

УДК 541.515 : 542.952.1 : 547.413 : 547.539.1

ПЕРЕГРУППИРОВКИ С МИГРАЦИЕЙ АТОМА ФТОРА

Кобрина Л. С., Ковтонюк В. Н.

Обзор посвящен перегруппировкам органических соединений и промежуточных частиц, протекающим с миграцией атома фтора. Проведено рассмотрение сигматропных миграций атома фтора с точки зрения современных теоретических представлений. Особое внимание в обзоре уделено реакциям, идущим с миграцией атома фтора в промежуточных частицах.

Библиография — 87 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

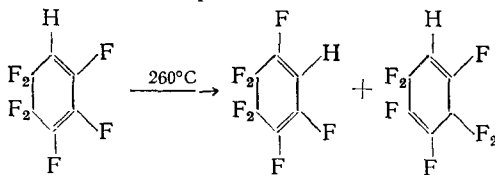
I. Введение	114
II. Сигматропные сдвиги атома фтора в полифторированных олефинах и циклоолефинах	114
III. Миграции атомов фтора в карбенах, 1,3-бирадикалах и ион-радикалах	119
IV. Миграции атомов фтора в радикалах	120

I. ВВЕДЕНИЕ

Перегруппировки органических соединений занимают важное место в органической химии, являясь основой многих синтетических методов. В большом потоке материалов обзорного характера, посвященных самым разным аспектам перегруппировок, немалое внимание уделено перегруппировкам с перемещением атомов галогенов в свободных радикалах, однако практически отсутствуют данные по миграции атома фтора [1]. Последнее обстоятельство становится тормозом в развитии строгой теории превращений этого типа, приводя к распространению неверного представления о невозможности перегруппировок с миграцией атома фтора. Примером этого может служить работа французских исследователей, посвященная теоретическому изучению свободнорадикальных перегруппировок, в которой авторы объясняют отсутствие экспериментальных данных об 1,2-миграции атома фтора высоким барьером такой миграции [2]. В то же время, в последнее десятилетие появилось значительное количество работ, свидетельствующих о миграции атома фтора. Цель настоящего обзора — обобщить имеющиеся в литературе сведения о перегруппировках с перемещением атома фтора в самых различных ситуациях, провести некоторые сопоставления с миграциями атомов других галогенов, устранив тем самым возникшие противоречия между теоретическими и экспериментальными работами. Перегруппировки, в которых принимает участие анион фтора, подробно в обзоре не рассматриваются.

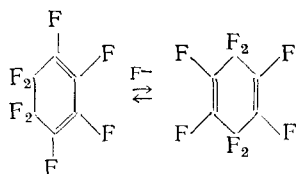
II. СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ АТОМА ФТОРА В ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ОЛЕФИНАХ И ЦИКЛООЛЕФИНАХ

Впервые изомеризация полифторированных олефинов была обнаружена Тэтлоу [3] при пиролизе октафторциклогекса-1,4-диена и 1Н-гептафторциклогекса-1,3-диена в проточной никелевой аппаратуре.

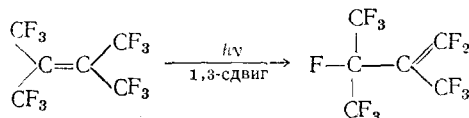


Позднее, при изучении изомеризации двух октафторциклогексодиенов [4, 5], было показано, что установление равновесия между двумя диенами ускоряется фторид-анионом, и высказано предположение, что

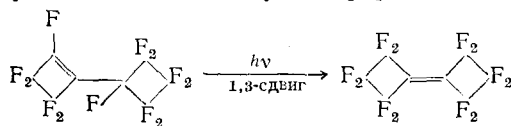
изомеризация при термоллизе в никелевой аппаратуре [3] также протекает при участии фторид-аниона.



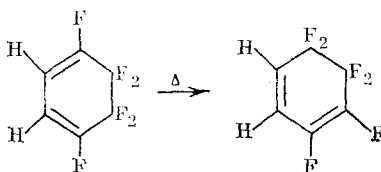
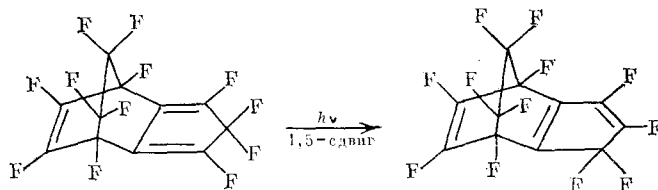
В ряду полифторированных олефинов наблюдается фотохимическая миграция атома фтора. Так, фотохимический 1,3-сдвиг атома фтора был привлечен для объяснения изомеризации перфтор-2,3-диметилбут-2-ена [6].



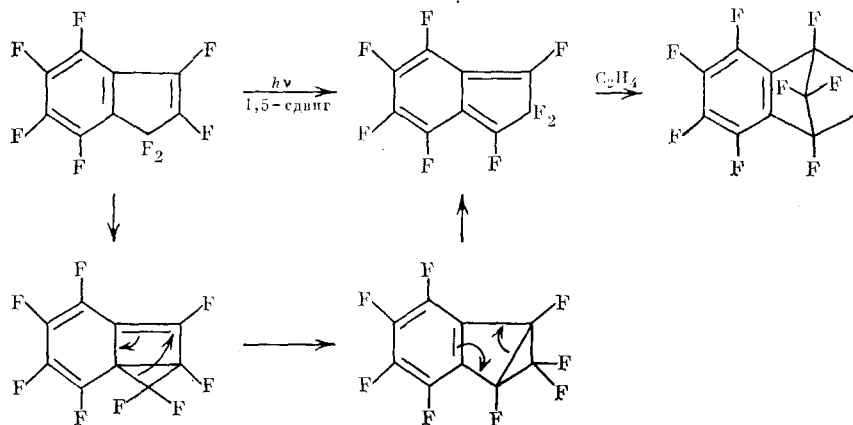
1,3-Сигматропный сдвиг атома фтора наблюдали при фотоллизе перфторированных производных циклобутена [7].



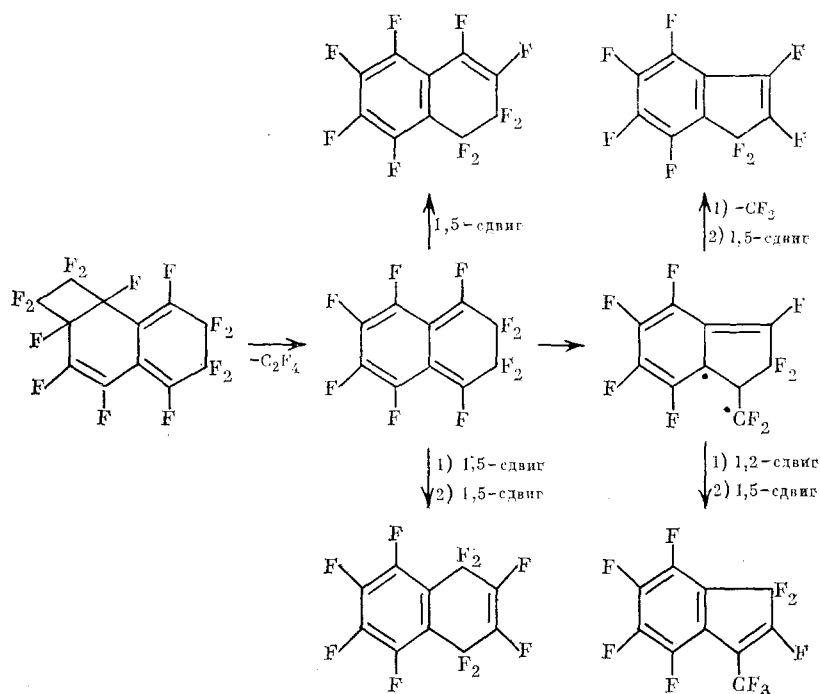
В ряду полициклоалкенов и диенов сигматропный сдвиг атома фтора был использован для объяснения изомеризаций, имеющих место как при фотоллизе, так и при термоллизе [8—10].



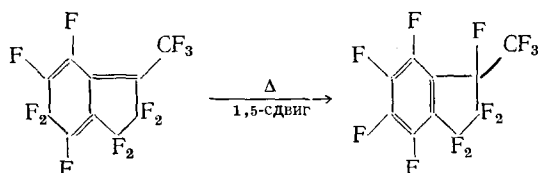
Получены экспериментальные подтверждения сигматропной миграции атома фтора при фотоллизе перфториндена — перфторизоинден уловлен в виде аддукта с этиленом [10]. Имеется, однако, возможность альтернативного пути образования перфторизоиндена, не требующего привлечения сигматропного сдвига атома фтора [11].



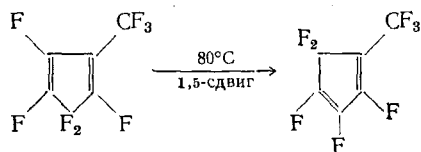
Сигматропными сдвигами атома фтора объяснено образование перфторированных производных 1,2- и 1,4-дигидронафталинов и перфторинденов при термоллизе перфторированных трициклических триенов [12].



