах, то для сравнения с реакцией сольволиза (см. выше) следует взять корень квадратный из абсолютного значения этой величины, т. е. получается $1,7 \cdot 10^5$ на каждую фенильную группу. Такое большое ускорение вызвано, однако, не только эффектом стабилизации образующихся радикалов, так как пространственные трудности в основном состоянии сравниваемых соединений различны ⁴⁷.

Энергии диссоциации связей $D_{\text{C-X}}$ уменьшаются при наличии α -фенильных заместителей на некий постоянный коэффициент, почти не зависящий от природы заместителя X ^{15, 16}, что находит свое отражение в термохимии реакций типа А. Этот коэффициент соответствует энергии стабилизации бензильного радикала.

$$D_{\text{CH}_3-\text{X}} - D_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{X}} = 17 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

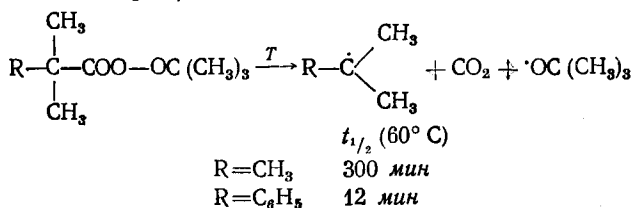
Большое ускорение наблюдается также в случае термолита азоалканов (XVI) (реакция типа В) при замене α -метила на α -фенил ⁴⁶.



Учитывая эффект обеих фенильных групп, получаем коэффициент ускорения на каждую фенильную группу, равный 350. В других аналогичных реакциях эта величина может возрастать до 1000 ⁴⁶. Такого же порядка эффект α -фенильных заместителей и в реакции отрыва водорода атомами брома. Это хорошо известно химикам-синтетикам: бромирование бромом или N-бромсукцинимидом идет с высокой селективностью в

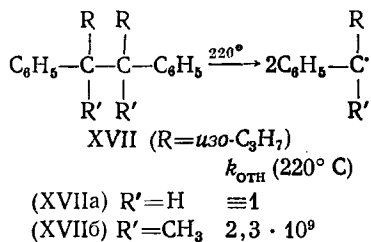
бензильное положение⁴⁰. Реакционная способность бензильного водорода в толуоле в 65 раз выше, чем водорода в циклогексане⁴⁰. Аналогичные соотношения характерны и для реакции с перокси-радикалами^{47, 48}. Совершенно иная картина наблюдается, однако, в реакциях радикалообразования типа С. Так, например, водород в циклогексане при атаке атомами хлора или *трет*-бутокс-, метил- и фенил-радикалами проявляет такую же активность, как и бензильный водород в толуоле^{19, 47-49}; трибутилстанильные радикалы атакуют бензилбромид только в 34 раза быстрее, чем *n*-бутилбромид⁴⁹. В этих экзотермических реакциях переходное состояние достигается на раннем участке координаты реакции, и поэтому энергия активации лишь незначительно снижается за счет бензильного сопряжения в образующемся радикале.

При термоллизе перэфиров α -фенильные группы также оказывают сравнительно небольшое влияние на увеличение скорости распада (скорость возрастает в 25 раз)⁴⁴.

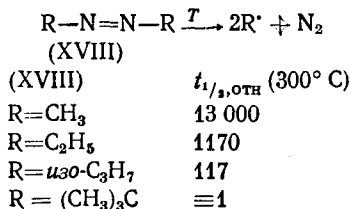


3. Эффект α -метильных групп

Характерным отличием эффектов замены α -водорода на метильную или алкильную группы от замены на α -фенильную группу является то, что в первом случае заместитель оказывает одинаковое ускоряющее влияние на реакции радикалообразования всех трех типов. Так, например, термоллиз 2,3,4,5-тетраметил-3,4-дифенилгексана (XVIIб)⁴⁷ протекает в 10^9 раз быстрее, чем термоллиз 2,5-диметил-3,4-дифенилгексана (XVIIа)⁵⁰ (реакции типа А)



Константы скорости термоллиза азоалканов (XVIII) (реакция типа В) также сильно возрастают при последовательной замене α -атомов водорода в азометане на метильные группы¹⁶.



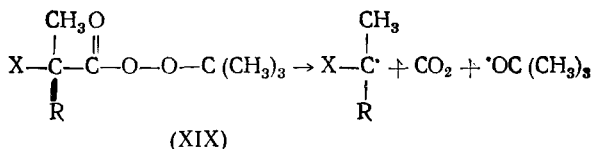
Отрыв третичного водорода в изобутане радикалом X^\cdot протекает всегда с большей скоростью, чем отрыв первичного водорода в этане⁴⁷.

$$R-H + X^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + X-H$$

X^{\bullet}	$k_{отн}$ (изобутан : этан)* ⁴⁷
Cl (40°)	6
C ₆ H ₅ (60°)	37
(CH ₃) ₃ CO (40°)	44
HO (25°)	45
Br (77°)	19 400

Трибутилстаннильные радикалы реагируют с *трет*-бутилбромидом в 7 раз быстрее, чем с *н*-бутилбромидом⁴⁹; отрыв *трет*-бутоксирадикалами (при 30°С) третичного атома водорода от кумола протекает в 18 раз быстрее, чем отрыв первичного водорода от толуола⁴⁸.

Замена R=H на R=CH₃ в перэфирах (XIX) приводит к ускорению термолиты в 3—25 раз. Это ускорение тем меньше, чем выше электроотрицательность заместителя X¹⁸.



Хотя эффект α -метильных групп при бромировании и при термолиты азоалканов (реакции типа В) больше, чем в других реакциях, он тем не менее заметен даже в таких сильно экзотермических процессах, как хлорирование. Интересно отметить, что величины этих эффектов при хлорировании и при аутоокислении имеют один порядок. Это приводит к выводу о том, что эффект α -метильных групп обусловлен не только повышенной термодинамической стабильностью α -разветвленных алкильных радикалов. Попытка объяснить этот эффект полярными факторами также несостоятельна¹⁷. Во-первых, полярные эффекты вообще отсутствуют в реакциях термолиты азоалканов⁵¹⁻⁵⁴, а во-вторых, этому противоречат также данные по распаду перэфиров¹⁸ и то факт, что эффект α -метильных групп абсолютно одинаков в реакциях отрыва водорода такими различными по электроотрицательности радикалами, как метил и гидроксил⁵⁵. В связи с этим кажется логичным предполагать причину этого эффекта в энергии основного состояния, которая увеличивается с введением α -метильных заместителей^{5, 16}. Анализ энергий диссоциации связей^{15, 16} привел к убедительному подтверждению этого предположения. Основой для этого послужил тот факт, что разность между энергиями связей C—X в метильных и *трет*-бутильных производных не является независимой от природы отщепляющейся группы X, а колеблется в интервале 1—12 ккал/моль^{15, 16}:

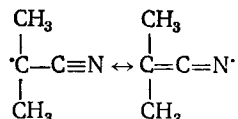
$$D_{\text{CH}_3-\text{X}} - D_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{X}} = 1 - 12 \text{ ккал/моль}$$

Если бы влияние α -метильных групп на энергии связей определялось только различной стабильностью третичных и первичных алкилрадикалов, то это различие не зависело бы от природы X, как это наблюдается в случае эффекта α -фенильных групп. Подробный анализ энергий связей, который также дает возможность сделать определенные выводы о пространственных затруднениях в основном состоянии, проведен в^{15, 16}.

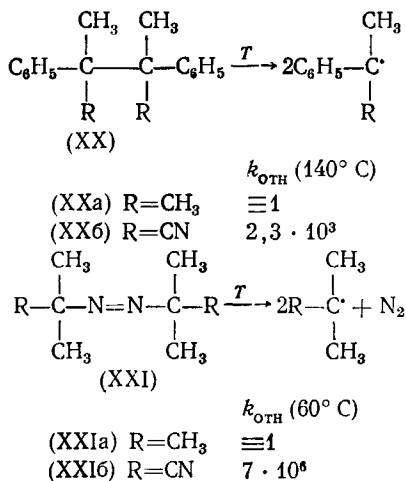
* С учетом статистической поправки на отрыв третичного водорода от изобутана и первичных водородов от этана.

4. Эффект α -цианогрупп

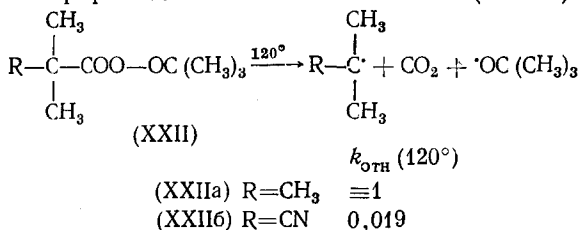
Цианогруппы в α -положении также могут стабилизировать радикал вследствие эффекта мезомерии¹⁸.



