

УДК 547.592

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ АРЕНИНИЕВЫЕ ИОНЫ

Штейнгарц В. Д.

Обзор посвящен полифторированным арениниевым ионам — новому типу арениниевых ионов, играющих ключевую роль в электрофильных реакциях и изомеризационных превращенных ароматических соединений. Рассмотрены методы генерирования этих частиц, исследование их электронной структуры с помощью ЯМР ^{19}F , влияние структурных факторов на их относительную стабильность. Обобщены данные по химическим превращениям полифторированных арениниевых ионов, открывающих пути их синтетического использования.

Библиография — 74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1487
II. Методы генерирования полифторированных арениниевых ионов	1400
III. Свойства полифторированных арениниевых ионов	1417

I. ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим этапом в изучении механизма реакций ароматических соединений с электрофильными агентами, определившим сформировавшееся в последнее время весьма плодотворное направление исследований в этой области, явилась разработка методов генерирования долгоживущих арениниевых ионов, в той или иной степени моделирующих промежуточные частицы указанных реакций. Достигнутые успехи [1] позволили экспериментально обосновать сложившиеся ранее представления о промежуточном образовании σ -комплексов в ходе электрофильных реакций ароматических соединений и выявить роль изомеризационных превращений этих частиц как одного из факторов, определяющих зависимость конечного результата реакции от условий ее протекания; в частности, изомерный состав продуктов реакции зависит от вклада, который вносит в общую совокупность превращений направление реакции, связанное с присоединением электрофильной частицы к атому углерода ароматического кольца, при котором находится заместитель, отличный от атома водорода (*ipso*-реакции [2]).

Одним из типов соединений, в ряду которых *ipso*-реакции с электрофильными агентами изучались в последние годы, являются полифторароматические соединения. Обширные возможности синтеза разнообразных полифторированных соединений, открывшиеся с обнаружением реакций указанного типа (на примере взаимодействия полифторароматических соединений с нитрующими реагентами, см. обзор [3]), и стремление к направленному их использованию предопределили необходимость более углубленного изучения механизма этих реакций.

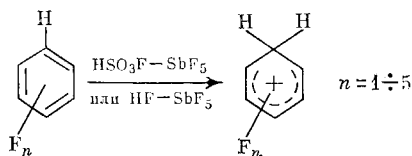
Предложенный первоначально механизм *ipso*-электрофильных реакций полифторароматических соединений включает присоединение электрофильной частицы в положение ароматического кольца, которое занято столь электроотрицательным заместителем, как атом фтора [3].

Аренониевый ион, образование которого предполагается в этом случае, обладает весьма неблагоприятными для его стабильности структурными характеристиками — наличием большого числа атомов фтора в тех положениях ненасыщенной части, в которых заместитель не принимает эффективного участия в делокализации заряда по механизму сопряжения (нерезонансные положения¹), а также сразу двух электроотрицательных заместителей в sp^3 -гибридном узле. В то время, когда была предложена эта схема, стабильные аренониевые ионы с аналогичными характеристиками не были известны. Поэтому экспериментальное обоснование предложенной схемы включало в качестве одного из наиболее принципиальных моментов генерирование ионов указанного типа в условиях «долгой жизни» с целью демонстрации самой возможности их существования. Очевидно, что значение полученных при этом результатов выходит за рамки проблемы изучения химии полифторароматических соединений; они важны для понимания свойств карбокатионов — частиц, играющих фундаментальную роль в органической химии.

II. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АРЕНОНИЕВЫХ ИОНОВ

1. Протонирование неполностью фторированных ароматических соединений

С помощью этой реакции, которая наиболее широко использовалась на начальном этапе развития химии этих частиц (в 1967—1968 гг.) были получены первые представители полифторированных аренониевых ионов. Малая основность полифторароматических соединений требовала использования «суперкислоты» — раствора SbF_5 в HSO_3F — для достижения достаточной степени их протонирования. С помощью спектров ПМР и ЯМР ^{19}F было зарегистрировано образование бензолониевых ионов с двумя атомами водорода в качестве геминальных заместителей [4—6] при растворении неполностью замещенных фторированных бензолов в этой кислотной системе. Ориентация присоединения протона при этом соответствует тому, что стабильность аренониевых ионов убывает в зависимости от расположения атома фтора в ненасыщенной части в ряду *пара* > *орто* >> *мета*.

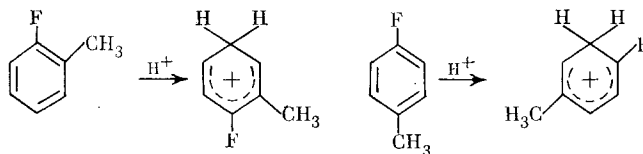


В указанной кислотной системе практически не протонируются *о*-дифторбензол, 1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетрафторбензол, пентафторбензол, что является следствием сильной дестабилизации аренониевых ионов *мета*-расположенным атомом фтора. Для протонирования этих соединений пришлось применить более сильную кислоту — раствор SbF_5 в HF , однако гексафторбензол не протонируется и в этом случае [7]. Такая затрудненность *ipso*-протонирования по положению, занимаемому атомом фтора, как оказалось, соответствует результатам выполненных впо-

¹ Резонансными мы будем называть положения, которые вовлекаются в делокализацию положительного заряда при описании распределения π -электронной плотности в терминах предельных («резонансных») структур.

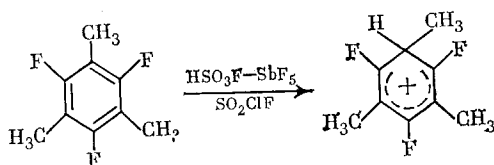
следствии квантовохимических расчетов относительной стабильности фторбензолониевых ионов [8].

Фторсодержащие метилбензолы также протонируются по незаменным положениям [5, 6, 9]. В тех случаях, когда *орто-пара*-ориентирующие влияния метильной группы и атома фтора не совпадают, атом фтора в образующемся аренииевом ионе оказывается в резонансном, преимущественно *п*-положении, а метильная группа занимает нерезонансное *м*-положение [5]:



В силу большой скорости взаимопревращений изомерных аренииевых ионов, соответствующих протонированию ароматических соединений, охарактеризованные выше закономерности относятся к равновесным соотношениям изомеров. Однако изомерные ионы отличаются природой заместителей в двух или нескольких положениях, что не позволяет судить о соотношении влияний заместителей на стабильность иона в каком-либо одном из них. Поэтому ориентация, реализующаяся при протонировании *о*- и *п*-фтортолуолов, не может быть интерпретирована как указание на большее стабилизирующее влияние атома фтора по сравнению с метильной группой при резонансном расположении. Определение соотношений стабилизирующих эффектов этих заместителей путем сопоставления относительных стабильностей аренииевых ионов, отличающихся природой заместителя только в одном положении (см. гл. III), показало, что более сильное стабилизирующее влияние оказывает метильная группа.

Единственным примером полностью замещенного в кольце полифторированного ароматического соединения, превращающегося в аренииевый ион при протонировании, является 2,4,6-трифтормезитилен. Однако и в этом случае образуется бензолониевый ион, все атомы фтора которого расположены в ненасыщенной части [5]:



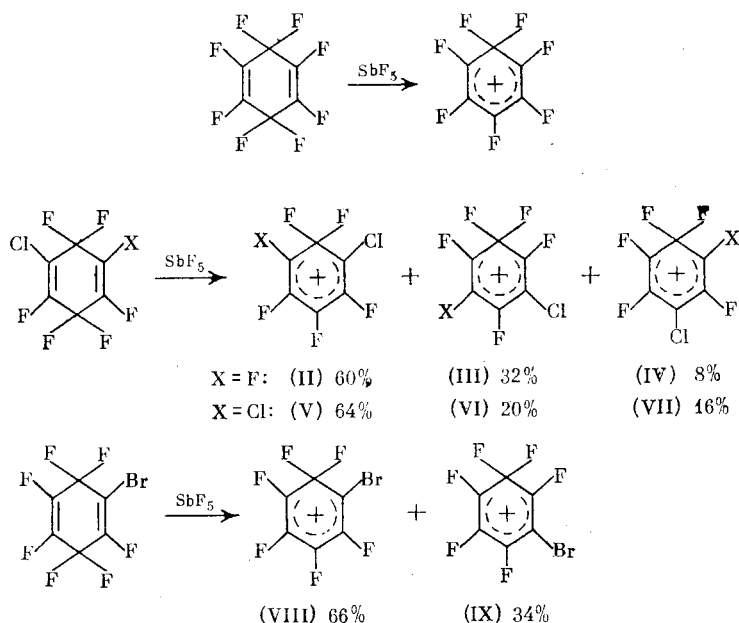
Приведенные примеры показывают, что с помощью протонирования фторароматических соединений не удастся получить аренииевые ионы, содержащие атом фтора в качестве заместителя у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Такие ионы были получены при использовании менее традиционных методов генерирования аренииевых ионов.

2. Действие SbF_5 на полифторированные дигидроароматические соединения

Для генерирования полифторированных аренииевых ионов с атомами фтора в sp^3 -гибридном узле плодотворным оказался подход, использованный ранее для получения алкильных катионов [10] (ср.

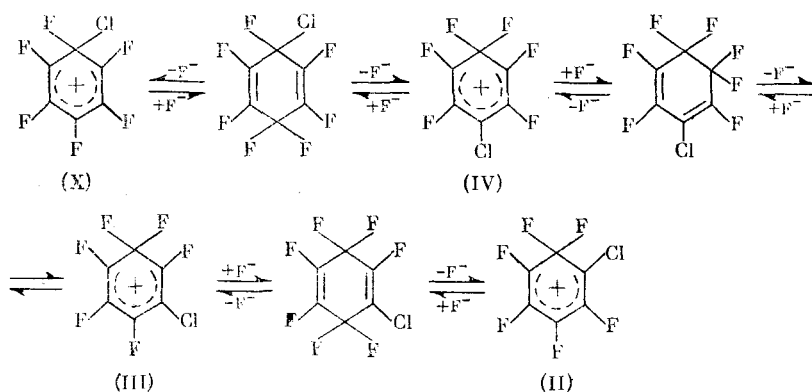
[11]) — отрыв аниона F^- пентафторидом сурьмы от соответствующего предшественника, в данном случае от полифторированного дигидроароматического соединения. Из полифторированных циклогексадиенов в средах SbF_5 [12, 13] и SO_2ClF [14—16] генерированы перфторированный бензолониевый ион (I) и его аналоги (II)—(IX), содержащие атомы хлора или брома в ненасыщенной части. Для последних на схеме 1 приведены равновесные соотношения, реализующиеся в растворе SbF_5 при 20—40° С:

Схема 1



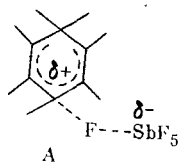
Ионы, содержащие атом хлора в *n*-положении, не могут образоваться непосредственно из взятых в реакцию предшественников. Их присутствие в реакционных смесях указывает на возможность взаимных превращений изомерных ионов, которые реализуются, по-видимому, путем серии обратимых превращений бензолониевых ионов в циклогексадиены [13, 14]. Равновесный характер приведенных соотношений подтверждается следующими фактами. При действии SbF_5 на 3-хлоргептафторциклогекса-1,4-диен при -90° в среде SO_2ClF образуются ион (IV) и 1-хлоргексафторбензолониевый ион (X) (последний генерирован также хлорированием гексафторбензола, см. ниже) в соотношении 9 : 1. При повышении температуры до -40° наблюдается превращение иона (X) в (IV), который в свою очередь при -20° превращается в ионы (II) и (III), причем между ними устанавливается приведенное выше соотношение. Последовательность взаимопревращений хлоргексафторбензолониевых ионов при «размораживании» раствора (схема 2) указывает на большую легкость присоединения нуклеофильной частицы в *n*-положение бензолониевого иона (переход от (X) к (IV)), нежели в *o*-положение (превращение (IV) в (III) и далее в (II)), и может, по-видимому, характеризовать соотношение электрофильностей двух резонансных положений циклогексадиенильного фрагмента [14].