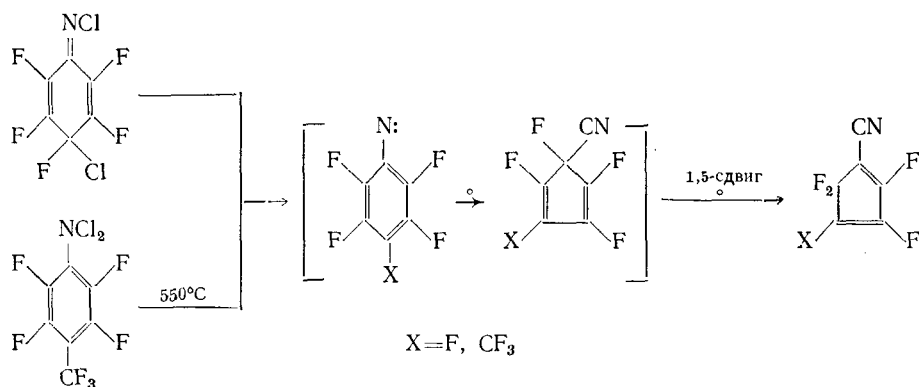
В литературе есть еще несколько примеров термических изомеризаций, включающих 1,5-сигматропный сдвиг атома фтора. Так, при термоллизе перфтор-7-метилбицикло[4,3,0]нона-1,4,6-триена миграция атома фтора приводит к образованию перфторметилиндана [13].



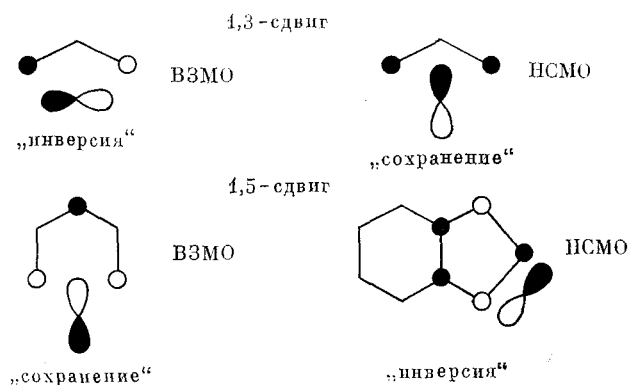
Сигматропная миграция атома фтора наблюдается при термоллизе перфтор-2-метилциклопентадиена [14].



1,5-Сигматропный сдвиг атома фтора привлекался также для объяснения образования полифторированных производных циклопентадиена при термоллизе окиси гексафторбензола Дьюара [15] и при термической изомеризации перфторированных арилнитренов [16, 17].

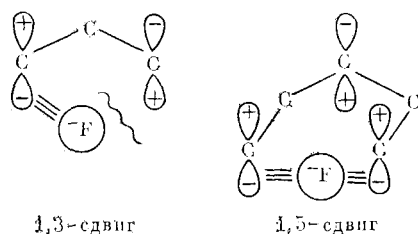


Большое практическое значение изомеризаций, включающих сигматропный сдвиг атома фтора, в химии полифторированных олефинов и циклоолефинов привело к попыткам систематизации и теоретического рассмотрения этих процессов. В работе [5] сигматропные сдвиги атома фтора обсуждаются с точки зрения теории граничных орбиталей. Приближение граничных орбиталей показывает, что подобно миграции алкильных групп, для атома фтора разрешенными являются 1,3- и 1,5-сдвиги. Миграцию можно представить как перемещение атома фтора в аллильном или пентадиенильном радикалах:

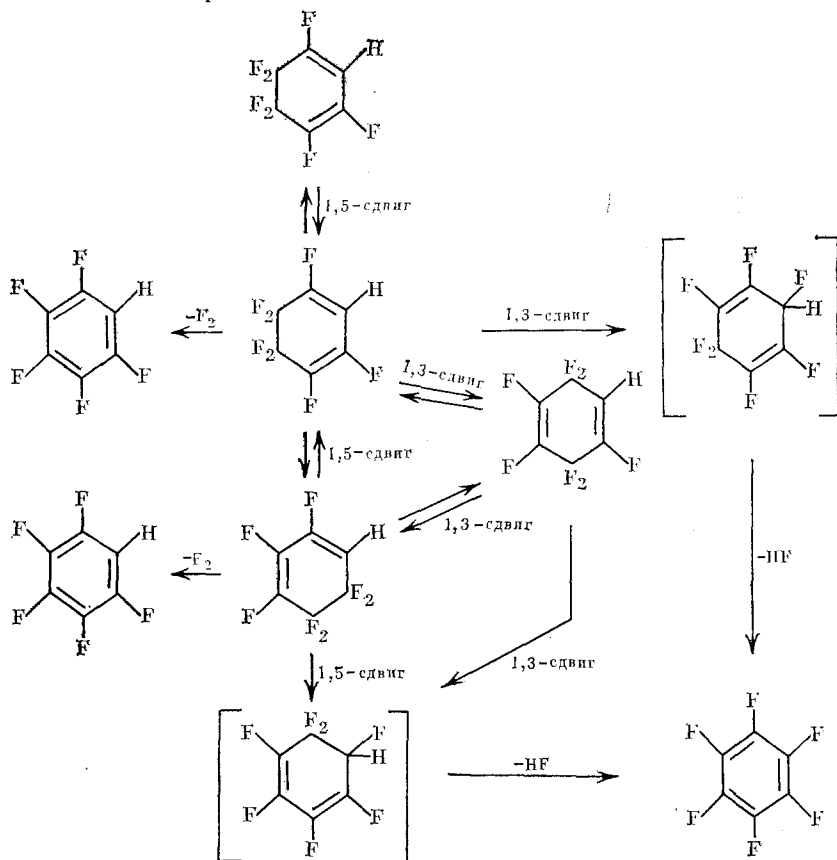


В термическом 1,3-сдвиге участвуют две доли p -атомной орбитали атома фтора и в процессе миграции происходит «инверсия» орбиталей атома фтора. В случае фотохимической 1,3-перегруппировки, протекающей из возбужденного состояния, конфигурация орбиталей сохраняется. Для 1,5-сдвига правила меняются на обратные: для термических реакций конфигурация орбиталей сохраняется, а для фотохимических процессов должна «наблюдаться» инверсия.

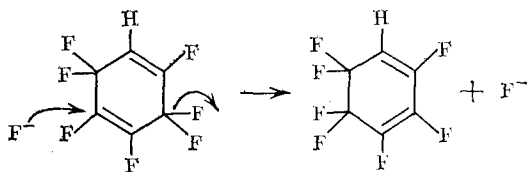
Авторы работы [18] считают, что описание миграции атомов фтора в рамках сигматропного сдвига может осложняться участием неподеленных пар электронов у атома фтора. Приближенной картиной учета этого влияния может быть рассмотрение миграции фтора в виде аниона, имеющего сферическую симметрию, в аллильном или пентадиенильном катионе. При таком рассмотрении разрешенным с точки зрения орбитального взаимодействия является только 1,5-сдвиг.



Действительно, пиролиз полифторциклогексадиенов показывает явную предпочтительность 1,5-сдвига атома фтора по сравнению с 1,3-сдвигом [18]. Однако эти данные не могут свидетельствовать о «запрете» 1,3-сдвига атома фтора. Анализ результатов, приведенных в начале этого раздела, также показывает, что легче протекают термические 1,5-сдвиги [12—17] и фотохимические 1,3-сдвиги атома фтора [6, 7], т. е. те процессы, в которых должна «сохраняться» конфигурация орбиталей атома фтора. Изучение взаимопревращения гептафторциклогексадиенов, привело авторов работы [5] к выводу о том, что процессы миграции атома фтора, протекающие с «сохранением», идут предпочтительнее процессов требующих «инверсии» орбиталей атома фтора, хотя степень этой предпочтительности невысока.

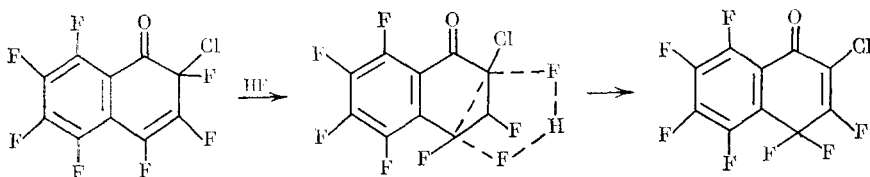


Результаты работы [18] показывают также, что к интерпретации наблюдаемых изомеризаций с привлечением сигматропных сдвигов атома фтора нужно подходить осторожно, так как 1,3-, а также, вероятно и 1,5-миграция атома фтора катализируются фторид-анионом.



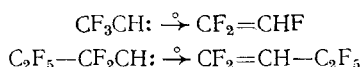
Так, результаты термолитиза гепта- и октафторциклогексадиенов в новых пирексовых и кварцевых трубках значительно отличаются от результатов, полученных в старых трубках, в которых проделано более 20 пиролизом. При пиролизе в старых трубках, также как и при пиролизе в присутствии фторида натрия, начинает идти в заметной степени 1,3-миграция атома фтора и ароматизация исходных диенов. Кроме

того, в литературе известно довольно много примеров катализируемой HF 1,3-миграции атома фтора [19, 20]. Примером является изомеризация полифторированных циклических диенов.

