

УДК 541.515

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕСТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ

P. X. Фрейдлина, А. Б. Терентьев

Рассмотрены работы последних лет в области перегруппировок радикалов с миграцией атомов Cl, Br и групп R_3Si , R_3Ge , $RC=O$, $RC\begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array}$, RS

в жидкостных реакциях. Приведены химические и физико-химические данные (полученные методами ЭПР, стереохимии, меченых атомов и др.), свидетельствующие в пользу представления о промежуточном образовании мостиковых радикалов в процессах 1,2- и 1,3-миграции атомов и групп. Обсуждены своеобразные перегруппировки перфторароматических радикалов.

Библиография — 113 ссылок.

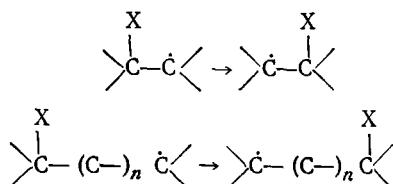
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1548
II. Перегруппировки радикалов с миграцией атомов хлора, брома и фтора	1550
III. Перегруппировки радикалов с миграцией элементоорганических групп	1559

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования перегруппировок органических радикалов в жидкой фазе — быстро развивающаяся область современной химии радикалов^{1–8}. Разнообразие известных типов перегруппировок радикалов связано с различиями в природе мигрирующих групп, с варьированием природы атомов, от которых отщепляется мигрирующая группа, природы радикального центра, длины цепочки, разделяющей радикальный центр и мигрирующий атом или группу.

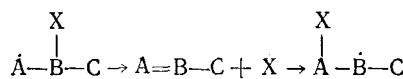
В данном обзоре рассматриваются истинные внутримолекулярные перегруппировки, связанные с перемещением атомов или групп по схемам:



В обзор включены перегруппировки радикалов с миграцией атомов Cl, Br, F и групп R_3Si , R_3Ge , $RC\begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array}$, RCO , RS ; литература по этим перегруппировкам рассмотрена до 1978 г. включительно. Эти типы перегруппировок, несмотря на все их различия, имеют следующие общие признаки: в процессе данных перегруппировок не изменяется строение углеродного скелета радикала; мигрируют гетероатомы (галогены) или

группы, включающие гетероатомы (R_3Si , R_3Ge , RCO , $RCOO$, RS); мигрирующие атомы или группы содержат неподеленные пары электронов, π -связи, или незанятые d -орбитали.

Все известные перегруппировки короткоживущих радикалов, по-видимому, можно разделить на два типа: 1) перегруппировки радикалов с миграцией атома водорода; 2) перегруппировки с миграцией атомов и групп, содержащих неподеленные пары электронов, π -связи, вакантные d -орбитали. Эти два типа перегруппировок различаются по своим закономерностям. Так, например, 1,2-миграция водорода в радикалах практически неизвестна; напротив, для всех перегруппировок, рассмотренных в данном обзоре, характерной является именно 1,2-миграция, и, в меньшей степени 1,3-миграция атомов и групп. Важным вопросом для понимания 1,2-перегруппировок являются критерии, позволяющие отличить внутримолекулярную перегруппировку от образования перегруппированных радикалов по механизму отщепления — присоединения, которое формально можно представить схемой:



В некоторых случаях удается различить эти два типа реакции. Иногда в качестве доказательства течения реакции по типу отщепления — присоединения приводится факт фиксирования отщепившейся мигрирующей группы с помощью подходящей ловушки. Следует отметить, что этот способ не дает однозначного ответа, так как отщепление мигрирующей группы может идти параллельно с внутримолекулярной перегруппировкой.

Почти для всех перечисленных перегруппировок с 1,2-миграцией атомов или групп предполагается образование промежуточных трехчленных мостиковых радикалов-интермедиаторов или мостикового переходного состояния. Действительно, методом ЭПР на примерах, когда удавалось получить разрешенный спектр, показано, что наличие в β -положении к радикальному центру хлора, силильных, гермильных и некоторых других групп сильно влияет на конформацию радикала. Так, в случае β -хлоралкильных радикалов детальным исследованием параметров спектра и их температурной зависимости показано⁸, что в наиболее стабильной конформации этого радикала атом хлора расположен в «заслоненном» положении относительно p -орбитали радикального центра, что благоприятно для взаимодействия между ними.

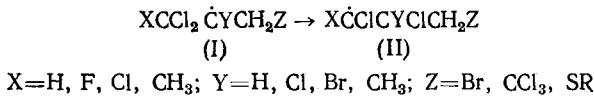
Образование мостиковых радикалов в какой-то мере идентифицируется химическими методами. Так, в некоторых реакциях наблюдается анхимерное содействие селективному отщеплению водорода из β -положения к атому или группе, которые могут образовать мостиковый радикал. Признаком промежуточного образования мостикового радикала является также сохранение оптической активности в реакциях, включающих перегруппировку радикалов.

Большая часть известных перегруппировок радикалов исследована методами препаративной органической химии. В настоящее время можно считать, что в целом полученная этими методами информация о радикально-цепном механизме перегруппировок, строении неперегруппированных и перегруппированных радикалов, о внутримолекулярном характере реакции в ряде случаев подтверждена с применением различных физико-химических методов (ЭПР, стереохимия, меченные атомы и др.).

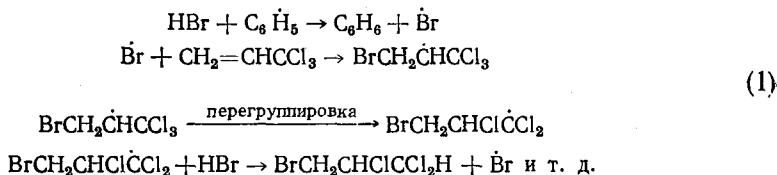
II. ПЕРЕГРУППИРОВКИ РАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ АТОМОВ ХЛОРА, БРОМА И ФТОРА

1. 1,2-Миграция хлора

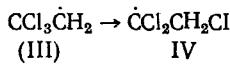
На примере перегруппировки полихлоралкильных радикалов I в радикалы II с 1,2-миграцией хлора (1,2-Cl) Несмеляновым, Фрейдлиной и Захаркиным⁹ впервые была достоверно доказана возможность жидкок-фазной изомеризации нестабильных алифатических радикалов:



До этого исследования возможность такой перегруппировки подвергалась сомнению¹⁰. Радикалы типа (I) генерировали присоединением радикалов Z к полихлорпропенам $\text{CH}_2=\text{CYCCl}_2\text{X}$. На примере реакции 3,3,3-трихлорпропена с HBr, инициируемой перекисью бензоила, реакция описывалась схемой (1):

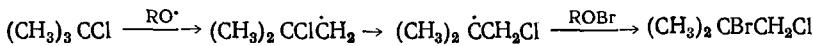


Данные по этой перегруппировке (литература до 1964 г.) рассмотрены ранее⁴ (см. также^{2, 5}). В последние годы перегруппировки этого типа интенсивно исследовались, однако описано сравнительно небольшое число новых примеров. В частности, исследована перегруппировка первичных радикалов (III) в радикалы (IV):



Эта перегруппировка изучена методами препаративной химии¹¹, методом ЭПР^{12, 13} и с помощью техники спиновых ловушек^{14, 15}. Другие примеры перегруппировок этого типа найдены¹⁶⁻¹⁸ при разложении перекиси ацетила в полихлорэтанах и полихлорпропанах, содержащих группы CCl_3 , CHCl_2 или CCl_2 ; среди других продуктов образуются соединения, получение которых трактуется как перегруппировка 1,2-Cl по схемам, аналогичным схеме (1).

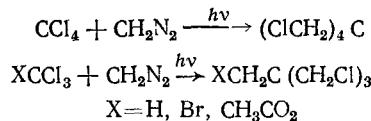
В последние годы описана перегруппировка β-монохлоралкильных радикалов с 1,2-миграцией хлора на примере радикалов, полученных отрывом водорода от $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ трет-бутоксильными радикалами¹⁹



Аналогичные перегруппировки наблюдались с помощью метода ЭПР при низких температурах. Этим методом удалось идентифицировать перегруппированные радикалы в реакциях отрыва брома от $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{Br}$ и $\text{CH}_3\text{CB}\text{rHC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ радикалами $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ ¹² и отрыва водорода от $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ¹². Методом ЭПР идентифицированы перегруппированные радикалы, полученные γ-облучением из $(\text{CD}_3)_3\text{CCl}$ ²⁰.

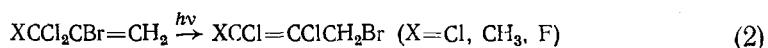
Описана перегруппировка радикалов с 1,2-миграцией хлора от C к Si в газовой фазе²¹ и от S к C в жидкой фазе²².

Определенное развитие получило исследование 1,2-Cl-перегруппировки при взаимодействии полигалогенуглеводородов с диазометаном²³. Ранее были описаны²⁴ реакции полигалогенпроизводных с диазометаном:



Предполагалось²⁴, что в реакции происходит серия последовательных стадий присоединения метиlena к радикальному центру и последующей 1,2-Cl-миграции. В последние годы исследованы новые примеры реакций этого типа²³ и показано, что в зависимости от соотношения компонентов реакции и температуры можно из реакционной смеси выделить продукты, полученные стабилизацией промежуточных перегруппированных радикалов за счет обменной реакции с исходным полигалогенприводным. Так, например, в случае реакции диазометана с BrCCl_3 , выделены $\text{BrCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrCCl}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, $\text{BrC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$. Аналогичные соединения получены в реакции диазометана с $\text{BrCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrCCl}_2\text{CH}_3$, BrCCl_2H ²³. Возможный механизм этой реакции подробно обсуждается в обзоре².