Схема 2



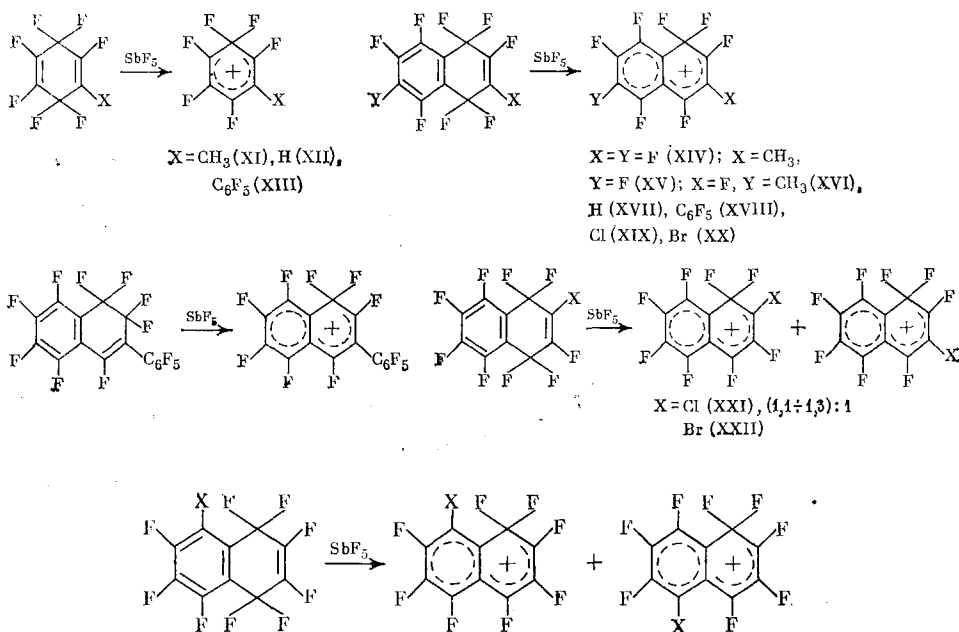
Из приведенных данных следует, что при $-90 \div -80^\circ \text{C}$ присоединение F^- в n -положение, а следовательно, и изомеризационные превращения полифторированных арениониевых ионов являются медленными процессами. Это означает, что соотношения, в которых изомеры образуются при указанных температурах, являются кинетически контролируемыми. Оказалось, [17], что при действии SbF_5 на 1- X -гексафторциклогекса-1,4-диены ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) в SO_2ClF при -90°C соответствующие 2- X - и 3- X -гексафторбензолониевые ионы образуются в соотношениях 1:2 для $X=\text{Cl}$ и 1:3 для $X=\text{Br}$ отличающихся от приведенных выше (см. схему 1) равновесных соотношений тех же ионов, которые устанавливаются при -60°C . В случае $X=\text{Cl}$ при -20°C устанавливается полное равновесие, включающее изомер (IV) [17].

Если считать, что отрыву аниона фтора от молекулы циклогексадиена отвечает переходное состояние типа [A], то несоответствие кинетически контролируемых и равновесных соотношений изомерных ионов может служить указанием на то, что возрастание положительного заряда в циклогексадиенильной системе при трансформации переходного состояния в арениониевый ион приводит к изменению соотношений стабилизирующих эффектов атомов галогенов в o - и m -положениях по отношению к sp^3 -гибризованному атому углерода [17].



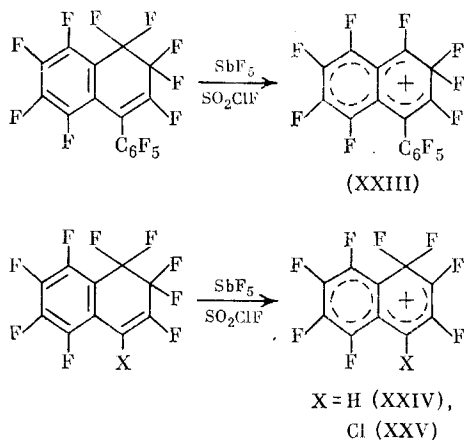
При действии SbF_5 на соответствующие полифторированные циклогексадиены и дигидронафталины генерированы 3-метил-1,1,2,4,5,6-гексафторбензолониевый (XI) [18], 1,1,2,3,4,6-гексафторбензолониевый (XII) [16] и перфтор-3-фенилбензолониевый (XIII) [19] ионы, перфтор-1-нафталиниониевый ион (XIV) [12, 13] и целый ряд его замещенных аналогов [17—19] (схема 3).

Схема 3



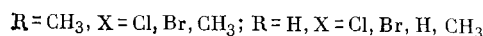
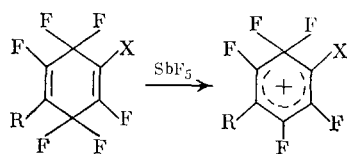
Образование ионов (XI), (XV) и (XVI) соответствует упомянутой в предыдущем разделе тенденции метильной группы занимать нерезонансное положение, если это обеспечивает возможность резонансного расположения атома фтора (18). Этим же отчасти объясняется и предпочтительность нерезонансного расположения пентафторфенильной группы. Однако в последнем случае может сказаться и то обстоятельство, что резонансное участие пентафторфенильной группы в делокализации заряда, по-видимому, уменьшено ее некопланарностью по отношению к остальной части иона, которую вызывает стерическое взаимодействие близко расположенных атомов фтора [19, 20].

Совокупность этих факторов приводит к тому, что при α -расположении пентафторфенильной группы в циклогексадиенильном фрагменте нафталиниониевого иона образуется 2-нафталиниониевый ион (XXIII) [21], тогда как обычно 1-нафталиниониевые ионы устойчивее 2-нафталиниониевых ионов [1] (ср. с образованием ионов (XXXIV) и (XXV) из аналогичных предшественников [22]):



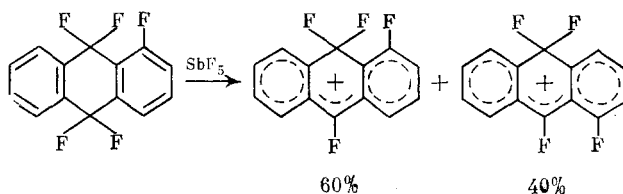
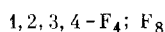
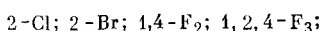
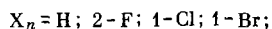
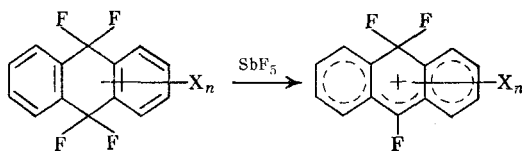
Соотношение стабилизирующих эффектов столь родственных заместителей, каковыми являются атомы галогенов, по-видимому, очень тонко зависит от строения аренониевых ионов, в первую очередь от характера распределения положительного заряда в нем (ср. с приведенными выше данными о несовпадении кинетически контролируемых и равновесных соотношений галогенгексафторбензолониевых ионов). Это проявляется, например, в том, что, как видно из данных о равновесных соотношениях изомерных 1,1-дифторбензолониевых и 1,1-дифтор-1-нафталиниевых ионов, атомы хлора или фтора в циклогексадиенильном фрагменте предпочтительно занимают резонансное положение (преобладание ионов (II), (V), (XIII), (XXI), (XXII) над их изомерами), тогда как для атомов галогенов в β -положении бензольного фрагмента 1-нафталиниевых ионов характерна обратная тенденция (ионы (XIX), (XX), см. выше).

На основании выявленных закономерностей была предсказана и реализована возможность генерирования 2-галоген-5-R-пентафторбензолониевых ионов ($R=CH_3$, H) из соответствующих циклогексадиенов [15]:



Действием SbF_5 в среде SO_2 при -20° на соответствующие 9,9,10,10-тетрафтор-9,10-дигидроантрацены генерированы 9,9,10-трифторантраценониевый ион и его галогензамещенные, в том числе и полифторированные аналоги [23, 24] (схема 4).

Схема 4



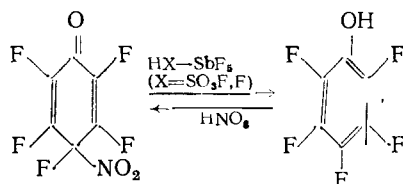
Преобладание 1-X-9,9,10-трифторантраценониевых ионов ($X=F$, Cl, Br) над их 4-X-изомерами, очевидно, является следствием наличия в последних дестабилизирующего взаимодействия атомов галогенов, находящихся в пространственно сближенных резонансных положениях 4 и 10.

3. Протонирование полифторированных циклогексадиенонов

Циклогексадиеноны являются сопряженными основаниями оксариеновых ионов, и их протонирование давно нашло применение для генерирования ионов указанного типа. С помощью этого метода Коптюг и сотр. [1] получили ряд оксариеновых ионов, содержащих при sp^3 -гибризованном атоме углерода электроотрицательный атом или группу (F, Cl, Br, OH, $OSCH_3$, $OSCOCH_3$, NO_2).

В ряду полифторированных ариеновых ионов этим методом были генерированы ионы, содержащие в качестве геминальных заместителей не только атомы фтора, но и атомы других галогенов [25—27]. Ионы последнего типа моделируют промежуточные частицы электрофильного *ipso*-галогенирования полифторароматических соединений по положению, занятым атомами фтора. Выявленная на этих примерах способность атомов хлора и брома удерживаться в sp^3 -гибридном узле ариенового иона в геминальном положении по отношению к атому фтора послужила экспериментальной основой для генерирования полифторированных ариеновых ионов прямым электрофильным галогенированием полифторароматических соединений (см. ниже).

В отличие от этого при попытках генерировать ариеновый ион, содержащий нитрогруппу в качестве заместителя, геминального по отношению к атому фтора, было обнаружено, что при растворении 4-нитропентафторциклогекса-2,5-диен-1-она в системах $HSO_3F-SbF_5-SO_2$ и $HF-SbF_5-SO_2ClF$ он превращается в пентафторфенол, причем зависимость степени этого превращения от количества SbF_5 отвечает стехиометрическому отношению 2 моля SbF_5 на один моль кетона. В отсутствие SbF_5 реакция не идет, но не имеет места и протонирование кетона [28]. Таким образом, внесение в систему SbF_5 приводит к обращению реакции *ipso*-нитрования пентафторфенола [28, 29], что, возможно, связано с вовлечением катиона нитрония в специфическое комплексобразование в таких системах:

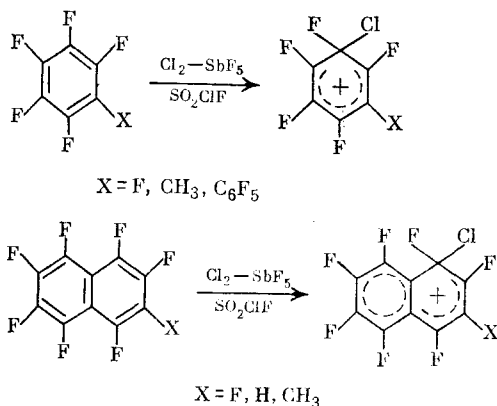


4. Действие электрофильных агентов на полифторароматические соединения

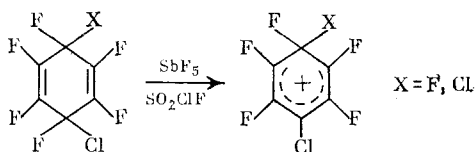
Очевидно, что с точки зрения экспериментального обоснования общепринятых схем взаимодействия ароматических соединений с электрофильными агентами наиболее принципиальное значение имеет метод генерирования ариеновых ионов путем прямой электрофильной атаки ароматических соединений. Длительное время этим путем не удавалось генерировать ариеновые ионы, соответствующие реакциям, в ходе которых электрофил присоединяется к ароматическому кольцу электроотрицательным гетероатомом [1]. Успех в этом направлении исследований был достигнут независимо группами Ола в США [30] и Коптюга в СССР [31—33] при использовании полиметилированных ароматических соединений в качестве субстратов и сильных протонных кислот в качестве сред. Эти работы, а также упомянутые выше данные о фиксации полифторированных оксариеновых ионов с атомами хлора и брома в каче-

стве заместителей, геминальных по отношению к атому фтора, инициировали попытки генерирования полифторированных ареноновых ионов прямым электрофильным галогенированием полифторароматических соединений.

При действии Cl_2 и SbF_5 на полифторароматические соединения в среде SO_2ClF при $-80 \div -60^\circ \text{C}$ образуются полифторированные 1-хлор-1-фторареноновые ионы [14, 34, 35].