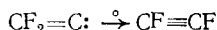


III. МИГРАЦИЯ АТОМА ФТОРА В КАРБЕНАХ, 1,3-БИРАДИКАЛАХ И ИОН-РАДИКАЛАХ

Известно немного примеров 1,2-сдвига атома фтора в карбенах [21, 22]. Найденный ряд миграционной способности [23] свидетельствует о том, что водород, хлор и перфторалкильная группа мигрируют легче, чем атом фтора [21, 24]: $\text{Cl} > \text{H} > \text{C}_2\text{F}_5 > \text{F}$.

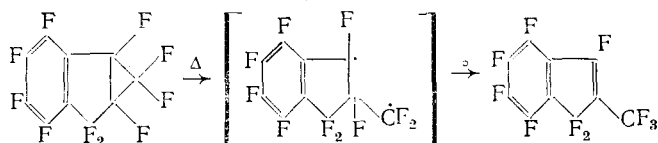


В последнее время в плане изучения винилиден-ацетиленовой перегруппировки, уделялось много внимания возможности образования дифторацетилена при изомеризации дифторвинилидена.



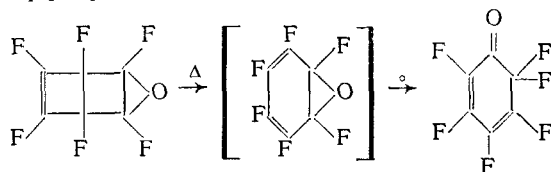
В ряде работ приведены соответствующие расчеты различными квантовохимическими методами [25–27], которые показали наличие довольно высокого энергетического барьера (~ 36 ккал/моль) для миграции атома фтора в этом процессе, в то время как атом водорода в аналогичной реакции мигрирует практически безбарьерно [26]. Наличие высокого барьера для 1,2-миграции атома фтора Попл [26] связывает с антиароматическим характером циклического 4π -электронного переходного состояния. Высокий энергетический барьер 1,2-сдвига атома фтора в этой реакции является, вероятно, причиной того, что до сих пор не удалось зафиксировать экспериментально перегруппировку дифторвинилидена в дифторацетилен [28].

1,2-Миграция атома фтора наблюдается при термической изомеризации с раскрытием цикла перфторциклопропановых производных [12, 29].



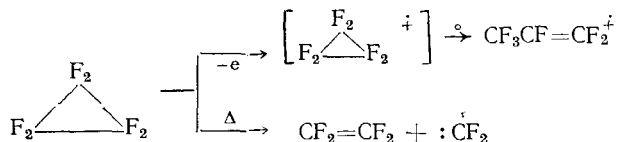
Образование перфторметилинена при термоллизе перфторированных трициклических производных циклопропана может происходить как в результате изомеризации с раскрытием циклопропанового кольца и последующей 1,2-миграции атома фтора в промежуточном 1,3-биридикале, так и синхронно [29].

Подобным образом при термоллизе окиси гексафторбензола Дьюара [15], протекающем, вероятно, через образование окиси гексафторбензола, образуется перфторциклогексадиен-2,4-он-1.



В отличие от вышеприведенных термических реакций перфторциклопропановых производных, предполагается, что образование циклогексадиенона из окиси гексафторбензола Дьюара осуществляется в результате миграции атома фтора в цвиттер-ионе [15].

Перегруппировка с миграцией атома фтора наблюдается при фотоионизации перфторциклопропана [30].

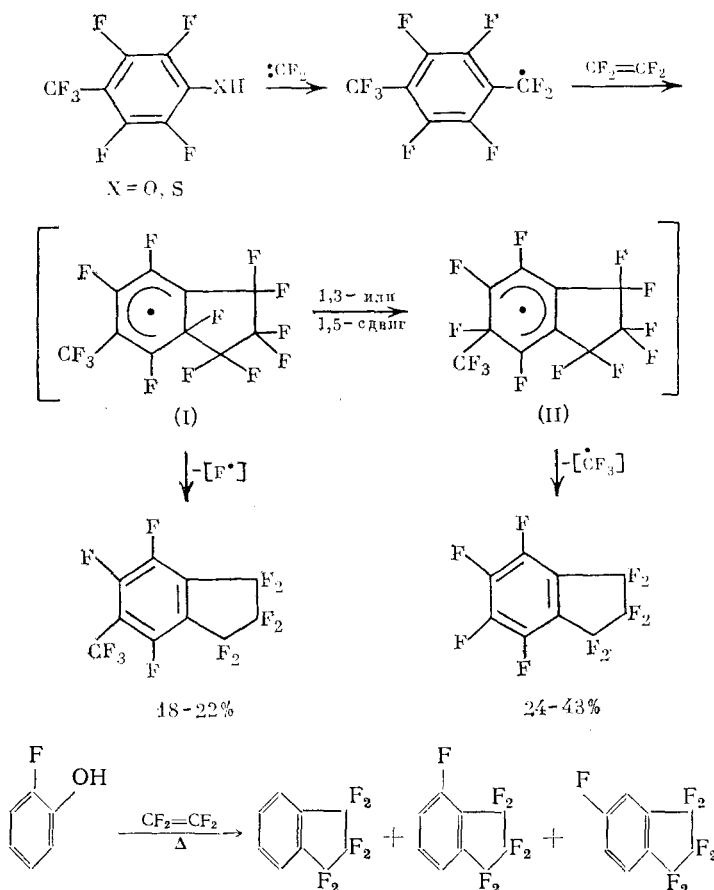


Следует отметить, что термоллиз перфторциклопропана не приводит к образованию перфторпропена, а сопровождается распадом до тетрафторэтилена с выбросом дифторкарбена [31].

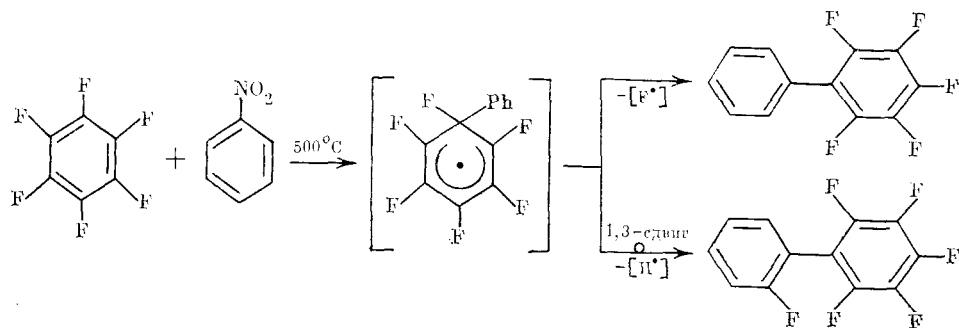
IV. МИГРАЦИИ АТОМОВ ФТОРА В РАДИКАЛАХ

1. 1,3- и 1,5-Сдвиги в циклогексадиенильных радикалах

Для объяснения преимущественного образования перфториндана при сопиролизе перфтор-*n*-крезола и перфтор-*n*-тиокрезола с тетрафторэтиленом [32], был предложен механизм, согласно которому в соответствующих σ -комплексах (I) происходит 1,3- или 1,5-сигматропный сдвиг атома фтора с образованием изомерного σ -комплекса (II). Стабилизация σ -комплекса (II) с отрывом трифторметильного радикала приводит к перфториндану. Аналогичный механизм предлагался также для объяснения образования 1,1,2,2,3,3,5-гептафториндана наряду с гексафторинданом 1,1,2,2,3,3,4-гептафторинданом при сопиролизе *o*-фторфенола с тетрафторэтиленом, соотношение 1 : 2.5 : 2.2 соответственно [33].

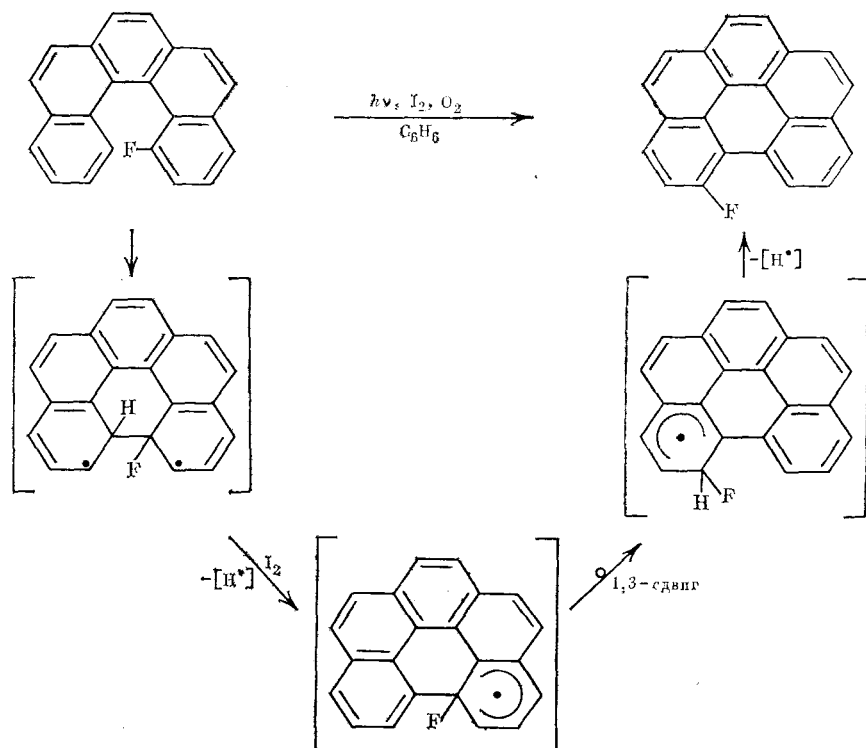


Предполагается, что миграция атома фтора имеет место при высокотемпературной реакции нитробензола с гексафторбензолом [34], в которой масс-спектрометрически был обнаружен 2,2'3,4,5,6-гексафторбифенил.