Данные по кинетике элементарной стадии 1,2-Cl-перегруппировки отсутствуют. На примере гомолитической изомеризации полигалогенпропенов по схеме (2)

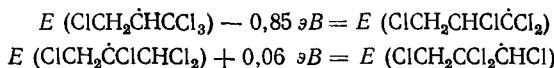


исследована общая кинетика реакций этого типа²⁵ при инициировании УФ-облучением или перекисью бензоила при 60°. Установлено, что с наибольшей скоростью реакция идет в случае 3,3,3-трихлор-2-бромпропена ($k=2,2 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹), затем следует 3,3-дихлор-2-бромбутен ($k=1,5 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹), а наиболее медленно изомеризуется 3-фтор-3,3-дихлор-2-бромпропен ($k=5 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹). Показано, что частицей, ведущей цепь, является атом брома. Определен квантовый выход при фотохимическом инициировании изомеризации 3,3,3-трихлор-2-бромпропена, оказавшийся равным 980 ± 30 . Полученные данные подтвердили механизм этой перегруппировки, предложенный в работе²⁶, и позволили конкретизировать стадии инициирования и обрыва цепи. Можно предположить, что приведенный выше ряд уменьшения скорости изомеризации полигалогенпропенов соответствует ряду убывающей стабильности перегруппированных радикалов:



В литературе отмечено, что большая часть известных перегруппировок приводит к образованию более стабильных радикалов из менее стабильных. Однако известен ряд примеров, в которых неперегруппированные и перегруппированные радикалы не отличаются по стабильности; встречаются также перегруппировки, в которых более стабильные и мало реакционноспособные радикалы перегруппировываются в более реакционноспособные радикалы меньшей стабильности. Для 1,2-Cl приведены⁴ некоторые примеры перегруппировок вторичных хлоралкильных радикалов в менее стабильные первичные. Однако та-

кие перегруппировки известны на сравнительно малом числе примеров и приводят к малому выходу перегруппированных продуктов. В связи с этим представляет интерес выполненный расчет полной электронной энергии двух пар радикалов: $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$ (V) и $\text{ClCH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ (VI); $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{ClCHCl}_2$ (VII) и $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$ (VIII). Радикалы (VI) и (VIII) должны образоваться в случае 1,2-Cl-перегруппировки радикалов (V) и (VII) соответственно. Ранее было показано, что радикалы типа (V) действительно перегруппировываются в радикалы (VI); в тех же условиях радикал (VII) не перегруппированывается⁴. Расчет²⁷ показал, что относительные стабильности радикалов зависят от их конформации и что среди перечисленных радикалов самым стабильным является радикал (VI); перегруппировка (V) в (VI) должна сопровождаться выигрышем энергии. Энергии радикалов (VII) и (VIII) в основном состоянии различаются мало, но перегруппировка радикала (VII) в (VIII) все же требует затраты энергии:



Таким образом, отсутствие перегруппировки радикала (VII) в радикал (VIII) с 1,2-миграцией хлора, по-видимому, действительно связано с неблагоприятным соотношением стабильности указанных радикалов, как это предполагалось ранее⁴.

Перегруппировка радикалов с 1,2-миграцией хлора наблюдалась и в полимеризации полигалогенпропенов. Установлено^{28, 29}, что радикальная полимеризация 3,3,3-трихлорпропена и 3-фтор-3,3-дихлорпропена приводит к полимерам, которые по данным ЯМР (¹H и ¹⁹F) и ЯКР ³⁵Cl в основном содержат перегруппированные звенья $\text{CH}_2\text{CClHCCl}_2$ и $\text{CH}_2\text{CHClCClF}$ соответственно.

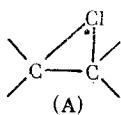
Перегруппировки с 1,5- и 1,6-миграцией хлора в хлоралкильных радикалах, если и возможны, то идут с трудом. В работах³⁰⁻³² приведены косвенные данные в пользу возможности 1,5-Cl и 1,6-Cl-перегруппировок.

Применение метода ЭПР и техники спиновых ловушек для исследования перегруппировок с 1,2-миграцией хлора. В последние годы с помощью метода ЭПР, в том числе с применением спиновых ловушек, достигнут существенный прогресс в идентификации перегруппированных и неперегруппированных радикалов, образующихся в ряде реакций, и в доказательстве внутримолекулярного характера перегруппировки.

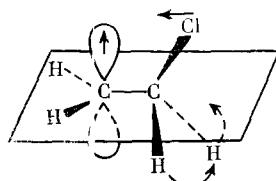
β-Хлоралкильные радикалы. Рядом авторов показано, что атом хлора в β- положении к радикальному центру оказывает сильное влияние на конформацию радикала^{3, 12, 20, 13, 33, 34}, подобно тому как это раньше было обнаружено для некоторых других β-замещенных алкил-радикалов³⁵. Спектр ЭПР радикалов, полученных из трет-бутилхлорида под действием $\gamma^{60}\text{Co}$ при 77° К, показывает очень большое расщепление между компонентами, вызванное сверхтонким взаимодействием (СТВ) с атомом галогена²⁰.

Найдены следующие константы СТВ в спектре ЭПР для $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: при -60° C $a_\alpha(\text{H}) = 21,5$; $a_\beta(\text{H}) = 11,5$; $a_\beta(\text{Cl}) = 17,4$; при -125° C $a_\alpha(\text{H}) = 21,75$; $a_\beta(\text{H}) = 10,20$; $a_\beta(^{35}\text{Cl}) = 18,78$; $a_\beta(^{37}\text{Cl}) = 15,65 \text{ Гс}$, $g = 2,60199$. Эти данные соответствуют несимметричной мостиковой структуре (A), в которой атом хлора заслоняет орбиталь нечетного электрона, что требует определенного отклонения от регулярной тетраэдрической

геометрии у β -атома углерода³⁶.



Наиболее подробно спектры ЭПР ряда β -хлоралкильных радикалов исследованы в работах^{3, 13, 33, 37}. Детальное исследование параметров спектров — g -фактора, констант СТВ с β -протонами и β -атомами хлора, их температурной зависимости, изменения ширины линий в спектре привело к заключению³, что наиболее стабильная конформация β -хлорэтильного радикала соответствует изображенной ниже*.



В этой «заслоненной» конформации атом хлора локализован оптимально для взаимодействия с радикальным центром. Как осторожно сформулировал Кочи³, данные спектров ЭПР позволяют считать, что структура β -хлоралкильных радикалов может быть рассмотрена как мостиковая в широком смысле слова. Радикалы с более удаленным положением хлора по отношению к радикальному центру не могут существовать в аналогичной конформации и не изомеризуются с 1,3-, 1,4- или 1,5-миграцией хлора. Учитывая этот факт и найденную конформацию β -хлоралкильных радикалов, можно считать доказанным, что 1,2-миграция хлора в монохлоралкильных радикалах имеет внутримолекулярный характер.

ТАБЛИЦА I

Исследование перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией хлора методом ЭПР

Исходное соединение	Атакующий радикал	$t, ^\circ\text{C}$	Неперегруппированные радикалы (неидентифицированы)	Перегруппированные радикалы (идентифицированы)	Ссылки
CH_3CCl_3	$\text{CF}_3\text{O}^\cdot$	-140	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CCl}_3$	$\text{C}\dot{\text{I}}\text{CH}_2\ddot{\text{C}}\text{Cl}_2$	13
$\text{BrCH}_2\text{CCl}_3$	$\text{Et}_3\dot{\text{Si}}$	-140	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CCl}_3$	$\text{C}\dot{\text{I}}\text{CH}_2\ddot{\text{C}}\text{Cl}_2$	13
ICH_2CCl_3	$n\text{-Bu}_2\dot{\text{Si}}$	-120	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CCl}_3$	$\text{C}\dot{\text{I}}\text{CH}_2\ddot{\text{C}}\text{Cl}_2$	12
$(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{Br}$	$\text{Et}_3\dot{\text{Si}}$	-110 -130	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{Cl}$	12, 33
$(\text{CH}_3)_2\text{CClCHBrCH}_3$	$\text{Et}_3\dot{\text{Si}}$	-60	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CHClCH}_3$	12, 33
$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$	trig-BuO^\cdot	-200	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{Cl}$	12, 33
$(\text{CD}_3)_2\text{CCl}$	$(\gamma^{60}\text{Co})$	-196	$(\text{CD}_3)_2\text{CCl}\dot{\text{C}}\text{D}_2$	$(\text{CD}_3)_2\text{CCD}_2\text{Cl}$	20

В реакциях, представленных в табл. 1, методом ЭПР в жидкой фазе при низких температурах удалось идентифицировать перегруппированные радикалы; неперегруппированные радикалы не обнаружены. Несмотря на неполноту полученной информации, эти данные весьма важны. Они подтвердили радикальный характер этих перегруппировок, большую скорость 1,2-миграции хлора в радикале, большую стабильность перегруппированных радикалов по сравнению с неперегруппированными.

* Стрелками обозначено направление смещения атомов в переходном состоянии.

ТАБЛИЦА 2

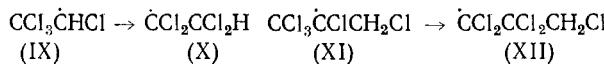
Исследование перегруппировки с 1, 2-миграцией хлора методом ЭПР с применением спиновых ловушек

№ п.п.	Исходное соединение	Атакующий радикал	<i>t</i> , °C	Неперегруппированные радикалы (НР)	Ловушки для НР	Перегруппированные радикалы (ПР)	Ловушки для ПР	Ссылки
1	$\text{BrCH}_2\text{CCl}_3$	$\text{Et}_3\dot{\text{Si}}\text{Ph}$	-60	$\dot{\text{CH}}_2\text{CCl}_3$ $\text{ClCH}_2\dot{\text{CCl}}_3$	MНП	$\text{CICH}_2\dot{\text{CCl}}_2$ $\text{Cl}_2\text{CH}\dot{\text{CCl}}_2$	нитрозодурол	41
2	$\text{CICH}_2\text{CCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$	25	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\dot{\text{CH}}\text{CCl}_3$	MНП	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CHCl}\dot{\text{CCl}}_2$	MНП	14
3	$\text{CH}_2 = \text{CHCCl}_3$	CCl_3	25	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{CH}}\text{CCl}_3$	MНВ	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{CCl}}_2$	MНП	43
4	$\text{CH}_2 = \text{CHCCl}_3$	CCl_3	55-60	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{CH}}\text{CCl}_2\text{F}$	MНВ	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{CCl}}_2\text{F}$	MНП	43
5	$\text{CH}_2 = \text{CHCCl}_2\text{F}$	CCl_3	55-60	не идентифицирован	MНВ	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{CCl}}_2\text{F}$	MНП	42
6	$\text{CH}_3 = \text{CHCHClCCl}_3$	CCl_3	25	$\text{CICH}_2\dot{\text{CCl}}_2\text{CCl}_3$	MНП	$\text{CICH}_2\dot{\text{CCl}}_2\text{CCl}_3$	MНП	42
7		Ph						14