Как и следовало ожидать, реакции радикалообразования типа А и В сильно ускоряются α -нитрильными заместителями. Так, например, энергия связи С—Н в ацетонитриле на 12—19 ккал меньше, чем в этане¹⁸, а термолит динитрила 2,3-диметил-2,3-дифениллантарной кислоты (XXб), $\text{R}=\text{CN}$, протекает в 10^3 раз быстрее, чем термолит дикумила (XXа), $\text{R}=\text{CH}_3$ ¹⁸. Тот факт, что термолит азонитрилов (XXIб) протекает в 10^7 раз быстрее, чем термолит азоалканов (XXIа)¹⁸ также свидетельствует о том, что α -нитрильные группы в реакциях типа А и В оказывают влияние, аналогичное влиянию α -фенильных групп.



Совершенно иное влияние оказывает α -нитрильная группа на скорость реакций типа С. Нитрильная группа дезактивирует α -водород при хлорировании¹⁸. При сравнении реакционной способности этана и ацетонитрила по отношению к фенильным ($k_{\text{отн}}=2,6$) и *n*-нитрофенильным ($k_{\text{отн}}=1,1$) радикалам также обнаруживается весьма малый эффект α -нитрильной группы в этих реакциях¹⁸. Особенно выразительным примером может служить следующий факт: *трет*-бутиловый эфир α -цианонадизомасляной кислоты (XXIIб) распадается в 50 раз медленнее, чем *трет*-бутиловый эфир надпивалиновой кислоты (XXIIа)¹⁸.

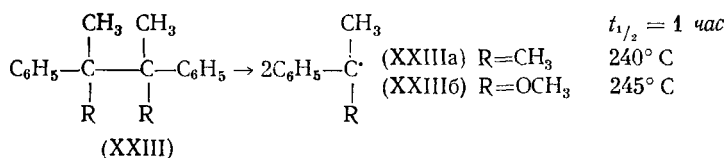


Таким образом, в случае термолита перэфиров α -цианогруппа даже замедляет распад вследствие своего сильного полярного эффекта.

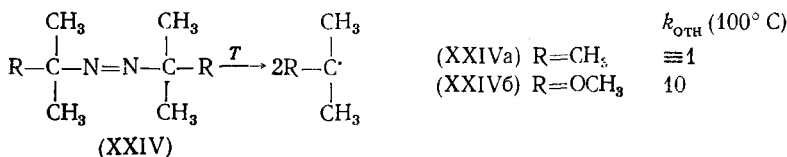
5. Эффект α -метоксильных групп

α -Водород в простых эфирах проявляет в некоторых реакциях, особенно при аутоокислении^{41, 42, 48}, необычайно высокую подвижность. Так, например, α -водород в тетрагидрофуране является в 280 раз более реакционноспособным по отношению к *трет*-бутоксирадикалам, чем водород в циклогексане³⁷. В случае распада перэфиров α -метоксильные группы также сильно ускоряют термолиз²⁸. Константа скорости распада *трет*-бутилового эфира метоксинадуксусной кислоты в $2 \cdot 10^5$ раз больше, чем для *трет*-бутилового эфира надпропионовой кислоты²⁸. В отличие от этого α -положение в простых эфирах лишь в небольшой степени активировано в весьма неселективной реакции хлорирования^{19, 49}; фенильные радикалы также отрывают водород от диметилового эфира лишь в 4,7 раза быстрее, чем от этана⁴⁷. Выраженная зависимость эффекта α -метокси-групп от природы атакующего радикала и тот факт, что все перечисленные примеры относятся к реакциям типа С, показывают, что причиной иногда наблюдаемого сильного ускорения реакций является не стабильность образующихся α -метоксиалкильных радикалов, а полярные эффекты, которые, как известно, являются доминирующими в реакциях аутоокисления^{41, 42, 47, 48} и распада перэфиров^{15, 16, 18, 26-31, 44}. С этим согласуется и слабое влияние α -метоксигрупп на реакции типа А и В.

2,3-Диметокси-2,3-дифенилбутан (XXIIIб) распадается почти с такой же скоростью, что и дикумил (XXIIIа)⁴⁷:



α -метоксиназизопропан (XXIVб) — лишь в 10 раз быстрее, чем азобутан (XXIVа)⁵²



Малое различие в энергиях диссоциации связи С—Н в этане и диметиловом эфире (4,2 ккал/моль)^{56, 57} также показывает, что алкильные радикалы лишь в небольшой степени стабилизируются α -метоксильными заместителями.

IV. ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ РАДИКАЛООБРАЗОВАНИЯ

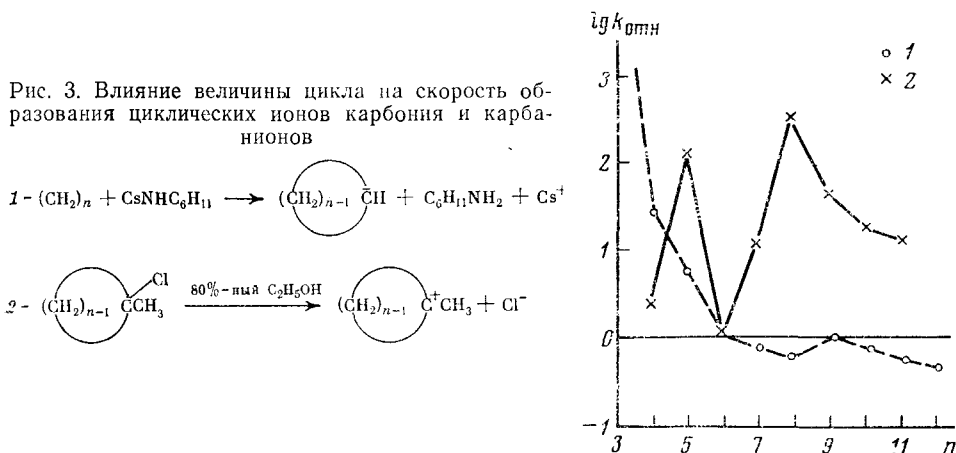
Как мы видим, принцип классификации реакций радикалообразования на три типа А, В и С оказался весьма полезным и удобным. Однако возникает вопрос: как можно независимым путем измерить величину растяжения связи в переходном состоянии? Для этого необходимо изучение пространственных эффектов. Алкильные радикалы имеют sp^2 -гибридизацию и являются, следовательно, плоскими¹² с углами, равными 120° . Таким образом, в процессе радикалообразования происходит гибридизация исходного состояния sp^3 в sp^2 , сопровождающаяся увеличением углов от 109 до 120° . Поэтому можно ожидать, что в реакциях радикалообразования, в которых переходное состояние близко к образу-

щимся радикалам, будут действовать пространственные эффекты, аналогичные известным для S_N1 -реакций. Если же переходное состояние ближе к исходному (тип С), то это должно выражаться в отсутствии заметного влияния пространственных эффектов на скорость реакции.

Изучение влияния пространственных факторов на константы скорости распада инициаторов может иметь, кроме того, и практическое значение, если удастся объяснить связь между стерическими эффектами и термической стабильностью различных соединений, используемых в качестве радикальных инициаторов. Этим открывается новый подход к получению инициаторов для различных температур, при распаде которых образуются реакционноспособные не стабилизированные радикалы.

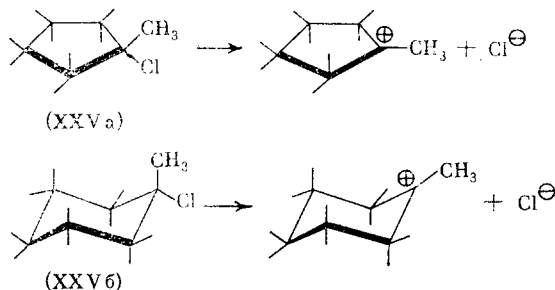
1. Влияние величины цикла на скорость радикалообразования

В классических работах Брауна и Прелога было изучено влияние величины цикла на скорость сольволиза циклических галогенидов и тозилатов⁵⁸⁻⁶¹. Результаты, полученные при исследовании этанолиза 1-ме-



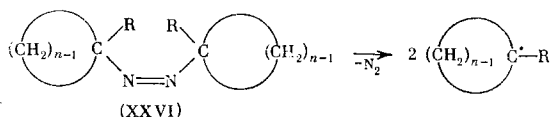
тилциклоалкилхлоридов, протекающего по S_N1 -механизму, приведены на рис. 3.