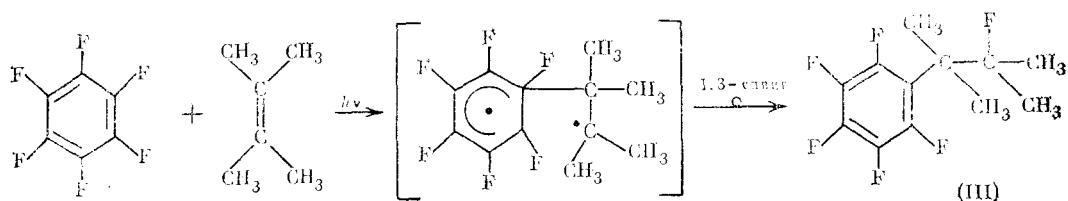


Образование этого же продукта было зафиксировано в реакции пероксида бензоила с гексафторбензолом [35].

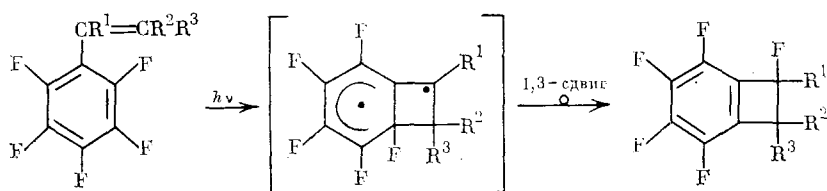
Подобная миграция атома фтора предложена недавно для объяснения механизма фотоциклизации 1-фтор [5] гелицена [36].



Фотолиз гексафторбензола в присутствии 2,3-диметилбутена-2 приводит, главным образом, к продукту (III), образование которого связано, по-видимому, с 1,3-миграцией атома фтора из кольца в боковую цепь в промежуточном бирадикале [37].

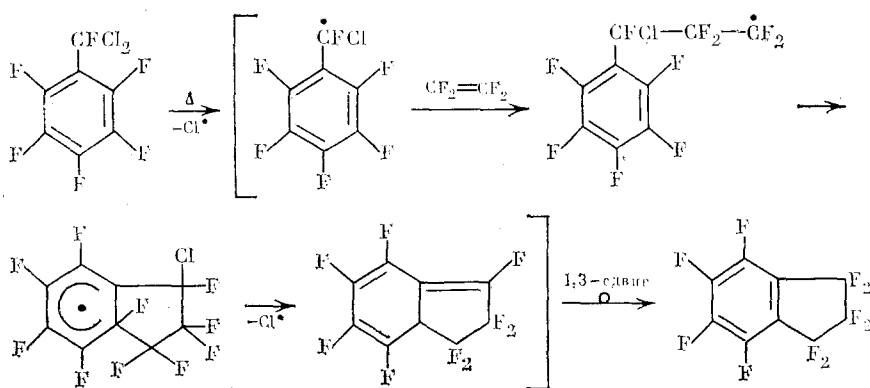


Миграция атома фтора наблюдается также при фотоциклизации полифторированных алкилбензолов в газовой фазе [38], приводящей к образованию фторсодержащих бензоциклобутенов.



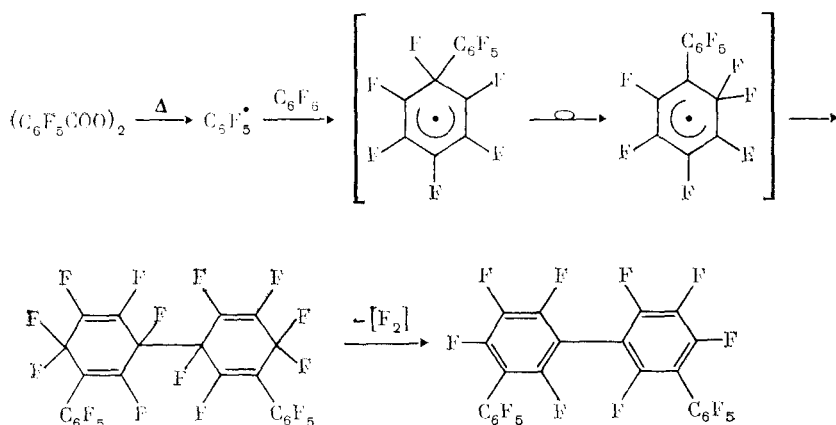
Миграция атома фтора может протекать как 1,3-сигматропный сдвиг, согласованный с процессом циклизации или следующий за ним, хотя авторы не исключают возможность протекания многократного 1,5-сдвига атома фтора.

Подобная циклизация с миграцией атома фтора в боковую цепь наблюдается также при сополиролизе пентафторбензотрихлорида с трифторхлорэтиленом [39] и α,α -дихлоргексафтортолуола с тетрафторэтиленом [40].