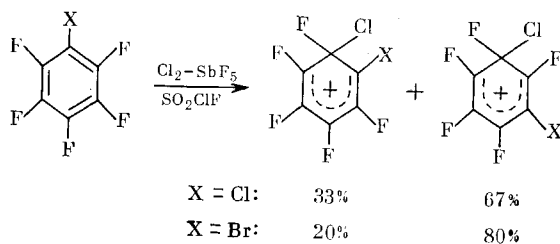
При рассмотрении механизма реакции альтернативной прямой электрофильной атаке полифторароматического ядра является присоединение Cl_2 или ClF и последующее взаимодействие образующихся при этом циклогексадиенов, содержащих группу $-\text{CClF}-$, с пятифтористой сурьмой. Такая возможность, по крайней мере для хлорирования гексафторбензола, отвергается тем фактом, что при действии SbF_5 на циклогексадиены указанного типа отрывается анион фтора от группы $-\text{CClF}-$ [14]



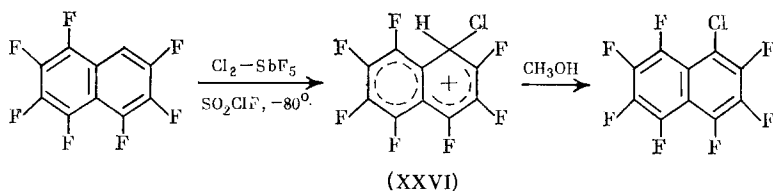
Ориентация присоединения Cl^+ в большинстве приведенных выше случаев хлорирования полифторароматических соединений согласуется с относительной стабильностью изомерных полифторированных 1,1-дифторбензолониевых и 1,1-дифтор-нафталинониевых ионов, которые образуются при действии SbF_5 на полифторированные циклогексадиены или дигидронафталины (см. гл. II). Исключение составляет лишь хлорирование хлор- и бромпентафторбензолов, приводящее к преимущественному образованию 3-X-1-хлорпентафторбензолониевых ионов ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Поскольку имеются основания считать, что, по крайней мере в случае полифторированных 1-хлор-1-фторбензолониевых ионов, такая ориентация отражает равновесные соотношения изомерных ионов (в силу легкости миграции атома хлора, см. гл. II), это исключение свидетельствует об изменении относительной стабильности 2- и 3-X-замещенных изомеров ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) при переходе от 1,1-дифторбензолониевых ионов к их 1-хлор-1-фторзамещенным аналогам (схема 5). Причины такого изменения могут заключаться как в возрастании стерического напряжения в 2-X-изомере при увеличении объема геминального заместителя,

так и в изменении распределения электронной плотности в ненасыщенной части иона под влиянием изменения электронного эффекта заместителя, находящегося в sp^3 -гибридном узле [28, 36].

Схема 5



Пентафторбензол и 1-Н-гептафторнафталин хлорируются в указанных выше условиях по незамещенному положению. Однако если в первом случае удастся наблюдать образование только хлорпентафторбензола, то во втором удалось зафиксировать редкий пример образования арениевого иона, отвечающего замещению водорода:



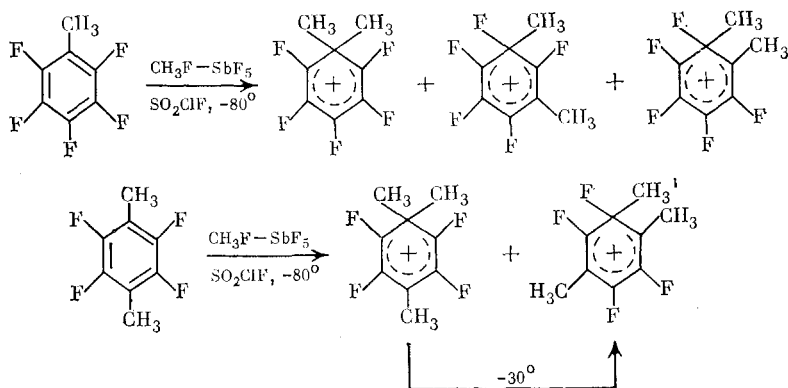
При метанолизе раствора, содержащего этот ион, в качестве основного продукта образуется 1-хлоргептафторнафталин. Сравнительно высокая стабильность иона (XXVI) в отношении отщепления протона связана, по-видимому, с обусловленными пери-взаимодействием стерическими затруднениями, возникающими при вхождении атома хлора в плоскость нафталинового остова [35].

Были предприняты также попытки генерировать арениевые ионы электрофильным бромированием и нитрованием полифторароматических соединений. Попытка бромирования оказалась удачной в случае пентафтортолуола: при добавлении его к раствору брома и SbF_5 в SO_2ClF при -60° образуется 1-X-3-метилпентафторбензолониевый ион, заместителем X в котором, судя по величинам химических сдвигов атомов фтора, находящихся в непосредственной близости от него, является атом брома [22, 36]. При действии же на полифторированные бензолы нитрующих систем, содержащих фторборат нитрония или хлористый нитрозил в сочетании с HSO_3F или SbF_5 в среде SO_2 или SO_2ClF , не удалось зафиксировать образования полифторированных арениевых ионов с помощью спектров ЯМР ^{19}F , что перекликается с упоминавшимися выше неудачными попытками генерировать 1-нитро-4-оксипентафторбензолониевый ион протонированием соответствующего нитроциклогексадиенена [28].

Недавно обнаружена способность комплекса фтористого метила и пентафторида сурьмы метилировать полифторароматические соединения по положениям, занимаемым как атомом фтора, так и метильной группой, с образованием соответствующих арениевых ионов [37]. В среде SO_2ClF при -80°C из пентафтортолуола этим способом генерированы 1,1-диметил-, 1,3-диметил- и 1,2-диметилпентафторбензолониевые ионы. Метилирование тетрафтор-*m*-ксилола в аналогичных условиях протекает

преимущественно по положению, занятому метильной группой, и в меньшей степени по положению 5, занятому атомом фтора. При метилировании тетрафтор-*n*-ксилола образуются примерно в равных количествах 1,1,4- и 1,2,5-триметилтетрафторбензолониевые ионы. При размораживании раствора от -80 до -30° ион с двумя геминальными метильными группами изомеризуется путем перемещения одной из них в соседнее положение (схема 6).

Схема 6



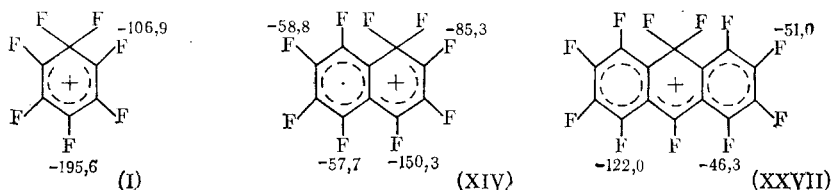
III. СВОЙСТВА ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АРЕНОНИЕВЫХ ИОНОВ

1. Характеристики спектров ЯМР и строение полифторированных аренониевых ионов

Важнейшим фактором методического плана, в значительной степени способствовавшим развитию исследований в области полифторированных карбкатионов, и аренониевых ионов, в частности, является возможность использования спектроскопии ЯМР ^{19}F для фиксирования образования и изучения электронного строения этих частей. Большая чувствительность степени экранирования ядер фтора к структурным особенностям молекулы, обуславливающая изменение величин химического сдвига атомов фтора (δ_{F}) в интервале сотен миллионных долей, делает этот метод мощным средством установления строения фторсодержащих молекул. Кроме того, преимущественно π -электронный характер изменения экранирования атомов фтора в рядах структурно подобных ненасыщенных соединений открывает принципиальную возможность использования величин δ_{F} в качестве характеристики, отражающей влияние структурных факторов и, в частности, заместителей, достаточно удаленных от рассматриваемого фтора, на распределение π -электронной плотности. Весьма информативными являются также величины констант спин-спинового взаимодействия ядер фтора.

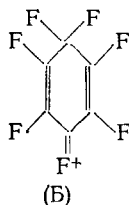
Несмотря на заведомо приближенный характер такого подхода, имеются основания думать, что выявляемая с его помощью картина зависимости характера делокализации положительного заряда в полифторированных карбкатионах от их строения качественно верна. На это указывает, например, уменьшение величин $\Delta\delta_{\text{F}}$ в ряду аренониевых ионов (I) [14], (XIV) [22] и (XXVII) [23], т. е. при постепенном увеличении протяженности π -системы (величина $\Delta\delta_{\text{F}}$ — химический сдвиг атома фтора аренониевых иона относительно соответствующего атома фтора полифторароматического предшественника, который в данном случае отвечает формальному удалению одного из геминальных атомов фтора в

виде катиона).



Соотношения между величинами $\Delta\delta_F$ для различных атомов фтора в каждом из этих арениевых ионов качественно соответствуют результатам квантовохимических расчетов распределения π -электронной плотности во фторсодержащих арениевых ионах [38]. Наконец в случае ионов (I), (XIV) и (XXVII) величины $\Delta\delta$ для атомов фтора и связанных с ними атомов углерода изменяются параллельно, что отражается уравнением $\Delta\delta_C = 0,135 \Delta\delta_F$. Наличие такой корреляции, по-видимому, свидетельствует о том, что отношение между частичными зарядами на атомах углерода и фтора для одного и того же кольцевого фрагмента C—F остается приблизительно постоянным, несмотря на изменение степени делокализации заряда в широких пределах [39].

Проведенный в работе [40] в рамках этого подхода анализ ² величин $\Delta\delta_F$ в ряду арениевых ионов, генерированных протонированием не полностью фторированных бензолов [4, 7], приводит к выводу о том, что по мере накопления атомов фтора в ненасыщенной части иона, по-видимому, происходит перераспределение электронной плотности таким образом, что электронный дефицит в *n*-положении возрастает, а в *o*-положениях — уменьшается. Сопоставление величин $\Delta\delta_F$ для протонированного пентафторбензола [7] и иона (I) [14] показывает, что замена атомов водорода на атомы фтора в *sp*³-гибридном узле приводит к дополнительному возрастанию доли положительного заряда в *para*-положении, так что π -электронное строение иона (I) в первом приближении может быть отображено предельной структурой (Б). Эти тенденции находят подтверждение в результатах квантовохимических расчетов [38].



Наличие связи между величинами $\Delta\delta_F$ и характером распределения π -электронной плотности открывает заманчивую перспективу возможности выявления соотношений между электронными эффектами заместителей. В таблице приведены величины $\Delta\delta_F$ для серий полифторированных арениевых ионов, отличающихся природой заместителя в каком-либо одном положении. Из рассмотрения этих данных следует, что отношение величин $\Delta\delta_F$ для структурно-подобных полифторированных арениевых и оксиарениевых ионов отвечает общепринятому соотношению между электронодонорными резонансными эффектами оксигруппы и атома фтора. В то же время в сериях 4-Х-гексафторбензолониевых (X=F, Cl),

² Этот анализ основан на несколько ином, нежели в работе [7], отнесении сигналов в спектрах ЯМР ¹⁹F некоторых из рассматриваемых ионов.

Величины $\Delta\delta_F$ для полифторированных аренониеых ионов [15, 20, 22, 23]
(кругом в структурной формуле отмечен атом фтора,
для которого приводится величина $\Delta\delta_F$)

Аренониеый ион	X	$\Delta\delta_F$, м. д.	Аренониеый ион	X	$\Delta\delta_F$, м. д.
	F Cl OH H	—106,9 —88,5 —64,2 —96,3		F Cl Br	—187,2 —170,5 —164,7
	F Cl Br H	—92,5 —84,8 —81,7 —89,1		H F Cl Br	—185,6 —186,8 —170,8 —164,8
	F Cl OH	—85,3 —71,0 —59,8		F Cl Br H	—106,9 —93,7 —89,6 —83,1
	F Cl Br	—195,6 —173,9 —165,7			

4-X-2,3,5,6-тетрафторбензолониевых ($X=F, Cl, Br, H$), 4-X-октафтор-1-нафталиниониевых ($X=F, Cl, H$) ионов зависимость величины $\Delta\delta_F$ для атома фтора, находящегося в *о*-положении циклогексадиенильного фрагмента, от природы заместителя X соответствует тому, что в целом атомы галогенов, находящиеся в резонансном *п*-положении, проявляют электронодонорный эффект, убывающий в последовательности $Br > Cl > F$ [13, 17, 20].