Тот факт, что сольволиз 1-метилциклопентилхлорида (XXVa) протекает в 100 раз быстрее, чем сольволиз 1-метилциклогексилхлорида, объясняется различным конформационным напряжением в процессе активации. В ходе ионизации центральный С-атом переходит из sp^3 - в sp^2 -состояние. При этом в случае 1-метилциклопентилхлорида (XXVa) число заслоненных взаимодействий уменьшается на 4, тогда как из идеальной скошенной конформации 1-метилциклогексилхлорида (XXVб) образуется ион карбония с двумя заслоненными взаимодействиями.



Большие значения констант сольволиза 7—9-членных циклических хлоридов объясняются тем, что в ходе реакции существенно уменьшаются трансанулярные взаимодействия, особенно ярко выраженные в

Рис. 4. Влияние величины цикла на константы скорости распада замещенных *транс*-азоциклоалканов (XXVI); 1 — R = C₆H₅, 60° C⁶⁵; 2 — R = CN, 80° C⁶⁶; 3 — R = CH₃, 200° C⁶⁷

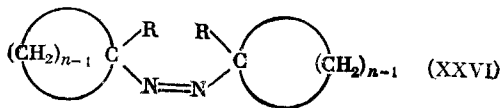


случае средних циклов⁶². Таким образом, сольволиз циклических хлоридов позволяет определять конформационные эффекты, обусловленные регибридизацией кольцевого атома С.

Совершенно иное влияние величины цикла наблюдается при образовании циклических карбанионов из циклоалканов под действием сильного основания — циклогексиламида цезия^{63, 64} (см. рис. 3). Скорость этой реакции, т. е. кинетическая кислотность циклоалканов, почти монотонно уменьшается от циклопропана к циклогексану, причем наблюдаемые при сольволизе конформационные эффекты здесь отсутствуют. Это понятно, так как карбанионы в отличие от соответствующих ионов карбония обладают пирамидальной структурой¹². Поэтому обсуждавшиеся выше конформационные эффекты не играют никакой роли при образовании карбанионов. Стрейтвизер^{63, 64} даже нашел линейную зависимость

ТАБЛИЦА 4

Скорости термоллиза циклоазоалканов (XXVI) с пяти- и шестичленными циклами

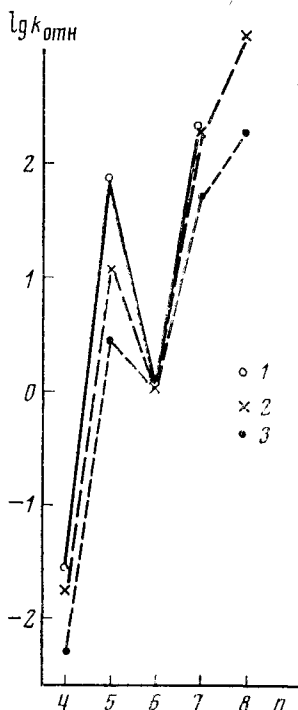


R	C ₆ H ₅	CN	CH ₃
T, °C	60	80	200
$\sqrt{k_5/k_6}$	8,4	3,4	1,65

между константами скорости образования карбанионов из циклоалканов и константами спин-спинового взаимодействия ¹³C—H в циклоалканах. Это означает, что кинетическая кислотность определяется гибридизацией основного состояния, т. е. «электроотрицательностью» атома углерода.

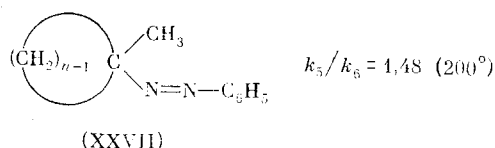
В качестве модели для исследования влияния величины цикла на радикалообразование подходят обе эти реакции. Если переходное состояние при гомолизе уже близко к образующемуся радикалу (типы А и В), то следует ожидать такого же влияния пространственных факторов, как в реакциях сольволиза. Если же в переходном состоянии реакции радикалообразования происходит лишь незначительная регибридизация (тип С), то влияние конформационных эффектов на скорость образования радикалов должно быть незначительным или отсутствовать вовсе.

На рис. 4 показано влияние величины цикла на термоллиз трех раз-



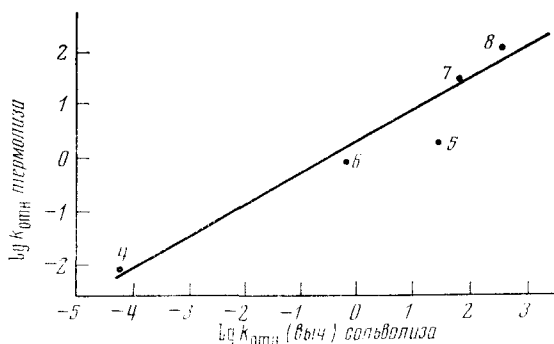
личных классов циклических азоалканов (XXVI). Во всех трех случаях влияние конформационных эффектов выражается в высоких значениях констант распада соединений с пятичленными и средними циклами. Для количественного сравнения термоллиза азоалканов с реакциями сольволиза необходимо учитывать, что влияние величины кольца при фрагментации азоалканов сказывается в обоих циклоалкильных радикалах^{16, 68}, так что сравнивать следует величины $\sqrt{k_5/k_6}$ (см. табл. 4).

Правильность такого рассмотрения подтверждается тем, что отношение констант k_5/k_6 в случае распада 1-фенилазо-1-метилциклоалканов (XXVII)⁶⁷ имеет тот же порядок величины, что и приведенные в табл. 4.

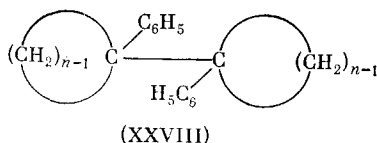


Изменение отношения скоростей в табл. 4 зависит от температуры. С другой стороны, понятно, что в соединениях, образующих сопряженные 1-фенил- или 1-цианоциклоалкильные радикалы, величина цикла оказывает более сильное влияние на скорости реакций, так как сопряженные радикалы предъявляют более строгие требования к планарности, чем несопряженные. Приведенная на рис. 5 корреляционная диаграмма иллюстрирует количественное сравнение степени влияния величины цикла на термоллиз 1,1'-диметилазоциклоалканов с константами сольволиза циклоалкилтозилатов, вычисленных по уравнению Фута—Шлейера (см.⁶⁹). Хорошая корреляция этих величин показывает, что в обеих этих реакциях скорость определяется в основном одинаковыми конформационными эффектами.

Рис. 5. Соотношение между константами скорости термоллиза азосоединений (XXVI) ($R=CH_3$, $n=4-8$, $200^\circ C$) и константами сольволиза циклоалкилтозилатов, вычисленными по Футу—Шлейеру⁶⁹. Цифры на прямой означают число углеродных атомов в цикле



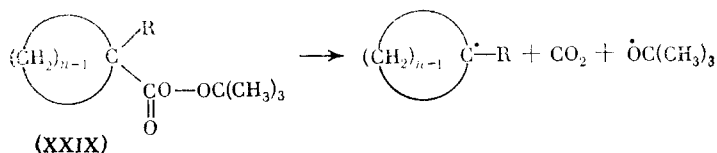
Те же конформационные эффекты проявляются и в константах термоллиза 1,1'-дифенилдициклоалкилов (XXVIII).



На рис. 6 приведена зависимость этих констант от величины цикла¹⁷.

Интересно отметить, что отношение констант скоростей термоллиза соединений с пяти- и шестичленными циклами k_5/k_6 совпадает с аналогичным отношением, найденным при термоллизе 1,1'-дифенилазоциклоалканов (XXVI), $R=C_6H_5$ (при экстраполяции к 200°). Общий ход кривой, однако, в первом случае более крут, так как при термоллизе углеводородов наблюдается дополнительное ускорение реакции при средних величинах циклов, обусловленное сильным «фронтальным напряжением» («Front Strain»)⁷⁰. В случае малых циклов этот эффект не имеет существенного значения.

В противоположность реакциям радикалообразования типа А и В при термоллизе перэфиров, который относится к реакциям типа С, не наблюдается влияния конформационных эффектов на константы распада^{68, 71} (см. рис. 7).