гем-Полихлоралильные радикалы. Для целей идентификации как перегруппированных, так и неперегруппированных радикалов плодотворным оказался метод ЭПР с применением спиновых ловушек³⁴ (табл. 2). Для решения данной задачи этот метод имеет определенные преимущества. Образующиеся спин-аддукты — нитроксильные радикалы, достаточно стабильны для исследования их методом ЭПР в жидкой фазе при обычных температурах³⁸⁻⁴⁰. Большой выбор спиновых ловушек делает метод практически универсальным для детектирования самых разнообразных радикалов. Метод прост в экспериментальном отношении. Как показано в работах^{14, 41, 42}, идентификацию разных радикалов, образующихся в одной и той же реакционной системе, удается осуществить, используя селективность спиновых ловушек^{34, 43}. Так, в серии реакций (см. табл. 2, № 3—6) перегруппированные радикалы типа $\text{R}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$, $\text{R}\dot{\text{C}}\text{ClF}$, $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCl}$ были идентифицированы в опытах, проведенных в присутствии метилнитрозопропана $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$ (МНП) в качестве спиновой ловушки. Неперегруппированные радикалы типа $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HR}$ удалось идентифицировать при проведении тех же реакций в присутствии другой спиновой ловушки — 2-метил-2-нитробутанона-3 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ (МНВ); как видно из табл. 2, осуществлены и другие варианты использования селективности спиновых ловушек.

Особенно важные результаты получены при использовании метода ЭПР для исследования детального механизма перегруппировки радикалов $\text{XCCl}_2\dot{\text{CH}}_2$ с 1,2-миграцией хлора. Авторы работы⁴⁴ (не проводя собственных экспериментов по этой теме) высказали предположение, что рассматриваемая перегруппировка идет по механизму отщепления — присоединения. В статьях и обзорах^{4, 5, 13} приведены существенные доводы в пользу внутримолекулярного механизма этой перегруппировки; в настоящее время можно считать, что это строго доказано методом ЭПР^{14, 44}. На ряде примеров показано¹⁴, что спектры ЭПР спин-аддуктов радикалов $\text{RCCl}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}^1\text{Cl}^2$ с $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$ и другими ловушками содержат сигналы, которые показывают, что атомы Cl^1 и Cl^2 эквива-

лентны по отношению к p_z -орбитали, когда их окружение в нитроксиле одинаково, но неэквивалентны, когда это окружение не одинаковое. Это наблюдение использовано при исследовании перегруппировок радикалов (IX) в (X) и (XI) в (XII):



Радикалы (IX) и (XI) генерировали отщеплением водорода от $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ или $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ фенил-радикалами (см. табл. 2, № 2, 7). Радикалы C_6H_5 получали по методу⁴⁵. Параметры спектров ЭПР спин-аддуктов этих радикалов с МНП приведены в табл. 3. В обоих случаях спектры ЭПР представляли собой суперпозицию сигналов от спин-ад-

ТАБЛИЦА 3

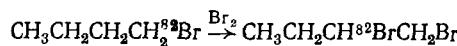
Параметры спектров ЭПР¹⁴ нитроксилов $\text{RN(O)}\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Неперегруппированные радикалы	$a_{\text{N}}, \text{Гс}$	$a_{\text{Cl}}, \text{Гс}$	Перегруппированные радикалы	$a_{\text{N}}, \text{Гс}$	$a_{\text{Cl}}, \text{Гс}$
$\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{HCl}$	17,9	4,8	$\dot{\text{C}}\text{Cl}^1\text{Cl}^2\text{CCl}_2\text{H}$	12,7	$\text{Cl}^1 4,5;$ $\text{Cl}^2 1,0$
$\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{ClCH}_2\text{Cl}$	12,1	4,0	$\dot{\text{C}}\text{Cl}^1\text{Cl}^2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	12,2	$\text{Cl}^1 4,0;$ $\text{Cl}^2 1,0$

дуктов как неперегруппированных, так и перегруппированных радикалов с $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$. При этом оказалось, что β -атомы хлора в спин-аддуктах перегруппированных радикалов неэквивалентны по отношению к $2p_z$ -орбитали атома азота; этим однозначно устанавливается, что в радикале мигрирующий атом хлора расположен в плоскости $2p_z$ -орбитали атома углерода, к которому мигрирует хлор и, следовательно, доказывается внутримолекулярный характер перегруппировки^{14, 41}.

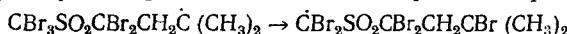
2. 1,2-Миграция брома

Впервые перегруппировку радикалов с 1,2-миграцией брома описали Скелл и соавт.⁴⁶ в 1961 г. на примерах фотохимического хлорирования трет-бутилбромида и изопропилбромида трет-бутилгипохлоритом с образованием 1-бром-2-хлор-2-метилпропана и 1-бром-2-хлорпропана соответственно. В последние годы интенсивно исследовались перегруппировки этого типа в процессах фотохимического галогенирования бромуглеводородов^{20, 44, 46-52}. При этом первичный радикал перегруппировывается в третичный с большим выходом, чем во вторичный, что отвечает общей закономерности⁴. Так, перегруппировка в процессе фотохимического хлорирования трет-бутилбромида, приводящая к 1-бром-2-хлор-2-метилпропану, идет с выходом, близким к количественному⁴⁶, а в случае изопропилбромида в тех же условиях выход 1-бром-2-хлорпропана составляет лишь 15% от теоретического⁴⁶. Следует отметить, что в ряде изученных примеров реализуется формально необычная перегруппировка более стабильных радикалов в менее стабильные, что несомненно отражает особенности механизма этой перегруппировки. Так, например, в процессе фотохимического бромирования меченого бутилбромида

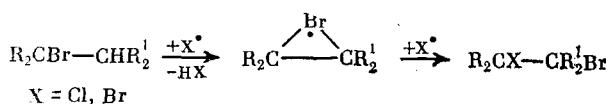


осуществляется переход вторичного радикала в первичный⁴⁸.

Надежно установленных примеров перегруппировок с миграцией брома к более отдаленному радикальному центру не имеется⁵³. В работе⁵⁴ предполагается, что образование $[(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{CBr}_2]_2\text{SO}_2$ при взаимодействии бис(трибромметил)сульфона с изобутиленом включает стадию перегруппировки радикалов с 1,5-миграцией брома:



Механизм перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией брома. Вопрос о механизме перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией брома оказался тесно связанным с вопросом об анхимерном содействии отщеплению β -атома водорода в бромалканах и образовании бромного мостика в радикале. В этом случае перегруппировка описывается схемой:

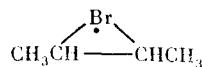


Об анхимерном содействии отрыву β -атома водорода и образовании мостикового радикала говорят данные, приведенные в работах^{46, 48, 50, 54, 55}.

Высокая селективность радикального галогенирования бромуглеводородов с образованием вицинальных дигалогенпроизводных, отмеченная многими авторами⁴⁶⁻⁵², подтверждает мостиковую структуру бромалкильных радикалов. Однако в другой серии работ приводятся данные в пользу механизма отщепления — присоединения для реакций этого рода^{40, 56, 57}. Указывается также⁴⁸, что нет данных, позволяющих отличить, являются ли промежуточные бромалкильные радикалы статическими симметричными мостиковыми структурами или имеет место равновесное превращение пары несимметричных мостиковых промежуточных частиц ($t_{1/2} \sim 10^{-11}$ сек).

Приводятся данные в пользу промежуточного образования классических радикалов $\dot{\text{C}}-\text{C}-\text{Br}$ ^{44, 52} (см. также⁵⁸). Следует отметить, что ни одна из упомянутых серий работ не может без противоречий описать все наблюдаемые факты при помощи одной схемы механизма реакции^{47, 58}.

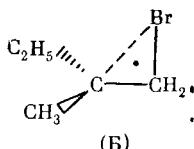
Попытки получения спектра ЭПР β -бромалкильных радикалов в жидкой фазе даже при -120°C не увенчались успехом из-за нестабильности этих радикалов⁵⁹. Методом ЭПР изучена⁶⁰ реакция HBr с *цикло*- и *транс*-бутеном-2, а также с некоторыми другими непредельными соединениями при 70°K ; полученные спектры авторы отнесли к радикал-аддукту брома и бутена-2. Эти спектры совместимы с представлением об образовании мостиковых радикалов типа



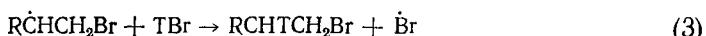
Однако в работе⁶¹ указано на возможность иного отнесения сигналов спектра и иной интерпретации полученных в⁶⁰ результатов.

Химические данные, в особенности исследование стереохимии фоточимического галогенирования бромалканов, говорят в пользу мостикового строения β -бромалкильных радикалов. Так, при жидкофазном фотобромировании оптически активного 1-бром-2-метилбутана бромом⁶² получен 1,2-дибром-2-метилбутан высокой оптической чистоты. Пере-

группировка при фотохлорировании (+)-(2S)-бромбутана *трет*-бутилгипохлоритом приводит к образованию оптически активного 1-бром-2-хлорбутана⁴⁸. Аналогичные результаты получены в работе⁶³, где авторам удалось уловить асимметричный промежуточный радикал (Б) в виде продукта присоединения дейтерия (из DBr) к мостиковому радикалу — C₂H₅CD(CH₃)CH₂Br — с более чем 96%-ным сохранением исходной конфигурации⁶³.