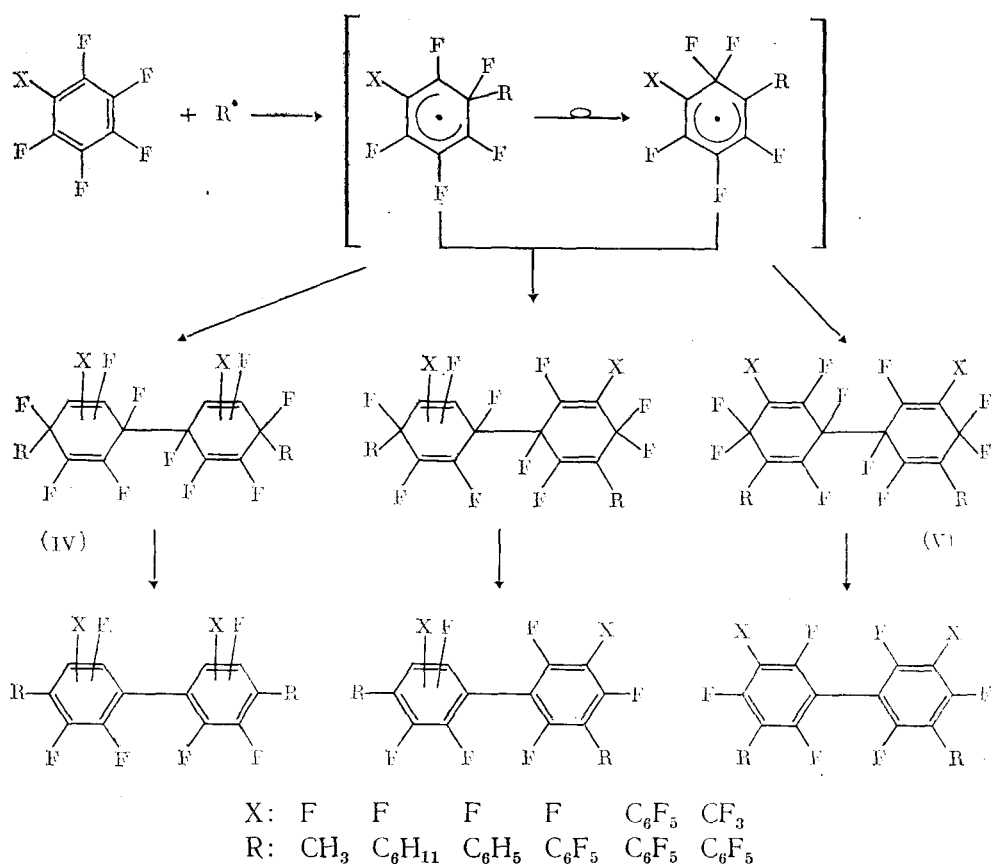


2. 1,2-Миграция атома фтора в циклогексадиенильных радикалах

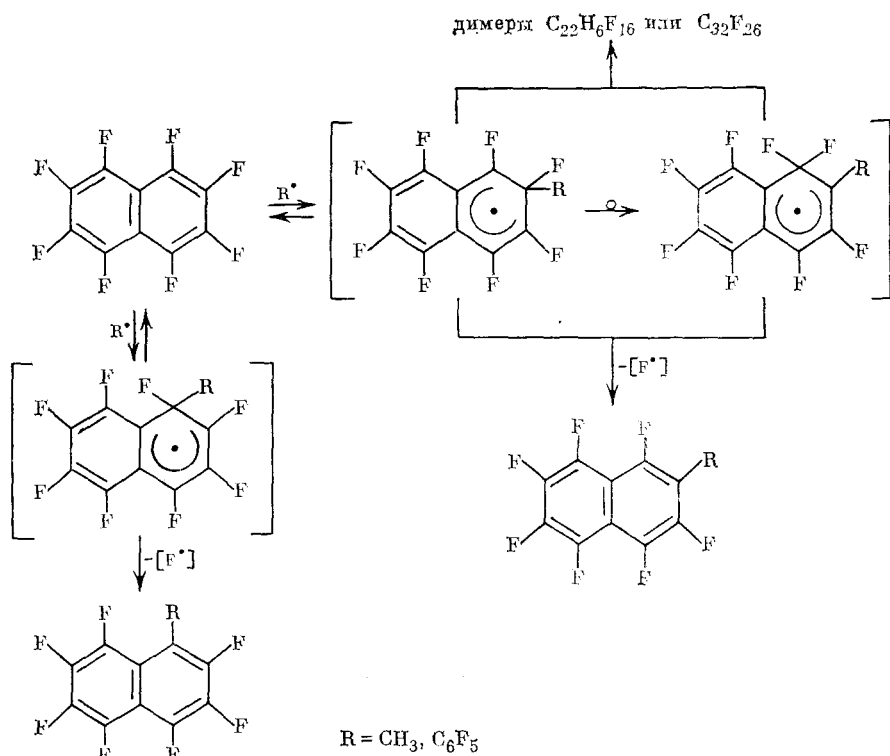
Еще 10 лет назад 1,2-миграция атома фтора в радикалах считалась невозможной [41]. За прошедшее время появилась серия работ, в которых имеются экспериментальные доказательства того, что такая миграция в определенных условиях осуществима. Наиболее подробно изучена 1,2-миграция атома фтора в циклогексадиенильных радикалах, образующихся в радикальных реакциях полифторароматических соединений. Впервые перегруппировка циклогексадиенильных радикалов с миграцией атома фтора была обнаружена при изучении взаимодействия гексафторбензола с пероксидом пентафторбензоила при 200°С [42]. Дефторирование смеси продуктов этой реакции состава $C_{24}F_{22}$ привело к образованию с количественным выходом *м,м*-перфторкватерфенила, что дало основание считать предшественником этого соединения перфтор-3,3'-дифенил-1,1',4,4'-тетрагидрокватерфенил — димер σ -комплекса присоединения пентафторфенильного радикала к гексафторбензолу. Очевидно, что этот димер не может быть получен при димеризации первичного σ -комплекса, а является продуктом димеризации вторичного σ -комплекса, образующегося при перегруппировке с миграцией атома фтора из геминального узла циклогексадиенильного радикала в соседнее положение.



Аналогичная перегруппировка имеет место в циклогексадиенильных радикалах, образующихся при взаимодействии гексафторбензола с фенильным [43], метильным [44] и циклогексильным [45] радикалами, а также октафтортолуола [46] и декафторбифенила [47] с пентафторфенильным радикалом.



В циклогексадиенильных радикалах, образованных присоединением перфторалкильных [44, 48, 49] и пентафторбензоилокисильного [42, 50] радикалов к полифторароматическим соединениям, перегруппировка с миграцией атома фтора не идет. Общий характер перегруппировки полифторированных циклогексадиенильных радикалов с 1,2-миграцией атома фтора подтверждается результатами взаимодействия октафторнафталина с метильным и пентафторфенильным радикалами [51].



Особенностью этих реакций является относительно высокий выход 2-замещенных производных октафторнафталина, что может быть связано с обратимым присоединением метильного и пентафторфенильного радикалов к ароматическому ядру и обусловленной тем самым возможностью взаимопревращений изомерных σ -комплексов. Необратимое выведение из равновесия σ -комплексов, образующих при присоединении этих радикалов в положение 2 октафторнафталина, за счет перегруппировки с миграцией атома фтора из геминального узла циклогексациенильного радикала в положение 1 обеспечивает накопление более стабильных σ -комплексов, дефторирование которых и дает 2-замещенные гептафторнафталины.

На примере реакции гексафторбензола с циклогексильным радикалом [45] был проведен анализ кинетической схемы взаимодействия полифторароматических соединений с радикалами. Из этого анализа вытекает, что перегруппировка является мономолекулярным процессом, так как отношение выходов продуктов (IV)/(V) (см. схему на стр. 123) является линейной функцией от концентрации циклогексильного радикала (R'), которая зависит от исходной концентрации (c_0) источника радикала.

$$(IV)/(V) = K[R'] = f(c_0 \text{ пероксида})$$

Аналогичный анализ, проведенный в предположении бимолекулярного процесса перегруппировки, дает отношение (IV)/(V), не зависящее от концентрации радикала. Экспериментальные данные показывают, что в действительности соотношение продуктов (IV)/(V) меняется с изменением концентрации ди-*трет*-бутилпероксида.

На примере взаимодействия гексафторбензола с фенильным, пентафторфенильным и циклогексильным радикалами была установлена зависимость степени перегруппировки от температуры реакции и концентрации источника радикала [44]. Повышение температуры реакции приводит к увеличению степени перегруппировки. С увеличением концентрации источника радикала уменьшается время жизни радикальных σ -комплексов в результате увеличения их концентрации в растворе и, как следствие, уменьшается степень перегруппировки.

Оценка роли факторов, связанных со структурой геминального узла полифторированных циклогексadiensильных радикалов, в протекании перегруппировки с миграцией атома фтора показывает, что возможный вклад стерических напряжений в геминальном узле σ -комплексов весьма незначителен. Картина влияния концентрации источника радикала на степень перегруппировки одинакова для σ -комплексов присоединения к гексафторбензолу как метильного, так и циклогексильного радикалов, близких по полярности, но заметно отличающихся по своим стерическим требованиям [44] (таблица).

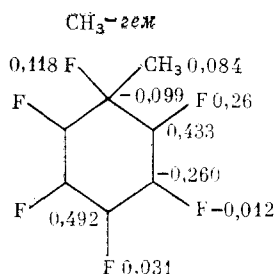
Для оценки влияния природы заместителя в геминальном узле на стабильность радикального σ -комплекса был проведен расчет полных энергий ($E_{\text{полн}}$) и распределения спиновых плотностей перегруппированных и неперегруппированных σ -комплексов метильного и трифторметильного радикалов с гексафторбензолом [44]. Расчеты проводились неограниченным методом Хартри-Фока в приближении ЧПДП со стандартной параметризацией Попла и Сегала [52]. Использовались оптимальные для фторированных циклогексadiensильных радикалов величины длин связей и углов, полученные в работе [53] в результате расчетов методом ЧПДП с той же параметризацией.

Результаты расчета (рисунок) показывают, что при присоединении метильного радикала к гексафторбензолу перегруппированные σ -комплексы стабильнее неперегруппированных на 11,6 ккал/моль, тогда как в случае атаки гексафторбензола трифторметильным радикалом ситуация является обратной — более стабильными (на 3,8 ккал/моль) оказываются неперегруппированные σ -комплексы.

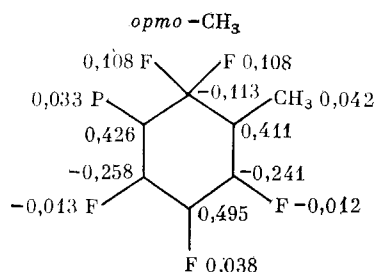
Соотношение плотности неспаренного электрона в различных положениях ненасыщенной части неперегруппированных σ -комплексов ме-

Оценка вклада стерических эффектов в движущие силы перегруппировки [44]

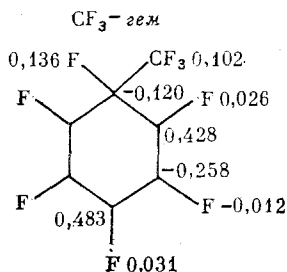
Концентрация пероксида ди-трет-бутила (М)	Степень перегруппировки	
	CH_3^{\cdot}	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}^{\cdot}$
0,77	0,29	0,27
0,42	0,50	0,32
0,38	0,58	0,47
0,33	0,85	0,58
0,19	1,12	0,68



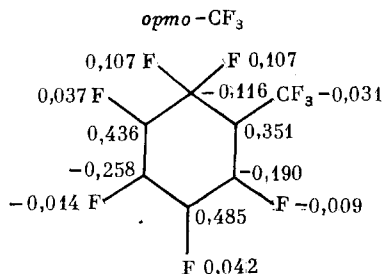
$E_{\text{полн}} - 5681, 5153 \text{ эВ}$



$E_{\text{полн}} - 5682, 0125 \text{ эВ}$



$E_{\text{полн}} - 7777, 9177 \text{ эВ}$



$E_{\text{полн}} - 7777, 7468 \text{ эВ}$

Распределение спиновой плотности и полные энергии полифторированных циклогексadiensильных радикалов [44]

тильного и трифторметильного радикалов с гексафторбензолом практически одинаково, тогда как для геминальных узлов наблюдаются заметные отличия при переходе от неперегруппированных σ -комплексов к перегруппированным: для случая присоединения метильного радикала на атомах фтора дифторметиленовой группы геминального узла оказывается сосредоточенной большая доля спиновой плотности, а в случае присоединения трифторметильного радикала доля спиновой плотности на атомах фтора геминального узла оказывается меньше, чем в неперегруппированном σ -комплексе.

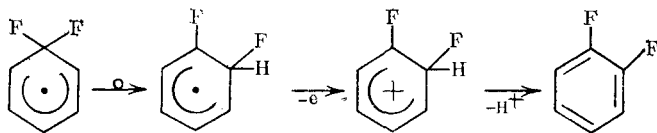
Таким образом, результаты расчетов показывают, что причиной перегруппировки может быть выигрыш в энергии при образовании геминального узла с двумя атомами фтора. Возрастание прочности связи C—F с накоплением геминальных атомов фтора в литературе известно [54], имеются также данные о более высокой стабильности полифторированных аренииевых ионов, имеющих два атома фтора в геминальном узле, по сравнению с изомерами, содержащими в геминальном узле отличные от атома фтора заместители [55].