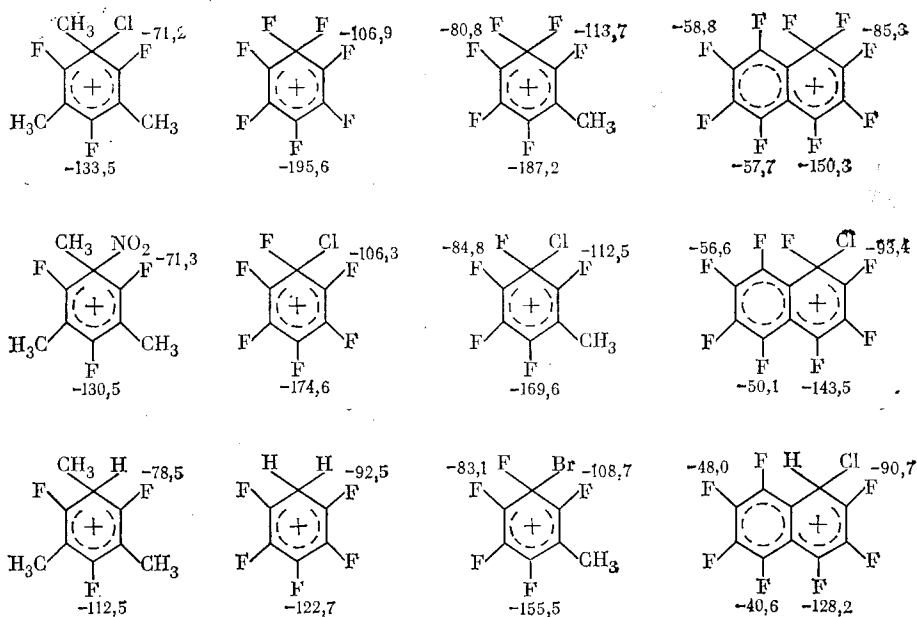
Те же закономерности выявляются при сопоставлении величин $\Delta\delta_F$ атомов фтора, находящихся в *п*-положении циклогексадиенильного фрагмента 2-X-гексафторбензолониевых ($X=F, Cl, Br$) [13, 16], 2-X-5-R-пентафторбензолониевых ($R=CH_3, X=F, Cl, Br; R=H, X=F, Cl, Br, H$) [15] и 2-X-октафтор-1-нафталиниониевых ($X=F, Cl, Br$) [13, 17] ионов. В 2-X-замещенных бензолониевых ионах, однако резонансно-расположенные заместители X по-разному влияют на величины $\Delta\delta_F$ для атомов фтора, находящихся в двух других резонансных положениях — *пара*- и *орто*-. Учитывая близость электронной структуры полифторированных бензолониевых ионов к предельной структуре типа (Б) можно думать, что соотношение между π -электронными эффектами заместителей X должно проявляться как влияние природы X на величину $\Delta\delta_F$ для *пара*-расположенного атома фтора, а не для атома фтора, находящегося в другом *орто*-положении, тем более что оно качественно совпадает с влиянием *пара*-расположенных заместителей X на экранирование атомов фтора, находящихся в других резонансных положениях 4-X-гексафторбензолониевых [13] и 4-X-2,3,5,6-тетрафторбензолониевых [20] ионов, а также полифторированных арилметильных катионов [41].

Весьма существенным является вопрос о том, действительно ли последовательность $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, характеризующая изменение влияния в ряду атомов галогенов на экранирование резонансно-расположенных атомов фтора, отражает соотношение их резонансных электронодонорных эффектов (отметим, что аналогичным рядом характеризуются влияния находящихся в *n*-положении атомов галогенов в нефторированных бензолониевых ионах [43] на величины $\delta^{\text{H}}_{\text{C}}$ кольцевых *o*-атомов углерода). Действительно, несмотря на то, что все атомы галогенов оказывают большее экранирующее влияние, чем атом водорода, что соответствует преобладанию в их суммарных электронных эффектах электронодонорной резонансной компоненты, различия в эффектах атомов галогенов могут быть связаны преимущественно с их индукционным влиянием [43] (см. рассмотрение результатов этой работы в [44]). Для решения этого вопроса необходимо привлечение результатов квантовохимических расчетов рассматриваемых ионов, выполненных на достаточно высоком уровне.

Влияние заместителей, находящихся в нерезонансных положениях ненасыщенной части полифторированных аренииевых ионов, на экранирование удаленных резонансно-расположенных атомов фтора, отражается рядом $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, который качественно совпадает с общепринятым соотношением между их индукционными эффектами [15].

Важными представляются данные о влиянии природы заместителей, находящихся в sp^3 -гибридном узле, на распределение электронной плотности в аренииевых ионах и на их стабильность. От этого влияния могут зависеть закономерности протекания реакций ароматических соединений с различными электрофилами (ср. [45]), а также сама возможность генерирования аренииевых ионов, являющихся промежуточными частицами таких реакций. В ряду полифторированных аренииевых ионов эта информация может быть получена путем сопоставления величин $\Delta\delta_{\text{F}}$ для ионов, образующихся при протонировании пентафторбензола [7, 20], протонировании, нитровании и галогенировании 2,4,6-трифтормезитилена [5, 31], галогенировании полифторароматических соединений [14, 33] и действии SbF_5 на полифторированные циклогексациены [15, 20, 22]. Из приведенных ниже данных (см. схему 7), иллюстрирующих характер изменения величины $\Delta\delta_{\text{F}}$ в рядах аренииевых ионов, которые отличаются природой геминальных заместителей, следует, что по мере уменьшения электроотрицательности геминального заместителя возрастает экранирование атома F(4) бензолониевых или атомов F(4), F(5) и F(7) 1-нафталинииевых ионов; это, по-видимому, отражает уменьшение доли положительного заряда в соответствующих фрагментах $\text{C}-\text{F}$. Естественно при этом ожидать возрастания доли положительного заряда в *o*-положении и, соответственно, дезэкранирования *o*-расположенных атомов фтора. Это действительно имеет место в серии бензолониевых ионов, генерированных из 2,4,6-трифтормезитилена. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах ЯМР ^{13}C полиметилированных бензолониевых ионов, отличающихся природой заместителей в sp^3 -гибридном узле [45]. Однако в остальных сериях однозначного соответствия между изменением величины $\Delta\delta_{\text{F}}$ для *o*-атома фтора и электроотрицательного заместителя в sp^3 -гибридном узле не наблюдается. По-видимому, это связано с тем, что изменения величины $\Delta\delta_{\text{F}}$, наблюдаемые для *o*-атомов фтора, в значительной степени обусловлены изменением экранирующего влияния геминальных заместителей, передающегося непосредственно через пространство. Аналогичные закономерности наблюдаются при изменении природы геминальных заместителей в полифторированных оксиаренииевых ионах [26].

Схема 7



Величины $\Delta\delta_F$ для атомов фтора, находящихся в нерезонансных положениях ненасыщенной части аренониевых ионов, а также в sp^3 -гибридном узле, по-видимому, не отражают характера распределения положительного заряда. Достаточно указать, что сигналы геминальных атомов фтора смещаются в сильное поле при переходе от полифторированных дигидроароматических соединений к соответствующим полифторированным аренониевым ионам [13]; это, возможно, обусловлено специфическим для указанного превращения изменением так называемого ван-дер-ваальсового вклада в константу экранирования [46]. Нерезонансно-расположенные атомы фтора ненасыщенной части ионов, по-видимому, испытывают дезэкранирующее влияние находящихся в соседних резонансных положениях атомов фтора, на которых имеются значительные доли положительного заряда. Этим, скорее всего, и обусловлен сдвиг сигналов нерезонансно-расположенных атомов фтора в слабое поле по отношению к соответствующим сигналам в спектрах ЯМР ^{19}F предшественников [13]. Аналогичным образом было объяснено взаимное дезэкранирующее влияние *пери*-расположенных атомов фтора в полифторированных антраценониевых ионах [23].

Уже в первых работах при генерировании полифторированных аренониевых ионов протонированием полифторбензолов [4—6], а затем и действием SbF_5 на полифторированные циклогексадиены или дигидронафталины [12, 13] было показано, что *о*- и *п*-атомы фтора в циклогексадиенильном фрагменте характеризуются необычно большими абсолютными величинами констант спин-спинового взаимодействия между ними, намного превышающими величины J_{FF} для ориентированных подобным образом атомов фтора в нейтральных соединениях (см., например, [47]). В работе [13] этому явлению дана качественная интерпретация, основанная на представлении об эффективном взаимодействии между *о*- и *п*-атомами фтора циклогексадиенильного фрагмента по механизму сопря-

жения, благодаря близости его π -электронной системы к предельной структуре типа (Б).

На основании аналогичных соображений можно ожидать, что в случае полифторированных нафталиниевых и антраценониевых ионов подобное возрастание величин J_{FF} по сравнению с нейтральными соединениями должно иметь место для взаимодействия между атомами фтора, находящимися и в других резонансных положениях. Действительно, наблюдаются величины $J_{FF}^{5,7} \sim 50$ Гц для 1-нафталиниевых ионов [13], $J_{FF}^{2,4}$ 35—40 Гц для 9-антраценониевых ионов [23] и J_{FF} 20—25 Гц для взаимодействия F(2) и F(4) с F(5) и F(7) в 1-нафталиниевых ионах [18]. Характерно, что взаимодействию между пространственно сближенными атомами F(3) и F(4) в полифторированных бензолониевых ионах отвечают величины $J_{FF}^{3,4}$ 25—30 Гц, лишь ненамного превышающие величины J_{FF}^{ortho} для нейтральных фторароматических соединений [47], а взаимодействие F(2) с F(3) характеризуется величинами $J_{FF}^{2,3}$ 4—6 Гц, типичными для взаимодействия вицинальных атомов фтора, находящихся у двойной связи циклических олефинов [48], что согласуется с близостью циклогексадиенильного фрагмента полифторированных арениониевых ионов к структуре (Б).

Рассмотренные закономерности говорят о том, что величины J_{FF} для взаимодействия между резонансно-расположенными атомами фтора должны быть весьма чувствительны к характеру делокализации положительного заряда в арениониевых ионах. В соответствии с этим находится наблюдаемый для полифторированных арениониевых ионов [13, 23], а также родственных им арилметильных катионов [41] параллелизм изменения значений J_{FF} и химических сдвигов соответствующих атомов фтора. Естественным с этой точки зрения является тот факт, что взаимодействию *пери*-расположенных атомов фтора 1-нафталиниевых и 9-антраценониевых ионов отвечают величины J_{FF} 130—150 Гц [13, 23], поскольку в нейтральных производных нафталина и антрацена это взаимодействие характеризуется величинами J_{FF} 60—80 Гц [49, 50]. При введении в резонансное положение полифторированного бензолониевого или нафталиниониевого иона оксигруппы, обладающей более сильным электронодонорным эффектом, чем атом фтора, величины J_{FF} для взаимодействия между атомами фтора, принимающими резонансное участие в делокализации заряда, как и следует ожидать, существенно уменьшаются [27].

Совокупность имеющихся в настоящее время данных показывает, что возможность параллельного использования методов спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^{13}C делает полифторированные арениониевые ионы, а в более общем случае полифторированные карбкатионы различных структурных типов весьма интересными объектами исследования. Открывается принципиальная возможность детального изучения зависимости электронного строения карбкатионов от их структуры и, в частности, выявления соотношений между электронными эффектами заместителей. Можно полагать, что в отличие от сложившейся практики—судить об этих соотношениях по влиянию заместителей на относительную стабильность карбкатионов или по скорости их образования в растворах, такой подход позволяет получить картину, не усложненную вкладом сольватационных взаимодействий. Наиболее достоверная информация может быть, по-видимому, получена на основе совокупности спектральных данных и результатов квантовохимических расчетов.

2. Равновесные соотношения полифторированных аренониеиевых ионов и стабилизирующее влияние заместителей

Выявление факторов, определяющих связь относительной стабильности карбкатионов с их структурой, имеет решающее значение для изучения механизма многочисленных реакций, протекающих с промежуточным образованием частиц этого типа. Применительно к аренониеиевым ионам эта общая проблема конкретизируется в проблеме создания теории влияния заместителей на скорость и ориентацию реакций ароматических соединений с электрофильными агентами. Не являясь в этом отношении исключением и полифторированные аренониеиевые ионы, поскольку к настоящему времени накоплен значительный объем данных по ориентации в электрофильных реакциях полифторароматических соединений, протекающих по двум основным типам — замещения атома водорода и присоединения [3, 16, 51—53].