Среди трех изученных типов перэфиров (XXIX) (рис. 7) соединения с пятичленным циклом более стабильны, чем соединения с шестичлен-

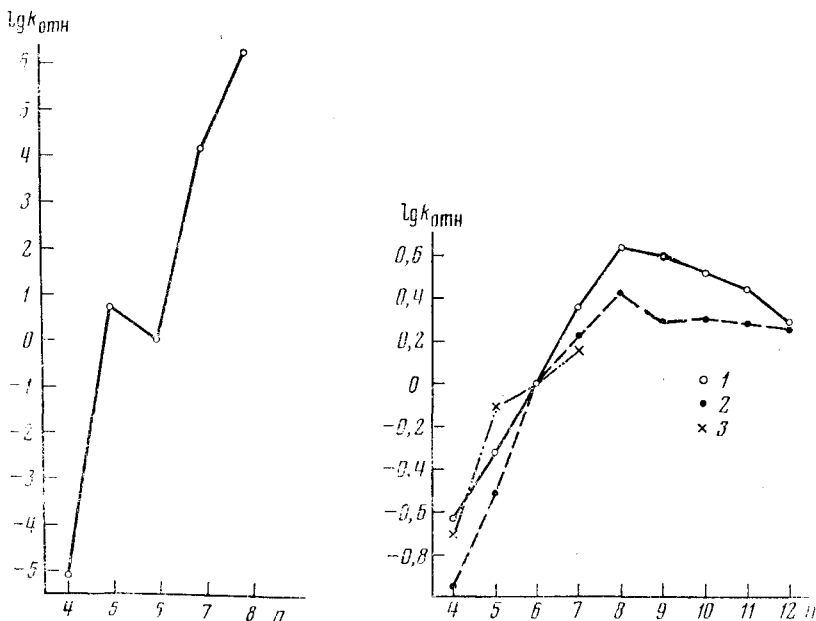
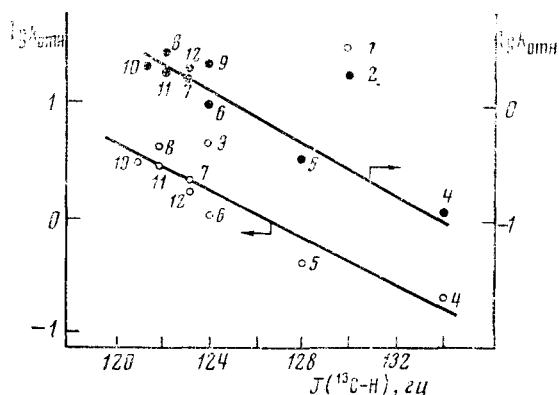


Рис. 6. Влияние величины цикла на константы скорости распада 1,1'-дифенилдициклоалкилов (XXVIII) (в октадекане, экстраполировано к 220° С)¹⁷

Рис. 7. Влияние величины цикла на константы скорости распада эфиров замещенных циклоалканнадикарбоновых кислот (XXIX) в этилбензоле: 1 — $R=H$, 110° С⁷¹; 2 — $R=CH_3$, 80° С⁷¹; 3 — $R=C_6H_5$, 60° С⁶⁵

ным циклом. В области средних циклов наблюдается лишь небольшой максимум скорости (ср. масштаб ординаты на рис. 5—7). При этом видно, что различие в стабильности соединений с пяти- и шестичленными циклами в ряду эфиров α -фенилциклоалканперкарбоновых кислот

Рис. 8. Корреляция относительных констант скоростей распада ($k_{отн}=1$ для $n=6$) перэфиров (XXIX) ($R=H$, $110^\circ C$, точки 1) и (XXIX) ($R=CH_3$, $80^\circ C$, точки 2) в этилбензоле с константами спин-спинового взаимодействия $J(^{13}C-H)$ циклоалканов C_nH_{2n} . Цифры при точках означают число углеродных атомов в цикле



(XXIX), $R=C_6H_5$, меньше, чем в двух других примерах ($R=H$ и $R=CH_3$). Вследствие больших требований α -фенилциклоалкил-радикалов к планарности в этом случае уже наблюдается некоторое влияние названных выше конформационных эффектов на скорость распада.

Влияние величины цикла на константы скорости термоллиза перэфиров можно объяснить полярным эффектом гибридизации основного состояния, так как установлена корреляция между логарифмами констант скоростей термоллиза перэфиров (XXIX), $R=H$, CH_3 , и константами спин-спинового взаимодействия $^{13}C-H$ в соответствующих циклоалканах ⁷¹ (см. рис. 8). Это хорошо согласуется с представлением о том, что скорость термоллиза перэфиров определяется преимущественно полярными эффектами ^{18, 23-31, 44}. Аналогичное влияние величины цикла наблюдалось также при радикальном замещении в алканах ¹⁶ (реакция типа C).

2. Соотношение скоростей *экзо/эндо* при образовании 2-норборнильного радикала

Другой моделью, которая может служить для доказательства конформационных эффектов и, следовательно, для определения степени регибридизации в процессе разрыва связей, являются *экзо/эндо*-изомеры производных норборнана ^{15, 16, 72-75}. При сольволизе 2-норборниловых эфиров ⁷⁶ и при образовании 2-норборнильных радикалов ^{15, 16, 74, 77} эффекты соседних групп не играют никакой роли. Поэтому различные скорости реакций *экзо*- и *эндо*-изомеров должны быть обусловлены исключительно стерическими факторами. Исследование констант скоростей отрыва хлора и водорода 2-норборнильными радикалами ⁷⁴ привело Бартлетта к выводу о том, что решающее значение имеют торзионные эффекты ⁷⁸ в переходном состоянии.

В табл. 5 приведены константы скорости термоллиза *экзо-эндо*-изомерных азоалканов и перэфиров. Из этих данных можно сделать вывод о различной степени разрыва связей в переходном состоянии термоллиза этих двух классов соединений.

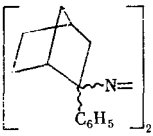
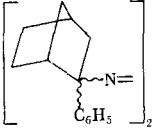
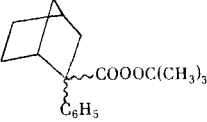
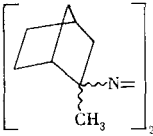
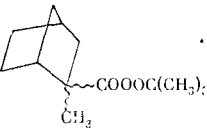
Значение $\sqrt{k_{экзо}/k_{эндо}}=21,7$ (при $60^\circ C$) для 2-фенил-2-азонорборнана (XXX) больше, чем соответствующее соотношение для *трет*-бутилового эфира 2-фенилнорборнанперкарбоновой кислоты (XXXI) ($k_{экзо}/k_{эндо}=15$ при $60^\circ C$). Не исключено, что при распаде перэфиров помимо конформационных эффектов дестабилизирующее влияние на *экзо*-изомер оказывают и полярные эффекты. 2-Метил-2-азонорборнан (XXXII) и *трет*-бутиловый эфир 2-метилнорборнан-2-перкарбоновой кислоты (XXXIII)

имеют одинаковое отношение констант скоростей *экзо/эндо*, если принять во внимание различие в температурах термоллиза. Отношение $\sqrt{k_{\text{экзо}}/k_{\text{эндо}}}$ для азосоединения (XXX) при 60° почти вдвое больше, чем при 200°. Последняя колонка табл. 5 показывает, что константы распада *экзо*-инициаторов «нормальны», так как они близки к константам распада соответствующих циклопентильных соединений.

Повышенная стабильность *эндо*-производных лучше всего объясняется в работах Шлейера торзионными эффектами^{75, 78}. В процессе растяжения связи водород при атоме С(2) может преодолеть торзионный барьер только в случае *эндо*-соединения (см. рис. 9). Не удивительно, что термоллиз азоалканов и распад перэфиров отличаются по соотношению констант скоростей *экзо/эндо* не столь сильно, как по эффекту величины цикла. Согласно Бартлетту⁷⁴, максимального *экзо/эндо*-эффекта следует ожидать в том случае, когда переходное состояние термоллиза обладает такой конфигурацией, в которой достигается полностью за-

ТАБЛИЦА 5

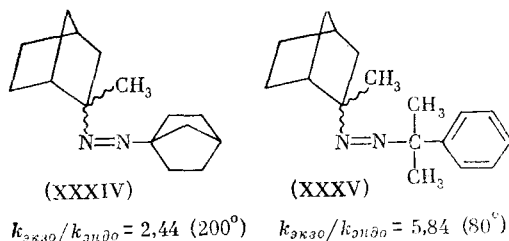
Скорости термоллиза *экзо/эндо*-изомерных перэфиров⁷⁴ и азосоединений^{77, 79}

Соединение	T, °C	$k_{\text{экзо}}$	$k_{\text{эндо}}$	$\frac{k_{\text{экзо}}}{k_{\text{эндо}}}$	$\sqrt{\frac{k_{\text{экзо}}}{k_{\text{эндо}}}}$	$\frac{k_{\text{экзо}}}{k_{\text{циклопентил}}}$	$\sqrt{\frac{k_{\text{экзо}}}{k_{\text{циклопентил}}}}$
(XXX) 	200	3307	28,5	116	10,8	2,85	1,68
(XXX) 	60	$291 \cdot 10^{-4}$	$0,62 \cdot 10^{-4}$	471	21,7	2,0	1,41
(XXXI) 	60	$33 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	15	—	2,1	—
(XXXII) 	200	$21 \cdot 10^{-4}$	$0,31 \cdot 10^{-4}$	68,5	8,2	1,8	1,35
(XXXIII) 	60	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$0,97 \cdot 10^{-5}$	8,0	—	2,9**	—

* $k_{\text{циклопентил}}$ — константа скорости распада соответствующего α -метил- или α -фенилциклопентильного соединения.