Хотя дифторметиленовая группа является насыщенной, тем не менее она проявляет электронодефицитный характер [56]. Перфторалканы, например, образуют комплексы с электронодонорными растворителями [57]. Эти данные послужили Либману основанием при анализе электронных эффектов дифторметиленовой группы рассматривать ее как аналог карбонильной группы [58].

Если применить этот подход к анализу стабильности радикальных σ -комплексов, то в том случае, когда в геминальном узле содержится два атома фтора, σ -комплекс после формальной замены дифторметиленовой группы на карбонильную, можно рассматривать как замещенный феноксильный радикал. Относительно высокая стабильность различных замещенных феноксильных радикалов известна давно [59].

В тех случаях, когда в геминальном узле оказывается атом фтора и заместитель с высокой электроотрицательностью (перфторалкильные и пентафторбензоилокисильные группы), электроноакцепторные свойства образовавшегося узла остаются весьма сильными. В литературе имеются данные о способности трифторметильной группы к сопряжению с радикальным центром [60]. В то же время замена атома фтора дифторметиленового узла полифторированного радикального σ -комплекса на донорный заместитель (метильная, циклогексильная группы) должна приводить, по-видимому, к резкому уменьшению акцепторных свойств насыщенного узла. Эти различия и определяют в известной мере возможность протекания перегруппировки фторированных радикальных σ -комплексов с миграцией атома фтора из геминального узла в соседнее положение.

Авторы работы [61] привлекли 1,2-сдвиг атома фтора в радикальных σ -комплексах для объяснения образования довольно значительных количеств полифторароматических соединений при взаимодействии бензола с CsTlF_4 . Проведенный ими расчет энергий циклогексадиенильных радикалов методом CNDO/2 показывает, что стадия 1,2-миграции атома фтора является экзотермической.

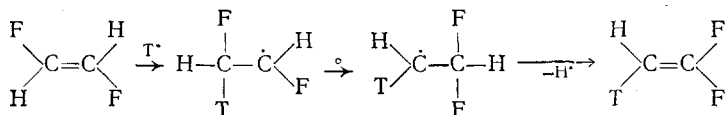


Авторы считают эту стадию ключевой для фторирования ароматических соединений, несмотря на то, что, по их мнению, она является запрещенной с точки зрения правил орбитальной симметрии. Однако такой запрет нельзя рассматривать как абсолютный. Движущая сила процесса перегруппировки имеет, по-видимому, чисто термодинамическую природу, связанную с тем, что радикал, образующийся в результате перегруппировки, намного стабильнее исходного.

В 1981 г. появилась работа французских ученых [2], посвященная теоретическому изучению свободнорадикальных миграций. Имн был проделан расчет методом STO-3GRHF ряда вырожденных 1,2-перегруппировок β -замещенных этильных радикалов. За величину энергетического барьера реакции была взята разность энергий между β -замещенным этильным радикалом и симметричной мостиковой структурой, принятой за переходное состояние процесса.

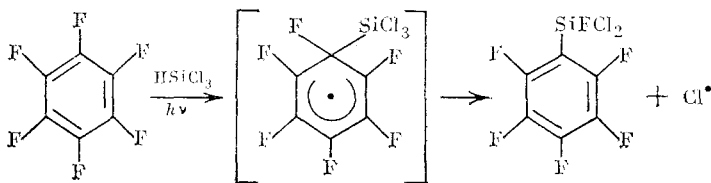


Для 1,2-сдвига атома фтора, также как и для 1,2-сдвига атома водорода и таких групп как OH, NH₂ и CH₃, расчет дал очень высокий барьер реакции (F—107 ккал/моль, H—88 ккал/моль). Авторы считают, что энергия активации этих перегруппировок намного выше энергии активации таких процессов как рекомбинация, перенос и др. и по этой причине экспериментально эти перегруппировки не фиксировались. Вероятно, авторам не были известны ни результаты работ по радикальным реакциям полифторароматических соединений [42—51], обсуждение которых приведено выше, ни работа [62] об 1,2-сдвиге атома фтора в 1,2-дифторэтильном радикале, полученном при присоединении трития к *транс*- и *цис*-1,2-дифторэтилену.



Следует также отметить, что использованный в работе [2] метод дает сильно завышенные барьеры перегруппировок. Недавно был проведен расчет 1,2-миграций в свободных радикалах методом MNDO-SCF-MO [63]. Вычисленные в этой работе барьеры перегруппировок значительно ниже, чем в предыдущей работе [2] и согласуются с экспериментальными данными по известным в литературе перегруппировкам. К сожалению, авторами [63] не был проведен расчет 1,2-миграции атома фтора.

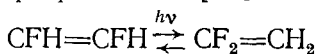
В литературе есть еще несколько примеров, связанных с 1,2-миграцией атома фтора в реакциях, которые могут протекать через образование свободных радикалов. Так, фотохимическое взаимодействие гексафторбензола с трихлорсиланом [64] приводит в основном к дихлорфтор(пентафторфенил)силану.



Предполагается, что образование этого продукта связано с перегруппировкой в первоначальном σ -комплексе трихлорсилильного радикала с гексафторбензолом. Позднее было показано, что подобная перегруппировка является распространенной реакцией в ряду кремнийорганических соединений [23].



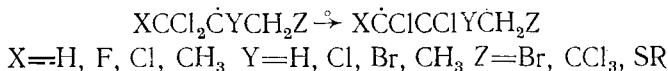
Фотохимический обмен атомов водорода и фтора наблюдается при фотолизе изомерных дифторэтиленов [65].



Механизм такого обмена пока не изучен.

3. Сопоставление 1,2-миграции атома фтора с 1,2-миграцией других атомов галогенов

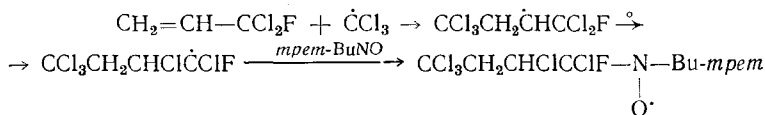
В отличие от 1,2-миграции атома фтора, 1,2-миграция других галогенов, в частности, хлора и брома в радикалах хорошо известна. Так, широко распространена 1,2-миграция атома хлора в алкильных радикалах [1, 66, 67].



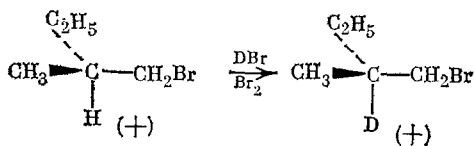
Накопленный материал позволил утверждать, что эта миграция осуществляется внутримолекулярным путем, а проведенные теоретические расчеты [2, 65] показывают, что 1,2-миграция атома хлора идет через мостиковое переходное состояние с относительно невысоким энергетическим барьером (26,4 ккал/моль [65]). Был построен ряд относительной стабильности радикалов [67], левая часть которого совпадает с известным рядом относительной стабильности углеводородных радикалов (первичные < вторичные < третичные).



Следует отметить, что в случае возможной конкуренции между 1,2-сдвигами атома хлора или атома фтора, реализуется всегда сдвиг атома хлора [68, 69].



1,2-Миграция атома брома в алкильных радикалах протекает с еще большими скоростями, чем миграция хлора. Авторы работы [70], анализируя литературные данные, пришли к заключению, что скорости этих перегруппировок могут достигать величины $>10^8$ с⁻¹ для хлора и $>10^{10}$ с⁻¹ для брома. 1,2-Миграция атома брома не является таким широко распространенным процессом, как 1,2-миграция атома хлора, вероятно, по причине того, что β-бромалкильные радикалы могут достаточно легко распадаться с образованием непредельных соединений. Очень тесно с проблемой механизма 1,2-миграций атомов брома и хлора смыкается проблема «мостиковых» радикалов. Показано, что в радикальных реакциях бромалканов атом брома оказывает анхимерное содействие отрыву β-атома водорода [1, 70]. Это проявляется, например в радикальных реакциях оптически активных бромалканов. Так, реакция дейтерообмена в (+)-(S)—1-бром-2-метилбутане идет с полным сохранением оптической активности [70].



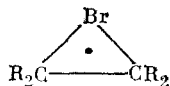
Асимметрия может полностью сохраняться также в процессах, сопровождающихся 1,2-миграцией атома брома, например при хлорировании (+)-(S)-2-бромбутана [70, 71].



Атом хлора, подобно атому брома, также оказывает анхимерное со-
действие отрыву β -атома водорода, хотя и в меньшей степени, чем бром.
Так, в реакции бромирования (+)-(S)-1-хлор-2-метилбутана в заметной

степени идет рацемизация промежуточно образующегося хлоралкильного радикала [70]. Для атома фтора подобное анхимерное содействие не зафиксировано. Радикальное хлорирование (+)-(S)-1-фтор-2-метилбутана приводит к полной рацемизации [70].

Эти результаты объясняются образованием в промежуточных β -бром и β -хлоралкильных радикалах мостиковой структуры, в которой вращение вокруг $C_\alpha-C_\beta$ -связи в значительной степени затруднено и стабилизация такого радикала приводит к сохранению асимметрии в продуктах реакции.