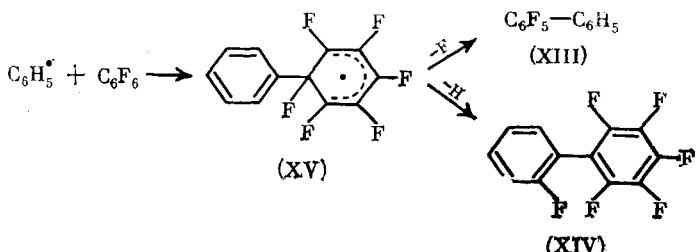
Эти факты не могут быть объяснены ни механизмом отщепления — присоединения, ни предположением о классическом строении β-бромалкильных радикалов, так как в этих случаях должны были бы получаться рацемические соединения^{48, 64, 65}. Авторы⁶⁶ на основании исследования тритий-изотопного эффекта в реакции (3)



пришли к выводу, что наличие Br в β-положении к радикальному центру понижает энергию бромалкильного радикала, возможно, путем образования радикального аналога циклического бромониевого иона.

3. Миграция фтора

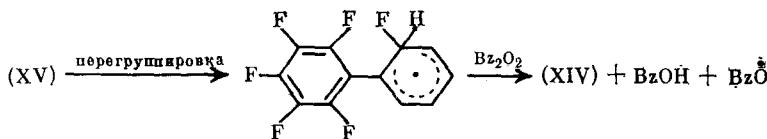
О возможности перегруппировки радикалов с миграцией фтора известно крайне мало. В работах^{67, 68} показано, что в газовой фазе при 600°C взаимодействие фенил-радикалов, генерированных разложением нитробензола, с перфторбензолом приводит к смеси продуктов, главными из которых являются пентафторбифенил (XIII) и гексафторбифенил (XIV):



Соединение (XIII) образуется по обычному механизму ароматического замещения — присоединением фенил-радикала к перфторбензолу с образованием радикал-аддукта (XV), содержащего циклогексадиенильную группировку, с последующим отщеплением фтора. Образование соединения (XIV) авторы^{67, 68} объясняют внутримолекулярным замещением водорода фенильного кольца фтором. Таким образом, в данном случае происходит своеобразная перегруппировка радикала (XV) с миграцией фтора не к радикальному центру, а к соседнему ароматическому кольцу. Необычным в этом процессе является гомолитический отрыв фтора от радикала (XV). В жидкой фазе в реакции перфторбензола с перекисью бензоила перегруппированное соединение — гексафтордифенил (XIV) — не образуется.

В работах^{69, 70} исследована реакция гексафторбензола с фенил-радикалами, генерированными из других источников (фенилазотрифенилметан⁶⁹, перекись бензоила^{69, 70}) при значительно более низких температурах. Подробно изучен распад перекиси бензоила в гексафторбензоле при 78,2°C (кинетика распада, влияние добавления бензойной или *n*-фтор-бензойной кислоты на соотношение выходов (XIII) и (XIV)). В результате этого исследования установлено, что отщепление фтора от σ-комплекса (XV) осуществляется в реакции с арилкарбоновой кислотой, причем образуются соединение (XIII), HF и AgCOO. Такая реакция карбоновых кислот представляет самостоятельный интерес.

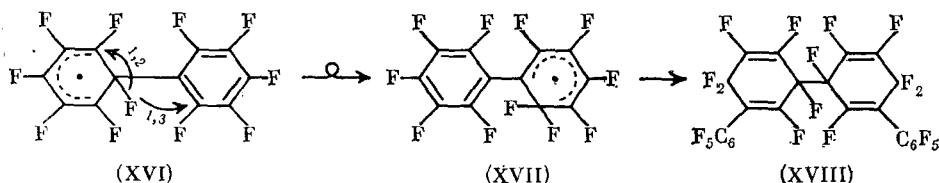
Исследование⁷⁰ кинетики распада Bz₂O₂ в гексафторбензоле показало, что наряду с разрывом связи O—O (реакция первого порядка) имеет место индуцированный распад перекиси (порядок по перекиси равен 1,5). С последней реакцией сопряжено образование перегруппированного продукта (XIV) и бензойной кислоты:



Авторы⁷⁰ указывают, что в высококипящей фракции, по-видимому, содержатся изомерные додекафтортетрагидрокватерфенилы. Таким образом, достигнуто более глубокое понимание отдельных стадий этого интересного процесса. Наименее ясен в настоящее время механизм стадии перегруппировки с миграцией фтора в соседнее ядро.

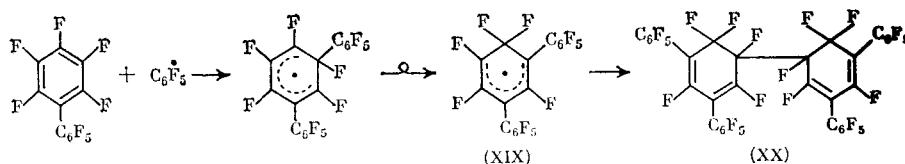
При взаимодействии гексафторбензола с нитрометаном при 550°C с небольшим выходом образуется гексафтортолуол C₆F₅CH₂F; этот процесс также включает стадию перегруппировки⁷¹. Интересно отметить, что при 150°C гексафторбензол взаимодействует с перекисью ацетила без перегруппировки; главными продуктами реакции являются 4,4'-диметил-перфтор-1,1',4,4'-тетрагидробифенил и его изомеры⁷².

Интересные результаты получены при исследовании реакции перфторбензола с перекисью перфторбензоила⁷³ (в запаянных ампулах при 200°C). Из полученной смеси продуктов при многократной перекристаллизации выделено индивидуальное вещество (XVIII), которое по данным спектров ПМР и ЯМР ¹⁹F представляет собой 3,3'-бис(пентафторменил)перфтор-1,1',4,4'-тетрагидробифенил-1,1'. Авторы предполагают, что образующийся в результате присоединения пентафторменильного радикала к перфторбензолу радикал-аддукт (XVI) перегруппировывается в перфторфенилциклогексадиенильный радикал (XVII), димеризация которого приводит к соединению (XVIII):



Авторы⁷³ указывают, что данный пример не позволяет сделать выбор между 1,2- и 1,3-миграцией фтора в радикал-аддукте (XVI), так как и в том, и в другом случае образуется перегруппированный радикал-аддукт (XVII).

Исследование реакции перекиси пентафторбензоила с декафторбифенилом⁷⁴ и с октафортолуолом⁷⁵ позволило предположить миграцию фтора к соседнему углеродному атому. Для случая декафторбифенила реакция описывается схемой⁷⁴:



Из смеси изомеров удалось выделить перфтор-3,3',5,5'-тетрафенил-1,1',2,2'-тетрагидробифенил-1,1' (XX), получающийся рекомбинацией радикалов (XIX).

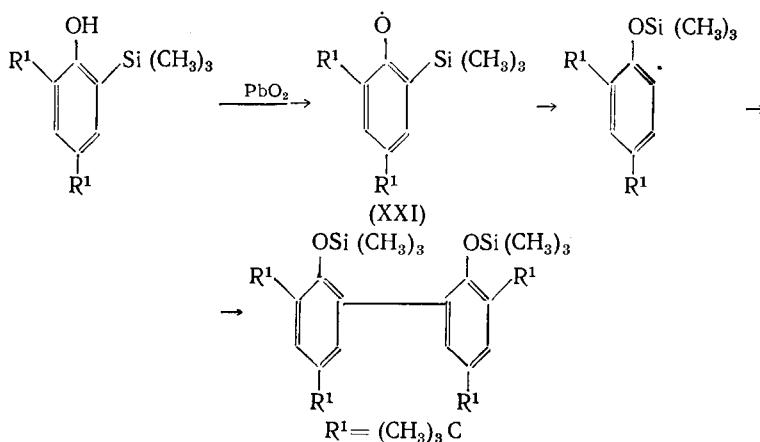
III. ПЕРЕГРУППИРОВКИ РАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ГРУПП

Одним из новых направлений исследований в области перегруппировок радикалов явилось обнаружение и изучение таких перегруппировок, где мигрирующая группа включает гетероатом, участвующий в образовании переходного состояния за счет свободных d -орбиталей или π -связей. Ниже рассмотрены случаи миграции групп R_3Si , R_3Ge , RC(O)O , RCO и RS .

1. Миграция кремний-, германий- и оловосодержащих групп

Интересная серия работ посвящена исследованию радикальной 1,3-миграции группы R_3Si от углерода к кислороду. Впервые, по-видимому, такая перегруппировка была найдена в процессе термолиза 2,4,6-три(триметилсilyl)фенола^{76, 77}, однако подробное и систематическое исследование этого типа миграции триалкилсilyльной группы было предпринято в работах Разуваева и сотр.⁷⁸⁻⁸³, которые, в частности, показали радикальный механизм процесса.

При окислении 2-триметилсilyл-4,6-ди(*трет*-бутил)фенола с помощью PbO_2 или $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в нейтральном растворителе в отсутствие кислорода образуется относительно стабильный феноксильный радикал (XXI); перегруппировка этого радикала и последующая рекомбинация дают с количественным выходом соответствующий димер^{78, 79}.



Образование феноксильного радикала зафиксировано методом ЭПР (спектр — триплет, 1 : 2 : 1, за счет расщепления на *мета*-протонах ароматического кольца). Показано, что группа R_3Si мигрирует исключительно из *ортого*-положения⁸⁰, независимо от числа и положения других таких групп в ядре.

