

УДК 542.87 : 547.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ КАРБЕНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е.

В настоящем обзоре обобщены и проанализированы результаты работ, посвященных использованию электрохимических методов для генерации карбенов, нитренов, а также дихлоргермилена. Отдельно рассмотрены катодные и анодные процессы, приводящие к образованию этих частиц. Особое внимание уделено вопросам генерирования дигалогенкарбенов при катодном восстановлении полигалогенметанов и динитрокарбена при анодном окислении динитрометиллидов. Кроме того приведены данные о возможности катодного генерирования анион-радикалов карбенов и нитренов и изучения их свойств. Рассмотренные в обзоре примеры реакций с участием электрохимически генерированных карбенов и их аналогов свидетельствуют о реальных перспективах создания высокоселективных процессов электрохимического карбенового синтеза.

Библиография — 59 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1105
II. Процессы восстановления	1105
III. Процессы окисления	1114

I. ВВЕДЕНИЕ

В основе разнообразных методов генерации карбенов лежит процесс фрагментации, инициируемый, как правило, применением того или иного метода физического воздействия на подходящий органический субстрат. В результате фрагментации происходит синхронный или последовательный разрыв двух химических связей, принадлежащих одному реакционному центру молекулы субстрата.

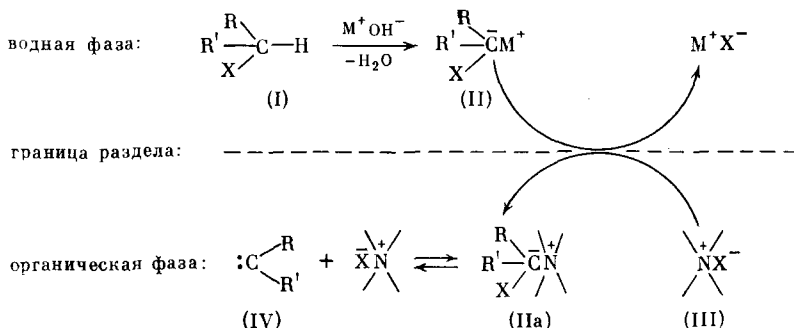
Цель настоящего обзора — показать, что наряду с такими распространенными методами физического воздействия, как, например, термоллиз или фотолиз, для генерации карбенов может быть с успехом использован и электрохимический метод. В последнем случае фрагментация органического субстрата, приводящая к образованию карбена, становится возможной благодаря электрохимической активации субстрата в результате переноса одного или нескольких электронов. Такая активация в зависимости от природы и строения субстрата может быть осуществлена в результате протекания как катодного, так и анодного процессов. Вообще говоря, метод электрохимической генерации карбенов и их аналогов еще не нашел широкого использования, и настоящий обзор является, пожалуй, первой попыткой обобщения имеющегося экспериментального материала. Тем не менее ряд достоинств этого метода вселяет уверенность в его перспективность.

II. ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Одним из наиболее распространенных способов генерации карбенов является α -элиминирование заместителя (обычно галогенид-иона) от карбанионного центра термодинамически нестабильного аниона. Условия получения такого аниона оказывают решающее влияние на эффективность процесса генерации карбена в целом. На сегодняшний день наибольшую популярность завоевал метод Макоши [1], в основу кото-

рого положена реализация следующих представленных на схеме 1 процессов:

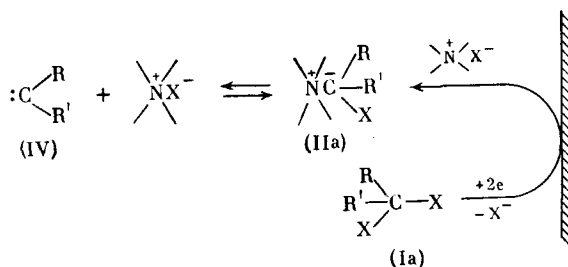
Схема 1



Генерируемый в водной фазе термодинамически нестабильный карбанион (II) на границе раздела фаз обменивает катион металла на тетраалкиламмониевый катион соответствующей соли (III), каталитические количества которой добавляют в органическую фазу. Образующаяся ионная пара (IIa) мигрирует в глубь органической фазы, где и происходит ее диссоциация с образованием карбена (IV).

Альтернативный электрохимический способ генерации ионной пары (IIa) не требует присутствия в системе основания и связан с восстановлением на катоде связи C—Hal соединения-предшественника¹:

Схема 2

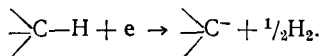


Несмотря на очевидную привлекательность процесса, представленного на схеме 2, было бы преждевременным говорить о его преимуществах по сравнению с хорошо изученным процессом, представленным на схеме 1. Несомненно одно, что развитие исследований по электрохимической генерации карбенов (схема 2) вызывает интерес как в плане решения конкретных синтетических задач, так и в качестве источника дополнительной информации о механизме протекания процесса, представленного схемой 1.

1. Генерация карбенов

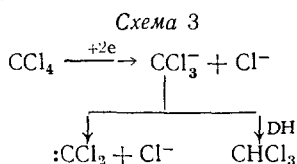
Принципиальная возможность реализации схемы 2 была показана еще в начале 60-х годов авторами [3], которые использовали метод классической полярографии для изучения закономерностей электровосстановления различных галогенпроизводных метана в ацетонитриле (АН) и диметилформамиде (ДМФА). Было установлено, что на первой ($E_{1/2} = -0,25$ В, нас. к.э.) стадии восстановления CCl_4 на Hg-катоде в АН

¹ В свете результатов недавних исследований [2] в определенных условиях реализуется процесс

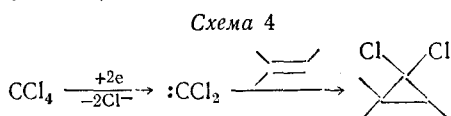


Это еще одна принципиальная возможность эффективной электрохимической генерации термодинамически нестабильного карбаниона и далее карбена. Такая возможность в настоящее время исследуется.

на фоне Bu_4NBr осуществляется перенос двух электронов с разрывом связи $\text{C}-\text{Cl}$ и образованием карбаниона CCl_3^- , который в условиях эксперимента частично протонируется, давая CHCl_3 , а частично фрагментирует, приводя к дихлоркарбену и Cl^- :



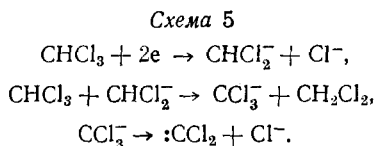
Соотношение указанных реакций зависит от протонодонорной способности среды. В присутствии доноров протона (например H_2O) преимущественно образуется CHCl_3 . Генерированный по схеме 3 дихлоркарбен удалось зафиксировать химически, перехватив его олефином (выход аддукта не указан) [3]:



Этот процесс осуществляли на Hg-катоде в АН на фоне Bu_4NBr при 20°C и плотности тока, равной $(4-7) \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Те же авторы [3] на основании идентичности полярографического поведения CBr_4 и CCl_4 пришли к выводу о вероятном образовании дибромкарбена при восстановлении CBr_4 . Кроме того, было высказано предположение [3], что восстановление CF_2Cl_2 и PhCCl_3 приводит соответственно к дифтор- и фенилхлоркарбенам. Однако факт образования этих карбенов не был подтвержден химически.