** При 80° С.

слоненное расположение водородов при С(1) и С(2). Таким образом, нет линейной зависимости от степени растяжения связи. В пользу такого объяснения говорят также *экзо/эндо*-отношения для несимметричных азосоединений (XXXIV) и (XXXV).



Если не учитывать различие в температурах распада, то можно констатировать, что для азосоединений (XXXIV) и (XXXV) отношение скоростей *экзо/эндо* меньше, чем для симметричного соединения 2-метил-2-азонорборнана (XXXII). При термоллизе соединения (XXXV) слабая связь N-кумил наверняка более растянута в переходном состоянии, чем более прочная связь N—2-метилнорборнил. Можно предположить, что последняя растянута также в меньшей степени, чем связь С—N в случае 2-метилазонорборнана в переходном состоянии термоллиза, так что в переходном состоянии еще не достигается вершина торзионного барьера.

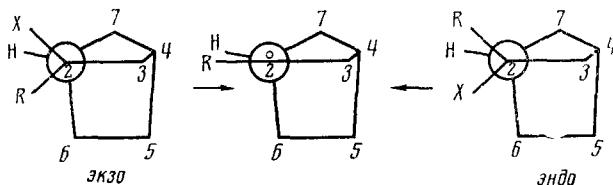


Рис. 9. Торзионные эффекты при образовании 2-норборнильного радикала из *экзо*- и *эндо*-2-норборнильных производных (ньюменовская проекция вдоль связи С(2)—С(1); X — уходящая группа)

В азосоединении (XXXIV), напротив, связь N—2-метилнорборнил является более слабой из двух С—N-связей. Поэтому в переходном состоянии она, по-видимому, растянута особенно сильно. Тем не менее в этом случае торзионный эффект очень мал. Мы предполагаем, что здесь торзионный барьер преодолевается еще до достижения переходного состояния.

3. Влияние напряжения цикла при образовании радикалов в «голове моста»

Работами Бартлетта было положено начало подробного исследования влияния напряжения цикла на скорость образования ионов карбония «в голове моста» при сольволизе полициклических хлоридов, бромидов и тозилатов¹². Шлейер обнаружил линейную зависимость между константами сольволиза и рассчитанной разностью энергий напряжения в полициклах и в соответствующих ионах карбония, находящихся в голове моста⁸⁰. Интересная корреляция между константами сольволиза полициклических бромидов и константами термоллиза соответствующих перэфиров^{15, 16, 81} и азосоединений^{15, 16, 81, 82} показана на рис. 10 и 11.

В случае перэфиров во всем диапазоне наблюдается хорошая линейная корреляция свободных энергий этих реакций, причем напряжение в «голове моста» при гомолитической реакции оказывает меньшее влияние на скорость распада, чем при сольволизе (тангенс угла наклона равен 0,3). Тот факт, что перэфиры — производные адамантана, гомоадамантана и бицикло[3,2,2]нонана — термолизируются быстрее, чем эфиры надпивалиновой кислоты, а не наоборот, в то время как при сольволизе *трет*-бутилбромид реагирует быстрее, чем все другие соответствующие бромиды, свидетельствует о том, что различие в константах термоллиза обусловлено не изменением напряжения цикла в процессе термоллиза (как при сольволизе), а влиянием полярных факторов. *s*-Характер экзотической связи у «головы моста» растет с уменьшением бициклического скелета, как это видно из величин констант спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}^{12}$. Влияние полярных факторов позволяет предпола-

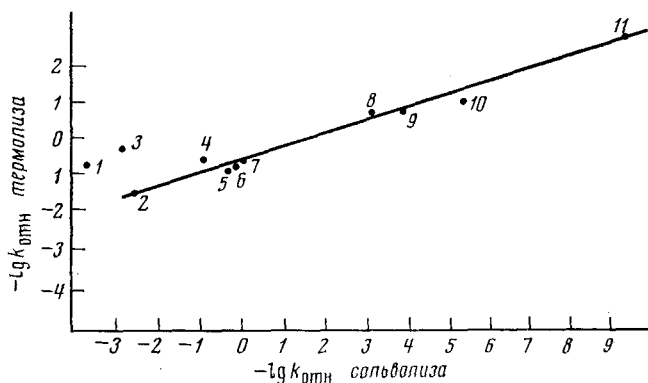
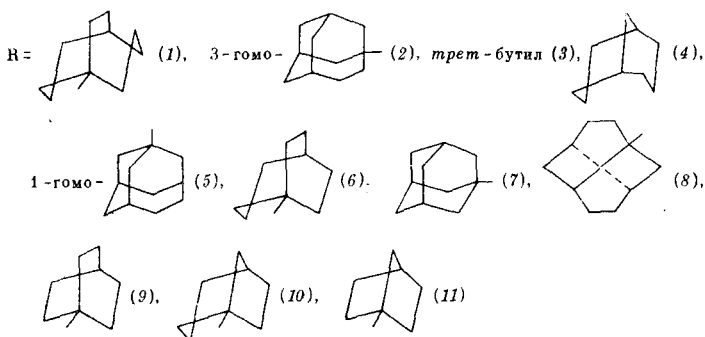


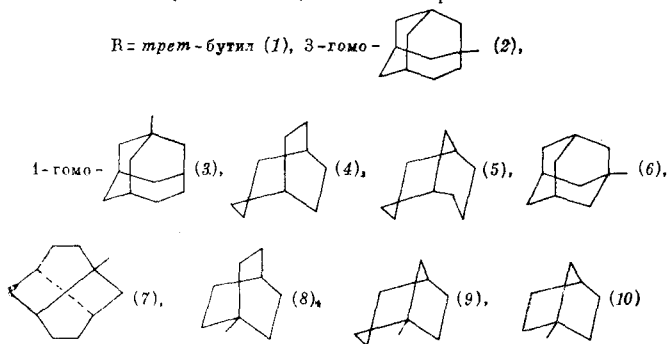
Рис. 10 Корреляция констант скоростей распада полициклических перэфиров $\text{R}-\text{CO}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (с эфирной группой у «головы моста») в этилбензоле при 80°C ^{15, 16, 81} с константами сольволиза соответствующих полициклических бромидов $\text{R}-\text{Br}$ в 80%-ном этаноле ^{12, 80}.



гать уменьшение констант термоллиза перэфиров в том же направлении; это предположение подтверждается экспериментом. Малая скорость реакции эфира надпивалиновой кислоты обусловлена, очевидно, отсутствием β -разветвления в радикале кислоты ⁸³. Однако еще предстоит выяснить, действительно ли все приведенные на рис. 10 перэфиры распадаются гомолитически, или имеет место переход к двухстадийному распаду.

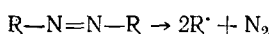
Figure 1 is a scatter plot showing the relationship between the logarithm of the rate of sorption ($-\lg k_{\text{corp}}$) and the logarithm of the concentration of the sorbent ($-\lg K_{\text{corp}}$). The y-axis is labeled $-\lg k_{\text{corp}}$ термализация and ranges from -3 to 1. The x-axis is labeled $-\lg K_{\text{corp}}$ сольватализация and ranges from -3 to 8. Data points are numbered 1 through 10. A solid line passes through points 5, 6, 7, 8, 9, and 10. A dashed line passes through points 1, 2, 3, and 4.