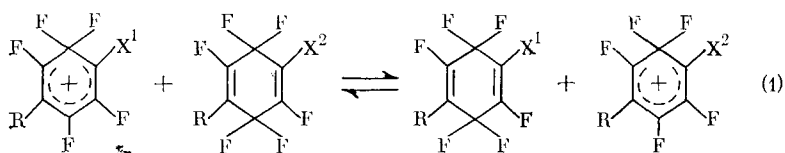
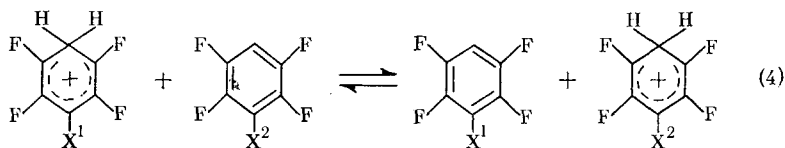
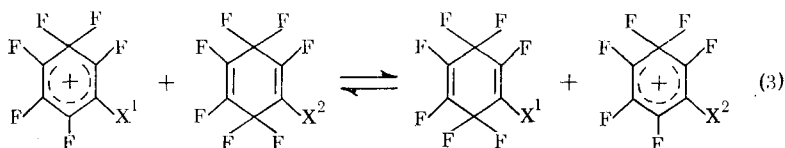
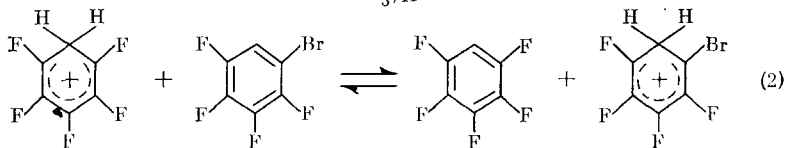
В работах, посвященных генерированию полифторированных аренониеиевых ионов, имеются многочисленные данные по равновесным соотношениям изомерных ионов этого типа, однако они не могут служить источником сведений о соотношениях между стабилизирующими эффектами заместителей в отдельных положениях, поскольку изомерные ионы различаются природой заместителей более чем в одном положении. В некоторых случаях суждения об этих соотношениях могут быть сделаны на основе сопоставления условий протонирования соответствующих фторированных бензолов (см. гл. II). Строение образующихся при этом бензолониевых ионов указывает на то, что с точки зрения стабильности иона наиболее благоприятным является *n*-расположение атома фтора, а наибольший дестабилизирующий эффект он проявляет, находясь в *m*-положении. Эти данные находятся в соответствии с результатами квантово-химических расчетов, которые предсказывают большую стабильность карбкатионов с атомами фтора в резонансных положениях по сравнению с такими изомерами, где расположение тех же заместителей иное [54, 55].

Традиционный подход к выявлению соотношений между стабилизирующими эффектами заместителей в отдельных положениях карбкатионов заключается в изучении зависимости констант равновесия реакций образования карбкатионов из нейтральных предшественников от природы рассматриваемых заместителей [56]. В ряду полифторированных аренониеиевых ионов такой подход реализован на примере приведенных на схеме 8 равновесных систем, образующихся при действии недостатка кислоты Льюиса или протонной кислоты (в зависимости от способа генерирования) на смесь эквивалентных количеств двух предшественников [15, 20], см. стр. 1424.

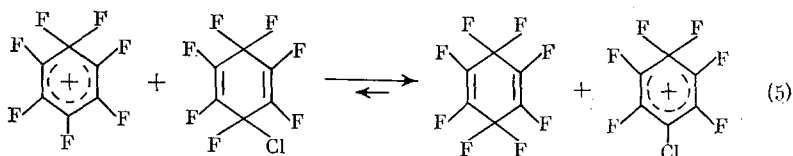
Положения равновесия в системах (1) и (2) указывают на то, что стабилизирующий эффект *o*-расположенных заместителей уменьшается в ряду: $\text{CH}_3 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H} > \text{F}$. Аналогичным образом для серии (3) получен следующий ряд стабильности бензолониевых ионов в зависимости от природы *m*-расположенного заместителя $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ [15]. Соотношения, реализующиеся в серии (4), соответствуют изменению стабилизирующего влияния *n*-расположенных заместителей в последовательности $\text{CH}_3 > \text{F} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H}$ [15].

Важно отметить, что предпринятая в работе [20] попытка оценить соотношение между стабилизирующими эффектами атомов фтора и хлора в *n*-положении соответствующих 4-Х-гексафторбензолониевых ионов

Схема 8

R = CH₃, H

на основании величины константы равновесия в системе (5)



(при конкурентном генерировании ионов действием SbF₅ на смесь двух циклогексадиенов) привела к соотношению Cl—F, противоположному по сравнению с найденным для серии [4]. Однако это, по-видимому, не отражает истинного соотношения между стабилизирующими эффектами *p*-расположенных атомов хлора и фтора в полифторированных арениевых ионах, поскольку в этом случае не выполняется требование удаленности структурных различий от разрывающейся связи в предшественниках сравниваемых ионов [57]. В такой ситуации различия в положении равновесия могут быть обусловлены структурными особенностями не столько сравниваемых ионов, сколько их предшественников; это не позволяет интерпретировать наблюдаемое соотношение в терминах эффектов заместителей в самих ионах. Решающую роль при этом могут играть различия в стерическом напряжении или в прочности связи C—F в группах CF₂ и CClF циклогексадиенов-предшественников (о влиянии накопления геминальных атомов фтора на прочность связи C—F см. [58, 59]).

В то же время следует иметь в виду, что соотношения стабилизирующих эффектов атомов галогенов, по-видимому, очень чувствительны к другим структурным характеристикам арениевых ионов. Например, в серии (1) различия в относительной стабильности *o*-бром и *o*-фторсодер-

жащих ионов характеризуются величинами констант равновесия реакций конкурентного генерирования этих ионов $K \geq 300$. При конкурентном протонировании 1-бром-2,3,4,5-тетрафторбензола и пентафторбензола (система (2)) подобное различие характеризуется величиной $K = 1,5$ [15] при сохранении качественного соотношения между стабилизирующими эффектами атомов брома и фтора в *о*-положении.

В свете известных данных о наличии соответствия между влиянием заместителей на относительную стабильность катионов и на экранирование атома фтора, находящегося в удаленном от рассматриваемых заместителей резонансном положении для 4-фторзамещенных ди- и трифенилметильных катионов и родственных им биполярных ионов [60, 61], значительный интерес представляет сопоставление рассмотренных выше данных о влиянии заместителей на характеристики спектров ЯМР ^{19}F и на относительную стабильность полифторированных арениевых ионов. Для относящихся к серии (3) ионов наблюдается полное качественное соответствие между влиянием заместителей в положении 3 на величину $\Delta\delta_{\text{F}}$ для атома F(6) и на относительную стабильность иона, причем в обоих случаях соотношения соответствуют общепринятому порядку изменения индукционного влияния в ряду рассматриваемых заместителей [15]. Аналогично в случае серий (1) и (2) имеется качественное соответствие между влиянием атомов галогенов или водорода, расположенных в *о*-положении бензолониевого иона, на величину $\Delta\delta_{\text{F}}$ *n*-расположенного атома фтора и на относительную стабильность иона. Подобное соответствие характерно для арениевых ионов, образующихся при протонировании 1-Х-2,3,4,5-тетрафторбензолов ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) [15]. Если изменение экранирующего влияния заместителей в этом ряду действительно отражает их относительные электронодонорные резонансные эффекты (о других возможных причинах наблюдаемого соотношения для атомов галогенов см. в гл. III), то можно думать, что эти эффекты в основном ответственны и за наблюдаемое изменение стабилизирующего влияния.

В этой связи привлекает внимание тот факт, что при *n*-расположении сравниваемых заместителей и *о*-расположении атома фтора, играющего роль индикатора, такого соответствия нет: если ряд, отражающий изменение экранирующего влияния *n*-расположенных атомов галогенов и водорода, для серии (4) качественно совпадает с таковым для *о*-расположения тех же заместителей в сериях (1) и (2), то соотношение стабилизирующих влияний атомов галогенов в серии (4) иное: $\text{F} > \text{Br} > \text{Cl}$ [20]. Отсутствие такого соответствия может означать, что для рассматриваемых заместителей порядок изменения электронодонорного резонансного эффекта не совпадает с порядком изменения стабилизирующего эффекта. В этом случае основной вклад в соотношение между стабилизирующими эффектами атомов галогенов как заместителей, несущих значительные доли положительного заряда может вносить их сольватационное взаимодействие с частицами окружения [20] (ср. с рассмотрением сольватации карбокатионов в работе [62]). Возможно, что такого рода сольватационные эффекты ответственны в какой-то степени и за то, что, как отмечалось ранее [1, 63], галогенсодержащие арениевые ионы в сверхкислых средах кажутся более стабильными, чем можно ожидать на основании эффектов атомов галогенов в обычных реакциях галогенбензолов с электрофильными реагентами.

В свете высказанных соображений обращают на себя внимание данные о закономерностях экранирующего и стабилизирующего влияний *n*-расположенных атомов галогенов в родственных арениевым ионам бензильных катионах; эти данные свидетельствуют о том, что при пол-

ном замещении атомов водорода на атомы фтора может нарушаться соответствие между экранирующими и стабилизирующими эффектами [41]. Экранирующие эффекты атомов галогенов при такой модификации обращаются ($F > Cl > Br > H$ для 4-галоген- α, α -дифторбензильных катионов [64] и $Br > Cl > F > H$ для 4-галогенгексафторбензильных катионов [41]), а их стабилизирующие эффекты лишь выравниваются. Это также может указывать на существенный вклад в стабилизирующее влияние n -расположенных атомов галогенов какого-то иного фактора, нежели электронный эффект заместителя, причем качественное соотношение величин этой составляющей стабилизирующего влияния в ряду пара-расположенных заместителей при переходе от α, α -дифтор-4-галоген- к гексафтор-4-галогензамещенным бензильным катионам, по-видимому, сохраняется [20]. О существенном влиянии сольватации на соотношение между стабилизирующими эффектами атомов галогенов свидетельствует, возможно, и тот факт, что, судя по потенциалам ионизации бензильных радикалов, в газовой фазе стабильность бензильных катионов уменьшается в ряду n -заместителей $H > F > Cl$ [65], тогда как в системе SbF_5-SO_2ClF для α, α -дифторбензильных катионов атомы галогенов в n -положении оказываются более стабилизирующими заместителями, чем атом водорода [20].

В рассмотренных выше сериях (1), (3) и (4) полифторированные аренииевые ионы значительно более стабилизируются метильной группой, нежели атомами галогенов. В случае m -расположения (серия (3)) это соответствует месту, занимаемому метильной группой в ряду экранирующего влияния заместителей; однако при o - или n -расположении этого заместителя (серии (1) и (4)) такого соответствия нет. По-видимому, это указывает на то, что как экранирующий, так и стабилизирующий эффекты метильной группы существенно отличаются по своей природе от аналогичных эффектов атомов галогенов при нахождении этих заместителей в резонансных положениях.

Вывявленные в сериях (1)–(4) соотношения между стабилизирующими эффектами заместителей в отдельных положениях полифторированных аренииевых ионов позволяют подойти к пониманию некоторых факторов, предопределяющих равновесный изомерный состав ионов при их генерировании действием SbF_5 на полифторированные циклогексadiensы (см. гл. II). Например, образование изомеров с m -расположением метильной группы в серии (1) связано отнюдь не с предпочтительностью такого ее расположения по сравнению с o - и n -расположением, а скорее с тенденцией избежать дестабилизирующего влияния m -расположенного атома галогена. На это указывает, например, тот факт, что в той же серии в случае, когда отличными от атомов фтора заместителями являются атом водорода и метильная группа, последняя занимает в соответствующем ионе o -, а не m -положение. С другой стороны, сильно выраженная тенденция атома фтора находиться в n -положении связана, очевидно, с тем, что только в этом случае он оказывается стабилизирующим заместителем, более сильным, чем атомы других галогенов.