Понадобилось почти двадцать лет, прежде чем процесс циклопропанирования олефинов при электрохимическом восстановлении галогенметанов был доведен до препаративного уровня [4-6]. Успешному решению этой задачи способствовал рациональный выбор материала электрода и растворителя. Так, при восстановлении CCl_4 на Pb-электрод в среде CHCl_3 в присутствии олефинов (табл. 1, опыты № 1-4) выход циклопропанов (по току) достигает 80% [4].

При этом, по мнению авторов [4], при электролизе CCl_4 в среде CHCl_3 к образованию дихлоркарбена могут приводить также следующие процессы:



Действительно, при электролизе самого CHCl_3 в присутствии 2-метил-2-бутена *гем*-дихлорциклопропан получен с выходом 22-25% [4]. Генерацию дихлоркарбена из CCl_4 можно осуществлять и в среде CH_2Cl_2 , кислотность которого недостаточна для протонирования CCl_3^- . Выход продуктов циклопропанирования олефинов и в этих условиях оказался достаточно высок (табл. 1, опыт № 5).

Восстановление CF_2Br_2 на Pt-катоде в среде CH_2Cl_2 приводит к :CF_2 , который, взаимодействуя с 2-фенилпропеном или 2-метил-2-бутеном, образует с хорошими выходами (табл. 1, опыты № 6, 7) производные дифторциклопропана [5]:

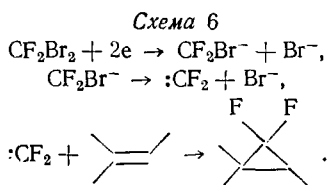


Таблица 1

Условия электролиза и выход продуктов циклопропанирования олефинов электрохимически генерированным дигалогенкарбеном

Номер опыта	Исходный галогенметан	Образующий карбен	$T, ^\circ\text{C}$	Растворитель	Концентрация Bu_4NBr , М	Электрод	j , mA/cm^2	Используемый олефин	Выход * циклопропана	Ссылки
1	CCl_4	$:\text{CCl}_2$	$-5 \div -3$	CHCl_3	0,35	Pb	2,5	2-Метил-2-бутен	80—82	[4]
2	CCl_4	$:\text{CCl}_2$	$-5 \div -3$	CHCl_3	0,35	Pb	4,0	Стирол	56—58	[4]
3	CCl_4	$:\text{CCl}_2$	$-5 \div -3$	CHCl_3	0,35	Pb	2,5	2-Фенилпропен	65—67	[4]
4	CCl_4	$:\text{CCl}_2$	$-5 \div -3$	CHCl_3	0,35	Pb	4,0	2,3-Диметил-2-бутен	77—82	[4]
5	CCl_4	$:\text{CCl}_2$	$-5 \div -3$	CH_2Cl_2	0,25	Pb	4,0	2-Метил-2-бутен	62—63	[4]
6	CF_2Br_2	$:\text{CF}_2$	$0 \div 18$	CH_2Cl_2	0,35	Pt	1,0	2-Метил-2-бутен	54	[5]
7	CF_2Br_2	$:\text{CF}_2$	$0 \div 18$	CH_2Cl_2	0,35	Pt	1—2	2-Фенилпропен	48—57	[5]
8	CFBr_3	$:\text{CFBr}$	< 0	CH_2Cl_2	0,25—0,35	Pb	1—2	2-Метил-2-бутен	~60	[6]
9	CFBr_3	$:\text{CFBr}$	< 0	CH_2Cl_2	0,25—0,35	Pb	1—2	Стирол	~60	[6]
10	CFBr_3	$:\text{CFBr}$	< 0	CH_2Cl_2	0,25—0,35	Pb	1—2	Циклогексен	~60	[6]

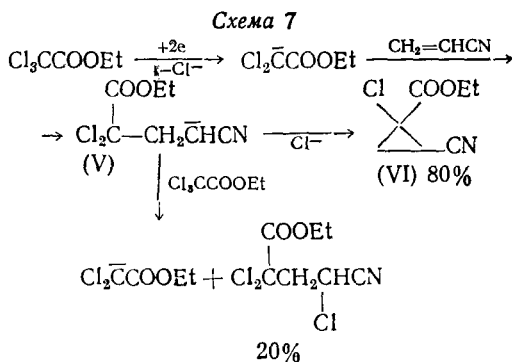
* В расчете на выделенный продукт.

Аналогично, но на Рb-катоде протекает восстановление CFBr_3 , приводящее к CFBr , который в присутствии олефинов образует производные фторбромциклопропана (табл. 1, опыты № 8—10) [6].

Заметим, что представленная на схемах 1 и 2 стадия превращения (IIa) \rightarrow (IV) дает неполное представление о реакционной способности промежуточного аниона (IIa). В действительности этот анион даже в апротонных средах типа АН, ДМФА и пропиленкарбоната [5] способен частично протонироваться (см. схему 3). При этом на поляризационных кривых восстановления CCl_4 наблюдается волна (вторая), отвечающая восстановлению CHCl_3 . Интересно, что высота второй волны зависит от присутствия в растворе олефина, являющегося акцептором карбенов [7]. Такие данные в определенных случаях могут служить косвенным подтверждением факта образования карбенового интермедната [7].

Процесс протонирования аниона (IIa) может сильно влиять на эффективность генерации карбена. Например, если при восстановлении CCl_4 в среде хлороформа быстро протекающие реакции обмена протоном между HCCl_3 и электрогенерированным анионом CCl_3^- не снижают выход дихлоркарбена, поскольку приводят к одному и тому же легко фрагментирующему аниону CCl_2^- [4], то восстановление CF_2Br_2 в хлороформе приводит к F_2CH_2 . В последнем случае из-за высокой основности промежуточного аниона CF_2Br^- генерирование $:\text{CF}_2$ предпочтительно проводить в среде менее кислого CH_2Cl_2 [5]. При генерации высокоосновных анионов (IIa) (см. схему 2) в среде, содержащей катионы Alk_4N^+ , следует учитывать возможность расщепления последних (при $\text{Alk} \neq \text{Me}$) по Гофману с образованием олефинов под действием (IIa) как оснований.

В средах с низкими протонодонорными свойствами карбен, образующийся при фрагментации промежуточного аниона (IIa), взаимодействует с олефинами, как это показано на схемах 4 и 6. Однако в случае, когда двойная связь активирована для нуклеофильной атаки, анион (IIa) способен быстро реагировать с олефином, при этом стадия (IIa)→(IV) (см. схему 2) исключается. Именно такая возможность детально рассмотрена Байзером [8] [в том числе и для аниона CCl_2^- , генерированного при электровосстановлении CCl_4 на Hg-катоде в ДМФА на фоне Et_4NCl при потенциале электролиза $-0,85$ В (отн. нас. к. э.) и температуре $25-45^\circ\text{C}$]. Следует подчеркнуть, что наряду с продуктами присоединения карбаниона по двойной связи в этом случае могут образовываться и производные циклопропана, как, например, при восстановлении трихлорэтилацетата в присутствии акрилонитрила [8] (схема 7):

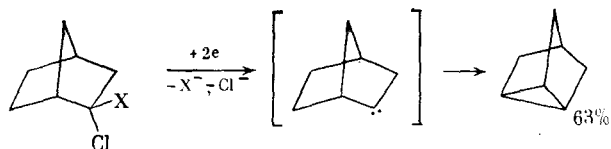


Существенно, что циклопропан (VI) образуется исключительно за счет внутримолекулярной циклизации аддукта карбаниона с олефином (V) [8].