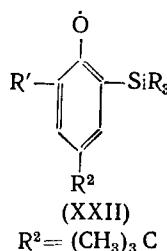
В случае 2,6-ди-*трет*-бутил-4-тристриптонилфенола перегруппировка (1,5-, от С к 0) не идет. В то же время степень перегруппировки группы R_3Si из *ортого*-положения существенно зависит от природы заместителя в *пара*-положении⁸¹. Выходы перегруппированных димеров для 2,6-бис(тристриптонил)-4-R-фенола приведены в табл. 4. Отсутствие перегруппировки в случае $R=CH_3$ (табл. 4) связывают с меньшей ста-

ТАБЛИЦА 4

1,3-миграция группы $(CH_3)_3Si$ в 4-R-2,6-[$(CH_3)_3Si$]₂C₆H₂O

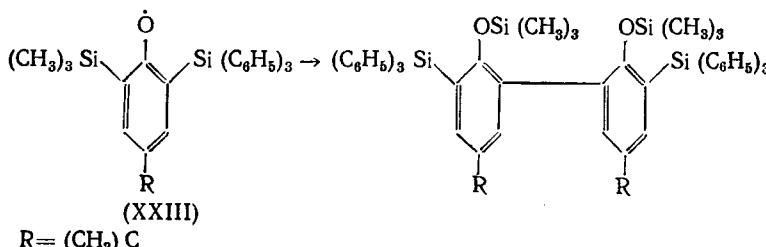
R	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$
Выход перегруппированного димера, %	0	77	95	81

бильностью соответствующего перегруппированного феноксильного радикала⁸¹. При сравнении миграционной способности групп $(C_6H_5)_3Si$ и $(CH_3)_3Si$ отмечена⁸² необычная зависимость миграционной способности этих групп от природы заместителя R' в феноксильном радикале (XXII)



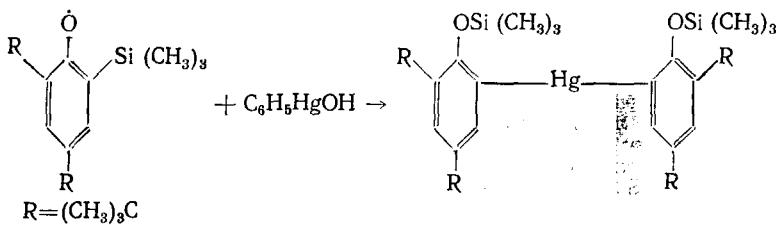
Так, если $R'=CH_3$, то триметилсилильная группа (при $R=CH_3$) мигрирует к атому кислорода, а трифенилсилильная ($R=C_6H_5$) не мигрирует; при $R'=Br$ наблюдается обратная зависимость.

Был изучен также феноксильный радикал, в котором возможна конкурентная миграция этих групп:



Димер (XXIII) является единственным продуктом реакции, т. е. в этих условиях мигрирует исключительно группа $(CH_3)_3Si$.

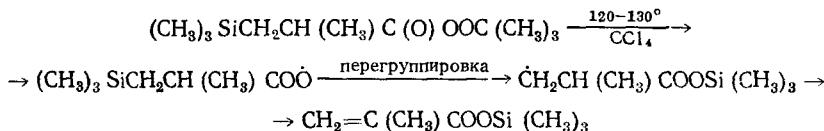
Только способные к перегруппировке кремний-феноксины дают при взаимодействии с $C_6H_5\text{HgOH}$ меркурированные производные⁸³:



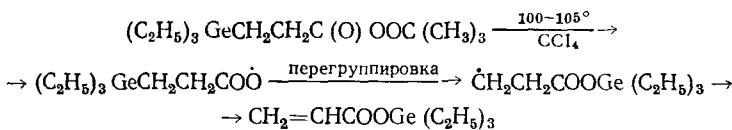
Менее пространственно затрудненные фенолы реагируют без перегруппировки.

В этой серии работ бесспорно доказан радикальный характер миграции кремнийорганических радикалов и существенная роль объемных орто-заместителей, обеспечивающих стабильность феноксильного радикала; представляется весьма вероятным внутримолекулярный характер процесса. В то же время пока не ясен характер переходного состояния и особая роль атома кремния, учитывая, что углеродные аналоги кремнийсодержащих феноксильных радикалов в этих условиях не перегруппировываются с миграцией групп $C(CH_3)_3$ ⁸¹.

Изучение разложения кремнийсодержащих эфиров надкислот позволило наряду с другими процессами наблюдать 1,4-миграцию trimethylsilyльной группы от углерода к кислороду⁸⁴:

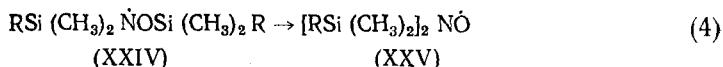


Аналогичная перегруппировка отмечена и для германийорганических соединений⁸⁵:



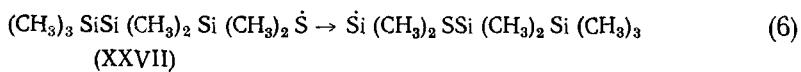
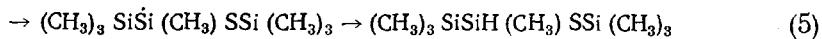
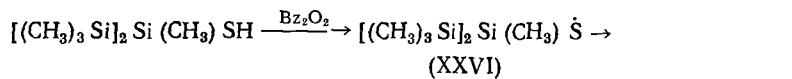
Акрилат, образующийся в результате перегруппировки, получен с выходом $\sim 10\%$.

Такой параллелизм в способности кремний- и германийорганических радикалов к миграции выявлен и в случае перегруппировки N,O-бис-органосилил(гермил)гидроксиламинов с 1,2-миграцией от кислорода к азоту⁸⁶. При облучении $RSi(CH_3)_2NHOSi(CH_3)_2R$ ($R=CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3, C_6H_5$) в присутствии перекиси трет-бутила в кювете спектрометра ЭПР наблюдали только сигнал нитроксильного радикала (XXV), триплет с $\alpha_N = 6,5 \text{ Гц}$.



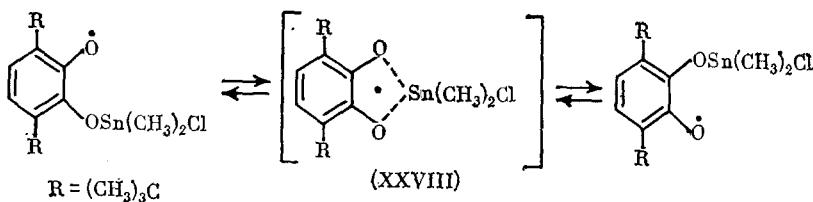
Сигнал неперегруппированного радикала (XXIV) не удалось зафиксировать даже при -80° . Для аналогичных гермильных радикалов $[RGe(CH_3)_2]_2NO$ сигнал ЭПР представлял собой триплет с $a_N = 8.8 \text{ Гц}$.

Миграция групп $(CH_3)_3Si$ — и $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2$ — от кремния к атому серы в тиильных радикалах (XXVI) и (XXVII) идет в мягких условиях в присутствии радикальных инициаторов⁸⁷:



Обе реакции ингибитируются гидрохиноном. Полагают, что перенос радикалов $(CH_3)_3Si\dot{S}i(CH_3)_2$ идет через трехчленное переходное состояние.

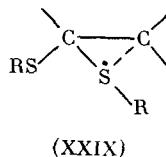
В стабильных фенокси-радикалах происходит обратимая 1,4-миграция группы $Sn(CH_3)_2Cl$ по схеме⁸⁸:



О перегруппировке судили по данным спектров ЭПР.

2. Миграция кислород- и серусодержащих групп

При сопоставлении поведения O- и S-содержащих радикалов в процессах перегруппировки чаще приходится подчеркивать различия, чем сходство в способности O- и S-содержащих групп к миграции в радикале. Такая разница вызвана, по-видимому, способностью атома серы взаимодействовать с соседним атомом углерода, несущим неспаренный электрон (возможно, с участием d-орбиталей серы). Отсюда возникло и предположение о трехчленном переходном состоянии (XXIX) в процессе 1,2-миграции группы RS:



Именно 1,2-миграция и характерна для радикалов, содержащих в β-положении к радикальному центру две геминальные алкилтио или арилтиогруппы.

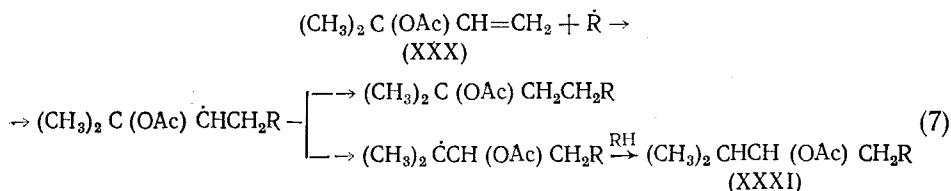
В то же время перегруппировка радикалов с миграцией алкоксильных или ароксильных групп не описана. Для кислородсодержащих радикалов наиболее обстоятельно изучена 1,2-миграция ацилокси-группы; предполагается, что перегруппировка происходит через пятивалентное переходное состояние с распариванием электронов π-связи группы C=O.

Общая же особенность этих перегруппировок — предпочтительная миграция к вицинальному атому углерода.

а) Миграция О-содержащих групп

Миграция ацилоксигруппы. Своеобразие ацилоксигруппы в процессе радикальной перегруппировки заключается в том, что атом кислорода карбонильной группы может принимать участие в образовании промежуточного переходного состояния.

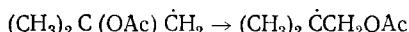
Перегруппировка радикалов с 1,2-переносом группы AcO была впервые показана в 1967 г. для присоединения радикальных аддендов к α,α -диметилаллилацетату^{89, 90}.



Степень перегруппировки при этом существенно зависит от природы аддена RH и структуры неперегруппированного радикала. К более удаленному радикальному центру перегруппировка не идет, нет ее и в том случае, когда одна из метильных групп заменена на водород. Если в качестве аддена используют малоновый эфир [$\text{R}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$], то выход перегруппированного ацетата (XXXI) составляет 95%, а при $\text{R}=\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ — всего 25—30%, что авторы связывают с различной эффективностью этих соединений как доноров водорода. Для малоэффективного циклогексана ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$) удалось зафиксировать ацетат (XXXI) (выход 4%) даже в случае, когда одна из групп CH_3 в исходном ацетате (XXX) заменена на водород⁹⁰.

Интересно отметить, что аналогичная реакция с тиолацетатом $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S}\text{Ac})\text{CH}=\text{CH}_2$ идет без перегруппировки даже в случае циклогексана⁹⁰.