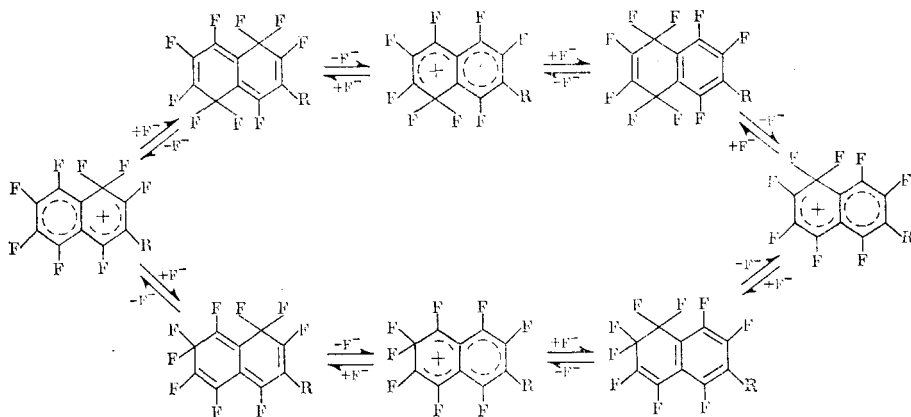
Для 9,9,10-трифторантрацениевых ионов методом конкурентного генерирования получены данные о влиянии накопления атомов фтора на относительную стабильность ионов этого типа [66]. Введение атома фтора в положение 2 несколько стабилизирует ион, тогда как одновременное введение атомов фтора в положения 1 и 4 приводит к его дестабилизации. Дальнейшее уменьшение относительной стабильности происходит при полной замене атомов водорода на атомы фтора сначала в одном, а затем в обоих бензольных кольцах системы 9-антрацениевого иона. Все эти изменения находятся в соответствии с влиянием указанных струк-

турных модификаций на экранирование атомов фтора, отражающим, по-видимому, перераспределение π -электронной плотности [23].

3. Изомеризационные превращения полифторированных аренониевого ионов

Одним из актуальных вопросов при исследовании аренониевого ионов является изучение их изомеризационных превращений, значение которых выходит далеко за рамки химии ионов рассматриваемого типа [1, 67]. В ряду полифторированных аренониевого ионов обнаружено несколько типов таких превращений. В главе II уже упоминалась обратимая изомеризация этих частиц, реализующаяся путем последовательных реакций присоединения и отщепления аниона фтора с промежуточным образованием полифторированных дигидроароматических соединений. В дополнение к этому можно указать на аналогичные взаимные превращения таких изомерных полифторированных нафталиниевых ионов, в которых заместитель, отличный от атома фтора и sp^3 -гибридный узел находятся в разных кольцах. Эти превращения протекают в заметно более жестких условиях, чем изомеризация, при которой положение заместителя и sp^3 -гибридного узла изменяются в пределах одного кольца. Причина заключается, очевидно, в том, что присоединение аниона фтора к бензольному кольцу нафталиниевых ионов влечет за собой полную потерю ароматичности [17—19] (схема 9).

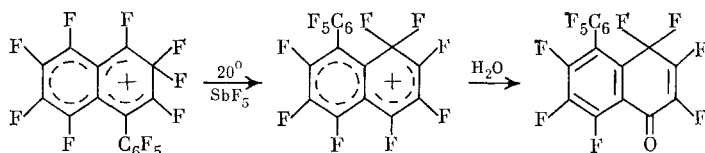
Схема 9



Исследование превращений рассматриваемого типа существенно расширяет наши представления о термодинамических соотношениях в ряду полифторированных нафталиниевых ионов. Так, 6-X-октафтор-1-нафталиниевые ионы при $X = \text{CH}_3$ или H полностью превращаются в соответствующие 3-X-октафтор-1-нафталиниевые ионы [17, 18], а при $X = \text{C}_6\text{F}_5$ между двумя изомерами устанавливается равновесное соотношение 3-X- : 6-X- = 2 : 1 [19]. При $X = \text{Cl}$ или Br заместитель также предпочтительно находится в β -положении циклогексациенильного фрагмента, а не в бензольном кольце системы полифторированного 1-нафталиниевых ионов [17]. Во всех этих случаях переход заместителя X из бензольного кольца в циклогексациенильное сопровождается обратным переходом атома фтора, который, находясь в *o*- или *m*-положении циклогексациенильного фрагмента, является наиболее дестабилизирующим из рассмот-

ренных заместителей (см. приведенные в гл. III данные о соотношении стабилизирующих эффектов заместителей в отдельных положениях полифторированных бензолониевых ионов). Поэтому проявляющиеся в этих примерах термодинамические соотношения, очевидно, можно связать с тем, что влияние заместителей, находящихся в циклогексadiensильном фрагменте, на относительную стабильность иона оказывается более существенным, чем влияние заместителей, расположенных в бензольном кольце.

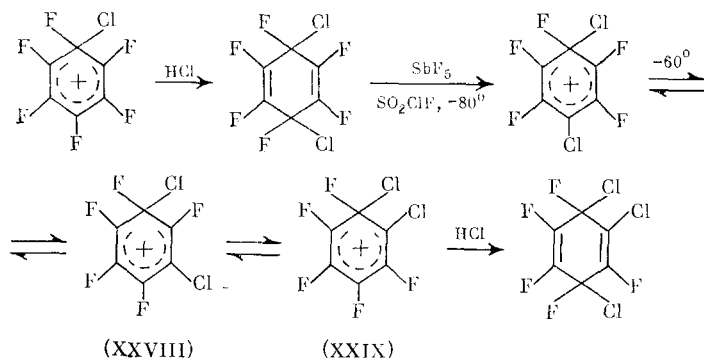
При нахождении заместителя, отличного от атома фтора, в одном из α -положений системы полифторированного нафталинониевых иона реализуются несколько иные соотношения. Например, перфтор-4-фенил-2-нафталинониевый ион переходит в перфтор-8-фенил-1-нафталинониевый ион, о чем свидетельствует выделение додекафтор-1-кето-5-фенил-1,4-дигидронафталина из продуктов гидролиза реакционной смеси [21].



Первый пример перемещения геминального заместителя в полифторированных арениевых ионах наблюдался для ионов, образующихся в результате присоединения протона к незамещенным атомам углерода во фторбензоле, *o*- и *p*-дифторбензоле, а также в 1,2,3,4-тетрафторбензоле. В эти превращения вовлекаются те изомеры, переход между которыми может осуществляться только путем 1,2-сдвига атома водорода из одного незамещенного положения кольца в другое. Соотношения температур, при которых в спектрах ЯМР фиксируются изменения, обусловленные этими внутримолекулярными процессами, свидетельствуют о значительно большей устойчивости 4-фтор- и 3,4-дифторбензолониевых ионов по сравнению с их изомерами [7]. Отметим, что в случае толуола и *o*-ксилола не наблюдается столь существенной разницы в легкости протекания отдельных стадий 1,2-сдвига атома водорода, как это имеет место в случае протонированных фторбензолов; это вызвано тем, что различия в энергиях изомерных бензолониевых ионов, отличающихся друг от друга расположением метильной группы в ненасыщенной части иона, не так велики, как в случае изомеров, отличающихся расположением атома фтора [7].

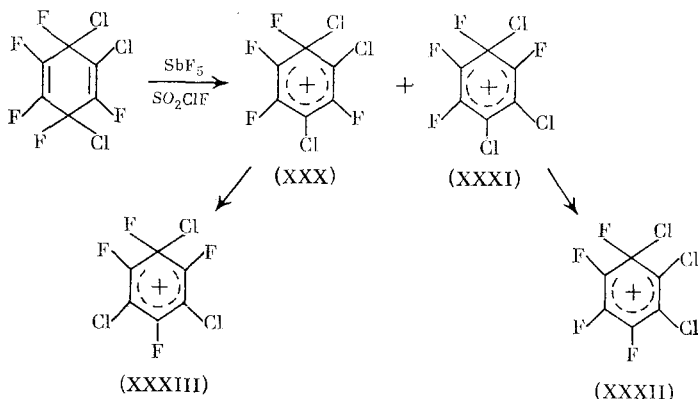
В последние годы открыты изомерные превращения арениевых ионов, обусловленные миграцией различных электроотрицательных гетероатомных групп, которые отвечают активным атакующим частицам электрофильных реакций ароматических соединений [1, 68]. В ряду полифторированных арениевых ионов удалось наблюдать изомерные превращения, реализующиеся в результате миграции атома хлора, который, в отличие от протона в приведенных выше примерах, может переходить из одного геминального по отношению к атому фтора положения в другое. Например, 1,4-дихлорпентафторбензолониевый ион, генерированный по приведенной ниже схеме, при повышении температуры раствора от -80 до -60° превращается в смесь 1,4-, 1,3- и 1,2-дихлорпентафторбензолониевых ионов (5, 62 и 33% соответственно). При обработке указанной смеси хлористым водородом получен 1,3,6-трихлорпентафторциклогекса-1,4-диен [69] (схема 10).

Схема 10



Взаимодействие этого диена с SbF_5 в SO_2ClF при -90° приводит к образованию наряду с первичными продуктами отрыва аниона фтора от исходного диена — 1,2,4- и 1,3,4-трихлортетрафторбензолониевым ионам (XXX), (XXXI) — еще двух ионов, которые характеризуются иным, нежели в исходном диене, взаимным расположением атомов хлора — 1,2,3- и 1,3,5-трихлортетрафторбензолониевого ионов (XXXII) и (XXXIII) (схема 11). При повышении температуры до -70° сигналы первично образующихся ионов (XXX) и (XXXI) в спектре ЯМР ^{19}F раствора исчезают и остаются только сигналы продуктов их изомеризации (XXXII) и (XXXIII) в соотношении 1 : 1,3. Интересно, что эти два иона весьма устойчивы: вплоть до -30° они не превращаются в изомеры с двумя атомами фтора в sp^3 -гибридном узле [36] в отличие от других полифторированных

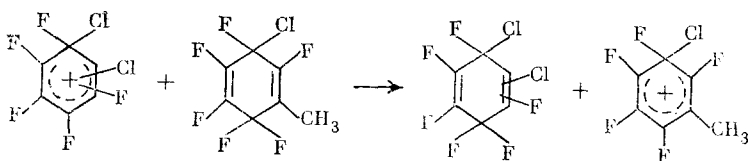
Схема 11



бензолониевых ионов, содержащих в качестве геминального узла группу $-\text{CClF}-$ (см. гл. II). Возможно, это связано с повышением стабильности полифторированных ареноновых ионов относительно циклогексадиенов-предшественников по мере замены атомов фтора в ненасыщенной части иона на атомы хлора, в результате чего повышается энергетический барьер присоединения аниона фтора в резонансные положения аренониевого иона.

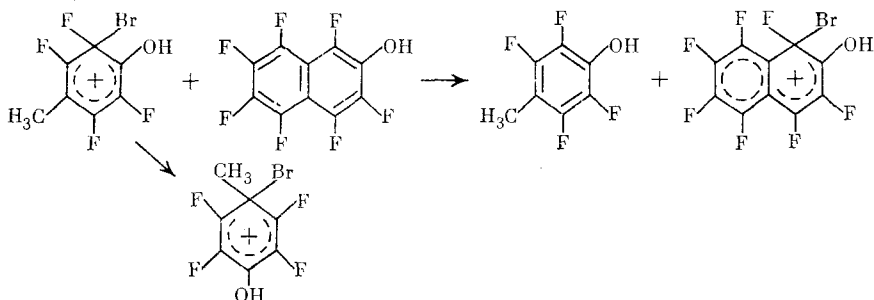
В описанных случаях изомеризация осуществляется, по-видимому, путем внутримолекулярной миграции атома хлора. На это указывает тот факт, что в условиях протекания изомерных превращений дихлор-

пентафтор- и трихлортетрафторбензолониевых ионов не происходит переноса хлора на добавленный в реакционную среду пентафтортолуол или пентафторбензол, хотя оба они при действии смеси $\text{Cl}_2 - \text{SbF}_5$ в SO_2ClF хлорируются: первый с образованием 1-хлор-3-метилпентафторбензолониевого иона [14], а второй — с образованием хлорпентафторбензола [35]. Отсутствие такого переноса в случае добавки пентафтортолуола нельзя объяснить тем, что равновесие смещено в сторону ионов (XXVIII) — (XXXIII), поскольку при добавлении 1-метил-3-хлоргексафторциклогекса-1,4,-диена к раствору, содержащему ионы (XXVIII) и (XXIX), равновесие смещается в сторону иона, являющегося продуктом хлорирования пентафтортолуола [69]:

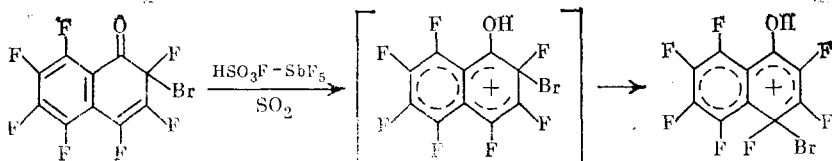


Этого результата следовало ожидать на основании выявленных в работе [15] соотношений между стабилизирующими эффектами атомов галогенов и метильной группы как заместителей в полифторированных арилониевых ионах.