R = трет-бутил (1), 3-гомо- (2),


$$\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R} \leftrightarrow \text{R}-\text{N}=\text{N}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow 2\text{R}\cdot + \text{N}_2$$

9*





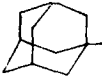
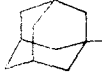

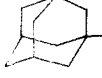







меньше, чем для ионов карбония. Это качественно соответствует теоретическим предположениям¹². Величина тангенса угла наклона в случае менее жестких систем (0,78) может объясняться синхронным распадом соответствующих азосоединений



так как константа скорости распада в этом случае должна определяться произведением величин эффектов напряжения в каждой циклической системе R. Так как на рис. II приведена логарифмическая корреляция, то получается величина тангенса угла наклона, равная 0,39 на один полициклический заместитель, что хорошо согласуется с ожидаемым значением. Для азоизобутана и других азо-*трет*-алканов синхронный механизм надежно доказан⁶⁸. Двухстадийный механизм, по-видимому, предпочтительнее в том случае, когда образуются богатые энергией неплоские алкильные радикалы, так что образование стабилизированных

ТАБЛИЦА 6

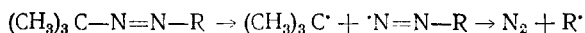
Константы скорости распада симметричных и несимметричных азoалканов $R-N=N-R'$ ^{15, 16} (экстраполированные значения)

Соединение	R	R'	$10^4 \cdot k_1$ (300°)	Температурный интервал, °C
(XXXVI)	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$	15 715	180—210
(XXXVII)	$(CH_3)_3C$		687	220—250
(XXXVIII)	$(CH_3)_3C$		321	235—260
(XXXIX)	$(CH_3)_3C$		73	250—280
(XL)	$(CH_3)_3C$	C_6H_5	10,6	300
(XLI)			6,5	300
(XLII)			2,58	300
(XLIII)			0,28	300
(XLIV)			0,78	300
(XLV)			0,13	300
(XLVI)			0,031	350—380

диазенил-радикалов энергетически выгоднее. На будущее мы планируем исследовать возможность такого изменения механизма независимыми методами.

Приведенная интерпретация согласуется с экспериментальными величинами констант скоростей распада несимметричных азоалканов (см. табл. 6), хотя однозначная оценка этих данных затруднена из-за необходимых в этом случае экстраполяций в большом диапазоне температур.

Константы, приведенные в табл. 6, можно разделить на три группы. Азоизобутан (XXXVI) отличается от всех остальных соединений очень большой величиной константы скорости распада, что обусловлено, по-видимому, ускоряющим эффектом обеих *трет*-бутильных групп (причем величины этих эффектов перемножаются). Во вторую группу попадают соединения (XXXVII)—(XXXIX), которые имеют один *трет*-бутильный и один полициклический заместители. Константы скорости их распада отличаются друг от друга лишь в 9,4 раза, что говорит о том, что распад в этом случае протекает по двухстадийному механизму через диазенильные радикалы:



Изменение заместителя R оказывает сравнительно малое влияние на стабильность соединений (XXXVII)—(XXXIX). Это подтверждается тем, что корень из величины константы скорости распада азоизобутана имеет значение того же порядка (125), и тем, что 2-фенилазо-2-метилпропан (XL), распадается со сравнимой скоростью. В литературе на различных примерах доказано, что распад арилазоалканов протекает в две стадии⁸⁷⁻⁹⁰.

Третью группу соединений в табл. 6 образуют наиболее стабильные азоалканы, содержащие два полициклических заместителя (XLI)—(XLVI). Константы скоростей их распада отличаются между собой самое большое в 200 раз. В этих соединениях, для которых в соответствии с вышеизложенными соображениями следует принять двухстадийный механизм распада, также наблюдается хотя и видимое, но все-таки лишь небольшое влияние заместителя в диазенильном радикале на константу скорости распада. Однако строгое применение критерия Рамспергера⁶⁸ представляется невозможным из-за больших экстраполяционных ошибок в этом ряду.

4. Эффект «тылового напряжения» («back strain») в реакциях радикалообразования

Чем больше растянута связь в переходном состоянии, тем больше влияние напряжения в цикле на скорость образования циклических радикалов и бициклических радикалов «в голове моста». В связи с этим было интересно исследовать влияние эффектов «тылового напряжения» на скорость радикалообразования, так как большая часть такого напряжения должна исчезать, когда связь растянута уже на первые 10—20%.

Эффекты «тылового напряжения» до сих пор систематически исследовались лишь в реакциях сольволиза *трет*-галогенидов и *n*-нитробензоатов⁹¹. Так, Бартлетт и Тидвелл⁹¹ показали, что константы гидролиза *трет*-*n*-нитробензоатов в 60%-ном водном диоксане сильно возрастают при увеличении объема алкильных заместителей при α -углеродном атоме (см. табл. 7).

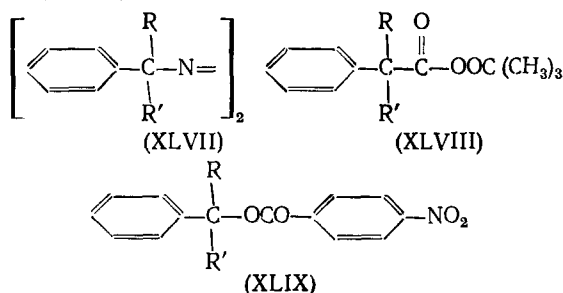
ТАБЛИЦА 7

Относительные константы сольволиза *п*-нитробензоатов
 $R^1R^2R^3C-O_2CC_6H_4NO_2$ в 60%-ном водном
 диоксане при 40° С⁹¹

R ¹	R ²	R ³	k _{отн}
Метил	Метил	Метил	≡1
<i>трет</i> -Бутил	<i>трет</i> -бутил	<i>трет</i> -бутил	13 500
Неопентил	<i>трет</i> -бутил	<i>трет</i> -бутил	19 400
Неопентил	неопентил	<i>трет</i> -бутил	68 000
Неопентил	неопентил	неопентил	560

Было показано, что эффект участия соседних групп при С—С-связи не оказывает влияния на константы сольволиза. Однако не было надежных данных о влиянии индуктивных и гиперконъюгационных эффектов на реакционную способность. Недавние работы позволяют сделать вывод о том, что не только «тыловое», но и «фронтальное» напряжение («Front Strain»), обусловленное уходящей группой, сказываются на константах сольволиза *п*-нитробензоатов⁹². Эффекты «тылового напряжения» в реакциях радикалообразования отмечены пока лишь на единичных примерах и не исследованы систематически^{93–99}.

В связи с этим была исследована кинетика термоллиза ряда азосоединений (XLVII) и перэфиров (XLVIII) при 50° в этилбензоле; эти данные были сопоставлены с константами сольволиза соответствующих *п*-нитробензоатов (XLIX) в 90%-ном водном ацетоне.



Полученные величины констант скоростей представлены в табл. 8⁹³. Из табл. 8 видно, что как константы сольволиза (XLIX), так и константы

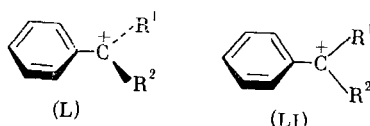
ТАБЛИЦА 8

Влияние объема заместителей на константы термоллиза
 азоалканов (XLVII) и перэфиров (XLVIII) (этилбензол,
 50° С) и на константы сольволиза *п*-нитробензоатов
 (XLIX) (90%-ный ацетон, 100° С)⁹³

R ¹	R ²	k _{отн} (XLIX)	k _{отн} (XLVII)	k _{отн} (XLVIII)
CH ₃	CH ₃	≡1	≡1	≡1
CH ₃	C ₂ H ₅	0,45	0,87	—
<i>н</i> -C ₄ H ₉	<i>н</i> -C ₄ H ₉	0,38	1,16	1,66
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	0,10	0,81	1,42
CH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	0,0036	0,086	—
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	0,28	1,43	—

термоллиза (XLVII) уменьшаются с увеличением объема алкильных заместителей R¹ и R², т. е. изменение констант обратно тому, что следовало

бы ожидать на основании эффекта «тылового напряжения». Детальный анализ этих данных показал, что в обоих случаях «тыловое напряжение» с избытком компенсируется тем, что при увеличении объема заместителей R^1 и R^2 сопряжение в образующемся ионе карбония или радикале в сильной мере затрудняется. Лишь в том случае, когда R^1 и R^2 представляют собой небольшие алкильные группы, появляется возможность образования плоских бензильных ионов карбония (L) или соответствующих радикалов.