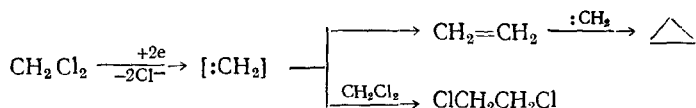
Рассмотренные выше данные чрезвычайно важны для выбора оптимальных условий синтеза циклопропанов с участием электрохимически генерированных карбенов.

Электрохимическое восстановление галогенорганических соединений по схеме 2 можно использовать для генерирования не только галоген-

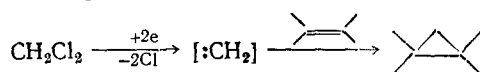
карбенов, но и карбенов иного строения. Так, при восстановлении 2,2-дихлор- ($E_{1/2} = -1,54$ В, нас. к. э.) или 2-хлор-2-бромнорборнана ($E_{1/2} = -0,83$ В, нас. к. э.) на Hg-катоде в ДМФА на фоне Et_4NBr промежуточно образующийся карбен внедряется по связи $\text{C}-\text{H}$, приводя с хорошим выходом к продукту внутримолекулярной циклизации [9]:



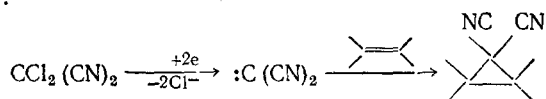
По данным [10], электролиз раствора CH_2Cl_2 , содержащего AlCl_3 на Al-катоде приводит к дихлорэтану, этилену и циклопропану (выходы не указаны), которые рассматриваются как продукты превращения метилена:



Восстановление различных галогенметанов электрохимически генерированными сольватированными электронами (Al-катод, покрытый Li и Mg в растворе ГМФТА, содержащем LiCl и MgCl_2) приводит к смеси газов (этан, этилен, циклопропан и др.), образование которых объясняют участием метилена [11], причем в присутствии алкена получены соответствующие циклопропаны:



Методом полярографии показано [12], что образование карбенового интермедиата происходит и при электрохимическом восстановлении 9,9-дихлорфлуорена. Аналогично при восстановлении дихлормалононитрила в качестве интермедиата образуется дицианкарбен [13]. Данные полярографических исследований и электролиза при контролируемом потенциале [$E = -0,47$ В (отн. Ag/Ag^+), Hg-катод, АН, Bu_4NBr , $0-5^\circ\text{C}$] в присутствии тетраметилэтилена позволили описать этот процесс следующей схемой:



Однако выход продукта циклопропанирования оказался менее 1%.

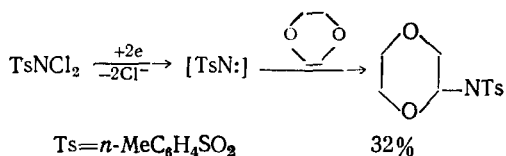
После проведения исследований, подтвердивших карбеновый механизм рассмотренных выше процессов, было важно оценить возможности синтетического использования электрохимически генерированных карбенов. В частности, работами [14, 15] по электролизу CCl_4 на Pb-катоде в среде HNCI_3 в присутствии органических субстратов различной природы было показано, что генерируемый таким путем дихлоркарбен способен в мягких условиях взаимодействовать с кратными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$, образуя циклопропановые и азиридиновые аддукты (табл. 2). Взаимодействием со спиртом и амином (табл. 2, опыты № 8 и 9), согласно принятому механизму [16—19], протекает через промежуточное образование илдных структур и приводит к бензилхлориду и дифенилформамиду соответственно. С гераниолом и геранилацетатом (табл. 2, опыты № 6 и 7) дихлоркарбен селективно взаимодействует по концевой двойной связи. Приведенные реакции характеризуются высокой селективностью. Катодный (Pb-катод, $j = 1-3$ мА/см²) электролиз CBr_4 на фоне Bu_4NBF_4 в АН, содержащем циклогексен, приводит к образованию исключительно 7,7-дибромноркарана [20], а электролиз CBr_4 в CH_2Cl_2 на фоне триэтилбензиламмонийхлорида приводит уже к смеси 7,7-дибром-

выходами способствует проведение процесса при относительно низкой плотности тока ($j=1\div 5$ мА/см²), высокой концентрации олефина по отношению к источнику карбена, использование в качестве растворителей галогенметанов, а в качестве фоновых солей — галогенидов тетраалкиламмония, причем более предпочтительны хорошо растворимые соли тетрабутиламмония. Кроме того, замена Bu_4NBr в процессе электрохимического получения дифторкарбена из CF_2Br_2 , например из Et_4NBr , способствует более быстрому образованию пассивирующего слоя политетрафторэтилена на электроде [5]. (Заметим, однако, что вопрос о пассивации электрода как одной из главных причин невысокой конверсии органического субстрата еще мало исследован.)

2. Генерация аналогов карбенов

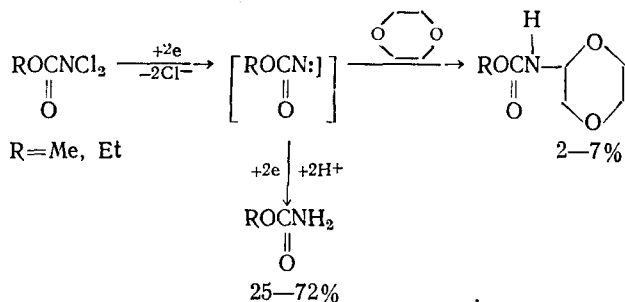
Нитрены. Электрохимическое восстановление галогенорганических соединений позволяет генерировать и такой важный реакционноспособный интермедиат, как нитрен.

На основании данных препаративного электролиза в гальваностатическом и потенциостатическом режимах показана возможность генерирования нитренов из соответствующих N,N -дихлорпроизводных на различных электродах (Pt , Zn , Cu , Hg и C) [21—23]. Электрохимическое восстановление N,N -дихлорпроизводных *о*- и *п*-толуолсульфонамидов в области потенциалов 0,30—0,35 В протекает с переносом двух электронов [21, 23]. В результате, как и при восстановлении полигалогеналканов, на первой стадии происходит разрыв связи $\text{N}-\text{Hal}$. Фрагментация образующегося при этом N -аниона (ср. со схемой 2) приводит к нитрену. Действительно, электровосстановление N,N -дихлорсульфамидов на Pt -катоде в АН на фоне LiClO_4 в присутствии 1,4-диоксана, с которым нитрены реагируют [24], давая продукты внедрения по связи $\text{C}-\text{H}$, привело к образованию соответствующего аддукта:



Аналогичным образом нитрены могут быть генерированы и при катодном восстановлении в тех же условиях N,N -дихлоркарбаматов [22, 23]. Однако в этом случае выход продуктов внедрения нитрена по связи $\text{C}-\text{H}$ диоксана оказался довольно низким, причем основным продуктом реакции был соответствующий карбамат:

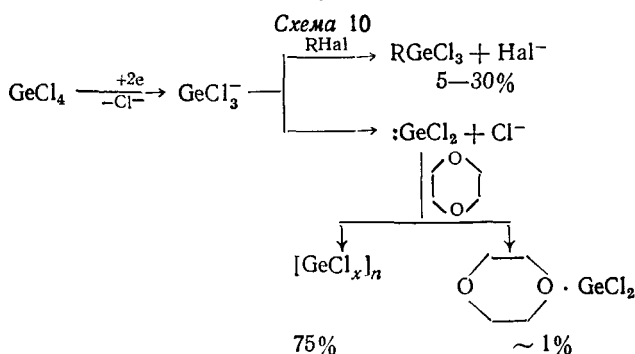
Схема 9



Такое соотношение продуктов электролиза скорее всего обусловлено повышенной лабильностью промежуточного аниона ROCONCl^- . В рассматриваемом случае анион (IIa) (см. схему 2) может фрагментировать в момент своего образования в непосредственной близости от поверхности электрода. Образующийся при этом электронодефицитный интермедиат типа карбена или нитрена будет быстро восстанавливаться на электроде, не успевая вступить в химическую реакцию с добавленным

субстратом. Последний процесс, в принципе, может частично конкурировать с процессом восстановления. Такая (или близкая) ситуация, очевидно, и реализуется при электролизе N,N-дихлоркарбаматов (схема 9).

Гермилены. Электрохимический подход оказался перспективным и для генерации таких аналогов карбенов, как гермилены. В основу этого подхода [25] положен ранее не исследованный процесс электрохимического восстановления доступного тетрахлоргермания. Методами вращающегося дискового электрода с кольцом и электролиза при контролируемом потенциале [Pt-катод, АН на фоне Et_4NClO_4 , $E = -0,5$ В (отн. Ag/Ag^+)] установлено, что на первой стадии электровосстановления GeCl_4 происходит перенос двух электронов с образованием термодинамически нестабильного аниона GeCl_3^- :

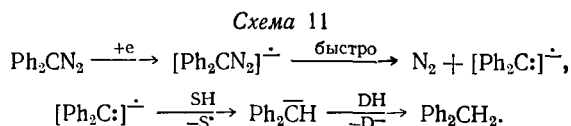


Факт образования GeCl_3^- подтвержден [26], в частности, его взаимодействием с органогалогенидами, добавленными в электролизуемый раствор. В отсутствие RHal анион GeCl_3^- фрагментирует с образованием лабильного дихлоргермилена и далее субхлоридов германия с выходом 75% [21]. Доказательством промежуточного образования дихлоргермилена служит известная [27] реакция его с диоксаном (схема 10) с образованием устойчивого комплекса.

3. Восстановление карбенов и нитренов

Вполне очевидно, что карбены как электронодефицитные частицы должны легко восстанавливаться. Поэтому самая, удивительная на первый взгляд, возможность катодной генерации карбенов зависит от времени жизни промежуточно образующегося карбаниона (IIa) (см. схему 2). В случае крайне нестабильных анионов образующийся при их фрагментации карбен (или нитрен, см. раздел 2) быстро исчезает по катодной реакции, не успевая вступить во взаимодействие с подходящим субстратом.

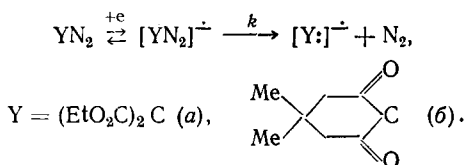
Впервые механизм катодного восстановления карбенов был обсужден в [28, 29]. Авторами этих работ в качестве объектов исследования были выбраны уже не полигалогенпроизводные, а диазосоединения. Предполагалось, что присоединение электрона [$E_{p/2} = -1,68$ В (нас. к. э.), Pt-катод, ДМФА, Et_4NBr] инициирует процесс фрагментации этих веществ с выделением молекулы N_2 , как это происходит, например, при термолизе. Проведенные исследования позволили предложить следующую схему процесса восстановления дифенилдиазометана [28]:



Аналогичный механизм был предложен для образования и последующих превращений анион-радикала флуоренилидена [29]. Однако более тщательное изучение этого процесса методом низкотемпературной циклической вольтамперометрии показало, что восстановление диазофлуо-

рена протекает через стадию димеризации анион-радикала диазосоединения [30].

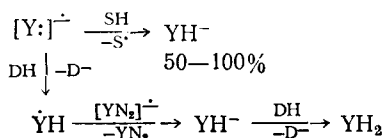
В последующих работах [31, 32] методом хроноамперометрии и низкотемпературного электролиза при контролируемом потенциале было доказано, что восстановление $(EtO_2C)_2CN_2$ и 2-диазо-5,5-диметилциклогексан-1,3-диена (диазодимедон) действительно идет с образованием анион-радикалов диазосоединений. Эти анион-радикалы далее элиминируют молекулу N_2 по реакции первого порядка ($k=8\pm 2\text{ с}^{-1}$ и $1,0\pm 0,1\text{ с}^{-1}$ при -38 и -84°C соответственно), образуя анион-радикалы карбенов:



a — $E_{p/2} = -1,0\text{ В}$ (отн. Cd (Hg)/CdCl₂), катод — стеклоуглерод, ДМФА, Bu₄NClO₄;

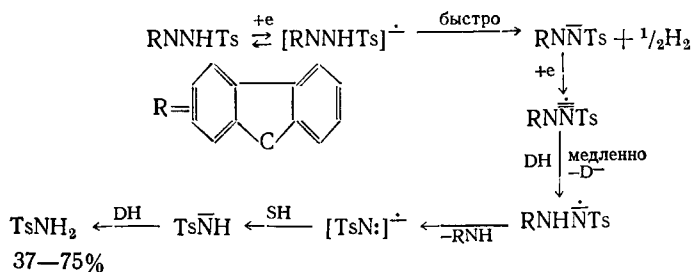
б — $E_{p/2} = -1,82\text{ В}$ (отн. Pt), Pt-катод, PrCN, Bu₄NClO₄.

В отсутствие донора протона указанные анион-радикалы карбенов $[Y:]^\cdot$ преимущественно отрывают атом водорода, приводя к YH^- , а в присутствии бензойной кислоты, перхлората гуанидина или $(CF_3)_2CHON$ — к соединениям типа YH_2 :



По аналогичному механизму происходит образование анион-радикала карбена $[PhC(O)\dot{C}Ph]^\cdot$ [31], для которого наиболее характерной реакцией является отрыв атома водорода от растворителя.

Недавно с помощью циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале было установлено образование анион-радикала тозилнитрена при электрохимическом восстановлении тозилгидразона флуоренона [$E_{p/2} = -0,28\text{ В}$ (нас. к. э.), Pt-катод, ДМФА, Bu₄NClO₄] [32]:



Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о возможности генерирования и изучения свойств анион-радикалов карбенов и нитренов. Можно ожидать, что исследования в этой области будут продолжены, особенно в целях определения окислительно-восстановительных, а также электрофильных свойств карбенов и нитренов.

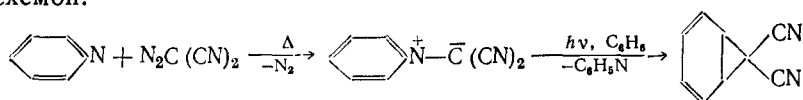
II. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

В приведенных выше примерах (см. гл. II) электрохимический подход к получению карбенов и их аналогов почти во всех случаях был реализован через генерацию соответствующих термодинамически нестабильных анионов. Однако с методологической точки зрения речь может идти об электрохимической генерации не только анионных, но и любых иных интермедиатов, фрагментация которых сопровождалась бы образова-

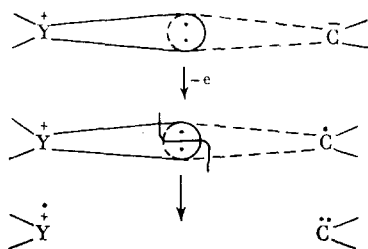
ем карбенов. Ниже рассмотрены известные к настоящему времени данные по образованию таких интермедиатов при электрохимическом окислении органических веществ.

1. Генерация карбенов

Как известно [1], илиды образуются или являются промежуточными продуктами во многих реакциях карбенов, причем карбены с электроноакцепторными заместителями приводят к устойчивым илидам. Вместе с тем, даже устойчивые илиды под действием облучения или при термическом воздействии могут вновь стать источниками карбенов. Например, процессы, описанные в [35] и [36], можно представить следующей общей схемой:



Таким образом, задача генерации карбенов из устойчивых илидных структур сводится к тому, чтобы, используя тот или иной метод физического воздействия, разорвать нужным образом илидную связь. Одна из таких возможностей заключается в электрохимическом окислении илида до соответствующего катион-радикала, фрагментация которого привела бы к карбену:



В качестве объектов исследований [37—39] были выбраны нитрометилены. Интерес к этим соединениям был обусловлен возможностью генерирования таким путем нитрокарбена. Попытки получения нитрокарбенов из соответствующих α -нитродиазосоединений [40, 41] или солей щелочных металлов полинитро- и галогенполинитроалканов [42, 43] оказались неудачными². Пожалуй, лишь сообщение [44] о вероятной генерации арилнитрокарбенов из Ag-солей аридинитрометанов представляется обоснованным: термолиз (100°C) этих солей в присутствии алкенов приводит, в основном, к N-оксиду изоксазолина — продукту 1,3-диполярного присоединения арилнитрокарбена.

Как показано в [45], на поляризационных кривых сульфониевых³ и селениониевых мононитрометилидов, записанных на Pt-аноде в АН на фоне LiClO_4 , имеется одна волна окисления с $E_{1/2} = 1,4 \div 1,5$ В (отн. $\text{Ag}/0,1 \text{ N Ag}^+$) в зависимости от строения илида. Однако катион-радикалы — продукты одноэлектронного окисления при $E = 1,6$ В (отн. $\text{Ag}/0,1 \text{ N Ag}^+$) указанных илидов — быстрее взаимодействуют с растворителем, отрывая атом водорода и образуя ониевые структуры, чем фрагментируют [45]:

² После написания настоящего обзора стал известен (O'Bannon P. E., Dailley W. P. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 987) факт образования нитрокарбенового интермедиата при взаимодействии нитродиазометана с электронообогатненными олефинами в присутствии ацетата родия.

³ Эти условия были стандартными для всех описанных в этом разделе опытов.

Схема 12

$$\begin{array}{c}
 \text{Me}_2\text{Y}^+-\text{C}^-(\text{NO}_2)\text{R} \xrightarrow{-e} \text{Me}_2\text{Y}^+-\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)\text{R} \\
 \downarrow \text{SH} \qquad \qquad \downarrow \\
 \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Me}_2\text{Y}^+-\text{C}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \qquad \text{NO, NO}_3^- \text{ и др.} \\
 \qquad \qquad \qquad \downarrow -e \\
 \qquad \qquad \qquad \text{NO}^+
 \end{array} \rightarrow \text{продукты}$$

$\text{R}=\text{COPh}$, $\text{C}(\text{O})\text{OMe}$; $\text{Y}=\text{S, Se}$.

Ряд косвенных данных [45] указывал на возможность частичной фрагментации катион-радикалов моноснитрометилидов в ходе длительного электролиза, однако связь Y—C (схема 12) при этом не затрагивалась. Таким образом, попытки получить нитрокарбен путем анодного окисления нитрометилидов оказались неудачными. Иные результаты дало электроокисление динитрометилидов (схема 13).

Схема 13

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_2\text{Y}^+-\text{C}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{-e} \text{R}_2\text{Y}^+-\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{-\text{SH}} \text{R}_2\text{Y}^+-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H} \\
 \downarrow \text{фрагментация} \\
 \text{R}_2\text{Y}^+ + :\text{C}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NO и др.} \\
 \begin{array}{cc}
 \text{SH} \downarrow & \downarrow \text{ClO}_4^- \\
 \text{R}_2\text{Y} \xleftarrow{-\text{H}^+} \text{R}_2^+\text{YH} & \left. \begin{array}{l} \text{Cl}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 \\ \text{ClCH}(\text{NO}_2)_2 \end{array} \right\} 20\%
 \end{array} \\
 \text{R}=\text{Me, Ph, } -(\text{CH}_2)_4-; \text{Y}=\text{S, Se.}
 \end{array}$$

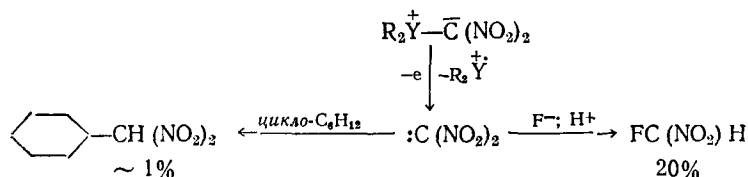
В ходе проведенного методом дискового электрода с кольцом исследования на кольцевом электроде было зафиксировано образование Me_2S в момент, когда динитрометилид диметилсульфония подвергался окислению на дисковом электроде; кроме того, из продуктов электролиза ($E=1,9$ В, отн. $\text{Ag}/0,1$ N Ag^+) указанного динитрометилида были выделены хлорпроизводные динитрометана [37]. На основании этих данных можно заключить, что фрагментация промежуточного катион-радикала (см. схему 13) протекает с сохранением сульфидного и динитрометильного фрагментов, т. е. по связи $\text{Y}-\text{C}$.

$$\text{Me}_2\ddot{\text{S}}-\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \xrightarrow{(a)} \text{Me}_2\text{S} + :\ddot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2 \\ \xrightarrow{(b)} \text{Me}_2\dot{\text{S}} + :\ddot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2 \\ \xrightarrow{(c)} \text{Me}_2\text{S}^{++} + :\ddot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2 \end{cases}$$

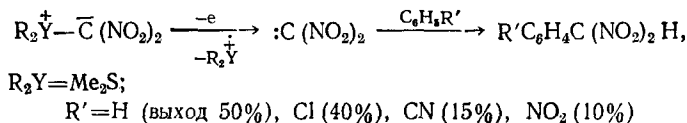
На примере катион-радикала диметилсульфонийдинитрометилида методом МЧПДП/3 проведен расчет тепловых эффектов возможных путей фрагментации [37], который показал, что путь (а) на 268 ± 63 кДж/моль, а путь (в) на 1239 ± 63 кДж/моль эндотермичнее, чем путь (б), приводящий к образованию динитрокарбена (схема 14). По данным расчета, основным состоянием динитрокарбена является синглетное, которое выгоднее, чем триплетное (различие составляет 26 кДж/моль) [37].

Известно [46, 47], что удобным критерием для количественного описания электрофильности карбенов является энергия НСМО. Это позволило провести в рамках метода МЧПДП/3 расчет электронной структуры ряда синглетных карбенов типа $:CR_2$ ($R=OH, F, Cl, CN, C(O)H, NO_2$) и показать [37], что динитрокарбен является самым электрофильным в рассматриваемом ряду, поскольку обладает наименьшим значением НСМО. Этот вывод затем был обоснован экспериментально путем введения электрогенированного динитрокарбена в характерные для электрофильных карбенов реакции [38, 39].

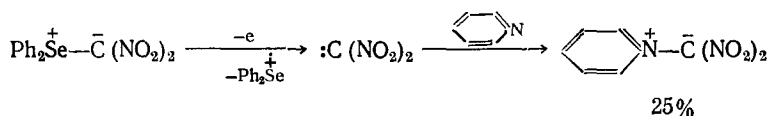
Карбеновый механизм хорошо объясняет природу продуктов, образующихся при электроокислении динитрометилидов в присутствии циклогексана и фторид-иона [38]:



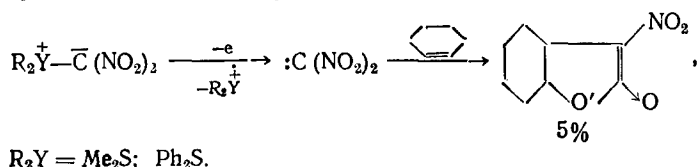
Подобно другим электрофильным карбенам, динитрокарбен взаимодействует с ароматическим ядром. Образование соответствующих арилдинитрометанов можно объяснить внедрением динитрокарбена по C—H связи ароматического кольца [38]:



Этот процесс реализуется даже в присутствии субстратов, дезактивированных к электрофильной атаке. При электролизе динитрометилидов в присутствии пиридина происходит процесс переилидирования [39]:



Другим характерным для карбенов процессом является их присоединение к связи C=C. Проведенный методом МЧПДП/3 расчет [38] взаимодействия динитрокарбена с этиленом указывает на предпочтительность процесса 1,3-присоединения динитрокарбена по сравнению с циклопропанированием. Этот вывод согласуется с данными по анодному электролизу динитрометилидов в присутствии циклогексена [38]:

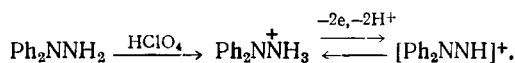


Для сравнения заметим, что генерированный электрохимическим окислением аниона динитрометана динитрометильный радикал, который тоже является высокоэлектрофильной частицей [48], либо вовсе не вступает в реакции, аналогичные рассмотренным выше, либо образует продукты с гораздо меньшими выходами.

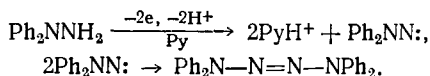
2. Генерация аналогов карбенов

Нитрены. В условиях анодного окисления можно генерировать и такие частицы, как нитрены. Еще в начале 70-х годов авторы [49, 50], изучая электрохимическое окисление 1,1-дизамещенных гидразинов, пришли к выводу, что этот процесс включает стадию промежуточного образования нитренов. В данном случае анодная активация субстрата сопровождается фрагментацией уже иного типа, чем описываемая в разделе 1, а именно элиминированием протонов. Этот вывод подтверждают данные по окислению 1,1-дифенилгидразина на Pt-аноде. В подкисленном (добавки HClO_4) АН такой процесс приводит к количественному образованию катиона дифенилдиазения (протонированный нитрен), который при электрохимическом восстановлении может быть полностью

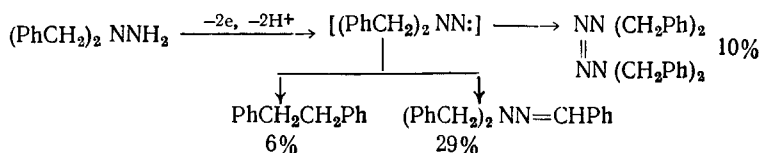
превращен в исходный гидразин [49]:



Напротив, в присутствии пиридина (Py), облегчающего депротонирование промежуточных катион-радикалов, процесс окисления 1,1-дифенилгидразина протекает через образование нитрена, который, быстро димеризуясь, образует количественно тетрафенилтетразен:



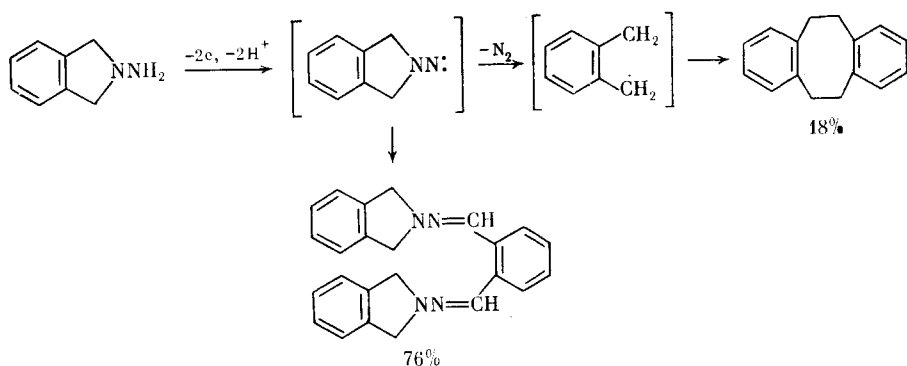
В дальнейшем было показано [51—53], что электрохимическое окисление N,N-дибензилгидразина при $E=0,16$ В (отн. Ag/Ag⁺) на Pt-аноде в АН на фоне Bu₄NBF₄ приводит к дибензилу, 1,1,4,4-тетрабензил-2-тетразену и дибензилгидразону бензальдегида с выходами по веществу 6, 10 и 29% соответственно [51]. Механизм образования этих веществ включает стадии с участием нитрена в качестве реакционноспособного интермедиата:



Проведение процесса на графите ($E=0,37$ В) приводит к тетразену (11%) и гидразону (49%), а дибензил образуется только в следовых количествах [51].

Электроокисление N-аминодигидроизоиндола на Pt-аноде в апротонной (АН) среде на фоне Bu₄NBF₄ приводит к 1,2,5,6-дibenзо-1,5-циклооктадиену и замещенному *o*-ксилилену [51, 52] с выходами по току 18 и 76% соответственно. Предполагается, что двухэлектронное окисление N-аминодигидроизоиндола происходит через промежуточное образование метастабильного интермедиата нитреновой природы. Последний либо отщепляет молекулу N₂, образуя бирадикал, димеризация которого приводит к производному циклооктадиена, либо по сложному механизму образует производное *o*-ксилола:

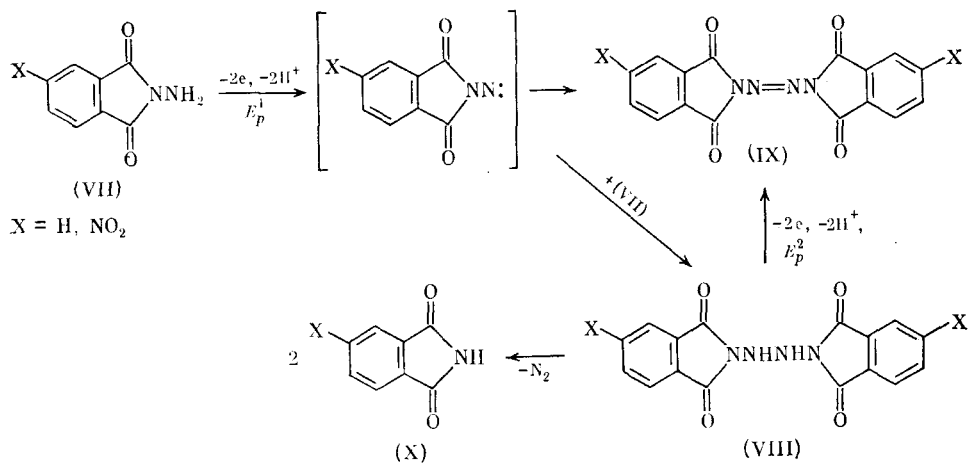
Схема 15



В работе [53] методами циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале изучено электрохимическое окисление N-аминофталимида, его тетрачлор- и 3-нитропроизводных (Pt-анод, фон 0,1 N Bu₄NBF₄ или 0,4 N LiClO₄ в АН). Установлено, что эти соединения на первой стадии [$E_p^1=0,99$; 1,31 и 1,20 (отн. Ag/Ag⁺) соответственно] окисляются с переносом двух электронов и двух протонов до соответствующих нитренов, последующие превращения которых приводят к 1,4-дифталотетразанам и 1,4-дифталотетразанам. На второй стадии

($E_p^2 \geq 1,68$ В) происходит окисление тетразана до тетразена. Процесс в целом описывается схемой 16.

Схема 16



Выходы и соотношение продуктов зависят от условий электролиза (табл. 3). Тетразен (IX) можно получить и в условиях, исключающих возможность электроокисления тетразана (VIII) до тетразена (IX) (контролируемый потенциал электролиза лежит в области потенциалов E_p^1), что подтверждает факт промежуточного образования нитрена. В ходе электролиза тетразан (VIII) частично разлагается с отщеплением N_2 , давая продукт (X).

Как видно из табл. 3, электролиз при более высоких анодных потенциалах в основном приводит к получению тетразена (IX), поскольку тетразан (VIII), образующийся в результате реакции внедрения нитрена по связи N—H исходного аминфталимида, окисляется на электроде до тетразена (IX). Интересно отметить, что электролиз при потенциалах первой волны, на фоне Bu_4NBF_4 приводит преимущественно к получению тетразана (VIII), тогда как на фоне $LiClO_4$ преимущественно образуется тетразен (IX). Очевидно, эффекты ионной ассоциации существенно влияют на направление реакций с участием промежуточного нитрена. Этот вопрос заслуживает особого внимания. Во всяком случае из рассмотренных примеров отчетливо видна возможность управления процессом окисления (схема 16) в зависимости от условий электролиза.

Генерацию нитрена в условиях анодного электролиза можно осуществить также и при электроокислении 2,4'-замещенных бензолсульфенилидов [52]. Этот процесс на графитовом катоде в АН на фоне $NaClO_4$ протекает с отрывом одного электрона и приводит к расщеплению связи

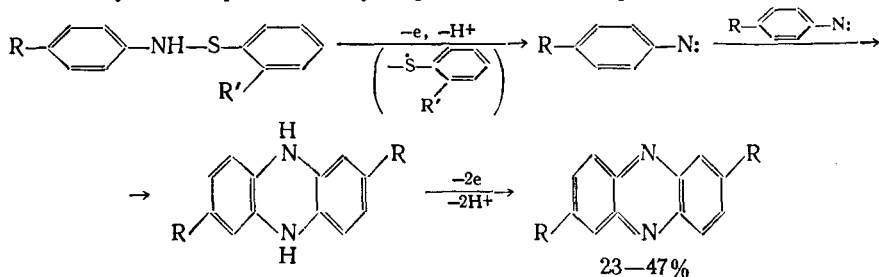
Таблица 3

Выход продуктов анодного окисления N-аминофталимида (RH) и его нитропроизводного (RNO_2) [53]

Исходное вещество	Соль фона	E электролиза, В (отн. Ag/Ag ⁺)	Q, F/моль	Выход по току (по веществу)		
				(VIII)	(IX)	(X)
RH	0,1N Bu_4NBF_4	1,3	0,5	80 (40)	—	—
RH	0,1N Bu_4NBF_4	1,9	0,5	0	64 (16)	—
RH	0,4N $LiClO_4$	1,3	0,8	9 (6)	66 (27)	15 (12)
RH	0,4N $LiClO_4$	2,0	1,0	0	86 (43)	10 (10)
RNO_2	0,4N $LiClO_4$	1,3	0,8	0	51 (21)	29 (24)
RNO_2	0,4N $LiClO_4$	2,0	1,0	0	64 (32)	21 (21)

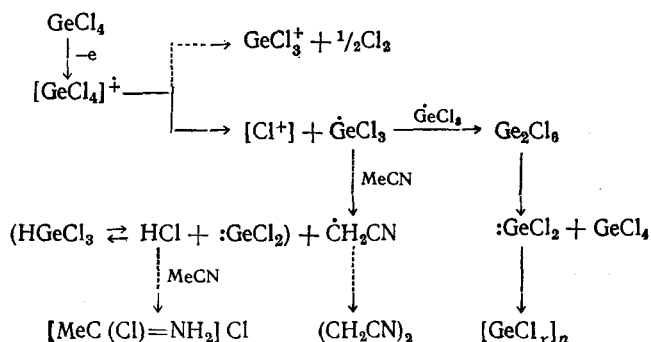
Примечание. Окисление проводили на Pt-аноде в ацетонитриле.

S—N в промежуточном катион-радикале (ср. раздел II.1). Образовавшийся нитрен вступает в реакцию межмолекулярного внедрения по связи C—H, приводя к аддукту, который далее окисляется на электроде с переносом двух электронов и двух протонов, давая феназин [52]:



Следует отметить, что электроокисление N-аминофталимидов (см. выше) может с успехом конкурировать с химическими методами синтеза малостабильных 2,3-незамещенных тетразанов и тетразенов, а электроокисление 4-замещенных бензолсульфенанилидов является по существу новым методом синтеза труднодоступных 2,7-дизамещенных феназинов [54—59].

Гермилены. Согласно [26], дихлоргермилен образуется не только при катодном восстановлении GeCl_4 , как результат фрагментации промежуточного аниона GeCl_4^- (см. гл. II раздел 2), но и при анодном окислении GeCl_4 . На основании данных, полученных методами вращающегося дискового электрода с кольцом и электролиза при контролируемом потенциале, механизм электроокисления GeCl_4 (Pt-анод, АН, LiClO_4) может быть описан [26] следующей схемой (пунктиром обозначены минорные процессы):



Промежуточно образующиеся радикалы $\dot{\text{GeCl}}_3$ быстро димеризуются, давая Ge_2Cl_6 , который легко диспропорционирует, приводя к дихлоргермилену. Последний был зафиксирован в форме устойчивого комплекса с диоксаном (ср. гл. II раздел 2). Препаративный электролиз сопровождается образованием из дихлоргермилена субхлоридов германия (выход 60%). Промежуточные радикалы $\dot{\text{GeCl}}_3$ способны отрывать атом водорода от АН, давая $\dot{\text{CH}}_2\text{CN}$ и HGeCl_3 , на что указывает присутствие в реакционной смеси следовых количеств $(\text{CH}_2\text{CN})_2$ и $[\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{NH}_2]\text{Cl}$.

В заключение отметим, что обнаруженная способность GeCl_4 служить источником дихлоргермилена как в условиях катодного, так и анодного процессов заслуживает особого внимания и развитие электрохимических исследований в этом направлении должно привести к новым интересным фактам. Последнее может оказаться справедливым и для тетрахлоридов других элементов IV группы периодической системы, которые до сих пор практически не исследовались.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макоша М., Федорыньски М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 5. С. 466.
2. Бухтияров А. В., Чернышев Е. А., Кузьмин О. В. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 5. С. 1127.

3. Wawsonek S., Duty R. C.//J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. P. 1135.
4. Fritz H. P., Kornrumpf W.//Liebigs Ann. Chem. 1978. P. 1416.
5. Fritz H. P., Kornrumpf W.//J. Electroanal. Chem. 1979. V. 100. P. 217.
6. Fritz H. P., Kornrumpf W.//J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 128. C.
7. Гирина Г. П., Кокорекина В. А., Феоктистов Л. Г. и др.//IX Всесоюз. совещ. по полярографии: Тез. докл. Усть-Каменогорск, 1987. Ч. 1. С. 137.
8. Baizer M. M., Chruta J. L.//J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 12. P. 1951.
9. Fry A. J., Reed R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 24. P. 8475.
10. Mottus E. H., Ort M. R.//J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 885.
11. Афанасьев В. А., Корнева О. С., Нестеренко Г. Н. и др.//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 112.
12. Duty R. C., Biolchini G., Matthews W.//Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 167.
13. Duty R. C., Pepich B. V.//J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 1261.
14. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Барышникова Т. К.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 91.
15. Барышникова Т. К., Ниязымбетов М. Е., Богданов В. С., Петросян В. А.//Там же. 1988. С. 2325.
16. Tabushi J., Yoshida Z., Takahashi N.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1820.
17. Makosza M., Kasprovicz A.//Roch. Chem. 1975. V. 49. P. 1627.
18. Parham W. E., Potoski J. R.//Tetrahedron Lett. 1966. P. 2311.
19. Saunders M., Murray R. W.//Tetrahedron. 1960. V. 11. P. 1.
20. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Рудашевская Т. Ю., Адаевская Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2183.
21. Fuchigami T., Nonaka T., Iwata K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 951.
22. Fuchigami T., Nonaka T.//Chem. Lett. 1977. P. 1087.
23. Fuchigami T., Nonaka T.//Inform. Mater. Energy Theory Life. 1985. V. 53. P. 582.
24. Breslow D. S.//Nitrenes/Ed. W. Lwowski. N. Y.: Intersci. Publ., 1970. P. 287.
25. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Колесников С. П., Ли В. Я.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 461.
26. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Колесников С. П., Ли В. Я.//Там же. 1988. С. 1889.
27. Неведов О. М., Колесников С. П.//Там же. 1966. С. 201.
28. McDonald R. N., Janiary J. R., Borhani K. J., Hawley M. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1268.
29. McDonald R. N., Borhani K. J., Hawley M. D.//Ibid. 1978. V. 100. P. 995.
30. Parker V. D., Bethell D.//Acta chem. scand. B. 1980. V. 34. P. 617.
31. Galen D. A. van, Young M. P., Hawley M. D., McDonald R. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1465.
32. Galen D. A. van//J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 441C.
33. Bethell D., McDowall L. J., Parker V. D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 308.
34. Galen D. A. van, Barnes J. H., Hawley M. D.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 2544.
35. Rieser J., Friedrich K.//Liebigs Ann. Chem. 1976. B. 764. S. 666.
36. Streith J., Blind A., Cassal J. M., Sigwalt C.//Bull. Soc. chim. France. 1969. P. 948.
37. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Семенов В. В. и др.//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 112.
38. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Семенов В. В. и др.//Там же. С. 116.
39. Петросян В. А., Солкан В. Н., Ниязымбетов М. Е. и др.//Там же. С. 114.
40. Schöllkopf U., Markush P.//Liebigs Ann. Chem. 1971. B. 753. S. 143.
41. Schöllkopf U., Markush P.//Ibid. 1971. B. 753. S. 147.
42. Torssell K., Rynode R.//Ark. Kemi. 1965. B. 25. № 6. S. 625.
43. Rahman A., Clapp L.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 122.
44. Contouli-Argyropoulon E., Alexandron N. E.//Ibid. 1980. V. 45. P. 4158.
45. Ниязымбетов М. Е., Петросян В. А., Семенов В. В., Шевелев С. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1332.
46. Moss R.//Account Chem. Res. 1980. V. 13. P. 58.
47. Stinson S.//Chem. Eng. News. 1979. V. 57. P. 20.
48. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 368.
49. Gauguis G., Genies M.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 2903.
50. Gauguis G., Chaband B., Genies M.//J. Electroanal. Chem. 1972. V. 40. P. 6.
51. Fuchigami T., Sato T., Nonaka T., Lee J. K.//J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1984. № 11. P. 1769.
52. Fuchigami T., Nonaka T.//Denki Kagaku. 1983. V. 51. № 1. P. 133.
53. Fuchigami T., Sato T., Nonaka T.//Electrochim. acta. 1986. V. 31. P. 365.
54. Sayo H., Mori K., Ueda A., Morimoto N.//Chem. and Pharm. Bull. 1977. V. 25. P. 525.
55. Sayo H., Mori K., Ueda A., Michida T.//Chem. and Pharm. Bull. 1978. V. 26. P. 1682.
56. Sayo H., Mori K., Michida T.//Ibid. 1979. V. 27. P. 2316.
57. Sayo H., Mori K., Michida T.//Ibid. 1980. V. 28. P. 3707.
58. Sayo H., Mori K., Michida T.//Ibid. 1981. V. 29. P. 2598.
59. Sayo H., Mori K., Michida T.//Ibid. 1982. V. 30. P. 3782.