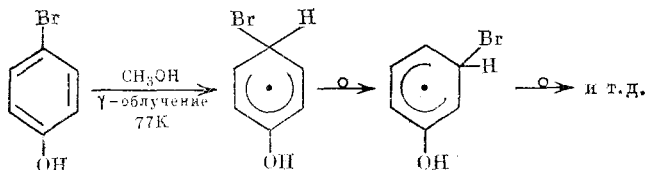
Анализ спектров ЭПР β -хлорэтильного радикала показал, что атом хлора находится в заслоненной конформации с p -орбиталью радикального центра. На основании этого было высказано предположение о несимметричной мостиковой структуре этого радикала [72, 73]. В β -фторэтильном радикале угол между p -орбиталью и связью $C-F$ составляет 50° [72, 74]. Эти данные находятся в согласии с расчетами методом MNDO [75]. Причиной разного строения β -хлорэтильного и β -фторэтильного радикалов, по мнению авторов, является сочетание стерических и электронных факторов [72, 75].

Хадсон [76] с позиции теории возмущения сделал оценку стабилизации радикалов за счет мостикообразования для β -галогенэтильных радикалов.

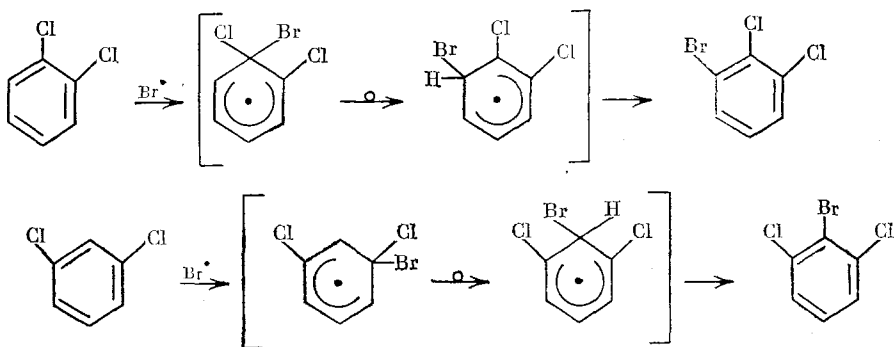
$$-\Delta E \text{ (ккал/моль)} : \text{I (7,54)} \text{ Br (2,97)} \text{ Cl (0,22)} \text{ F (-1,30)} \text{ O (-0,72)}$$

Эти данные говорят о невыгодности мостикообразования для атомов фтора и кислорода. Основной причиной этого, по мнению автора, является большая разность энергий взаимодействующих орбиталей, которая уменьшается при переходе от фтора к бром и йоду. В этом же направлении изменяется и легкость 1,2-миграции атома галогена. Таким образом, можно, по-видимому, выделить три энергетических фактора, влияющих на легкость и направление 1,2-миграции атома галогена: 1) степень взаимодействия p -орбитали радикального центра с атомом галогена; 2) энергия разрыва связи $C-Hal$ в β -галогенэтильном радикале, которая уменьшается от фтора к бром ($F - 46,3$ ккал/моль, $Cl - 22,0$ ккал/моль, $Br - 7,9$ ккал/моль [2]); 3) относительная стабильность образующихся радикалов.

Известно также несколько примеров миграции атомов брома и хлора в циклогексациденильных радикалах. Так, при γ -облучении метанольных растворов бромбензола и n -бромфенола при 77 К генерируются циклогексациденильные радикалы с атомами брома в геминальном узле [77]. Анализ спектров ЭПР этих радикалов показывает, что атом брома посредством быстрого 1,2-сдвига «вращается» вокруг кольца (время жизни в одном состоянии $< 10^{-7}$ с).

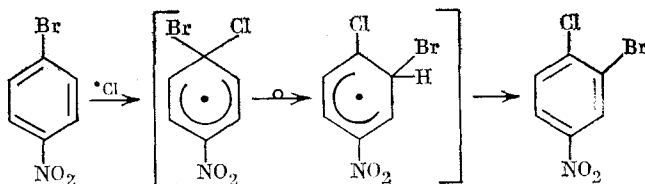


Трейнхем [78], анализируя работу бельгийских химиков [79] по фотобромированию дигалогенбензолов, обратил внимание на то, что 1,2,3-тригалогенбензолы составляют значительную часть из всех образующихся изомерных тригалогенбензолов. Им было высказано предположение об образовании радикальных $ipso$ - σ -комплексов и об 1,2-миграции галогена в этих σ -комплексах.



Бельгийские ученые, не согласившись с такой интерпретацией их результатов, провели тщательное исследование изомерного состава продуктов фотобромирования *орто*- и *мета*-дигалогенбензолов [80]. Они показали, что в продуктах реакции присутствуют только 1,2-дихлор-3-бромбензол (реакция *орто*-дихлорбензола) и 1,3-дихлор-2-бромбензол (реакция *мета*-дихлорбензола). Однако образование этих продуктов укладывается в схему Трейнхема, а отсутствие других изомерных 1,2,3-тригалогенбензолов можно объяснить разной миграционной способностью атомов хлора и брома ($\text{Br} > \text{Cl}$).

Еще одним процессом, в котором показана 1,2-миграция галогена в циклогексациенильных радикалах, является свободнорадикальное хлорирование *n*-галогеннитробензолов [81, 82].



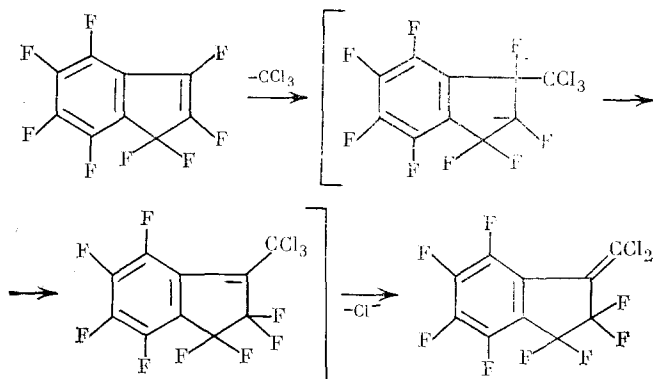
Строение перегруппированного продукта этой реакции также свидетельствует о большей легкости 1,2-миграции атома брома по сравнению с атомом хлора.

* *
*

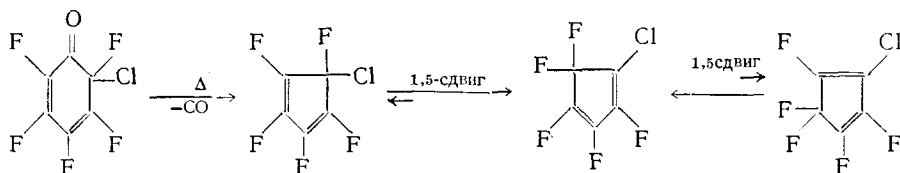
Таким образом, анализ литературных данных показывает, что если миграция атома фтора в нейтральных соединениях являются довольно распространенными реакциями и находятся в соответствии с современными теоретическими воззрениями, то сдвиги атома фтора в промежуточных частицах протекают через довольно высокий энергетический барьер и требует дальнейшего теоретического осмысления.

Из миграций атома фтора в промежуточных частицах больше всего данных имеется по миграциям в свободных радикалах и, в частности, по 1,2-сдвигу атома фтора в циклогексациенильных радикалах. Однако до сих пор нельзя выделить все факторы, влияющие на направление и энергетику этого процесса. Можно полагать, что 1,2-миграция атома фтора в радикалах будет по энергии находиться между 1,2-миграцией в катионах и 1,2-миграцией в анионах. Хотя экспериментальных доказательств существования 1,2-сдвига атома фтора в катионах в литературе нет, авторы работы [61] считают возможным 1,2-сдвиг атома фтора в арениевых ионах. Расчет методом CNDO/2 относительных энергий изомерных арениевых ионов показывает, что стадия 1,2-сдвига атома фтора является экзотермической, однако такая перегруппировка должна протекать через высокий энергетический барьер. Считается [61], что она осуществима в области температур 200—500°С. Что же касается 1,2-сдвига атома фтора в анионах, то он может осуществляться, по-видимому, через более низкий энергетический барьер, чем в случае радикалов

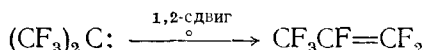
и катионов. Правда, в последнем случае интерпретацию экспериментальных данных затрудняет легкость отрыва фтор-иона от анионов. Тем не менее, для некоторых изомеризаций, протекающих с участием анионов, можно предложить внутримолекулярный механизм. Например, образование 1-дихлорметилперфториндана при взаимодействии перфториндена с трихлорацетатом натрия можно представить как результат изомеризации с формальной 1,2-миграцией атома фтора в промежуточном анионе, хотя нельзя исключить пути через последовательный отрыв и присоединение фторид-аниона [83].



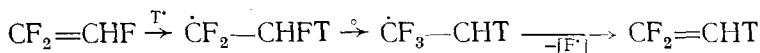
За время подготовки рукописи к печати в литературе появилось несколько работ, касающихся миграции атома фтора. Так, в работе [84] термический 1,5-сдвиг атома фтора привлекается для объяснения изомерного состава пентафторхлорциклогексадиенов, образующихся при термоллизе пентафторхлорциклогексадиенона.



Авторами работы [85] изучена изомеризация бис(трифторметил)карбена в перфторпропен. Исходный карбен зафиксирован методом ИК-спектроскопии в Ag-матрице при 12–40 К.