Увеличение объема заместителей R^1 и R^2 приводит вначале к ограничению вращения фенильного кольца, а затем и к его выведению из плоскости связей в ионе карбония (LI) или в соответствующем радикале и, следовательно, к уменьшению сопряжения. Понятно, что эти эффекты не заметны в случае термоллиза перэфиров (XLVIII), так как обсуждавшийся выше эффект α -фенильной группы при распаде перэфиров на

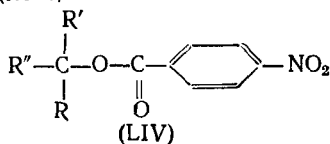
ТАБЛИЦА 9

Влияние эффектов «тылового напряжения» на константы скорости термоллиза азоалканов (LII) (180°C , этилбензол) и константы сольволиза *p*-нитробензоатов (LIV) (60%-ный водный диоксан; 0,1 M LiClO_4)¹⁰²

R	R'	R''	$k_{\text{отн}}$ (LII)	$k_{\text{отн}}$ (LIV)
CH_3	CH_3	CH_3	1,00*	1,00**
CH_3	CH_3	C_2H_5	1,19	1,28
CH_3	CH_3	<i>n</i> - C_8H_{17}	2,30	0,53
CH_3	CH_3	<i>изо</i> - C_8H_{17}	3,00	1,93
CH_3	CH_3	<i>изо</i> - C_4H_9	7,51	3,20
CH_3	CH_3	<i>трет</i> - C_4H_9	5,30	3,91
CH_3	CH_3	<i>нео</i> - C_8H_{11}	247	6,4
CH_3	C_2H_5	C_2H_5	1,87	2,66
CH_3	C_2H_5	<i>изо</i> - C_3H_7	5,35	4,43
CH_3	C_2H_5	<i>изо</i> - C_4H_9	16,0	7,75
CH_3	C_2H_5	<i>трет</i> - C_4H_9	36,5	17,5
CH_3	C_2H_5	<i>нео</i> - C_8H_{11}	300	7,89
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	3,65	3,84
C_2H_5	C_2H_5	<i>изо</i> - C_3H_7	20,2	9,80
C_2H_5	C_2H_5	<i>трет</i> - C_4H_9	107	50
C_2H_5	C_2H_5	<i>нео</i> - C_8H_{11}	365	9,5
CH_3	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	23	7,1
C_2H_5	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	68,5	18,0
<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	206	49,0
<i>n</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_4H_9	C_2H_5	7,26	0,94
<i>n</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_4H_9	<i>изо</i> - C_3H_7	14,4	1,35
<i>n</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_4H_9	<i>трет</i> - C_4H_9	107	3,54
CH_3	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>нео</i> - C_8H_{11}	453	—

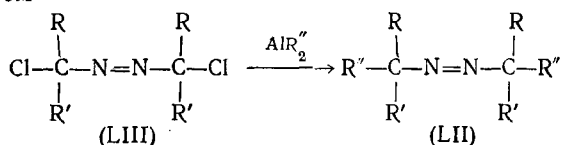
* $k_1 = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (180°C)

** $k_1 = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (180°C)



несколько порядков меньше, чем при термоллизе азоалканов. Стерические препятствия к сопряжению соответственно также ослаблены.

Исследование влияния «тылового напряжения» на термоллиз азоалканов должно, таким образом, проводиться на чисто алифатических соединениях (LII). Это исследование, однако, могло быть предпринято лишь после того, как был разработан новый метод синтеза *трет*-азоалканов, позволяющий вводить в молекулу объемистые заместители. Таким методом оказалось алкилирование хлоразосоединений (LIII) триалкилалюминием¹⁰⁰.



Константы термоллиза большого ряда алифатических *трет*-азоалканов (LII) наряду с константами сольволиза соответствующих *n*-нитробензоатов (LIV) в 60%-ном водном диоксане приведены в табл. 9. В обоих случаях константы растут параллельно с увеличением алкильной цепи у α -С-атома. Зависимость между β -разветвлением и константами скорости распада не линейна, а скорее экспоненциальна. Это свидетельствует о том, что здесь играют роль пространственные эффекты основного состояния, так как именно эффекты этого типа экспоненциально возрастают с увеличением объема заместителей. Гиперконъюгационные и индуктивные эффекты не имеют значения в исследованных реакциях.

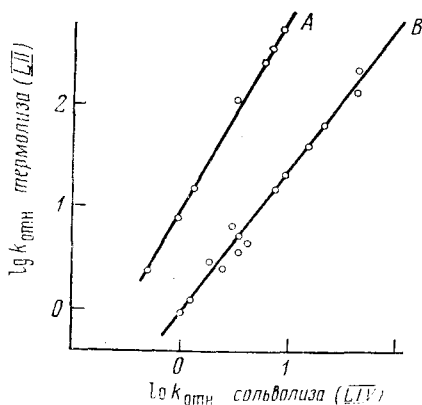


Рис. 12. Корреляция констант скоростей термоллиза азоалканов (LII) (180° С, этилбензол) с константами скоростей сольволиза *n*-нитробензоатов (LIV) (60%-ный водный диоксан; 0,1 M LiClO₄; 100° С)¹⁰²

Эти эффекты должны по-разному сказываться при термоллизе и сольволизе. Однако между логарифмами констант термоллиза и сольволиза наблюдается линейная корреляция (см. рис. 12). Это свидетельствует о том, что в обоих случаях константы скорости определяются в основном эффектами «тылового напряжения». Неожиданно, однако, то, что на рис. 12 наблюдаются две различные корреляционные прямые с различными углами наклона, т. е. сравниваемые пары соединений распадаются на две группы. На прямую с большим углом наклона (A) попадают все соединения с боковой цепью, имеющей минимум три линейно-расположенных атома углерода, в то время как в другую группу (прямая B) попадают соединения, в которых боковая цепь содержит два линейно-

но-расположенных атома С. Можно предположить, что этот эффект длины боковой цепи является специфическим для реакции сольволиза, но не для реакции термоллиза. Так, было показано, что при построении аналогичной зависимости констант скоростей термоллиза соединений (LII) и констант скоростей сольволиза соответствующих *трет*-алкилхлоридов (на значительно меньшем числе примеров) такого расщепления на две прямые не происходит¹⁰³. Существуют различные гипотезы об эффектах, обуславливающих относительно медленный сольволиз *n*-нитробензоатов с длинными боковыми цепями. Мы считаем, что это объясняется простран-

ственными затруднениями сольватации уходящей группы вследствие 1,6- или 1,7-взаимодействий.

Заслуживает внимания также различный наклон корреляционных прямых на рис. 12. С учетом того, что при термоллизе азоалканов (LII) пространственные эффекты заместителей перемножаются, тангенсы углов наклона полученных прямых составляют соответственно 0,93 и 0,63. Так как зависимость констант скоростей термоллиза и сольволиза *трет*-хлоридов дает наклон, равный 0,77, можно предположить, что наклон 0,93 на рис. 12 обусловлен дополнительным эффектом «фронтального» напряжения⁹². Влияние «тылового» напряжения, таким образом, в реакциях термоллиза несколько меньше, чем в реакциях сольволиза.

Полученные результаты показывают, что существует тесная связь между эффектами «тылового напряжения» в реакциях термоллиза и сольволиза. Пока нам не удалось исследовать термоллиз алифатических перэфиров, так как синтез этих соединений, содержащих объемистые заместители, сопряжен с большими экспериментальными трудностями. Исследование эффектов «тылового напряжения» позволяет прояснить вопрос о новом, пока еще не имеющем однозначной интерпретации эффекте, обуславливающем особенности сольволиза *n*-нитробензоатов.

Изменение констант скоростей термоллиза *трет*-азоалканов, вызываемое эффектом «тылового напряжения», имеет и практическое значение, так как это позволяет получать азо-инициаторы для более широкого, чем до сих пор, температурного диапазона.

Термоллиз азоалканов отличается от других рассмотренных реакций радикалообразования тем, что помимо двух алкил-радикалов при нем образуется лишь азот. Это, если вспомнить упомянутые вначале опыты Панета по термоллизу тетраалкильных соединений свинца, послужило толчком к исследованию возможности использования *трет*-азоалканов в качестве антидетонаторов. Преимущество здесь состоит в том, что вместо ядовитого свинца в атмосферу выбрасывается безобидный азот. Проведенные к настоящему времени испытания показали, однако, лишь сравнительно малую эффективность азоалканов как антидетонаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
2. J. M. McBride, Tetrahedron, **30**, 2009 (1974).
3. E. W. R. Steaci, Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold, N. Y., 1954.
4. F. Paneth, W. Hofeditz, Chem. Ber., **62**, 2335 (1929).
5. J. K. Kochi, Free Radicals, Wiley-Intersci., N. Y., 1973.
6. E. S. Huyser, Free Radical Chain Reactions, Wiley-Intersci., N. Y., 1970.
7. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободно-радикального замещения, «Мир», М., 1974.
8. D. C. Nonhebel, P. C. Walton, Free Radical Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1974.
9. A. Henglein, Allg. prakt. Chem., **17**, 295 (1966).
10. R. G. W. Norrish, Angew. Chem., **80**, 868 (1968).
11. G. Porter, Там же, **80**, 882 (1968).
12. R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, Advances in Alicyclic Chemistry, v. 1, Acad. Press, N. Y., 1966.
13. A. R. Lepley, G. Closs, Chemically Induced Magnetic Polarisation, Wiley-Intersci., N. Y., 1973.
14. H. Fischer, Fortschr. Chem. Forsch., **24**, 1 (1971).
15. C. Rüchardt, Angew. Chem., **82**, 845 (1970); Angew. Chem. Int. Ed., **9**, 830 (1970).
16. C. Rüchardt et al., XXIII Internat. Congress of Pure and Applied Chemistry, v. 4, Special Lectures, Butterworths, London, p. 223.
17. H. D. Beckhaus, Dissertation, Universität Freiburg, 1974.
18. C. Rüchardt, R. Pantke, Chem. Ber., **106**, 2542 (1973).
19. M. L. Poutsma, in Methods in Free Radical Chemistry, ed. E. S. Huyser, v. 1, Marcel Dekker, 1969, N. Y., p. 150.