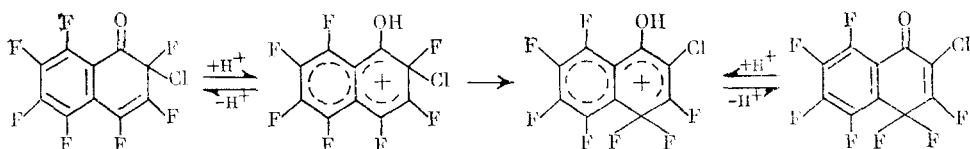
В отличие от этого превращение 1-бром-2-окси-5-метил-1,3,4,6-тетрафторбензолониевого иона в 1-бром-1-метил-4-окси-изомер протекает скорее всего путем межмолекулярной миграции атома брома, поскольку при добавлении в реакционную среду гептафтор-2-нафтола образуются 1-бром-2-оксигептафтор-1-нафталиниониевый ион и 2,3,5,6-тетрафтор-*n*-крезол [27]:



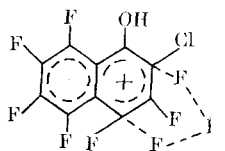
При попытке протонирования 1-кето-2-бромгептафтор-1,2-дигидро-нафталина в системе $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2\text{ClF}$ при $-70 \div -40^\circ$ вообще не удалось наблюдать образования соответствующего этому кетону 1-окси-2-нафталиниониевого иона; при этом был зафиксирован продукт его изомеризации — 1-бром-4-оксигептафтор-1-нафталиниониевый ион, что несомненно является следствием как большей стабильности 1-нафталиниониевого иона по сравнению с 2-нафталиниониевым, так и легкости миграции атома брома [27]:



Интересно, что в случае 1-кето-2-хлоргептафтор-1,2-дигидронафталина удалось зафиксировать отвечающий протонированию этого кетона 1-окси-2-хлоргептафтор-2-нафталиниониевый ион. Последний также изомеризуется в более стабильный 4-окси-1-нафталиниониевый ион, но не путем миграции атома хлора, как можно было бы ожидать на основании известных данных об относительной способности хлор- и фторароматических соединений к изомерным превращениям [67], а формально путем перемещения атома фтора [27]



Этот процесс обусловлен изомеризацией либо иона, либо находящегося в равновесии с ним предшественника, по-видимому, по специфическому механизму (ср. [70]), который реализуется при участии HF и включает циклическое переходное состояние типа (B).



(B)

Таким образом, атомами водорода, хлора и брома ограничивается число групп, с перемещениями которых связаны известные в настоящее время изомеризационные превращения полифторированных аренониевых ионов. По-видимому, только в случае атома хлора реализуется внутримолекулярная миграция из одного положения, занятого атомом фтора, в другое. Применительно к аренониевым ионам в широком смысле выявление относительной склонности различных групп к миграции представляется важным с точки зрения интерпретации причин, обуславливающих ориентацию, наблюдаемую в реакциях ароматических соединений с электрофильными агентами.

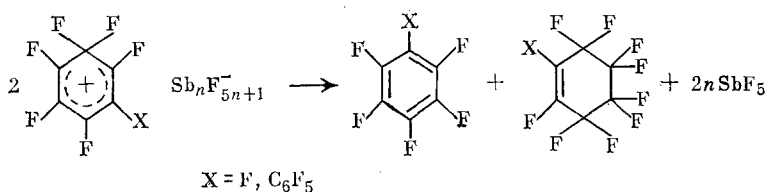
В ряду полифторароматических соединений наиболее изученными реакциями этого типа являются их реакции с нитрующими агентами, в ходе которых атака катионом нитрония может направляться как в незамещенное положение ароматического кольца, так и в положения, занимаемые различными заместителями, в том числе и атомом фтора [3]. В этой связи особый интерес представляет вопрос о способности нитрогруппы к миграции «на фоне полифторированного остова», решению которого препятствует отсутствие способов генерирования стабильных аренониевых ионов, содержащих геминальные атом фтора и нитрогруппу в sp^3 -гибридном узле. Единственный известный в настоящее время фторсодержащий аренониевый ион, соответствующий присоединению катиона нитрония к ароматическому кольцу — 1-нитро-1,3,5-триметил-2,4,6-трифторбензолониевый ион — не проявляет склонности к перегруппировке, тогда как его полностью метилированный аналог — 1-нитрогексаметилбензолониевый ион — легко автомеризуется в результате внутримолекулярной миграции нитрогруппы [30]. Отсутствие перегруппировки в первом случае, по-видимому, следует отнести за счет существенно меньшей устойчивости изомера, соответствующего присоединению катиона нитро-

ния к 2,4,6-трифтормезитилу в положение, занятое атомом фтора; это обуславливает значительную величину активационного барьера перемещения нитрогруппы из положения, занимаемого метильной группой, в соседнее положение.

4. Превращения полифторированных аренониевых ионов, протекающие в присутствии или в среде пentaфтористой сурьмы

Успехи, достигнутые в последние годы в области развития методов генерирования аренониевых ионов в условиях «долгой жизни», не только расширили возможности решения различных вопросов теоретического плана, связанных со свойствами этих частиц, но и позволили поставить на повестку дня вопрос об отыскании путей их синтетического использования. К этой категории можно отнести результаты, полученные при изучении превращений полифторированных аренониевых ионов, протекающих в присутствии или в среде SbF_5 .

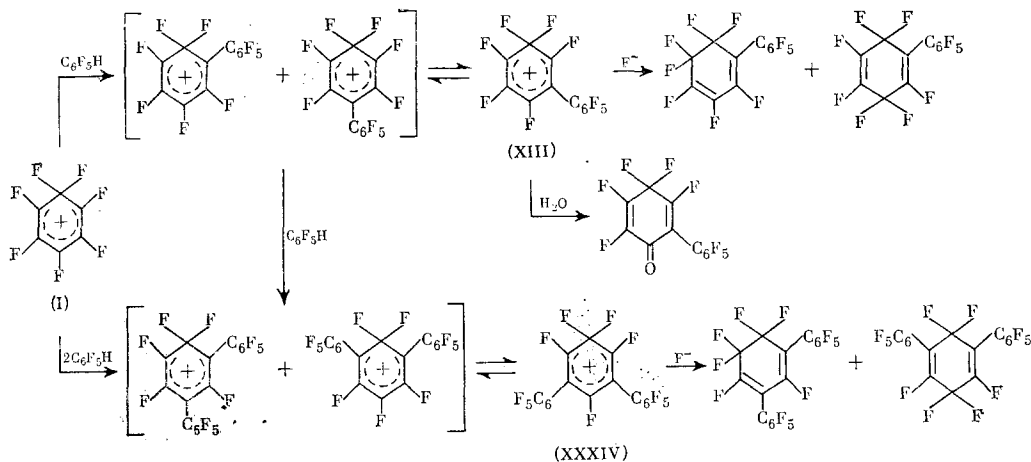
Пожалуй, наиболее интересной чертой этих превращений является проявившаяся в целом ряде случаев способность полифторированных аренониевых ионов к ароматизации в результате формального удаления катиона фтора из sp^3 -гибридного узла. Так, гексафторантимонат гептафторбензолониевого иона в растворе диспропорционирует с образованием равных количеств гексафторбензола и декафторциклогексена [71]. Аналогичное превращение претерпевает гексафторантимонат-перфтор-3-фенилбензолониевого иона, но в этом случае реакция, по-видимому, осложняется фторированием фенилциклогексадиена, находящегося в равновесии с ионом, под действием пентафторида сурьмы, результатом чего является преобладание перфторфенилциклогексена над перфтордифенилом в продуктах реакции [19]:



Ароматизация полифторированных аренониевых ионов наблюдалась также при их взаимодействии с неполностью фторированными ароматическими соединениями в среде SbF_5 . Взаимодействие иона (I) с одним эквивалентом пентафторбензола приводит к образованию перфтор-3-фенил-1-бензолониевого иона (XIII). Для этого превращения предложена схема, предполагающая электрофильную атаку пентафторбензола наиболее электрофильным центром гептафторбензолониевого иона — атомом углерода в n -положении с последующей серией взаимопревращений полифторированных фенилзамещенных циклогексадиенов и бензолониевых ионов [19]. Добавление второго эквивалента пентафторбензола к иону (XIII) или взаимодействие иона (I) с двумя эквивалентами пентафторбензола приводят к образованию перфтор-3,5-дифенилбензолониевого иона (XXXIV). Строение этого иона указывает на то, что второй эквивалент пентафторбензола взаимодействует, по-видимому, не с ионом (XIII), а с перфтор-2-фенилбензолониевым ионом, который находится в равновесии с ионом (XIII) в малой концентрации, после этого реакция протекает по схеме, аналогичной предложенной для образования иона (XIII). Гидролиз растворов солей генерированных указанным способом аренониевых ионов или разбавление их SO_2 приводят к образованию поли-

фторированных фенилзамещенных циклогексадиенонов и циклогексадиенов соответственно [72]

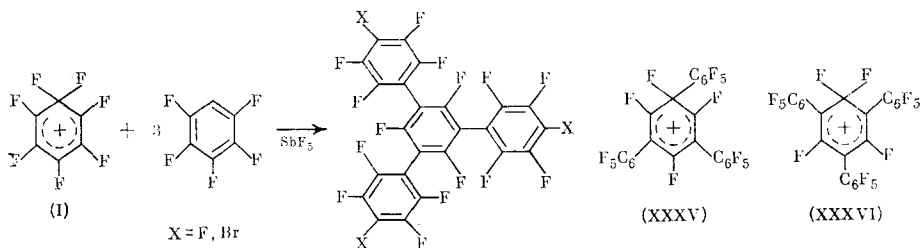
Схема 12



При взаимодействии иона (I) с тремя и более эквивалентами пentaфторбензола в среде SbF_5 не удается зафиксировать образования каких-либо арениевых ионов, содержащих три или более пentaфторфенильных радикалов, а также соединений, отвечающих гидролизу этих частиц или улавливанию их анионом фтора. Вместо этого с выходом до 70% был получен перфтор-1,3,5-трифенилбензол. Это, по-видимому, означает, что сразу после вхождения третьей пentaфторфенильной группы начинается с большой скоростью протекать ароматизация циклогексадиенильного фрагмента какого-либо из перфторфенилбензольных ионов (XXXV) или (XXXVI); этот процесс отличен от упомянутого выше диспропорционирования гексафторантимонатов ионов (I) и (XIII).