Миграцию ацетоксигруппы наблюдали, изучая радикальное декарбонилирование 3-ацетокси-3-метилбутанала в присутствии перекиси бензоила⁹¹:

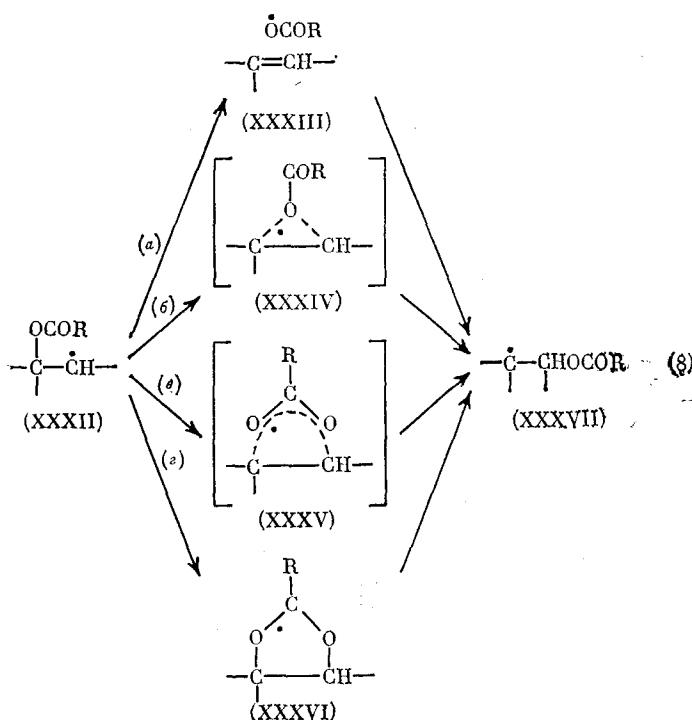


Дальнейшие исследования перегруппировки этого типа в основном посвящены изучению механизма миграции группы AcO ^{92, 93}. В принципе для 1,2-переноса ацилоксигруппы можно предложить несколько механизмов⁹².

Один из них (а) представляет собой отщепление — присоединение; два других (б и в) — перенос группы AcO через трехчленное (XXXIV) или пятичленное (XXXV) нестабильное переходное состояние; последний (г) — 1,2-перенос с образованием 1,3-диоксоланильного радикала (XXXVI) в качестве интермедиата.

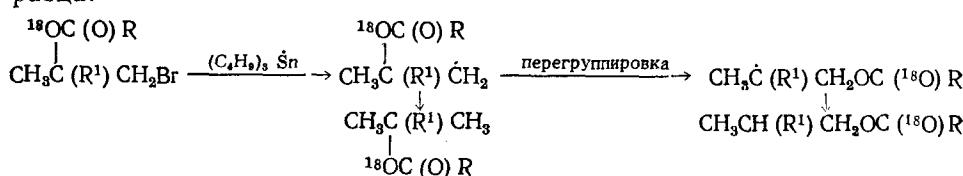
Механизм отщепления — присоединения отклоняют⁹⁴ в связи с тем, что, как было установлено ранее⁹⁵, свободный ацетокси-радикал $\dot{\text{O}}\text{C}(\text{O})\text{R}$ быстро распадается на CO_2 и CH_3 даже в присутствии эффективных перехватчиков радикалов. Кроме того, показано⁹⁴, что уменьшение концентрации исходного альдегида (в случае декарбонилирования) способствует относительному росту выхода перегруппированного продукта, что также не согласуется с механизмом отщепления — присоединения.

Методом ЭПР⁹² зафиксирован спектр заведомо полученного диоксоланильного радикала (XXXVI) (схема 8); в спектре отсутствовали



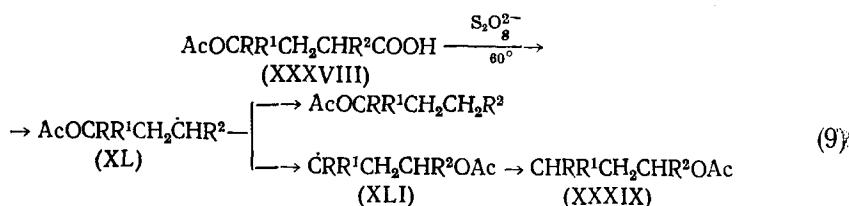
сигналы, которые можно было бы отнести к перегруппированному радикалу (XXXVII). С другой стороны, изучая отрыв водорода ОН-радикалами от $(\text{CH}_3)_3\text{COAc}$, авторы⁹⁸ получили совокупность сигналов, характеризующих радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OAc}$ и $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{OAc}$, но не обнаружили каких-либо признаков образования циклического радикала (XXXVI).

Выбор между направлениями (б) и (в) сделан в пользу (в) при исследовании радикалов, меченых ^{18}O . Было показано⁹², что в процессе перегруппировки имеет место инверсия метки в молекуле меченого образца:



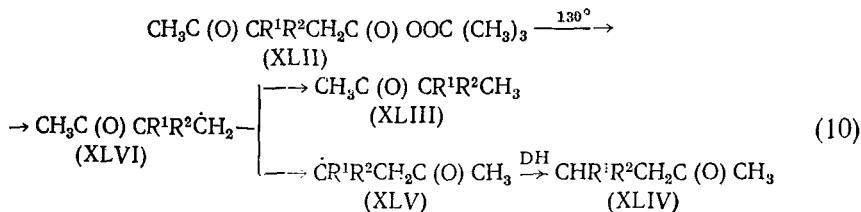
Аналогичный результат получен и с образцом, меченым по кислороду карбонильной группы. Естественно, что в случае трехчленного переходного состояния (XXXIV) (схема (8)) инверсии быть не должно.

Единственный пример 1,3-миграции ацетоксигруппы найден⁹⁷ при окислении γ -ацетоксикарбоновой кислоты (XXXVII):



Выход изомеризованного эфира (XXXIX) составляет от 3 до 10%, в зависимости от природы заместителей: 3% при $R=R'=H$, $R^2=CH_3$; 6% при $R=R^2=H$, $R^1=CH_3$; 10% при $R=R^1=CH_3$, $R^2=H$; т. е. чем больше разница в стабильности исходного (XL) и перегруппированного (XLII) радикалов, тем выше степень перегруппировки.

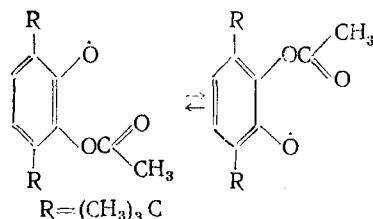
Миграция ацильной группы. При разложении надкислоты эфира (XLII) (схема (10)) среди продуктов реакции идентифицирован как неперегруппированный кетон (XLIII), так и кетон (XLIV), соответствующий радикалу (XLV), образовавшемуся в результате 1,2-миграции ацильной группы⁹⁸ в радикале (XLVI):



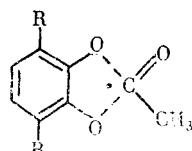
При $R^1=R^2=H$ перегруппировка не идет; при $R^1=R^2=CH_3$ соотношение выходов (XLIV)/(XLIII) составляет ≈ 1 ; при $R^1=CH_3$, $R^2=C_6H_5$ соотношение (XLIV)/(XLIII) $\sim 1,3$. При генерировании радикалов (XLVI) в системе $CH_3C(O)C(CH_3)_2CH_2X + R_2SnH + R^1\dot{O}$ это отношение составляет: 0,04 при $X=Br$, $R=C_6H_5$; 0,15 при $X=Cl$, $R=C_6H_5$ и 0,18 при $X=Cl$, $R=C_6H_9$ соответственно.

Наиболее вероятный механизм перегруппировки — образование в переходном состоянии нестабильного циклопропокси-радикала. Однако авторы⁹⁹ полагают, что изомеризация может, по крайней мере, частично, идти и по схеме отщепления — присоединения. В случае радикала $CH_3C(O)CH_2\dot{C}H_2$ им удалось зафиксировать образование CH_3CO и этилена. Радикал CH_3CO реагировал с цианопиридином, давая продукт замещения. В виде продуктов замещения были уловлены также радикалы (XLVI) ($R^1=H$, $R^2=CH_3$) и (XLV) ($R^1=H$, $R^2=CH_3$). Таким образом, можно допустить протекание реакции одновременно по двум механизмам.

В стабильных радикалах методом ЭПР наблюдается обратимая 1,4-миграция ацетильной группы¹⁰⁰:

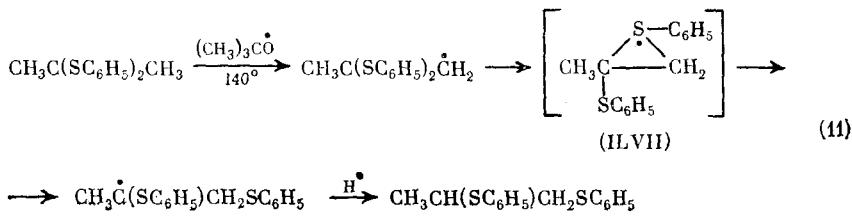


Предполагается¹⁰⁰, что миграция идет через циклическое переходное состояние



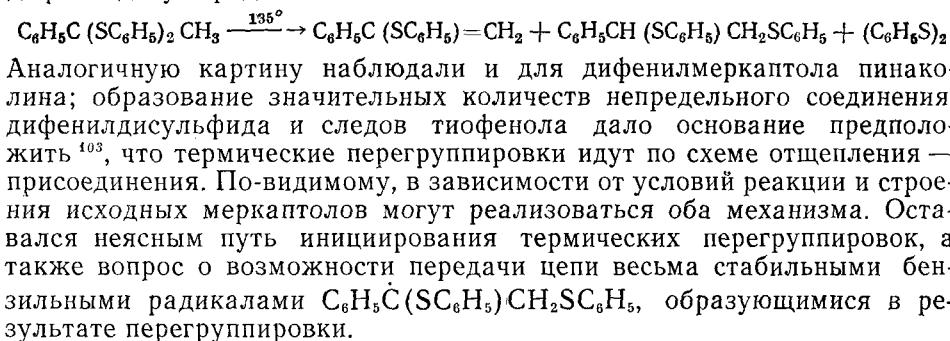
б) Миграция S-содержащих групп

Перегруппировка радикалов с 1,2-миграцией тиильной группы впервые была найдена в 1963 г. на примере изомеризации дифенилмеркаптала ацетона под действием перекиси трет-бутила¹⁰¹



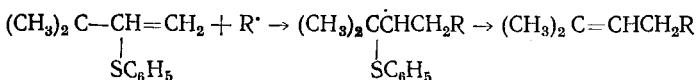
Был доказан радикальный цепной механизм процесса и приведены доводы в пользу внутримолекулярного характера перехода RS-радикала¹⁰¹. При нагревании в отсутствие инициатора меркаптолы ацетона не изомеризуются. Высказано предположение⁴, что миграция RS-группы идет через циклическое трехчленное переходное состояние (XLVII) за счет способности серы делокализовать неспаренный электрон, находящийся на соседнем атоме углерода.