20. R. S. Davidson, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1967**, 249.
21. A. A. Zavitsas, J. A. Pinto, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7390 (1972).
22. W. A. Pryor, W. H. Davis, J. P. Stanley, *Там же*, **95**, 4755 (1973).
23. P. D. Bartlett, C. Rüchardt, *Там же*, **82**, 1753 (1960).
24. C. Rüchardt, H. Böck, *Chem. Ber.*, **100**, 654 (1967).
25. C. Rüchardt, G. Hamprecht, *Там же*, **104**, 3957 (1968).
26. C. Rüchardt, H. Schwarzer, *Там же*, **99**, 1861 (1966).
27. C. Rüchardt, H. Schwarzer, *Там же*, **99**, 1871 (1966).
28. C. Rüchardt, I. Mayer-Rüthardt, *Там же*, **104**, 593 (1971).
29. C. Rüchardt, R. Pantke, *Там же*, **104**, 3456 (1971).
30. C. Rüchardt, R. Pantke, *Lieb. Ann. Chem.*, **762**, 83 (1972).
31. C. Rüchardt, R. Pantke, *Там же*, **762**, 88 (1972).
32. A. D. Jenkins, in *Advances in Free Radical Chemistry*, ed. G. H. Williams, v. 2, Logos Press — Acad. Press, London — N. Y., 1967, p. 139.
33. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **82**, 783 (1970).
34. L. M. Stock, H. C. Brown, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, ed. V. Gold v. 1, Acad. Press, London, 1963, p. 35.
35. J. H. Ridd, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 248 (1971).
36. K. Herwig, Dissertation, Universität Münster, 1971.
37. K. U. Ingold, см.⁵, v. 1, p. 37.
38. H. E. O'Neal, S. W. Benson, *Там же*, v. 2, p. 275.
39. P. S. Engel, J. L. Wood, J. A. Sweet, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2381 (1974).
40. W. A. Thaler, in *Methods in Free Radical Chemistry*, ed. E. S. Huyser, v. 2, Marcel Dekker, N. Y., 1969.
41. W. G. Lloyd, in *Methods in Free Radical Chemistry*, ed. E. S. Huyser, v. 4, Marcel Dekker, N. Y., 1973.
42. Oxidation of Organic Compounds, v. 1, 2, *Advances in Chemistry*, Series Nr. 75, 76, American Chemical Society, Washington, D. C., 1968.
43. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
44. C. Rüchardt, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **6**, 251 (1966).
45. H. C. Brown, E. N. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2400 (1973).
46. S. F. Nelson, P. D. Bartlett, *Там же*, **88**, 137 (1966).
47. G. A. Russel, in *Free Radicals*, ed. J. K. Kochi, Wiley-Intersci., N. Y., 1973, v. 1, p. 275.
48. J. A. Howard, *Там же*, v. 1, p. 3.
49. M. L. Poutsma, *Там же*, v. 2, p. 113.
50. P. D. Bartlett, J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 89 (1967).
51. J. R. Shelton, C. K. Liang, *J. Org. Chem.*, **38**, 2301 (1973).
52. W. Timberlake, A. W. Garner, M. L. Hodges, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 309.
53. P. Kovacic, R. R. Flynn, J. F. Gormish, A. H. Kappelman, J. R. Shelton, *J. Org. Chem.*, **34**, 3312 (1969).
54. J. R. Shelton, C. K. Liang, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 354 (1968).
55. N. R. Greiner, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1285 (1970).
56. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).
57. F. R. Cruickshank, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinetics*, **1**, 381 (1969).
58. H. C. Brown, M. Borkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1894 (1952).
59. H. C. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johannesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 212 (1951).
60. H. C. Brown, G. Ham, *Там же*, **78**, 2735 (1956).
61. R. Heck, V. Prelog, *Helv. chim. acta*, **38**, 1541 (1955).
62. Э. Илюел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон, *Конформационный анализ*, «Мир», М., 1969.
63. A. Streitwieser, R. A. Coldwell, W. R. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 527 (1969).
64. A. Streitwieser, W. R. Young, *Там же*, **91**, 529 (1969).
65. J. Bonnekessel, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, **106**, 2890 (1973).
66. C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lülker, J. Herbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2078 (1953).
67. J. Hinz, C. Rüchardt, *Lieb. Ann. Chem.*, **765**, 94 (1972).
68. J. Hinz, A. Oberlinner, C. Rüchardt, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 1975.
69. G. D. Sargent, *Quart. Rev. Chem. Soc.*; (London), **20**, 301 (1966).
70. J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1969 (1974).
71. P. Lorenz, C. Rüchardt, E. Schacht, *Chem. Ber.*, **104**, 3429 (1971).
72. P. D. Bartlett, *Nonclassical Ions*, Benjamin, N. Y., 1965.
73. H. C. Brown, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 377 (1973).
74. P. D. Bartlett, G. N. Fickes, F. C. Haupt, R. Helgeson, *Там же*, **3**, 177 (1970).

75. G. D. Sargent, in Carbonium Ions, ed. G. Olah, P. v. R. Schleyer, v. 3, Wiley-Intersci., N. Y., 1972, p. 1099.
76. S. Ikegami, D. L. Vander Jagt, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 90, 7122 (1968).
77. J. Hinz, C. Rüchardt, Tetrahedron Letters, 1970, 3095.
78. P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 89, 701 (1967).
79. J. Hinz, Dissertation, Universität Münster, 1972.
80. R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 93, 3189 (1971).
81. V. Golzke, Dissertation, Universität Freiburg, 1976.
82. A. Oberlinner, C. Rüchardt, Tetrahedron Letters, 1969, 4685.
83. H. Langhals, Dissertation, Universität Freiburg, 1974.
84. J. R. Shelton, C. K. Liang, P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc., 90, 354 (1968).
85. P. Kovacic, R. R. Flynn, J. F. Gormish, A. H. Kappelman, J. R. Shelton, J. Org. Chem., 34, 3312 (1969).
86. R. Shelton, C. K. Liang, Там же, 38, 2301 (1973).
87. N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmüller, G. L. Closs, M. Shobataki, J. Am. Chem. Soc., 94, 3664 (1972).
88. N. A. Porter, P. M. Iloff, Chem. Commun., 1971, 1575.
89. N. A. Porter, L. J. Marnett, J. Am. Chem. Soc., 95, 4361 (1973).
90. W. A. Pryor, K. Smith, Там же, 92, 5403 (1972).
91. P. D. Bartlett, T. Tidwell, Там же, 90, 4421 (1968).
92. J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, Там же, 96, 1969 (1974).
93. W. Duismann, C. Rüchardt, Chem. Ber., 106, 1083 (1973).
94. H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, Tetrahedron Letters, 1973, 1971.
95. S. G. Cohen, S. J. Groszos, D. B. Sparrow, J. Am. Chem. Soc., 72, 3947 (1950).
96. B. W. Brooks, F. S. Dainton, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 61, 1437 (1965).
97. C. G. Overberger, A. V. DiGiulio, J. Am. Chem. Soc., 81, 1194 (1959).
98. C. G. Overberger, W. F. Hale, M. B. Berenbaum, A. B. Finestone, Там же, 76, 6185 (1954).
99. R. J. Crawford, K. Tagaki, Там же, 94, 7406 (1972).
100. W. Duismann, H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, Tetrahedron Letters, 1974, 265.
101. W. Duismann, H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, Lieb. Ann. Chem., в печати.
102. W. Duismann, Dissertation, Universität Freiburg, 1974.
103. J. Meister, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1974.

Институт органической химии Мюнстерского университета и лаборатория химии Фрайбургского университета, ФРГ.