Аналогично ион (I) реагирует с 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолом. Из двух наиболее вероятных предшественников полифторированного 1,3,5-трифенилбензола — иона типа (XXXV) или иона типа (XXXVI) (см. схему 13) — предпочтение отдано первому, поскольку его строение соответствует тенденции пentaфторфенильной группы занимать *m*-положение в ненасыщенной части иона, и, кроме того, для бензольных ионов с двумя атомами фтора у sp^3 -гибридизованного атома углерода, к числу которых относится и ион типа (XXXVI), какие-либо процессы ароматизации,

Схема 13

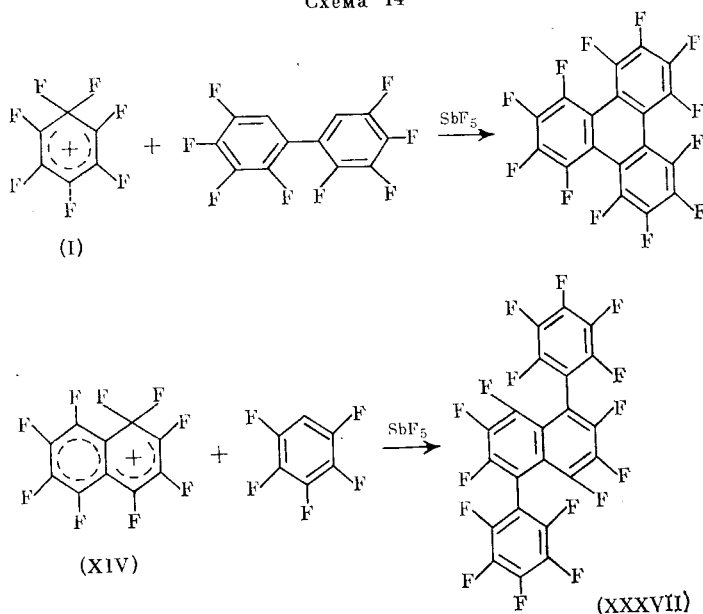


отличные от упомянутого выше диспропорционирования, не наблюдались [72].

Очевидно, что реакции такого типа интересны как путь синтеза труднодоступных полифторированных многоядерных ароматических соедине-

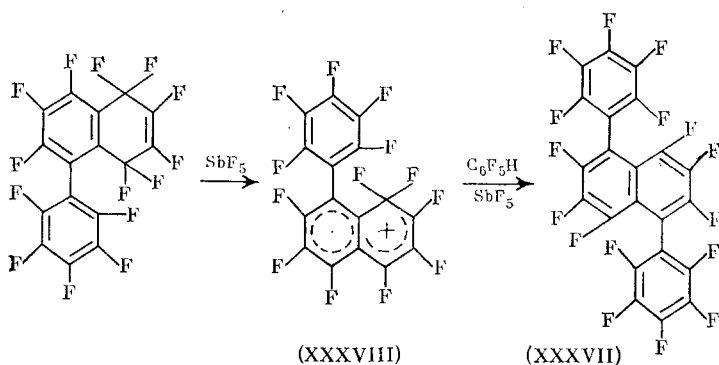
ний. Иллюстрацией этого является синтез перфтортрифенилена из иона (I) и 2,2',3,3',4,4',5,5'-октифторбифенила [72], а также перфтор-1,5-дифенилнафталина (XXXVII) из перфтор-1-нафталиниониевого иона (XIV) и пентафторбензола [21, 73]

Схема 14



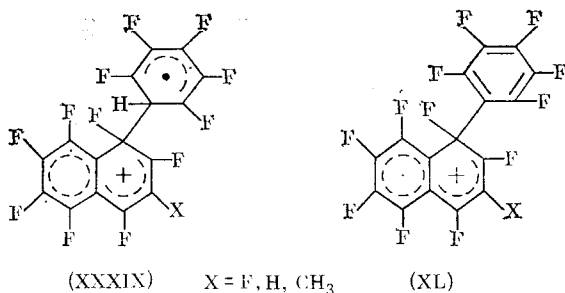
Во второй из этих реакций, по-видимому, происходит электрофильная атака пентафторбензола атомом углерода, находящиеся в положении 4 иона (XIV), что в результате последующей серии изомерных превращений полифторированных фенилнафталиниониевых ионов приводит к перфтор-8-фенил-1-нафталиниониевому иону (XXXVIII). Последний взаимодействует со вторым эквивалентом пентафторбензола, образуя соединение (XXXVII). Реальность этого превращения подтверждена образованием соединения (XXXVII) при взаимодействии предшественника иона (XXXVIII) — перфтор-5-фенил-1,4-дигидронафталина (см. гл. II) — с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 [21] (схема 15):

Схема 15



За ароматизацию циклогексадиенильного фрагмента полифторированных арениониевых ионов в описанных реакциях, вероятно, ответствен-

ны те из изомерных ионов, в которых геминальными заместителями являются атом фтора и пентафторфенильная группа. Это предположение нашло определенную поддержку в том, что полифторированные 1-фенил- и 1,5-дифенилнафталины образуются и в реакциях стабильных катион-радикалов 2-X-гептафторнафталинов ($X = F, H, CH_3$) с пентафторбензолом [21] и тетрафторбензолами [74] в среде SbF_5 . Рассмотрение этих реакций в рамках схем, которые обычно применяются для описания процессов окислительной конденсации ароматических соединений, протекающих с участием катион-радикалов, с учетом ориентации для случаев $X = H, CH_3$ (ср. приведенные в гл. II данные об относительной стабильности изомерных полифторированных аренониевых ионов, содержащих эти заместители), дает основание полагать, что промежуточно образуются частицы типа (XXXIX) и (или) (XL) причем первые, возможно, превращаются во вторые [21].



Приведенные в настоящем обзоре примеры превращений полифторированных аренониевых ионов являются лишь небольшой частью данных, иллюстрирующих тот факт, что с развитием методов генерирования и изучения свойств стабильных карбокатионов открывается новая глава в области органического синтеза. Вытекающие из этого возможности трудно переоценить, и в настоящее время мы являемся свидетелями начального этапа их реализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коптюг В. А. В кн.: Современные проблемы химии карбониевых ионов. Ред. Коптюг В. А. Новосибирск: Наука, 1975, с. 5.
2. Perrin C. L., Skinner G. A. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 93, p. 3389.
3. Штейнгарц В. Д., Якобсон Г. Г. ЖВХО им. Менделеева, 1970, т. 15, с. 72.
4. Olah G. A., Kiovsky T. E. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5692.
5. Olah G. A., Kiovsky T. E. Ibid., 1968, v. 90, p. 2583.
6. Brouwer D. M. Rec. trav. chim., 1968, v. 87, p. 342.
7. Olah G. A., Mo Y. K. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3212.
8. Hehre W. J., Hiebert P. C. J. Am. Chem. Soc., v. 96, p. 7163.
9. Brouwer D. M. Rec. trav. chim., 1968, v. 87, p. 335.
10. Ола Г. А., Питтман Ч. В кн.: Новые проблемы физической органической химии. Ред. Белецкая И. П. М.: Мир, 1969, с. 338.
11. Olah G. A., Pavlath A. E., Olah J. A. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 6540.
12. Shteingarts V. D., Pozdnyakovich Yu. V. и др. Chem. Commun., 1969, p. 1264.
13. Штейнгарц В. Д., Позднякович Ю. В. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 734.
14. Штейнгарц В. Д., Добронравов П. Н. Там же, 1976, т. 12, с. 2005.
15. Штарк А. А., Штейнгарц В. Д. Там же, 1977, т. 13, с. 1662.
16. Штарк А. А., Штейнгарц В. Д. Там же, 1976, т. 12, с. 1449.
17. Добронравов П. Н., Чуйкова Т. В., Позднякович Ю. В., Штейнгарц В. Д. Там же, 1980, т. 16, с. 796.
18. Чуйкова Т. В., Штарк А. А., Штейнгарц В. Д. Там же, 1974, т. 10, с. 1712.
19. Позднякович Ю. В., Чуйкова Т. В., Штейнгарц В. Д. Там же, 1975, т. 11, с. 1689.
20. Штарк А. А., Позднякович Ю. В., Штейнгарц В. Д. Там же, 1977, т. 13, с. 1671.
21. Селиванов Ф. А., Позднякович Ю. В., Чуйкова Т. В., Осина О. И., Штейнгарц В. Д. Там же, 1980, т. 16, с. 1910.

22. Штейнгарц В. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1978.
23. Оксененко Б. Г., Штейнгарц В. Д. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1190.
24. Оксененко Б. Г., Штейнгарц В. Д. Там же, 1976, т. 12, с. 1322.
25. Костина Н. Г., Штейнгарц В. Д. Там же, 1974, т. 10, с. 1705.
26. Ахметова Н. Е., Штейнгарц В. Д. Там же, 1975, т. 11, с. 1226.
27. Ахметова Н. Е., Штейнгарц В. Д. Там же, 1977, т. 13, с. 1269.
28. Штарк А. А. Диск. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск; НИОХ СО АН СССР, 1977.
29. Штейнгарц В. Д., Будник А. Г., Якобсон Г. Г., Ворожцов Н. Н. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1537.
30. Olah G. A., Lin H. C., Mo Y. K. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3667.
31. Децина А. Н., Коптюг В. А. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2158.
32. Децина А. Н., Коптюг В. А. Там же, 1972, т. 8, с. 2215.
33. Исаев И. С., Бураев В. И., Новиков Г. П., Сосновская Л. М., Коптюг В. А. Там же, 1973, т. 9, с. 2430.
34. Штейнгарц В. Д. Там же, 1975, т. 11, с. 461.
35. Добронравов П. Н., Штейнгарц В. Д. Там же, 1977, т. 13, с. 1679.
36. Добронравов П. Н., Штейнгарц В. Д. В сб.: Химия карбокатионов. Оперативные информационные материалы НИОХ СО АН СССР. Новосибирск, 1979, с. 126.
37. Добронравов П. Н., Штейнгарц В. Д. Там же, с. 127.
38. Burdon J., Parsons J. W. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2401.
39. Маматюк В. И., Позднякович Ю. В., Оксененко Б. Г., Бураев В. И., Малыхин Е. В., Штейнгарц В. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1626.
40. Позднякович Ю. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1975.
41. Pozdnyakovich Yu. V., Shteingarts V. D. J. Fluorine Chem., 1974, v. 4, p. 283.
42. Pozdnyakovich Yu. V., Shteingarts V. D. Ibid., 1974, v. 4, p. 297.
43. Маматюк В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1978.
44. Штейнгарц В. Д. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1980, № 7, вып. 3, с. 53.
45. Olah G. A., Lin H. C., Forsyth D. A. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6908.
46. Feeney J., Sutcliffe L. H., Walker S. M. Mol. Phys., 1966, v. 11, p. 117.
47. Hogben M. G., Graham W. A. G. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 283.
48. Feeney J., Sutcliffe L. H., Walker S. M. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2969.
49. Mallory F. B. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7747.
50. Оксененко Б. Г., Штейнгарц В. Д., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 745.
51. Штейнгарц В. Д., Осина О. И., Костина Н. Г. и др. Там же, 1970, т. 6, с. 833.
52. Штарк А. А., Штейнгарц В. Д., Майданюк А. А. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1974, № 14, вып. 6, с. 117.
53. Осина О. И., Штейнгарц В. Д. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 335.
54. Clark D. T., Lilley D. M. J. Chem. Commun., 1970, p. 603.
55. Kispert L. D., Pittman C. U., Le Allison D., Patterson T. B., Gilbert C. W., Hains C. F., Prather J. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5979.
56. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970, с. 75.
57. Young A. E., Sandel V. R., Freedman H. H. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4532.
58. Hine J. Ibid., 1963, v. 85, p. 3239.
59. Baird N. C., Datta R. K. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 3708.
60. Jenson E. D., Taft R. W. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 116.
61. Pews P. G., Tsuno Y., Taft R. W. Ibid., 1967, v. 89, p. 2391.
62. Mason S. F. J. Chem. Soc., 1958, p. 808.
63. Brouwer D. M., Mackor E. L., MacLean C. In: Carbonium Ions, Ed. Olah G. A., Schleyer P. v. R. N. Y.: Wiley-Intersci., 1970, v. II, p. 845.
64. Olah G. A., Comisarov H. B. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2955.
65. Harrison A. G., Kebarle P., Lossing F. P. Ibid., 1961, v. 83, p. 777.
66. Оксененко Б. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1974.
67. Коптюг В. А. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1963.
68. Шубин В. Г., Коптюг В. А. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1976, № 4, вып. 2, с. 131.
69. Добронравов П. Н., Штейнгарц В. Д. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 461.
70. Kende A. S., Macgregor P. Chem. Ind., 1962, p. 460.
71. Штейнгарц В. Д., Позднякович Ю. В. и др. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 2002.
72. Позднякович Ю. В., Штейнгарц В. Д. Там же, 1977, т. 13, с. 1911.
73. Позднякович Ю. В., Чуйкова Т. В., Бардин В. В., Штейнгарц В. Д. Там же, 1976, т. 12, с. 690.
74. Селиванов Б. А., Штейнгарц В. Д. Там же, 1980, т. 16, с. 2108.