Вскоре были описаны примеры термической изомеризации меркаптолов в отсутствие радикальных инициаторов^{102, 103}. Так дифенилмеркаптол ацетофенона дает при нагревании без перекиси 1,2-дифенилтиоэтилбензол (~10%); в основном же образуется α -фенилтиостирол и дифенилдисульфид:

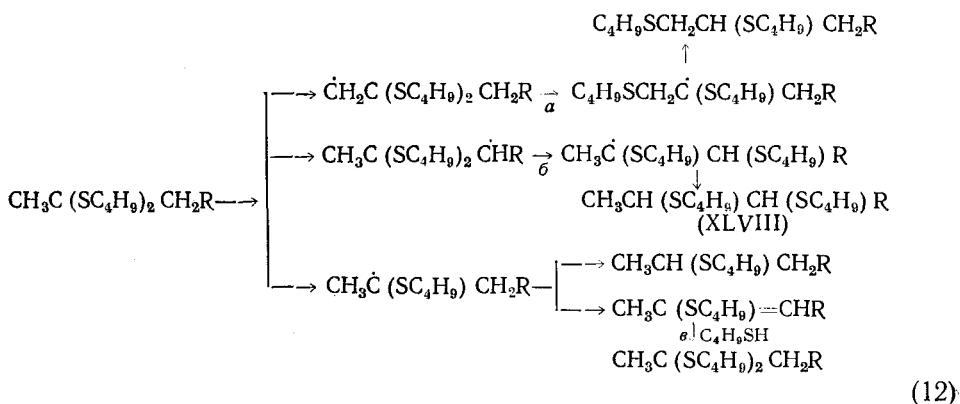


Использование метода ЭПР с применением спиновых ловушек для изучения перегруппировки меркаптолов, способных к термической изомеризации (в отсутствие инициатора), позволило подтвердить радикальный характер процесса и выявить природу инициирующих радикалов¹⁰⁴. В спектре, полученном при облучении дифенилмеркаптала ацетофенона с 2-метил-2-нитрозопропаном (в качестве спиновой ловушки), наряду с сигналами известных радикалов наблюдали триплет ($a = 25,7 \text{ Гц}$), который был отнесен к спин-аддукту окси-радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, получающегося в результате окисления первоначально образующихся при термолизе радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$. Окси-радикалы отрывают водород от метильной группы меркаптала, генерируя исходный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$. В одной из работ¹⁰² показано, что дифенилмеркаптол ацетофенона способен в отсутствие перекиси инициировать перегруппировку дифенилмеркаптала ацетона. Можно предполагать, что инициирование перегруппировки в этом случае осуществляется окси-радикалами, образующимися при термолизе меркаптала ацетофенона.

Механизм 1,2-миграции тиильных радикалов, а также влияние различных факторов на ход перегруппировки меркаптолов стали предметом обсуждения и дальнейших исследований, проведенных в последние годы на примерах меркаптолов высших симметричных и несимметричных кетонов^{105, 106}, циклических кетонов¹⁰⁷, кетонов, содержащих функциональные группы¹⁰⁸. В отдельных работах высказано предположение^{94, 109}, что радикальная миграция RS-группы во всех случаях проходит по механизму отщепления-присоединения. Авторы исходили при этом из показанного ими отсутствия перегруппировки в реакции фенил- α, α -диметилаллилсульфида со свободными радикалами, где промежуточно образующийся радикал фрагментирует с отщеплением RS-группы:



Однако последующие исследования показали, что подобная аналогия между моносульфидами и *гем-бис*-сульфидами недостаточно обоснована. Внутримолекулярный характер 1,2-миграции тиильной группы четко выявлен при изучении изомеризации дигидромеркаптана ацетоуксусного эфира ($\text{R}=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) в присутствии перекиси трет-бутила (схема (12)), где авторы впервые имели полный материальный баланс и могли проследить судьбу всех образующихся радикалов¹⁰⁸



Здесь возможно два конкурирующих направления миграции RS-группы (*a* и *b*); показано, что преимущественно миграция идет к углероду метильной группы (*a*). Можно предположить, что такое направление перехода RS-группы связано с более благоприятными условиями для образования переходного состояния типа (XLVII) с участием концевой CH_2 -группы. Специальными опытами было показано, что присоединение бутилмеркаптана к этиловому эфиру 3-бутилтиокротоновой кислоты (схема (12), путь *b*) приводит с небольшим выходом лишь к исходному меркаптолу, но не к перегруппированному продукту (XLVIII). Таким образом механизм отщепления — присоединения, в силу характера ориентации присоединения, не может объяснить образования продуктов перегруппировки в этом случае.

Меркаптолы ацетона изомеризуются и при облучении УФ-светом¹¹⁰. Проведение реакции при различных температурах (70 и 140°) показа-

ло, что повышение температуры ведет к резкому увеличению выхода продукта перегруппировки (почти в 20 раз в случае дифенилмеркаптона ацетона). При изомеризации $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ в присутствии 20 мол.% $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_4\text{H}_9)=\text{CH}_2$ вместо ожидаемого образования $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ (по схеме отщепления — присоединения) наблюдали ингибирование процесса, а непредельный сульфид полностью израсходовался на побочные реакции. Изучение инициируемой перекисью трет-бутила перегруппировки смешанных меркаптолов — бутил-фенил- и бутил-*n*-толилмеркаптолов ацетона показало¹¹¹, что наряду с симметризацией имеет место перегруппировка как симметричных, так и смешанного меркаптолов; в последнем случае перегруппировка идет в основном за счет миграции арилтиогруппы.

При изомеризации дубутилмеркаптолов бутанона-2 и гексанона-2, под действием перекиси трет-бутила при 140° бутилтиогруппа мигрирует в двух направлениях — к соседним метильному и метиленовому атомам углерода¹⁰⁵. В обоих примерах (схема (12), R=CH₃, C₃H₇) преимущественно образуются 1,2-бис-сульфины C₄H₉SCH₂CH(SC₄H₉)CH₂R, т. е. в большей степени миграция идет в сторону углерода метильной группы.

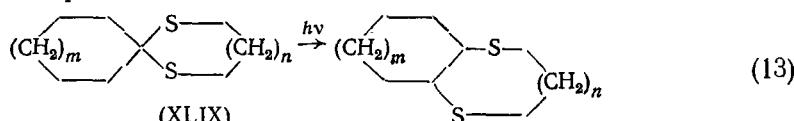
Исследование изомеризации дифенилмеркаптала бутанона с помощью спектров ЭПР в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана в качестве спиновой ловушки позволило зафиксировать спин-аддукты исходного радикала $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ и перегруппированного радикала $\text{CH}_3\overset{|}{\text{C}}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CHCH}_3$ ¹¹².



Следует отметить, что до настоящего времени не обнаружена перегруппировка RS-радикала к более удаленному, чем соседний, радикальному центру.

В случае меркаптолов циклических кетонов на выход продуктов перегруппировки существенное влияние оказывает размер цикла¹⁰⁷. Так, выход 1,2-бис(бутилтио)циклоалкана в два раза выше для шестичленного цикла по сравнению с пятичленным. Эта перегруппировка идет только при нагревании с перекисью третичного бутила. Термолиз же дает в частности 1-бутилтиоциклогексен-1 и бутилмеркаптан. Отсутствие при термолизе и УФ-облучении продуктов перегруппировки показывает, что в данных условиях не происходит обратного присоединения бутилмеркаптана к непредельному соединению; это исключает схему отщепления — присоединения.

Исследование фотохимической изомеризации циклических меркаптолов (XLIX а—г) показало, что возможность изомеризации существенно зависит от размеров цикла¹¹³:



а) $m = 1, n = 0$; б) $m = n = 0$, в) $m = n = 1$, г) $m = 0, n = 1$.

В случае этиленмеркаптолов (XLIX а, б) в основном отщепляется этиленсульфид с образованием циклических тионов. Пропиленмеркаптолы (XLIX в, г) в этих условиях претерпевают своеобразную изомеризацию с переходом одного из геминальных атомов серы к соседнему атому углерода (схема (13)). Предполагают, что в данном случае реакция идет по схеме отщепления — присоединения. Однако обычный межмолекулярный переход здесь, естественно, исключается.