Недавно появилась также работа по 1,2-миграции атома фтора в 1,1,2-трифторэтильном радикале [86]. Авторы использовали методику, предложенную ранее в работе [62], заключающуюся в присоединении атомов трития к фторированным олефинам.



Наличием 1,2-миграции атома фтора в 1,1,2-трифторэтильном радикале авторы [86] объясняют данные ранней работы [87], в которой было обнаружено образование $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ при присоединении атома водорода к трифторэтилсону. В работе [87] обсуждены результаты расчета методом INDO энергий активации 1,2-миграции атомов фтора и водорода в радикалах $\dot{\text{C}}\text{F}_2-\text{CHFT}$ и $\dot{\text{C}}\text{FH}-\text{CFHT}$, высказано предположение, что в возбужденных радикалах энергетически выгоднее 1,2-миграция атома фтора, а не водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freidlina R. Kh., Terent'ev A. B.//Advances in Free Radical Chemistry. V. 6/Ed. Williams G. H. L.—Philadelphia: Logos Press—Acad. Press, 1980. P. 1.
2. Fossey J., Nedelec J.-Y.//Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 2967.

3. *Getling B., Patrick G. R., Tatlow J. C. et al.*//Nature. 1959. V. 183. P. 586.
4. *Doyle A. M., Patrick G. R., Pedlar A. E.*//J. Electroanal. Chem. 1971. V. 33. P. 23.
5. *Feast W. J., Morland J. B.*//J. Fluor. Chem. 1981. V. 18. P. 57.
6. *Bell A. N., Fields R., Haszeldine R. N., Kamudaki J.*//Chem. Commun. 1975. P. 866.
7. *Bryce M. R., Chambers R. D., Taylor G.*//Ibid. 1983. P. 1457.
8. *Feast W. J., Preston W. E.*//Tetrahedron. 1972. V. 28. P. 2805.
9. *Feast W. J., Musgrave W. K. R., Weston R. G.*//J. Chem. Soc. C. 1971. P. 937.
10. *Feast W. J., Preston W. E.*//Chem. Commun. 1974. P. 985.
11. *Palensky F. J., Morrison H. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3507.
12. *Feast W. J., Hughes R. R., Musgrave W. K.*//J. Fluor. Chem. 1977. V. 10. P. 585.
13. *Дворникова К. В., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г.*//Тез. докл. IV Всесоюз конф. по химии фторорганических соединений. Ташкент, 1982. С. 60.
14. *Cataggi G., Gozzo F.*//J. Chem. Soc. C. 1971. P. 925.
15. *Barlow M. G., Haszeldine R. N., Peck C. J.*//Chem. Commun. 1980. P. 158.
16. *Al-Salem B. A., Banks R. E., Barlow M. G., Hornby J. C.*//J. Fluor. Chem. 1978. V. 12. P. 341.
17. *Al-Salem B. A., Banks R. E., Barlow M. G.*//Chem. Commun. 1980. P. 997.
18. *Burdon J., Childs A., Parsons J. W., Rimington T. W.*//J. Fluor. Chem. 1981. V. 18. P. 75.
19. *Konde A. S., MacGregor P.*//Chem. and Ind. 1962. P. 460.
20. *Ахметова Н. Е., Штейнгарц В. Д.*//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1277.
21. *Fields R., Haszeldine R. N.*//J. Chem. Soc. 1964. P. 1881.
22. *Karpov V. M., Platonov V. E., Chuikov I. P., Yakobson G. G.*//J. Fluor. Chem. 1983. V. 22. P. 459.
23. *Bevan W. I., Haszeldine R. N., Middleton J., Tipping A. E.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 620.
24. *Bevan W. I., Haszeldine R. N.*//Ibid. 1974. P. 2509.
25. *Goddard J.*//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 312.
26. *Pople J. A.*//Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 343.
27. *Frisch M. J., Krishnan R., Pople J. A., Schleyer P. von R.*//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 81. P. 421.
28. *Norstrom R. J., Gumming H. E., Strausz O. P.*//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 1454.
29. *Карпов В. М., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 2295.
30. *Bomse D. S., Berman D. W., Beauchamp J. L.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3967.
31. *Atkinson B., McKeagon D.*//Chem. Commun. 1966. P. 189.
32. *Maljuta N. G., Platonov V. E., Furin G. G., Yakobson G. G.*//Tetrahedron 1975. V. 31. P. 1201.
33. *Платонов В. Е., Малюта Н. Г., Якобсон Г. Г.*//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 383.
34. *Fields E. K., Meyerson S.*//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3114.
35. *Bolton R., Coleman M. W., Williams G. H.*//J. Fluor. Chem. 1974. V. 4. P. 363.
36. *Mallory F. B., Mallory C. W.*//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 526.
37. *Bryce-Smith D., Fougler B. E., Gilbert A., Twitshett P. J.*//Chem. Commun. 1971. P. 794.
38. *Соколенко В. А., Бровко В. В., Якобсон Г. Г.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 2356.
39. *Карпов В. М., Клименко Л. С., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г.*//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 2372.
40. *Дворникова К. В., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г.*//J. Fluor. Chem. 1978. V. 11. P. 1.
41. *Нонхубел Д., Уолтон Д.*//Химия свободных радикалов/Под ред. Белецкой И. П. М.: Мир, 1977. С. 537.
42. *Власова Л. В., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 787.
43. *Власова Л. В., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974. № 7. Вып. 3. С. 97.
44. *Кобрина Л. С.* Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: НИОХ. 1984.
45. *Саленко В. Л., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 1646.
46. *Саленко В. Л., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Там же. 1977. Т. 13. С. 1693.
47. *Kobrina L. S., Salenko V. L., Yakobson G. G.*//J. Fluor. Chem. 1976. V. 8. P. 193.
48. *Кобрина Л. С., Сасс В. П., Соколов С. В., Якобсон Г. Г.*//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1246.
49. *Саленко В. Л., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Там же. 1981. Т. 17. С. 1296.
50. *Саленко В. Л., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 12. Вып. 5. С. 103.
51. *Богачев А. А., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.*//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1063.
52. *Pople J. A., Beverige D. L.*//Approximate Molecular Orbital Theory. N. Y.: McGraw-Hill. 1970.
53. *Yim M. B., Wood D. E.*//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1004.
54. *Benson S. W.*//Angew. Chem. 1978. B. 90. S. 868.
55. *Baird N. C., Datta R. K.*//Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 3239.
56. *Rajbenbach L. A.*//J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 356.
57. *Hammond P. R.*//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 3468.

58. Liebman J. F.//J. Fluor. Chem. 1973. V. 3. P. 27.
59. Altvicker E. R.//Chem. Revs. 1967. V. 67. P. 475.
60. Stock L. M., Wasielewski M. R.//Progress in Physical Organic Chemistry. V. 13/ /Ed. Taft R. W. N. Y.: Interscience Publ. 1981. P. 253.
61. Burdon J., Parsons I. W.//Tetrahedron 1980. V. 36. P. 1423.
62. Siefert E., Yi-No Tang//Chem. Commun. 1980. P. 814.
63. Russel J. J., Rzepa H. S., Widdowson D. A.//Ibid. 1983. P. 625.
64. Birchall J. M., Daniewski W. M., Haszeldine R. N., Holden L. S.//J. Chem. Soc. 1965. P. 6702.
65. Guillory W. A., Andrews G. H.//J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3208.
66. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И.//Докл. АН СССР. 1951. Т. 81. С. 109.
67. Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н., Хорлина М. Я.//Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 3.
68. Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Хорлина М. Я., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1758.
69. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Чуковская Е. Ц. и др.//Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. Гл. XIV/Под ред. Несмеянова А. Н. и др. М.: Наука, 1973. С. 626.
70. Skell P. S., Traynham J. G.//Accounts Chem. Res. 1984. V. 17. P. 160.
71. Skell P. S., Pavlis R. R., Lewis D. C., Shea K. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6735.
72. Kawamura T., Edge D. J., Kochi J. K.//Ibid. 1972. V. 94. P. 1752.
73. Bowles A. J., Hudson A., Jackson R. A.//Chem. Phys. Lett. 1970. V. 5. P. 552.
74. Edge D. J., Kochi J. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6485.
75. Molino L. M., Poblet J. M., Canadell E.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 1217.
76. Hudson R. F.//J. Mol. Struct. 1983. V. 103. P. 153.
77. Edwards J., Hills D. J., Mischra S. P., Symons M. C. R.//Chem. Commun. 1974. P. 556.
78. Traynham J. G.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 2213.
79. Gouverneur P., Soumillion J. P.//Ibid. 1976. P. 133.
80. Gouverneur P., Soumillion J. P.//Bull. Soc. chim. Belg. 1977. V. 86. P. 647.
81. Everly C. R., Traynham J. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 100. P. 4316.
82. Everly C. R., Traynham J. G.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 1784.
83. Карпов В. М., Платонов В. Е., Столярова Т. А., Якобсон Г. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1586.
84. Soelch R. R., Mauer G. W., Lemal D. M.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 5845.
85. Мальцев А. К., Зув П. С., Нефедов О. М.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. М., 1986. С. 171.
86. Kotaka M., Sato S.//Chem. Commun. 1986. P. 1783.
87. Scott P. M., Jennings K. R.//J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 1521.

Институт органической химии
СО АН СССР, Новосибирск