

УДК 547.412.72

© 1990 г.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТЕТРАГАЛОГЕНМЕТАНОВ

Тимохин Б. В.

На основе анализа данных по строению и свойствам тетрагалогенметанов CX_4 , где $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, показано, что их химическое поведение во многом объясняется энергетической доступностью нижней свободной молекулярной орбитали, представляющей собой разрыхляющий аналог связывающей орбитали σ -типа. Эта особенность обеспечивает, с одной стороны, появление внутримолекулярных взаимодействий между атомами галогена, с другой — их электрофильные свойства при взаимодействии с донорами электрона.

Библиография — 183 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	332
II. Особенности строения полигалогенметанов	333
III. Реакции тетрагалогенметанов со свободными радикалами	338
IV. Реакции с заряженными нуклеофилами	338
V. Взаимодействия с электронейтральными нуклеофилами	341

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах является одной из наиболее изученных в теоретической органической химии. К настоящему времени в общем ясны структурные факторы, определяющие реакционную способность субстрата и нуклеофила, понятны стереохимические особенности этих процессов, имеется возможность регулирования реакции с помощью растворителя [1, 2]. Однако уже давно замечено, что с увеличением степени галогенирования молекул $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$ скорость реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения обычно падает, несмотря на повышение электроноакцепторного действия заместителей. Молекулы тетрагалогенметанов, являющиеся предельным случаем такого α -замещения, с нуклеофилами взаимодействуют весьма вяло. Реакции идут в значительно более жестких условиях, а результаты их неоднозначны [3]. Природа такого α -эффекта до сих пор окончательно не ясна. Предлагаются различные объяснения этому явлению как с точки зрения метода валентных связей [4], так и метода молекулярных орбиталей [5—7].

В последнее время тетрагалогенметаны, главным образом четыреххлористый и четырехбромистый углерод, стали эффективно использоваться в различных синтезах, особенно с участием фосфорсодержащих нуклеофилов [8], давая продукты, образование которых не может быть объяснено с позиций реакций замещения у атома углерода.

Недавно разработана концепция так называемых «Х-фильных реакций» [9], которая на основе теории возмущения молекулярных орбиталей находит объяснение этим и другим подобным процессам, протекающим путем атаки нецентрального углеродного атома, а по периферическому центру. Результатом таких реакций является перенос лиганда на нуклеофил. Решая эту проблему в общем виде, а не только для галогенсодержащих субстратов, авторы этой концепции не задавались целью проследить, за счет каких причин структурного характера тетрагалогенметан становится источником «положительного» галогена. Кроме того, четко осознавая возможную альтернативу механизму Х-фильной реакции, они свое рассмотрение ограничили лишь гетеролитическим подх-

дом. Между тем, существуют многочисленные сведения по использованию тетрагалогенидов углерода в разнообразных химических превращениях, связанных с галогенированием нуклеофила, в которых отмечается существование радикальных интермедиатов. Возникающее несоответствие, на наш взгляд, можно разрешить, выявив особенности строения и реакционной способности полигалогенметанов на основе имеющейся информации, которая, несмотря на большой объем, до сих пор не обобщалась. Сказанное выше, а также возможность в дальнейшем использовать полученные выводы для интерпретации аналогичных превращений тетрагалогенидов других элементов, например фосфора [10], и послужило причиной написания данного обзора.

II. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАНОВ

Свойства полигалогенметанов во многом определяются энергией высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО).

Согласно неэмпирическим расчетам, электронная конфигурация тетрагалогенметанов описывается с помощью следующей последовательности МО [11, 12]:

$$(1a_1)^2 (1t_2)^6 (2a_1)^2 (2t_2)^6 (1e)^4 (3t_2)^6 (1t_1)^6 (3a_1)^0 (4t_2)^0.$$

Орбитали симметрии e , $3t_2$, t_1 относят к групповым орбиталам π -типа, составленным из АО неподеленных электронных пар (НЭП) p_z и p_y атомов галогена. Орбитали $3a_1$ и $4t_2$ — разрыхляющие аналоги связывающих орбиталей $2a_1$ и $2t_2$ σ -типа.

Локализацию верхних занятых уровней и их состав демонстрируют рентгеновские и фотоэлектронные спектры, подробное обсуждение которых приведено в вышедшей недавно монографии [13]. При этом можно связывать первый потенциал ионизации (ПИ) галогенметанов с энергией ВЗМО, а величины энергии НСМО можно получить из сравнения этих значений и энергий $p \rightarrow \sigma^*$ -переходов в УФ-спектрах [14, 15], в общем отвечающих разности энергий ВЗМО и НСМО.

В отличие от алкилфторидов $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$, в которых энергетические уровни НЭП атомов фтора лежат ниже энергии связывающих уровней σ -связей, которые наиболее прозрачны в дальней УФ-области [15], их аналоги с более тяжелыми атомами галогенов обладают некоторыми особенностями.

Так, первые ПИ у этих производных отвечают НЭП галогена. Видно, что при увеличении степени галогенирования, а также при замене Cl на Br величины первого ПИ уменьшаются (табл. 1), что, вероятно, объясняется понижением орбитальной энергии атомов лигандов при переходе от Cl к Br и эффективного заряда на атоме углерода [13].

При рассмотрении энергий $p \rightarrow \sigma^*$ -переходов в УФ-спектрах алкилгалогенидов $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n=0 \div 3$, и сопоставлении их с потенциалами ионизации можно заметить, что энергетическая щель между ВЗМО и НСМО в этом ряду соединений уменьшается, поскольку энергия НСМО последовательно падает как при замене хлора на бром и

Таблица 1
Первые потенциалы ионизации (ПИ, эВ) и энергии $p \rightarrow \sigma^*$ -перехода (E, эВ)
для галогенметанов [13, 14]

Соединение	F		Cl		Br		I	
	ПИ	E	ПИ	E	ПИ	E	ПИ	E
CH_3X	13,1	—	11,29	7,3	10,54	6,20	9,54	4,77
CH_2X_2	11,29	—	11,10	7,29	10,61	5,64	9,52	—
CHX_3	14,28	—	11,48	7,09	10,47	5,10	9,21	—
CX_4	16,30	—	11,69	7,08	10,39	4,90	9,10	3,20

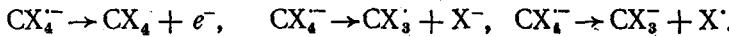
Таблица 2^{*}

Длины связей углерод—галоген в молекулах $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, Å [25—27]

Соединение	F		Cl		Br		I	
	г	к	г	к	г	к	г	к
CH_3X	1,383	—	1,781	1,805	1,939	1,863	2,133	2,134
CH_2X_2	1,357	—	1,767	1,768	1,925	1,91	—	2,12
CHX_3	1,332	—	1,758	1,750	1,930	—	2,12	2,18
CX_4	1,319	—	1,767	1,751	1,942	—	2,18	—

Обозначения: г — газовая фаза, к — кристаллическая фаза.

иод, так и при увеличении степени галогенирования метана [16]. Указанные изменения ВЗМО и НСМО должны, по-видимому, облегчать как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия, зависящие от энергии граничных орбиталей. Например, при нарастании степени галогенирования метана должно возрастать сродство к электрону [17]. Этот вывод подтверждается уменьшением значений потенциала полуволны полярографического восстановления при увеличении числа атомов брома в молекуле метана [18], так как известно, что его величина пропорциональна энергии НСМО [19]. Об этом также убедительно свидетельствуют данные спектроскопии диссоциативного прилипания электронов к молекулам галогенметанов [20—23]. Полученные различными авторами результаты свидетельствуют о том, что электрон при взаимодействии с молекулой галогенметана размещается на его σ^* -орбитали t_{2g} -симметрии, образуя временное анионное состояние. Оно весьма нестабильно и практически мгновенно распадается. С помощью квантовохимического расчета в приближении ППДП/2 в *sp*- и *spd*-базисе проанализированы возможные варианты распада таких интермедиаторов CX_4^- при $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [24]:



Оказалось, что минимальной энергией обладает путь, ведущий к появлению аниона галогена и тригалогенметильного радикала. Следовательно, это направление является преобладающим при диссоциативном прилипании электрона. При этом максимальный выход галогена будет наблюдаться при энергии поглощения электрона. Таким образом удаётся определить энергию сродства к электрону у молекул $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, которая увеличивается как при увеличении числа атомов галогена, так и при переходе от хлорметанов к их бромным аналогам [22, 23], что находится в соответствии с тенденциями изменения энергии НСМО у этих молекул.

Пространственное строение галогенметанов различной степени замещения исследовалось подробно как в газовой, так и в кристаллической фазе. Обширные сводки данных по межатомным расстояниям имеются в монографии [25] и в каталогах [26, 27]. В табл. 2 приведены сведения, полученные одинаковыми или сравнимыми методами.

Несмотря на то, что абсолютные значения для межатомных расстояний $\text{C}-\text{X}$, полученные для различных фазовых состояний, не одинаковы, тенденции их изменений как при последовательном накоплении атомов галогенов, так и при изменении природы атома галогена отчетливо заметны. С одной стороны, видна склонность к уменьшению длины связи $\text{C}-\text{X}$ с увеличением числа атомов галогена в галогенметанах в случае относительно компактных атомов фтора и хлора. Наиболее ярко это прослеживается у фторметанов. По-видимому, это является следствием увеличения эффективной электроотрицательности углерод-центрированного фрагмента, за счет чего происходит уменьшение полярности связи и как результат сокращение межатомного расстояния [28]. Об этом свидетельствует также уменьшение дипольного момента связи $\text{C}-\text{X}$ по

Таблица 3

Энергия диссоциации связи С—Х в галогенметанах
 $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$ [35, 36]

Соединение	Энергия диссоциации, ккал/моль			
	F	Cl	Br	I
CH_3X	112	83,6	69,7±1	54
CH_2X_2	114,5	81±3	62,7±5	45,5
CHX_3	128±5	77,2±5	56,7±5	37
CX_4	92,0±4	73,3±2	49,7±5	28,5

мере увеличения степени галогенирования метана [29], а также реализация рекордно короткой связи углерод—галоген в случае тетраэдрических хлоридов и бромидов в хлор- и бромтринитрометанах (1,712 и 1,885 Å соответственно) [25].

С другой стороны, при переходе к более рыхлым объемистым атомам брома и иода становится заметной склонность к удлинению связи С—Х. Такой эффект может быть связан с пространственными взаимодействиями соседних атомов галогена, о чем свидетельствуют, например, необычные внутримолекулярные расстояния $\text{X} \dots \text{X}$ в дигалогенметанах CH_2Br_2 и CH_2I_2 [30, 31] и в CCl_4 [32]. В этих молекулах они заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов галогена. Считается также, что эти взаимодействия понижают энергию диссоциации связи С—Х, где $\text{X}=\text{Cl}$, Br, I, по мере галогенирования метана, чего не наблюдается при фторировании. Возможно, что по этой же причине уменьшаются валентные силовые постоянные этой связи [34].

По-видимому, взаимодействия геминальных атомов галогена сказываются и на энталпии образования галогенметанов. Отмечается, что по мере накопления атомов галогена эта функция растет не линейно [37].

Другой интересной особенностью рассматриваемых алкилгалогенидов $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br, I, является эффект сокращения межмолекулярных расстояний галоген—галоген в кристаллической фазе [30, 31]. Полагают, что это происходит за счет переноса заряда с атома галогена на σ^* -орбиталь связи С—Х соседних молекул. Это приводит к уменьшению величины межмолекулярных контактов галоген—галоген и как следствие к заниженным оценкам ван-дер-ваальсовых радиусов [38, 39]. Поэтому считается, что само понятие радиуса для галогенов имеет смысл лишь применительно к контактам с атомами, не обладающими неподеленными электронными парами.

Не исключено, что указанный межмолекулярный перенос заряда оказывает влияние на длину связи С—Х у тетрагалогенметанов, определяемую в кристаллической фазе. Следует также отметить, что аналогичное, но только внутримолекулярное взаимодействие, вероятно, может реализоваться и между геминальными атомами галогена, давая возможность их сближения на расстояния меньшие, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

Увеличение эффективной электроотрицательности фрагмента CR_3 в молекуле $\text{R}_3\text{C}-\text{X}$ при увеличении степени галогенирования метана должно приводить к понижению отрицательного заряда на атоме галогена за счет переноса его на связь. Следствием этого должно быть понижение дипольного момента связи С—Х, что отмечалось выше. Действительно, сравнение дипольного момента молекул галогенметанов (дипольные моменты определяются в газовой фазе для исключения межмолекулярных взаимодействий) с величиной группового дипольного момента связи С—Х [40, 41] и величиной заряда на атоме галогена (полученной при расчете модифицированным методом ППДП/2 [42]) подтверждает это заключение (табл. 4).

Таблица 4

Дипольные моменты молекул $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$ (μ), связи С—Х ($\mu_{\text{C}-\text{X}}$) и заряды q_X на атоме галогена (q_X) [40—42]

Соединение	F			Cl			Br		
	μ , Д	$\mu_{\text{C}-\text{X}}$, Д	q_X , e	μ , Д	$\mu_{\text{C}-\text{X}}$, Д	q_X , e	μ , Д	$\mu_{\text{C}-\text{X}}$, Д	q_X , e
CH_3X	1,87	—	0,2083	1,861	1,59	0,0850	1,86	1,52	0,0237
CH_2X_2	1,96	—	0,1983	1,57	1,05	0,0738	1,42	1,03	0,0176
CHX_3	1,62	—	0,1967	1,01	0,55	0,0659	0,99	0,54	0,0190
CH_4	0	—	0,1980	0	0,08	0,0664	0	0,05	0,0208

Таблица 5

Химические сдвиги (δ , м. д.) атомов ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{35}Cl в молекулах галогенметанов

Соединение	F			Cl			Br			I	
	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{35}\text{Cl}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{35}\text{Cl}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
CH_3X	7,1	75,5	271,9	7,1	25,1	40	7,3	10,2	7,6	—23,5	
CH_2X_2	8,8	112,2	143,4	9,9	54,2	230	10,1	21,6	9,8	—61,1	
CHX_3	10,3	118,8	78,6	11,8	77,7	410	12,4	12,3	6,5	—139,7	
CX_4	—	119,9	63,3	—	96,7	560	—	—28,5	—	—229,1	

Примечание. Химические сдвиги атомов ^1H измерены относительно метана [47], ^{13}C — относительно тетраметилсилина [48, 53], ^{19}F — относительно фтортрихлорметана [49] и ^{35}Cl — относительно водного раствора хлорида натрия [50].

Электрическая поляризуемость молекул может служить качественной мерой подвижности электронов и, следовательно, также может отражать внутримолекулярные взаимодействия. При этом вычисляемая из молекулярной анизотропии и констант Керра анизотропия поляризуемости связей служит определенным тестом на такие эффекты [43, 44]. Например, при определении эллипсоидов поляризуемости молекул типа CH_2X_2 , $\text{X}=\text{Cl}$, Br, I, по всем трем осям и сравнении полученных данных с моногалогенпроизводными сделан вывод о том, что наблюдаемые значительные отклонения от аддитивности в дигалогенметанах объясняются взаимодействием соседних связей С—Х через пространство [45]. Поскольку с ростом числа атомов галогена величины поляризуемости валентных МО уменьшаются [46], можно предположить, что основной вклад в поляризуемость вносят НЭП атома галогена.

Изучение галогеналканов с помощью методов радиоспектроскопии предпринималось многократно, и почти всегда искалась зависимость между изменениями спектральной характеристики индикаторного атома и числом атомов галогена у углерода. Как правило, накопление геминальных электроотрицательных заместителей у углерода в галогенметанах приводит к возникновению неаддитивных эффектов, которые искажают зависимости спектральных свойств этих соединений от строения. В качестве примера такого рода можно привести химические сдвиги в спектрах галогенметанов в зависимости от числа и природы атомов галогена (табл. 5).

Из приведенной таблицы видно, что при увеличении числа галогенов химический сдвиг ^1H смещается в слабое поле. Такое дезэкранирование находится в соответствии с повышением электроотрицательности галогенметильного остатка и, по-видимому, отвечает уменьшению электронной плотности на водородных атомах. Однако заметно, что вклад галогена в экранирование протона не аддитивен, о чем свидетельствует, например, неудовлетворительная оценка химического сдвига ^1H в галоформах с использованием констант Шулери [51].

Исследование внутримолекулярных взаимодействий с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C у галогенметанов предпринималось различными авторами [48, 52—55].

Рассматривая химические сдвиги ядер ^{13}C этих соединений в виде суммы одно-, двух- и трехатомных инкрементов, учитывающих не только взаимодействия по связи C—X, но и через пространство [48, 52], удалось довольно точно предсказать их величину. Однако, считая этот подход ограниченным, другие авторы [54], обращая большее внимание на причины, вызывающие неаддитивность изменений этого спектрального параметра, предприняли попытку выразить его через инкременты связи $\Delta\delta_{\text{C}-\text{X}}$ [55]. Эти величины находятся как отношение разности химических сдвигов рассматриваемого галогенуглеводорода и незамещенного метана к степени замещения. Нелинейное изменение этих величин объясняется невалентными взаимодействиями геминальных атомов галогена, которые приводят к искажению их электронной оболочки и, как следствие, к изменению заряда на связи C—X. Природа таких невалентных взаимодействий, вероятно, аналогична той, которая предполагается для объяснения изменений химических сдвигов атомов ^{13}C и ^{19}F в ряду замещенных фторхлорметанов [56]. Здесь считается наиболее вероятным перекрывание орбитали НЭП галогена и виртуальных орбиталей соседней связи углерод — галоген. Такой подход подтверждается квантовохимическими расчетами в приближении ППДП/2 и хорошей корреляцией химического сдвига ^{13}C с зарядом на этом атоме.

Другой причиной неаддитивных изменений химических сдвигов атома углерода, возрастающих с увеличением числа заместителей в галогенметанах является, по мнению авторов [57], наличие спин-орбитального взаимодействия. Отмечается, что такой эффект незначителен для хлорпроизводных, но существен для бром- и иодсодержащих аналогов.

ЯМР-спектроскопия на ядрах атомов галогена, исключая фтор, мало используется для изучения галогенметанов [50, 58]. Это происходит главным образом из-за ограничений, возникающих в результате уширения резонансной линии. Так, например, для CCl_4 ее ширина в спектре ЯМР ^{35}Cl равна 15 кГц. Тем не менее можно заметить, что последовательный переход от хлористого метила к четыреххлористому углероду ведет к дезэкранированию ядра атома хлора [50]. Линейная зависимость между химическими сдвигами атомов ^{38}Cl и ^{19}F указывает на однотипность структурного влияния на экранирование обоих ядер [58].

Интерпретация данных спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса ЯКР на ядрах атомов галогена в приближении Туанса — Дейли позволяет оценить пространственное распределение электронной плотности вокруг этих ядер и поэтому широко применяется для изучения галогенорганических соединений и, в частности, галогенметанов [59].

Здесь отмечается, что по мере увеличения числа атомов галогена в молекуле метана частоты ЯКР увеличиваются, что интерпретируется, как следствие уменьшения ионности связи C—X. Отмечается однако, что изменение частоты при этом неаддитивно [60].

Введение в молекулу CX_4 электронодонорных по отношению к галогену заместителей понижает частоту ЯКР ^{35}Cl , а электроноакцепторные заместители ее повышают. Однако изменение частот при этом определяется индукционным влиянием заместителей лишь в первом приближении. Например, для производных RCH_2Cl , в которых заместитель R обладает неподеленными электронными парами ($\text{X}=\text{RO}$, F , Cl , Br), наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости, что объясняется сопряжением $p \rightarrow \sigma^*$ -типа [61, 62].

Таким образом, изучение внутримолекулярных взаимодействий в полигалогенметанах методами радиоспектроскопии показывает, что изменение спектральных характеристик подвержено влиянию геминальных атомов галогена, которое, по всей вероятности, объясняется перекрыванием орбиталей неподеленных электронных пар галогена с низколежащей по энергии разрыхляющей орбиталью соседней связи C—X. Наличие такого эффекта, по-видимому, и определяет всю специфику внутримолекулярных взаимодействий в тетрагалогенметанах. Энергетическая доступность разрыхляющих орбиталей связи C—X делает возможным

проявление молекулами CX_4 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) электрофильных свойств, обеспечивающих реакции с некоторыми типами заряженных и нейтральных нуклеофилов, а также со свободными радикалами.

III. РЕАКЦИИ ТЕТРАГАЛОГЕНМЕТАНОВ СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Ранее отмечалось, что при увеличении числа атомов галогена у углерода растет способность галогенметанов к диссоциативному прилипанию электрона. При этом образуются временные анионные состояния, легко распадающиеся в случае тетрагалогенидов на тригалогенметильный радикал и анион галогена. Акцептирование электрона на антисвязывающую орбиталь объясняет неустойчивость интермедиата, которая, однако, уменьшается с увеличением числа атомов галогена. Об этом свидетельствует квантовохимический расчет в приближении МЧПДП/3 [63].

Свободные радикалы, как вещественные носители электрона, должны в принципе также приводить к аналогичной диссоциации галогенметана. Действительно, реакции отщепления галогена от полигалогенметанов под действием свободных радикалов хорошо известны. Многочисленными экспериментами показано, что энергия активации реакции переноса цепи



понижается при увеличении числа атомов галогена в полигалогенметанах при замене хлора на бром и далее на иод [64]. При этом подчеркивается, что для фторметанов подобные реакции нехарактерны.

Исследования модельной реакции переноса цепи при полимеризации алkenов показали, что при взаимодействии углеводородных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{R}$, где $\text{R} = \text{PhO, MeCOO, PhS, Ph, с CBr}_4, \text{CCl}_3\text{Br, CCl}_4$ реакция протекает путем переноса электрона от радикала к полигалогенметану. При этом скорость реакции падает в ряду $\text{CBr}_4 > \text{CCl}_3\text{Br} > \text{CCl}_4$ [65].

Донорные свойства свободных радикалов по отношению к тетрагалогенметанам обнаружены на примере образования аддуктов 2,2,6,6-тетраметилпиперидил- N -оксида с четыреххлористым углеродом [66]. Одновременно были обнаружены параметрические сдвиги в спектрах ПМР хлорсодержащих молекул, не имеющих α -атомов водорода, в присутствии стабильных нитроксильных радикалов. Анализ концентрационной зависимости этих сдвигов показал, что в этом случае между компонентами образуются слабые комплексы [67]. Японские авторы [68, 69] также обнаружили при взаимодействии галогенметанов с ди-(*трет*-бутил)нитроксилом низкопольное смещение резонансного сигнала в спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C . Это явление связывается ими с образованием короткоживущих комплексов. Линейная зависимость между наблюдаемым контактным сдвигом и потенциалом полуволны полярографического восстановления галогенметанов служит доказательством донорно-акцепторного характера этих взаимодействий с участием НСМО σ^* -типа галогенметана. Об этом же свидетельствует появление новой полосы поглощения в области 310—370 нм в растворе этого же стабильного радикала в четыреххлористом углероде. При этом считается, что для водородсодержащих галогенидов углерода образование комплекса происходит за счет водородной связи [70], а для тетрагалогенидов акцептирование электронной плотности может происходить только за счет разрыхляющей орбитали связи C-X .

IV. РЕАКЦИИ С ЗАРЯЖЕННЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

В последние пятнадцать лет предпринимаются попытки получения соединений углерода с координационным числом больше четырех. Наибольшие надежды в этом плане связываются со стабилизацией этого необычного состояния действием электроакцепторных заместителей.

В связи с этим большое внимание исследователей привлекает пентагалогенкарбонатный анион CX_5^- . Наиболее перспективным способом его получения является взаимодействие четыреххлористого или четырехбромистого углерода с галогенидами тетраорганиламмония или фосфония [71] в качестве доноров анионов галогена. Таким образом удалось получить комплексные соединения, но изучение их с помощью ИК-, КР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показало [72], что в кристаллическом состоянии углерод в этих соединениях не является пятивалентным. В этом случае образуется комплексный ион, в котором анион галогена окружен четырьмя молекулами тетрагалогенметана с координацией по атомам галогена (при этом триада $\text{C}-\text{X}-\text{X}$ линейна).

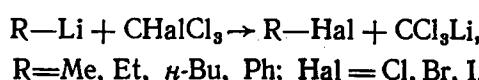
Образование комплексных соединений с фрагментом $\text{Br}_3\text{C}-\text{Br}\dots\text{Br}^-$ можно объяснить путем использования следующих двух моделей. С одной стороны, возможно образование донорно-акцепторного комплекса, существование которого обеспечивается переносом заряда с аниона галогена на разрыхляющую орбиталь связи $\text{C}-\text{X}$ или с использованием вакантной $3d$ -орбитали галогена в галогениде углерода. С другой стороны, можно предположить, что благодаря высокой поляризуемости молекулы CX_4^- может возникать электростатическое взаимодействие типа ион-наведенный диполь.

Анализ данных, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа, показал, что в этих комплексах расстояние $\text{X}\dots\text{X}$ заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [72]. Для комплексов $\text{R}_4\text{N}^+\text{Hal}^-$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$; $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с CX_4^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обнаружено, что расстояние $\text{X}\dots\text{X}$ увеличивается (для фиксированного галогенметана) в зависимости от природы галоген-аниона в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, а в зависимости от молекулы акцептора (при фиксированном анионе) увеличивается в ряду $\text{CCl}_4 < \text{CBr}_4 < \text{CI}_4$. Полученные данные дают основание отнести рассматриваемые комплексы к донорно-акцепторным. По мнению авторов [72], акцептирующей орбиталью в этих комплексах является $\text{HCMO} \sigma^*$ -типа.

Недавно проведен неэмпирический расчет структуры и стабильности пентагалогенкарбонатных анионов CX_5^- ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При этом сравнивались энергии образования трех наиболее вероятных структур. Одна из них обладает симметрией D_{3h} и две C_{3v} . Они отличаются между собой тем, что входящий анион координируется или по грани, или по вершине тетраэдра CX_4^- [73]. Оказалось, что пентагалогенкарбонатный анион с тригонально-бирамидалной структурой нестабилен для любого типа галогена. Понижение симметрии до C_{3v} приводит к тому, что такие структуры для $\text{X}=\text{F}$, независимо от подхода входящего аниона, энергетически невыгодны и анион нестабилен ни в газовой, ни в кристаллической фазе. Однако для $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ координация входящего аниона по атому галогена, находящемуся в вершине тетраэдра, всегда требует на 25–45 кДж/моль меньше энергии, чем при подходе по грани, т. е. по атому углерода. Иными словами, согласно неэмпирическому квантовохимическому расчету, атака анионом галогена молекулы тетрагалогенметана происходит по атому галогена, что находится в полном соответствии с приведенными выше данными рентгеноструктурного анализа.

Взаимодействие металлоорганических соединений (МОС) с тетрагалогенметанами изучается уже довольно давно, и к настоящему времени накоплена обширная информация по этому поводу [74]. Сведения относительно механизмов таких реакций можно найти в монографии [75].

Среди МОС металлов первой группы наибольший интерес представляют органические соединения лития. При очень низких температурах ($-115\text{--}100^\circ\text{C}$) и в средах с повышенной сольватирующей способностью, например в тетрагидрофуране или смеси его с эфиром, легко проходит реакция, ведущая к органическому галогениду и трихлорметиллитию [76–78]:



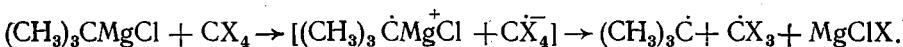
Однако при повышении температуры реакция идет иначе. Ее часто используют как источник дигалогенкарбенов. Так, при взаимодействии ICl_3 [79] или CBr_2F_2 [80] с алкиллитием образуется дифторкарбен, который фиксируется путем циклопропанирования алkenов. В аналогичных условиях взаимодействие метил- и бутиллития с разнообразными тетрагалогенметанами в присутствии циклогексена приводит к дигалогеноркартану с выходами до 90% [77]. Изменение результата реакции при повышении температуры обычно связывают с легкостью α -элиминирования галогенида лития из тригалогенметиллития. Действительно, полученный при низкой температуре трихлорметиллитий уже при -65°C разлагается на 50% в течение 30 мин [77] по схеме



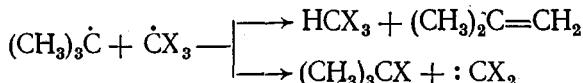
Здесь же следует отметить, что в рассматриваемых реакциях не наблюдается признаков конденсации типа Вюрца [74].

Среди МОС элементов второй группы в первую очередь следует упомянуть магнийорганические соединения. Как правило, реагенты Гринь-яра реагируют с CX_4 неоднозначно, образуя в случае алкилмагнийгалогенидов сложные смеси алканов и олефинов. Однако считается, что при пониженных температурах реакция протекает через стадию образования органического галогенида и тригалогенметильного производного металла [81, 82].

Сравнительно недавно было проведено более подробное исследование реакций органических соединений магния с тетрагалогенметанами [83—85]. При этом обнаружена химически индуцированная поляризация ядер ^1H в случае взаимодействия *трет*-бутилмагнийхлорида с четыреххлористым углеродом и бромтрихлорметаном. Авторы [84] полагают, что результат реакции можно изобразить схемой, предполагающей на первой стадии одноэлектронный перенос:



Образовавшаяся радикальная пара диспропорционирует двояко:



на что указывает фаза поляризации ^1H в *трет*-бутилхлориде. При этом высокий выход продуктов дальнейшего превращения дигалогенкарбена свидетельствует о преимущественном протекании реакции по второму каналу.

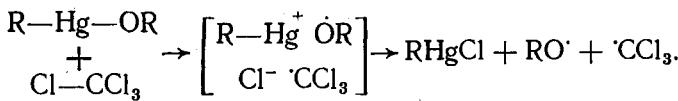
Однако, по мнению авторов [86], в то время как реакция CCl_4 с EtMgBr идет по радикальному пути (на что указывает образование этиана и этилена), взаимодействие фенилмагнийбромида, хотя и приводит в присутствии циклогексена к возникновению 1,1-дигалогеноркарбана, протекает по гетеролитической схеме через трихлорметилмагнийбромид, выступающий как карбеноид. Таким образом, единого мнения по поводу механизма реакций органических соединений наиболее активных металлов первой и второй группы с тетрагалогенметанами нет, но есть свидетельства в пользу радикальных процессов, идущих путем акцептирования электронов тетрагалогенметаном.

Значительное число сообщений по рассматриваемому типу реакций тетрагалогенидов углерода с МОС относится к ртутьорганическим соединениям. Отмечается, что в отличие от органических соединений лития и магния они вступают в реакцию, как правило, при повышенных температурах. Так, Ph_2Hg с CCl_4 начинает взаимодействовать при 200°C , в результате чего образуются фенилмеркурхлорид, бензол, бензотрихлорид и гексахлорэтан [87].

Полагают, что начальной стадией реакции ртутьорганических соединений с CX_4 является диссоциация МОС на радикалы [88—90]; течение процесса по свободнорадикальному пути подтверждается методом ингибиторов.

Фотолиз ртутьорганических соединений, приводящий к свободным радикалам, облегчает реакцию, и в этой ситуации она протекает уже при комнатной температуре.

Инициирующим действием на реакции органических соединений ртути с тетрагалогенметанами обладают и органические пероксиды [91]. Для реакций с их участием предложен механизм, включающий стадию одноэлектронного переноса [92]:

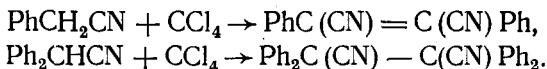


При этом считается, что катализическое действие пероксида сводится к образованию комплекса с МОС, в котором происходит дополнительная поляризация связи углерод — металл и, как следствие, повышается реакционная способность МОС по отношению к тетрагалогенметану. Аналогичным действием, по-видимому, обладают и сильносольватирующие растворители (диоксан, пиридин, ГМФТА) [93].

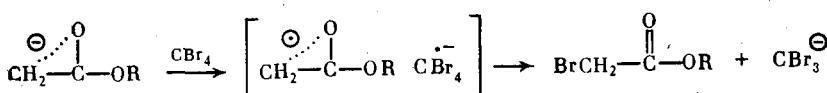
Тетрагалогенметаны, в особенности CCl_4 , демонстрируют свои электрофильные свойства не только на примере реакции с МОС, но и с другими источниками карбанионов. Ими могут служить сильные СН-кислоты, которые генерируют карбанион *in situ* под действием различных оснований. Главным направлением реакций, как и в случае МОС, является галогенирование карбаниона. Однако довольно часто альтернативной реакцией может быть димеризация.

Так, под действием CCl_4 и дизопропиламида лития или щелочей в спиртах удается галогенировать диарилметаны [94], кетоны [95, 96], сульфоны [97, 98], насыщенные и ненасыщенные эфиры [99]. Галогенирующими реагентами кроме CCl_4 могут выступать CBr_4 или CCl_3Br [99]. Интересно отметить, что в последнем случае преимущественно наблюдается α -бромирование карбаниона, что свидетельствует о большей легкости переноса атома брома.

Особенно перспективным в отношении галогенирования СН-кислот тетрагалогенметанами является межфазный катализ. В системе концентрированная щелочь — триэтилбензиламмонийхлорид легко осуществляется галогенирование фенилацетилен [100], 2-фенилалкилнитрилов [101], арилбензилкетонов [102]. В качестве побочной реакции возможна реакция димеризации [103]:



Предполагается, что галогенирование карбаниона осуществляется через образование радикал-анион-радикальной пары за счет дискретного переноса электрона [96, 99], например



Нужно отметить, что подобный подход к реакциям карбанионов с алкилгалогенидами в последнее время вообще активно обсуждается [104].

V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭЛЕКТРОНЕНЕИТРАЛЬНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Электрофильные свойства тетрагалогенидов углерода проявляются при образовании комплексов с различными n - и π -донорами. Однако и в этом случае центром координации является не углерод, а периферийный атом галогена. Можно предположить, что по такому пути происходит самоассоциация молекул CX_4 ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$) [105], исчезающая при разбавлении циклогексаном [106], если считать, что такая ассоциация воз-

никает за счет взаимодействия НЭП атома галогена (как *n*-донора) и разрывающей орбитали связи С—Х соседних молекул, как это происходит в межмолекулярных контактах Х...Х у этих соединений в кристаллической фазе [38, 39].

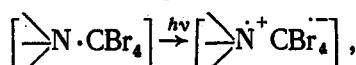
По-видимому, взаимодействия аналогичного типа возникают и при смешении четыреххлористого углерода с простыми эфирами, которые выступают в данном случае как *n*-доноры [107].

Хорошо известно, что π -электронные свойства ароматических углеводородов отражаются на их способности образовывать комплексы с различными электроноакцепторами, в том числе и с тетрагалогенметанами. Так, довольно давно известно, что четыреххлористый и четырехбромистый углерод образуют кристаллические комплексы с бензолом [108, 109], толуолом [109] и полиметилированными бензолами [110]. Рентгеноструктурный анализ комплекса СВг₄ с *n*-ксилолом показал, что в кристалле молекулы партнеров чередуются в цепочках, где каждая молекула галогенида связана с двумя молекулами ароматического соединения через атомы брома. При этом расстояние между атомом брома и центром плоскости углеводородного кольца меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [112]. Исследования методом ЯКР на ядрах атомов галогена не позволили сделать какие-либо заключения о природе связи в этих комплексах [113], однако данные УФ-спектроскопии свидетельствуют о том, что в смесях ароматический углеводород — тетрагалогенметан образуются комплексы состава 1 : 1, по-видимому, за счет переноса заряда [114, 115]. Изменения в спектрах комбинационного рассеяния раствора ССl₄ в бензоле и мезитлене интерпретируются как следствие переноса заряда от π -донора на атом хлора [116]. Считается при этом, что акцептирование электрона может происходить либо за счет σ^* -орбитали связи углерод—галоген [113], либо за счет вакантных 3d-орбиталей атома галогена [116, 117].

Реакции тетрагалогенметанов с такими нейтральными нуклеофилами как соединения трехкоординированного азота или фосфора занимают особое место как по количеству информации, так и по химическим последствиям; поэтому имеет смысл рассмотреть их более подробно.

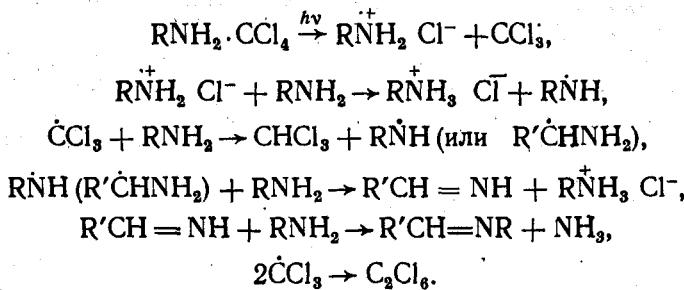
Нестабильность растворов аминов в четыреххлористом углероде отмечалась уже давно [118—120]. При стоянии в стеклянных сосудах из этой смеси быстро выпадает осадок гидрохлорида амина и образуется хлорформ. Считается, что причиной такой нестабильности является образование комплекса с переносом заряда между реагентами. Существование таких комплексов подтверждается методом УФ-спектроскопии для систем NH₃·ССl₄, NH₃·СВг₄ [121], Et₃N·ССl₄, Et₃N·СВг₄Cl [120] и Ви₃N·ССl₄ [122]. Недавно удалось выделить кристаллические комплексы четырехбромистого углерода с диазабицикло[2.2.2]октаном (ДАБЦО) и с хинукилидином и исследовать их рентгенографически [123]. Показано, что молекулярная структура комплекса СВг₄ с ДАБЦО отвечает синусоидальным цепям, в которых диамин координируется по атомам галогена двух молекул тетрагалогенида, а хинукилидин образует дискретные пары донора и акцептора.

Поскольку образование комплексов в описанных случаях, по мнению авторов, предполагает взаимодействие НЭП донора с σ^* -орбиталью связи С—Х, то такой переход в определенной степени нейтрализует связывание за счет двух электронов, находящихся на σ -орбитали. Поэтому при облучении в ближней УФ-области может происходить диссоциация комплекса [124], приводящая к образованию ион-радикальных пар



превращения которых и объясняют фотохимическую нестабильность растворов аминов в тетрагалогенметанах. Так, при облучении комплекса RNH₂·ССl₄ видимым светом на волне $\lambda=2537$ Å в отсутствие кислорода образуются R⁺NH₂Cl⁻, CHCl₃, C₂Cl₆, R'CH=NR, NH₃, квантовый выход

которых колеблется от 1 до 100 [122]. Образование этих соединений объясняется следующим рядом превращений:



При проведении реакции в присутствии кислорода молярное отношение продуктов реакции меняется и, кроме того, образуются N,N'-диалкилмочевины, по-видимому, за счет реакции амина с фосгеном, возникающим в результате радикального окисления CCl_4 .

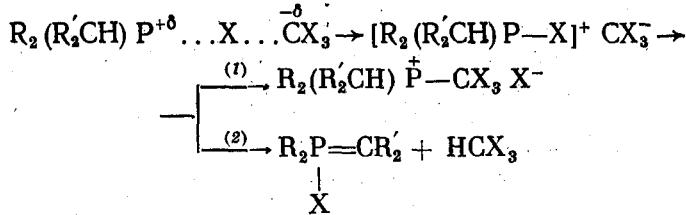
В последнее время радикальная природа фотохимической реакции аминов с четыреххлористым углеродом подтверждена наличием эффекта ХПЯ на ядрах атома водорода [125].

Инициирование реакции аминов с тетрагалогенметанами в темноте и в отсутствие кислорода можно осуществлять солями Cu(I) , Cu(II) , Fe(II) и Fe(III) [126]. Полагают, что и в этом случае реакция носит радикальный характер. Кроме того, реакционная смесь стимулирует присоединение CCl_4 к олефинам [127].

Реакции тетрагалогенметанов, в особенности CCl_4 , с производными трехкоординированного фосфора приобрели в последнее время довольно широкое распространение. Наибольшее внимание исследователей привлекает система $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$, которая является мягким селективным реагентом. Наибольшее распространение эта система получила в реакциях галогенирования спиртов самого различного строения, а также в реакциях, сопровождающихся дегидратацией и образованием связи $\text{P}-\text{N}$ [128—130].

Исходя из представлений об электронном строении тетрагалогенметанов и их взаимодействий как с заряженными, так и с нейтральными нуклеофилами, следует предположить, что начальной стадией реакции с участием системы $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ должен быть перенос электрона от атома фосфора на σ^* -орбиталь связи $\text{C}-\text{Cl}$. Но если в случае системы амин—тетрагалогенметан за переносом электронов следует гомолитический распад, то в случае третичных фосфинов — гетеролиз промежуточного комплекса [129]. Тем не менее, нужно отметить, что при освещении раствора Ph_3P в четыреххлористом углероде параллельно идут и фотохимически индуцированные гомолитические реакции, так как наблюдается ХПЯ ^{31}P [131].

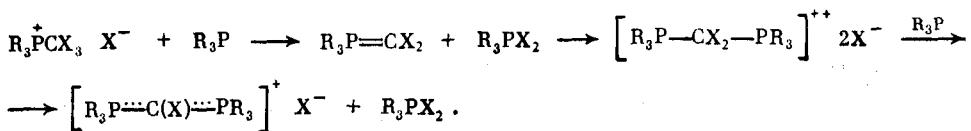
Таким образом, для реакций, идущих в отсутствие света и радикальных инициаторов, многими авторами предлагается схема нуклеофильной атаки атомом фосфора атома галогена в тетрагалогенметане:



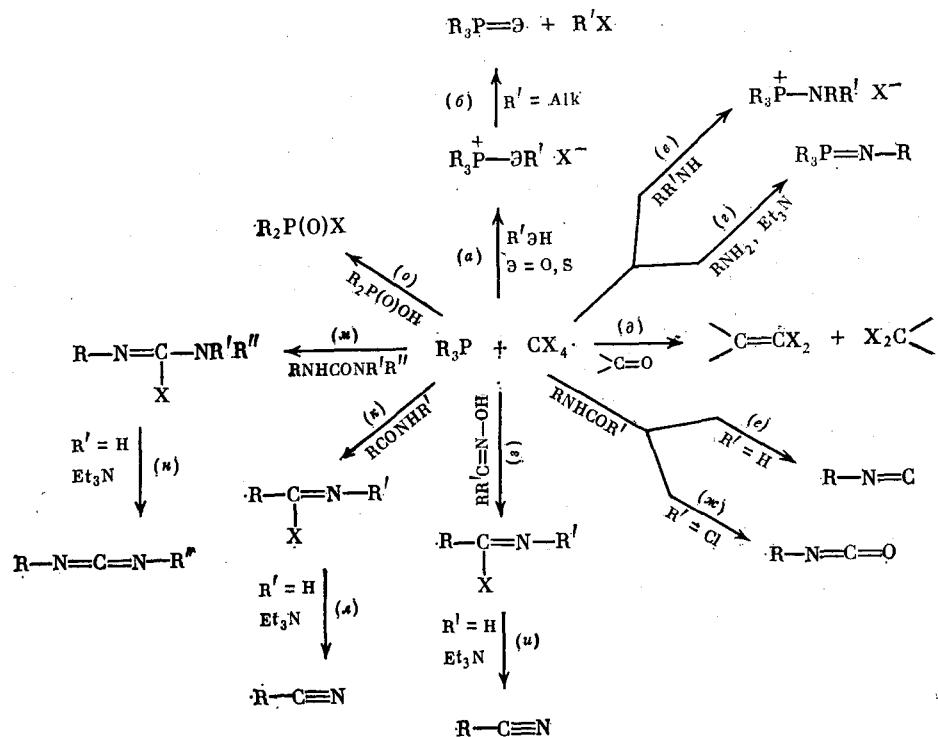
Образующийся при этом диполярный ассоциат превращается в ионную пару с тригалогенметидным анионом, которая в зависимости от строения фосфорсодержащего фрагмента превращается либо в соответствующую соль фосфония [132], либо (при наличии подвижного водорода у α -углеродного атома) в галоформ и Р-галоген-ирид за счет де-

протонирования [130]. Последнее направление стимулируется, с одной стороны, повышенной СН-кислотностью, а с другой — пространственным экранированием атома фосфора. При этом отмечается, что реакционная способность тетрагалогенметана увеличивается при переходе от CCl_4 к CBr_4 и Cl_4 .

Реакции CH_4 с третичными фосфинами, идущие по пути (1), не заканчиваются образованием галогенида тригалогенметилтриорганилфосфона. При наличии избытка фосфина эти очень реакционноспособные соединения реагируют дальше:



Считается, что образование тригалогенметида триорганилгалогенфосфония $R_3P^+Hal^-CHal_3$ на промежуточной стадии реакции обеспечивает протекание многочисленных реакций с участием третичных фосфинов и тетрагалогенметанов [129].



Система третичный фосфин—тетрагалогенметан—донор водорода успешно используется для получения квазифосфониевых солей из фенолов или тиофенолов (*а*), а также алкилгалогенидов из спиртов (*б*). Введение в реакцию вторичных аминов дает возможность получения аминофосфониевых солей (*в*). Фосфиновые кислоты можно легко превратить в их галогенангидриды (*г*). Для целей органического синтеза смесь $R_3P - CCl_4$ может использоваться при получении хлорформамидинов из тризамещенных мочевин (*д*) или имидоилгалогенидов из N-замещенных амидов карбоновых кислот и кетоксимов (*е*), (*з*). Использование карбамоилгалогенидов дает возможность получать изоцианаты (*ж*).

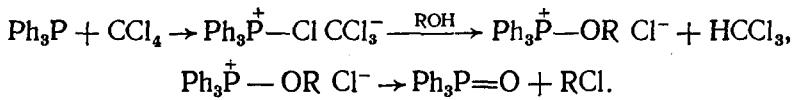
Если соединение, выступающее в качестве донора водорода, содержит два подвижных атома водорода, то проведение реакции в присутствии триэтиламина как акцептора галогеноводорода приводит к тому, что

реакция идет за счет дегидрогалогенирования по пути, отличному от пути (в) [реакции (г), (е), (и), (л), (н)].

Описано применение бинарной системы $\text{R}_3\text{P}-\text{CX}_4$ для получения 1,1-дигалогеналкенов из альдегидов и кетонов. Дигалогеналкены получаются, вероятно, из образующегося на промежуточной стадии триорганидигалогенметиленфосфорана в результате реакции Виттига (д).

Применение системы $\text{R}_3\text{P}-\text{CX}_4$ для галогенирования гидроксильной группы описано весьма подробно [128, 129]. Однако за время, прошедшее после написания этих обзоров, появилась обширная дополнительная информация.

Значительное число работ посвящено установлению механизма этого превращения. Убедительно показано, что реакция протекает через промежуточное образование аллоксифосфониевой соли, которая затем претерпевает $S_N 2$ -замещение [133, 134].



Иногда эту соль удается выделить в виде стабильного гексафторфосфората [135].

Основной интерес в последнее время сосредоточен на применении указанной системы $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ к галогенированию полиолов [136—140]. Отмечается, что реакция селективна, т. е. трансформации подвергается только первичная гидроксильная группа. Однако дальнейшим этапом может являться внутримолекулярная циклодегидратация до α -окисей [138, 139].

Продолжает привлекать внимание использование для галогенирования спиртов системы, содержащей CX_4 и дифенилфосфинированные полимеры, что приводит к большим выходам продуктов по сравнению с бинарной системой $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CX}_4$ [141, 142].

Система $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ применяется для получения циклических и ациклических 1,2-дихлоралканов из α -окисей [143] и для синтеза 1,1-дихлоралканов с использованием соответствующих карбонильных соединений [144, 145].

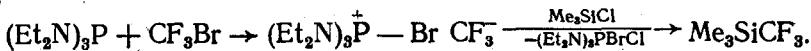
Для галогенирования OH -группы, кроме широко используемого четыреххлористого углерода, начали применять и другие симметричные тетрагалогенметаны. При этом отмечено, что CBr_4 и Cl_4 реагируют легче их хлорного аналога [140, 146—148], а в случае CF_2Cl_2 в реакции участвует только атом хлора [149].

Система $\text{CBr}_4-\text{Ph}_3\text{P}$ достаточно широко используется для селективного галогенирования первичных гидроксильных групп в сахарах и нуклеозидах [140, 146—147]. Ее применение позволяет осуществлять дегидратацию амидов, альдоксимов и мочевин до соответствующих нитрилов и карбодиимидов за более короткое время и при более низкой температуре, чем в случае $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_4$ [150], гораздо легче идет образование илида $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CBr}_2$, который затем либо алкилируется алкилгалогенидами до соответствующих фосфониевых солей [151], либо дает по реакции Виттига дигромолефины [152, 153]. Под действием системы $\text{CBr}_4-\text{PPh}_3$ осуществлена количественная поликонденсация *n*-аминобензойной кислоты [154].

Очень легко атаке третичными фосфинами подвергается атом брома в BrCCl_3 . Об этом свидетельствует образование только $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCl}_2$ [155, 156], а также получение бромфосфазосоединений из анилидов фосфинистых кислот [157].

Атом фтора во фторсодержащих тетрагалогенметанах $\text{CF}_n\text{X}_{4-n}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n=1 \div 3$) никогда не подвергается атаке третичными фосфинами. Во всех случаях осуществляется перенос более поляризованного галогена. Об этом свидетельствует образование $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFX}$ при взаимодействии Ph_3P с $\text{CFX}_n\text{Y}_{3-n}$, где X и $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [158], и трифторметилиро-

вание хлоридов кремния R_nSiCl_{4-n} бинарной системой $(Et_2N)_3P - CF_3Br$ [159].



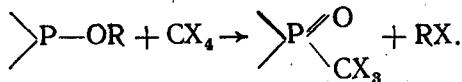
Таким образом удается заместить один или два атома хлора у кремния в органических хлоросиланах на трифторметильную группу. Аналогично образуются трифторметильные производные P(III), если в качестве третьего компонента вводить в реакцию галогенид трехкоординированного фосфора [160].

Стабильность связи C—F в тетрагалогенметанах подтверждается образованием 1,1-дифторолефинов при взаимодействии карбонильных соединений со смесью $(Me_2N)_3P - CF_2Br_2$ [161] или 1,1-дифторциклогептапенов в результате взаимодействия этой системы с дизамещенными алканами [162].

С хорошими выходами 1,1-диодалкены образуются при действии альдегидов на бинарную систему $Cl_4 - Ph_3P$ [163].

Взаимодействие белого фосфора P_4 с CCl_4 можно также рассматривать как процесс, включающий реакции между производными трехкоординированного фосфора и тетрагалогенметанами. В результате обработки этой реакционной смеси спиртами или фенолами образуются эфиры фосфористой кислоты [164, 165], а при обработке тиолами — их серосодержащие аналоги [166].

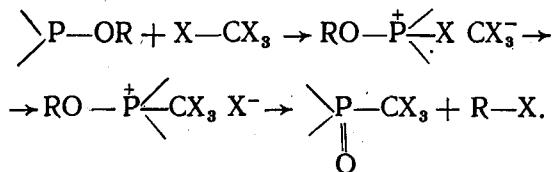
Реакции эфиров кислот трехкоординированного фосфора с тетрагалогенметанами также играют существенную роль в синтетической фосфор-органической химии:



Наиболее распространены такие реакции с четыреххлористым углеродом. С ним реагируют эфиры фосфористой [128, 167, 168], фосфонистых [130, 169, 170] и фосфинистых кислот [171—174], а также эфироамиды фосфористой кислоты [175, 176].

Как правило, эфиры кислот P(III) реагируют с CBr_4 легче, чем с CCl_4 [128, 130]. Среди других тетрагалогенметанов, участвующих в реакциях с фосфонитами, необходимо отметить $CBrCl_3$ [177, 178], $CFBr_3$ и CF_2Br_2 [179].

Что касается механизма этих превращений, то в настоящее время складывается мнение, что в отсутствие инициаторов радикальных реакций, в темноте и при наличии пространственных затруднений у атома фосфора протекает гетеролитическая реакция путем атаки фосфорсодержащим нуклеофилом атома галогена:



Это относится к реакциям $(RO)_3P$ [180], $RP(OR)_2$ [130, 169], $(Me_2N)_2POR$ [176], R_2POR [171, 173], $(R_2N)_2PSR$ [181].

Отмечается, что реакционная способность эфиров кислот P(III) по отношению к CCl_4 меняется в следующем ряду [176, 182]:



Такая последовательность находится в соответствии с ростом потенциала полуволны анодного окисления эфиров кислот P(III) [183], который пропорционален энергии ВЭМО. Таким образом, можно считать, что указанные процессы между CX_4 и эфирами кислот трехкоординированного фосфора отвечают донорно-акцепторному взаимодействию соединений P(III) с тетрагалогенметанами и в этом отношении имеется полная ана-

логия между ними и реакциями третичных фосфинов, приведенными выше.

* * *

Проведенный анализ особенностей строения и реакционной способности тетрагалогенидов углерода показывает, что в отличие от широко известной химической инертности CF_4 , его аналоги демонстрируют многочисленные превращения под действием доноров электрона. Эти свойства молекул CX_4 , где $\text{X}=\text{Cl}$, Br и I , по-видимому, объясняются энергетической доступностью антисвязывающих молекулярных орбиталей σ -типа связей $\text{C}-\text{X}$, что позволяет понять причину координации реагентов не по атому углерода, а по периферийному атому галогена, приводящей в конечном итоге к переносу галогена.

Не исключено, что аналогичные превращения могут происходить и в случае тетрагалогенидов других элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
2. Минкин Б. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 248 с.
3. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения/Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. М.: Наука, 1973. 744 с.
4. Shaik S. S./J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4359.
5. Wolfe S., Mitchell D. J./Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 1291.
6. Kost D., Aviram K./Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 4157.
7. Baird N. C./Can. J. Chem. 1983. V. 61. P. 1567.
8. Appel R./Angew. Chem. 1975. B. 87. S. 863.
9. Zefirov N. S., Makhonkov D. I./Chem. Revs. 1982. V. 82. P. 615.
10. Тимохин Б. В./Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 2027.
11. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1975. 592 с.
12. El-Issa B./J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1980. V. 76. P. 1375.
13. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 346 с.
14. Robin M. B./Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2032.
15. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
16. Bingham R. C./J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6743.
17. Kebarle P., Chowdhury S./Chem. Revs. 1987. V. 87. P. 513.
18. Lee R. W., Brown T. L./J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3269.
19. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М.: Мир, 1975. 430 с.
20. Schenckman H. V., Illenberger E., Baumgartel H./Berg. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. B. 84. S. 580.
21. Illenberger E./Ibid. 1982. B. 86. S. 252.
22. Burrqas P. D., Modelli A., Chin N./J. Chem. Phys. 1983. V. 77. P. 2699.
23. Olthoff J. K., Moore J., Tossel J./Ibid. 1986. V. 85. P. 1249.
24. Epperlein J., Vetter R., Gey E./J. Signalaufl. Mater. 1981. B. 4. S. 321.
25. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
26. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970 гг. М.: Наука, 1980. 647 с.
27. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органических и элементоорганических соединений. Библиографический указатель 1929—1978 гг. М.: Наука, 1984. 284 с.
28. Бацаев С. С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. 239 с.
29. Верещагин А. Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 324 с.
30. Kawaguchi T., Wakabayashi A., Matsumoto M./Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 57.
31. Kawaguchi T., Tanaka K./Ibid. 1973. V. 45. P. 62.
32. Cohen S., Powers R., Rudmann R./Acta Crystallogr. 1979. V. 35. P. 1670.
33. Общая органическая химия/Под ред. Н. К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1. 736 с.
34. Ohwada K./J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5459.
35. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. И. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
36. Папулов Ю. Г., Чулкова Л. В., Левин В. П. и др./Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 956.
37. Колесов В. П./Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1145.
38. Зефиров Ю. В., Зоркий П. М./Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. С. 118.
39. Зефиров Ю. В./Там же. 1981. Т. 22. С. 194.

40. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Выш. шк., 1971. 416 с.
41. Вульфсон С. Г., Бирюков И. П., Верещагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1008.
42. Rhee C. H., Metzger R. M., Wiggy F.//J. Chem. Phys. 1983. V. 77. P. 899.
43. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 156 с.
44. Верещагин А. Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982. 308 с.
45. Вульфсон С. Г., Хаматуллина И. М., Верещагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 1325.
46. Thompson M., Hewitt P., Wodisroft D.//Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 690.
47. Meyer L. H., Gutowsky H. S.//J. Phys. Chem. 1953. V. 47. P. 481.
48. Somayajulu G. R., Kennedy J. R., Vickrey T. M. et al.//J. Magn. Reson. 1979. V. 33. P. 559.
49. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
50. Saito J.//Can. J. Chem. 1965. V. 43. P. 3530.
51. Байбл Б. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. М.: Атомиздат, 1968. 222 с.
52. Somayajulu G. R., Zwolinsky B.//J. Magn. Reson. 1969. V. 30. P. 51.
53. Достовалова В. И., Величко Ф. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 773, 2719.
54. Dostovalova V. I., Velichko F. K., Vasil'eva T. T. et al.//Org. Magn. Reson. 1981. V. 61. P. 251.
55. Достовалова В. И., Величко Ф. К., Васильева Т. Т. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2467.
56. Шестов В. И., Завельский В. Д., Брель В. К. и др.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1393.
57. Cheremisin A. A., Schastnev P. V.//J. Magn. Reson. 1980. V. 40. P. 459.
58. Barlos K., Krone J., Neth H.//Chem. Ber. 1978. B. 111. S. 1833.
59. Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
60. Семин Г. К., Кессених А. В., Охлобыстина Л. В. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. С. 233.
61. Tsuetkov E. N., Semin G. K., Lobanov D. I. et al.//Tetrahedron. Lett. 1967. P. 2933.
62. Цветков Е. Н., Семин Г. К., Лобанов Д. И. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1968. Т. 4. С. 452.
63. Фаустов В. И., Дьячко А. И., Нефедов О. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1978.
64. Ноихибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.
65. Kuwae J., Kanachi M., Hayashi K. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 2325.
66. Lim J. J., Drago R. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 891.
67. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л.//Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 42.
68. Morishima I., Inubishi I., Endo K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4812.
69. Morishima I., Inubishi I., Yonegawa T.//Ibid. 1976. V. 98. P. 3808.
70. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
71. Effenberger F., Podzun W., Shoeller W. W. et al.//Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 306.
72. Creighton J. A., Tomas K. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 403.
73. Vetter H. J., Zulike L.//Chem. Phys. 1986. V. 101. P. 201.
74. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, рубидий, цезий. Т. 2/Под ред. А. Н. Несмейнова и К. А. Кочешкова. М.: Наука, 1971. 527 с.
75. Рягов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981. 336 с.
76. Miller W. T., Whalen D. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2089.
77. Hoeg D. F., Lush D. J., Grumbis A.//Ibid. 1965. V. 87. P. 4147.
78. Fisher R. U., Korblich G.//Chem. Ber. 1968. B. 101. S. 3230.
79. Krimse W., Doering W. W.//Tetrahedron. 1960. V. 11. P. 266.
80. Franzen W.//Chem. Ber. 1962. B. 95. S. 1964.
81. Villieras J.//Bull. Soc. chim. France. 1967. P. 1511.
82. Villieras J.//C. r. Acad. sci. 1965. V. 261. P. 4137.
83. Савин В. И., Китаев Ю. П.//Журн. орг. химии. 1976. Т. 12. С. 280.
84. Савин В. И., Абдулханов А. Г., Китаев Ю. П.//Там же. 1976. Т. 12. С. 484.
85. Jungquist A. L.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 159. P. 1.
86. Davies M., Deady L., Finch A. et al.//Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 349.
87. Жильцов С. Ф., Дружков О. И.//Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 226.
88. Раззуваев Г. А., Жильцов С. Ф., Дружков О. И. и др.//Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. С. 393.
89. Жильцов С. Ф., Кудрявцева Л. Ф., Дружков О. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 2700.
90. Жильцов С. Ф., Кудрявцева Л. Ф., Дружков О. Н.//Там же. 1969. Т. 39. С. 2276.
91. Nestmyanov A. N., Borisov A. E., Golubeva E. A. et al.//Tetrahedron. 1962. V. 18. P. 683.
92. Жильцов С. Ф.//Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 586.
93. Раззуваев Г. А., Жильцов С. Ф., Кудрявцева Л. Ф.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1331.
94. Kofron W. G., Hauser C. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4126.
95. Meyers C. J., Ho L.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 4319.

96. Meyers C. J., Kolb V. M.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 1985.
97. Kotake H., Inomata J., Kinostita H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 3027.
98. Lauritsen S., Romming C., Skatebold C.//Acta chem. scand. 1981. V. 35B. P. 263.
99. Arnold R. T., Kulenovic S. T.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3687.
100. Makosza M., Fedorinsky M.//Roczn. chem. 1975. V. 49. P. 1779.
101. Ionczyk A., Kwast A., Makosza M.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 3772.
102. Makosza M., Kwast A., Kwast E.//Ibid. 1975. V. 40. P. 1192.
103. Makosza M., Serafinova B.//Roczn. chem. 1969. V. 43. P. 671.
104. Bordwell F. G., Wilson C. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5470.
105. Воронков М. Г., Позднякова М. В., Жагата Л. А.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1425.
106. Харламова Е. И., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н.//Там же. 1970. Т. 40. С. 2352.
107. Paz-Andrade H. I., Bravo R., Gracia M. J.//Chim. phys.—Phys. chim. biol. 1975. V. 76. P. 51.
108. Капустинский А. Ф., Дракин Н. С.//Изв. АН СССР. ОХН. 1947. С. 435.
109. Калякин Н. В., Садиков Г. Б., Урьиши В. Ф.//Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1013.
110. Ott J. B., Goates J. R., Burge A.//J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1387.
111. Egan C. J., Luthy R. Y.//Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. P. 250.
112. Strieter F. J., Templeton D. H.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 161.
113. Максютин Ю. К., Гурьянова Е. Н., Семин Г. К.//Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 727.
114. Weimer R. F., Prautsnitz J. M.//J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3543.
115. Bahnik D. A., Pennet W. E., Person W. B.//J. Phys. Chem. 1969. V. 71. P. 2309.
116. Бородько Ю. Г., Сыркин Я. И.//Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 9. С. 677.
117. Dawber G.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. Р. 370.
118. Collins R. F.//Chem. and Ind. 1957. Р. 104.
119. Davies R. M., Farmer M. W.//J. Chem. Soc. B. 1967. Р. 28.
120. Stevenson D. P., Coppinger G. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 149.
121. Datta P., Barrow G. M.//Ibid. 1965. V. 87. P. 3053.
122. Lautenberger W. L., Jones E. N., Miller A.//Ibid. 1969. V. 90. P. 1110.
123. Blackstok S. C., Loradn J. P.//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 1451.
124. Бартлон Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446 с.
125. Маркарян Ш. А.//Арм. хим. журн. 1982. Т. 35. С. 281.
126. Assher M., Vofsi D.//J. Chem. Soc. 1961. Р. 2261.
127. Китайгородский А. И., Лаврентьева Е. А., Кораблева Л. Т. и др.//Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 969.
128. Teichman H.//Z. Chem. 1974. В. 14 S. 216.
129. Appel R.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1975. V. 14. Р. 801.
130. Колодяжный О. И., Кухарь В. П.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1903.
131. Левин Я. А., Воркунова Е. И. Гомолитическая химия фосфора. М.: Наука, 1978. 320 с.
132. Аппель Р.//Химия и применение фосфорорганических соединений/Тр. 6 конф. Киев: Наук. думка, 1981. С. 56.
133. Jones L. A., Summer C.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2821.
134. Slagle J. D., Huang T., Franzus B.//Ibid. 1981. V. 46. P. 3526.
135. Млотковска Б., Звежек А.//Химия и применение фосфорорганических соединений/ Тр. 6 конф. Киев: Наук. думка, 1981. С. 365.
136. Barry C. N., Baumrucker S., Andrews R. C. et al.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 3980.
137. Bass S., Barry C. N., Andrews R. C.//Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1981. V. 171. Р. 16.
138. Barry C. N., Evans S. A.//Tetrahedron Lett. 1983. P. 661.
139. Murray W. T., Kelly J. W., Evans S. A.//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 525.
140. Hodge P., Khosdell E.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. P. 195.
141. Harrison C. R., Hodge P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 813.
142. Bergbreiter D. A., Blauton J. R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 357.
143. Croft A. P., Bartsch R. A.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3353.
144. Пат. 86438 Европа//С. А. 1984. V. 100. 6353.
145. Пат. 2850 Европа//С. А. 1980. V. 92. 41432.
146. Whistler R., Annisuzzaman A.//Methods Carbohydr. Chem. 1980. P. 227.
147. Anisuzzaman A., Whistler R.//Carbohydr. Res. 1978. V. 61. P. 511.
148. Kilborn M. R., Welch M.//Int. J. Radiat. Isot. 1982. V. 33. P. 1479.
149. Van Hamme M., Burton D. J.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 169. P. 123.
150. Bringmann G., Schneider S.//Synthesis. 1983. P. 139.
151. Smithers R. H.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 173.
152. Suda M., Fukushima A.//Chem. Lett. 1981. P. 103.
153. Tronchet J. M. J., Bonenfant A. A., Perret E. et al.//Helv. chim. acta. 1980. V. 63. P. 1181.
154. Wu G. C., Tanaka H.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1981. V. 19. P. 343.
155. Clement B., Soulei R. L.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 555.
156. Hodge P., Khoshdel E.//React. Polym. Ion Exch. 1985. V. 3. P. 143.
157. Hudson R. F., Searle R., Devitt F.//J. Chem. Soc. C. 1966. P. 1001.
158. Тюленева В. В., Рохлин Е. М., Куняняц И. Л.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 524.
159. Ruppert I., Schlich K., Vollbach W.//Tetrahedron Lett. 1984. P. 2195.
160. Vollbach W., Ruppert I.//Ibid. 1983. P. 5509.
161. Vinson W. A., Prickett K.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4661.
162. Burton D., Nae D., Flynn R.//Ibid. 1983. V. 48. P. 3616.

163. *Gavina F., Juis S. V., Castro A. M. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. P. 296.
164. Пат. 206897 ГДР//С. А. 1985. В. 103. 196242.
165. Пат. 214610 ГДР//С. А. 1984. В. 101. 152075.
166. *Brown C., Hudson R.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans., I. 1979. Р. 1799.
167. *Харрасова Ф. М., Зыкова Т. В., Салахутдинов Р. А. и др.*//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 2419.
168. *Cadogan J. I. G., Mackie R.*//Chem. Soc. Revs. 1974. V. 3. Р. 87.
169. *Харрасова Ф. М., Ефимова В. Д., Еремина М. М. и др.*//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 1041.
170. *Ливанцов М. В., Прищенко А. А., Луценко И. Ф.*//Там же. 1986. Т. 56. С. 2427.
171. *Харрасова Ф. М., Ефимова В. Д., Салахутдинов Р. А.*//Там же. 1978. Т. 48. С. 1046.
172. *Харрасова Ф. М., Ефимова В. Д., Нестеров Л. В. и др.*//Там же. 1978. Т. 48. С. 1418.
173. *Харрасова Ф. М., Ефимова В. Д., Бикеев Ш. С. и др.*//Там же. 1979. Т. 49. С. 2442.
174. *Ефимова В. Д., Харрасова Ф. М.*//Там же. 1984. Т. 54. С. 1073.
175. *Абрамов В. С., Ильина Н. А.*//Там же. 1971. Т. 41. С. 100.
176. *Hargis J. H., Alley W. D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. Р. 5927.
177. *Buyyan P. J., Cadogan J. I. G.*//J. Chem. Soc. 1962. Р. 2953.
178. *Atkinson R. E., Cadogan J. I. G.*//J. Chem. Soc. B. 1969. Р. 138.
179. *Burton D., Flynn R. M.*//J. Fluor. Chem. 1977. V. 10. Р. 329.
180. *Cadogan J. I. G., Foster W. R.*//J. Chem. Soc. 1961. Р. 3071.
181. *Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Костин В. П. и др.*//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1700.
182. *Камал Г., Харрасова Ф. М.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1961. Т. 4. С. 229.
183. *Ромахин А. С., Никитин Е. Б., Паракин О. В. и др.*//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 2597.

Иркутский государственный университет