Исследование перегруппировок радикалов стало постоянной и весьма важной темой современной химии свободных радикалов. С возможностью перегруппировки следует считаться при исследовании новых реакций, а также проведении промышленных радикальных процессов, таких как хлорирование, окисление, восстановление, полимеризация, теломеризация и многие другие процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Nonhebel, J. C. Walton, Free-Radical Chemistry, Univ. Press, Cambridge, 1974, ch. XIII.
2. J. W. Wilt, в кн. Free Radical, ed. J. K. Kochi Wiley, N. Y., 1973, ch. VIII.
3. J. K. Kochi, в кн. Advances in Free-Radical Chemistry, v. 5, ed. G. H. Williams, Acad. Press, London, 1975, ch. IV.
4. R. Kh. Freidlina, в кн. Advances in Free-Radical Chemistry, v. 1, ed. G. H. Williams, Acad. Press, London, 1965, ch. VI.
5. C. Walling, в кн. Molecular Rearrangement, v. 1, ed. P. de Mayo, Intersci., N. Y., 1963.
6. W. A. Pryor, Free Radicals, McGraw-Hill, N. Y., 1966, ch. XVII.
7. R. Kh. Freidlina, A. B. Teren'ev, Acc. Chem. Res., 10, 9 (1977).
8. Н. Н. Бубнов, С. П. Соловьевников, А. И. Прокофьев, М. И. Кабачник, Успехи химии, 47, 1048 (1978).
9. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН СССР, 81, 199 (1955).
10. M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 263.
11. Ю. А. Ольдекоп, Р. В. Кабердин, Изв. АН БССР, сер. хим., 1971, 83.
12. J. Cooper, A. Hudson, K. A. Jackson, Tetrahedron Letters, 1973, 831.
13. K. S. Chen, D. I. H. Tang, L. K. Montgomery, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 96, 2201 (1974).
14. Р. Г. Гасанов, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2242.
15. Р. Г. Гасанов, Т. Т. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 1972, 2458.
16. Ю. А. Ольдекоп, Р. В. Кабердин, Н. И. Воронок, Изв. АН БССР, сер. хим., 1973, 98.
17. Ю. А. Ольдекоп, Р. В. Кабердин, Е. Е. Бусловская, Там же, 1973, 66.
18. Ю. А. Ольдекоп, Е. Е. Бусловская, Р. В. Кабердин, Ж. орг. химии, 13, 1185 (1977).
19. P. S. Skell, в кн. Organic Reactions Mechanisms, № 19, Chem. Soc. Publ., London, 1965, p. 131.
20. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Am. Chem. Soc., 93, 7330 (1971).
21. D. Atton, S. A. Bone, J. M. T. Davidson, J. Organometal. Chem., 39, 47 (1972).
22. И. И. Кандор, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. химии, 1974, 1890.
23. W. H. Urry, N. Bilow, J. Am. Chem. Soc., 86, 1815 (1964).
24. W. H. Urry, J. K. Eiszner, Там же, 74, 5822 (1952).
25. Р. Г. Гасанов, К. А. Кочетков, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1951; 1971, 804.
26. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН СССР, 113, 828 (1957).
27. Д. А. Бочвар, Р. Г. Гасанов, А. М. Гюльмалиев, И. В. Станкевич, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 211, 1337 (1973).
28. А. П. Супрун, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, Г. К. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Лопатина, Т. А. Бабушкина, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 173, 1358 (1967).
29. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. П. Лопатина, Авт. свид. СССР № 188667 (1965); Бюлл. изобр., 1966, 22.
30. V. Jaacks, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 87, 3371 (1965).
31. Ch. J. Kelley, M. Carmack, Tetrahedron Letters, 1975, 3605.
32. D. R. Napier, J. Org. Chem., 30, 1303 (1965).
33. K. S. Chen, I. H. Elson, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 95, 5341 (1973).
34. Р. Х. Фрейдлина, И. И. Кандор, Р. Г. Гасанов, Успехи химии, 47, 508 (1978).
35. P. J. Krusic, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 93, 846 (1971).
36. A. J. Bowles, A. Hudson, P. A. Jackson, Chem. Phys. Letters, 5, 552 (1970).
37. T. Kawamura, D. J. Edge, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 94, 1752 (1972).
38. C. Lagercrantz, J. Phys. Chem., 75, 3466 (1971).
39. E. G. Janzen, Acc. Chem. Res., 4, 31 (1971).
40. M. J. Perkins, Chem. Soc. Special Publ., 1970, № 24, 97.
41. Р. Г. Гасанов, Т. Т. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 817.
42. Р. Г. Гасанов, И. И. Кандор, М. Я. Хорлина, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 1976, 1758.

43. R. G. Gasanov, I. I. Kandror, R. Kh. Freidlina, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1485.
44. W. O. Haag, E. J. Heiba, Там же, 1965, 3683.
45. Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, ДАН СССР, 212, 374 (1973).
46. P. S. Skell, R. G. Allen, N. D. Gilmour, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 504 (1961).
47. C. Ronney, *J. Ph. Soumillion, P. Deyalise, S. Bruylants, Tetrahedron Letters*, 1972, 317.
48. P. S. Skell, R. R. Pavlis, D. C. Lewis, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6735 (1973).
49. D. H. Martin, F. Williams, Там же, 92, 769 (1970).
50. J. G. Trayham, W. G. Hines, Там же, 90, 5208 (1968).
51. P. S. Juneja, E. M. Hodnett, Там же, 89, 5685 (1967).
52. J. H. Hargis, *J. Org. Chem.*, 38, 346 (1973).
53. W. C. Trahanovsky, M. P. Doyle, Там же, 32, 146 (1967).
54. P. S. Skell, D. L. Tuleen, P. D. Readio, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2849 (1963).
55. J. G. Trayham, E. E. Green, Iu-Sun Lee, F. Schweinsberg, Chow-Eng Low, Там же, 94, 6552 (1972).
56. D. D. Tanner, D. Darwish, M. W. Mosher, N. J. Bunce, Там же, 91, 7398 (1969).
57. D. D. Tanner, M. W. Mosher, N. C. Das, E. V. Blackburn, Там же, 93, 5846 (1971).
58. S. T. Cristol, M. A. Imhoff, D. C. Lewis, *J. Org. Chem.*, 35, 1722 (1972).
59. D. J. Edge, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6485 (1972).
60. P. J. Abel, L. H. Piette, Там же, 84, 916 (1962).
61. M. C. R. Symons, *J. Phys. Chem.*, 67, 1566 (1963).
62. P. S. Skell, P. D. Readio, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3334 (1964).
63. P. S. Skell, K. J. Shea, Там же, 94, 6550 (1972); 95, 283 (1973).
64. P. S. Skell, K. J. Shea, в кн. *Free Radicals*, v. 7, ed. K. J. Kochi, Wiley — Interscience, London, 1973, ch. 26.
65. P. S. Skell, в кн. *Organic Reactions Mechanisms*, № 19, Chem. Soc. Publ., London, 1965, p. 140.
66. E. S. Lewis, S. Kozuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 282 (1973).
67. E. K. Fields, S. Meyerson, *Acc. Chem. Res.*, 2, 277 (1969).
68. E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, 32, 3114 (1967).
69. R. Bolton, J. P. B. Sandall, G. H. Williams, *J. Fluor. Chem.*, 4, 347 (1974).
70. R. Bolton, M. W. Coleman, G. H. Williams, Там же, 4, 363 (1974).
71. E. K. Fields, S. Meyerson, *J. Org. Chem.*, 37, 751 (1972).
72. Л. С. Кобринा, В. П. Сасс, С. В. Соколов, Г. Г. Якобсон, *Ж. орг. химии*, 13, 1246 (1977).
73. Л. В. Власова, Л. С. Кобринा, Г. Г. Якобсон, Там же, 10, 787 (1974).
74. L. S. Kobrina, V. L. Salenko, G. G. Jakobson, *J. Fluor. Chem.*, 8, 193 (1966).
75. Л. С. Кобринা, В. Л. Саленко, Г. Г. Якобсон, *Ж. орг. химии*, 13, 1693 (1977).
76. J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1003 (1952).
77. G. D. Cooper, *J. Org. Chem.*, 26, 925 (1961).
78. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Д. В. Муслин, ДАН СССР, 175, 620 (1967).
79. G. A. Razuvaev, N. S. Vasileiskaia, D. V. Muslin, *J. Organometal. Chem.*, 7, 531 (1967).
80. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Д. В. Муслин, Н. Н. Вавилина, С. Н. Успенская, *Ж. орг. химии*, 6, 980 (1970).
81. Г. А. Разуваев, И. Л. Хожановская, Н. С. Василейская, Д. В. Муслин, ДАН СССР, 177, 600 (1967).
82. Г. А. Разуваев, Д. В. Муслин, Е. С. Климов, Н. Ж. Ляпина, Н. С. Василейская, Там же, 231, 897 (1976).
83. G. A. Razuvaeu, N. S. Vasileiskaia, N. N. Vavilina, *J. Organometal. Chem.*, 80, 19 (1974).
84. Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Н. Ф. Черепенникова, Н. П. Макаренко, *Ж. общ. химии*, 46, 97 (1976).
85. Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Т. А. Чеснокова, В. В. Семенов, Н. Ф. Черепенникова, Там же, 47, 1760 (1977).
86. R. West, *Ph. Boudjoun*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3983 (1973).
87. C. G. Pitt, M. S. Fowler, Там же, 90, 1928 (1968).
88. С. Г. Кукас, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, Е. Д. Корниец, Д. Н. Кравцов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 229, 877 (1976).
89. J.-M. Surzur, P. C. Teissier, *Compt. rend.*, C267, 1981 (1967).
90. J.-M. Surzur, P. C. Teissier, *Bull. soc. chim. France*, 1970, 3060.
91. D. D. Tanner, F. C. P. Law, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7535 (1969).
92. A. L. J. Beckwith, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, II, 1973, 861.
93. M. Radzuhiro, *Kagaku (Chemistry) (Japan)*, 28, 1009 (1973).
94. S. N. Lewis, J. J. Miller, S. Winstein, *J. Org. Chem.*, 37, 1478 (1972).
95. J. C. Martin, J. W. Taylor, F. H. Drew, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 129 (1967).
96. A. L. J. Beckwith, P. K. Tividal, *Austral J. Chem.*, 24, 2099 (1971).

97. Ю. Н. Огубин, Э. И. Троянский, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 482.
98. C. L. Karl, R. J. Mass, W. Reusch, J. Org. Chem., 37, 2834 (1972).
99. F. Bertini, T. Caronna, L. Grossi, F. Minisci, Gazz. Chim. Ital., 104, 471 (1974).
100. А. И. Прокофьев, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. П. Соловьевников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 229, 1128 (1976).
101. Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р. Г. Петрова, Там же, 149, 860 (1963).
102. Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р. Г. Петрова, Там же, 151, 866 (1963).
103. В. И. Лаба, Е. П. Грачева, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 548.
104. Р. Г. Гасанов, Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 227, 874 (1976).
105. Р. Г. Петрова, Т. Д. Чуркина, Ш. А. Карапетьян, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2517.
106. Р. Г. Петрова, Т. Д. Чуркина, Там же, 1975, 716.
107. Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 1975, 1805.
108. Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 1976, 2524.
109. R. M. Kellogg, в кн. Methods in Free Radical Chemistry, v. 2, ed. E. S. Huyser, M. Dekker, N. Y., 1969, p. 1.
110. А. Б. Терентьев, Г. Н. Шведова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2239.
111. А. Б. Терентьева, Г. Н. Шведова, Р. Х. Фрейдлина, Там же, 1966, 741.
112. Р. Г. Петрова, Р. Г. Гасанов, Т. Д. Чуркина, Там же, 1977, 1517.
113. J. D. Willett, J. R. Geunwell, G. A. Berchtold, J. Org. Chem., 33, 2297 (1968).

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва