

УДК 547.21 : 541

© 1990 г.

# СЕЛЕКТИВНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Богуславская Л. С., Карташов А. В., Чуваткин Н. Н.

Обобщены данные по реакциям гетеролитического замещения атомов водорода в предельных углеводородах, а также некоторых простых и сложных эфирах под действием окислителей — галогенов, солей нитрония, фторидов галогенов, озона. Обсуждены альтернативные схемы электрофильного и нуклеофильного замещения водорода у  $sp^3$ -гибридного атома углерода.

Библиография — 79 ссылок.

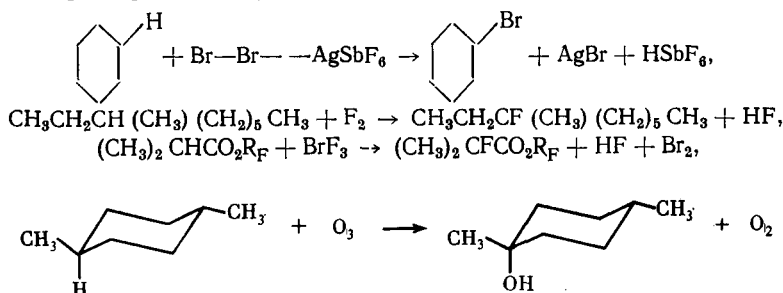
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	865
II. Реакции предельных углеводородов с системами $\text{Hal}_2$ —кислота Льюиса ( $\text{Hal} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) и другими окислителями	866
III. Гетеролитическое окисление простых эфиров	871
IV. Селективное фторирование органических соединений, содержащих третичные и вторичные атомы водорода, элементарным фтором и фторидами галогенов	873
V. Реакции насыщенных органических соединений с озоном	878
VI. Общие закономерности и механизм окислительного замещения атома водорода у насыщенного атома углерода	882

## I. ВВЕДЕНИЕ

Недавно было показано, что атомы галогенов в алкилгалогенидах селективно замещаются на другие функциональные группы под действием разнообразных окислителей с образованием весьма ценных конечных продуктов. Приведены доказательства того, что все эти реакции объединены общим механизмом и могут быть рассмотрены как окислительное нуклеофильное замещение галогенов у насыщенного атома углерода [1].

За последние несколько лет было замечено, что аналогичные окислители способны селективно замещать атомы водорода (главным образом у третичного атома углерода или  $\alpha$ -атомы водорода в простых эфирах). Типичные примеры таких реакций:



Многие исследователи этих реакций считают разработку препаративных методов «функционализации» органических соединений путем замещения водорода у насыщенного атома углерода чрезвычайно перспективным направлением, а выбор условий, при которых выход продукта замещения достигает 50—60% — большим успехом. Ввиду того, что низкотемпературные нерадикальные процессы окислительного замещения атомов водорода представляют собой очень важный тип химического превращения органических соединений, по-видимому, достаточно широко распространенный в природе, нам представляется целесообразным уже теперь обобщить все имеющиеся сведения о таких процессах. Мы надеемся, что анализ этих данных позволит сформулировать достаточно объективное представление об общих закономерностях реакций окислительного замещения атомов водорода и наметить пути дальнейшего исследования этой проблемы.

В обзоре не рассматриваются многочисленные реакции окисления углеводородов солями переходных металлов, а также хромовой и марганцевой кислотами. Обширный материал по окислению в боковой цепи алкилароматических соединений реагентами этого типа обобщен в обзорной статье [2] и в монографии [3]. Препаративные возможности и предполагаемые механизмы окисления предельных углеводородов хромовой кислотой и солями переходных металлов приведены в работах [4—7].

## II. РЕАКЦИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СИСТЕМАМИ $\text{Hal}_2$ — КИСЛОТА ЛЬЮИСА ( $\text{Hal} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) И ДРУГИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Первые попытки осуществить препаративное замещение атомов водорода у насыщенного атома углерода под действием электрофильных реагентов-окислителей в условиях, исключающих возможность свободнорадикальной реакции, предпринял Дж. Ола в начале 70-х годов [8—10]. Показано, что  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  в присутствии  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AgSbF}_6$  при низких температурах в темноте способны взаимодействовать с предельными углеводородами с образованием алкилгалогенидов (табл. 1). Пред-

Таблица I

Галогенирование алканов молекулярными галогенами в присутствии кислот Льюиса в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [9, 10]

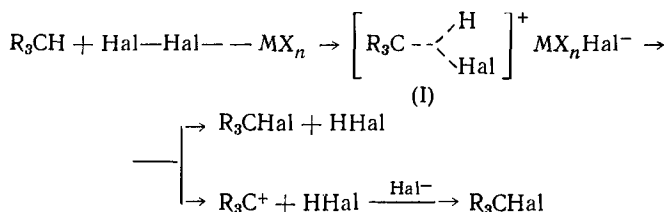
№ п/п	Алкан	Галоген	Кислота Льюиса	Молекулярное отношение $\text{Hal}$ :кислота Льюиса:алкан	Температура, °С (время, мин)	Продукты реакции (выход <sup>а</sup> , %)
1	Изобутан	$\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3$ <sup>б</sup>	1:0,1:1	25 (960)	более 20 продуктов <sup>в</sup>
2	Изобутан	$\text{Cl}_2$	$\text{AgSbF}_6$	0,5:0,1:1	—15 (10)	<i>трет</i> -бутилхлорид (7)
3	Изобутан	$\text{Br}_2$	$\text{AgSbF}_6$	0,5:0,1:1	—15 (10)	изобутилбромид (84) <i>трет</i> -бутилбромид (11)
4	Циклогексан	$\text{Cl}_2$	$\text{AgSbF}_6$	0,5:0,1:1	15 (10)	2,3-дибромизобутан (6)
5	Циклогексан	$\text{Br}_2$	$\text{AgSbF}_6$	0,5:0,1:1	25 (15)	циклогексилхлорид (5)
6	Норборнан	$\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3$	1:0,1:1	25 (960)	циклогексилбромид (27)
7	Норборнан	$\text{Br}_2$	$\text{AgSbF}_6$	0,5:0,1:1	25 (15)	<i>экзо</i> -2-хлорнорборнан (17) <i>эндо</i> -2-хлорнорборнан (8) 7-хлорнорборнан (4)
8	Адамантан	$\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3$	1:0,1:1	25 (1260)	<i>экзо</i> -2-бромнорборнан (71) <i>эндо</i> -2-бромнорборнан (12) 7-бромнорборнан (12)
9	Адамантан	$\text{Cl}_2$	$\text{AgSbF}_6$	0,5—0,1:1	—45 (5)	1-хлорадамантан (63) 2-хлорадамантан (3) 1-хлорадамантан (62) 2-хлорадамантан (1) 1-оксиадамантан (36)

<sup>а</sup> В случае катализа  $\text{AlCl}_3$  выход дан в расчете на взятый  $\text{Cl}_2$ , в случае катализа  $\text{AgSbF}_6$  — в расчете на катализатор.

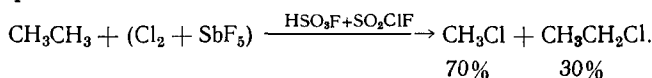
<sup>б</sup> Реакция проводилась без растворителя.

<sup>в</sup> В продуктах отсутствуют *трет*-бутилхлорид и изобутилхлорид.

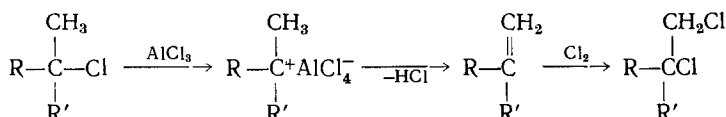
полагается, что положительно поляризованный галоген осуществляет фронтальную электрофильную атаку связи С—Н, образуя пентакоординированный карбениевый ион (I), который далее может превращаться в алкилгалогенид двумя путями: первый — выброс протона и образование связи между атомом углерода и атакующим атомом галогена, второй — перенос гидрид-иона на окислитель с последующим захватом образующегося карбкатиона галогенид-анионом.



Использование в реакции хлорирования пятифтористой сурьмы — наиболее мощного катализатора электрофильного хлорирования — приводит не только к замещению атомов водорода (хлорирование), но и к расщеплению  $\sigma$ -С—С-связей в алкане (хлоролиз). Так, взаимодействие этана с системой  $\text{Cl}-\text{SbF}_5$  при комнатной температуре дает хлористый метил и хлористый этил в соотношении 70 : 30

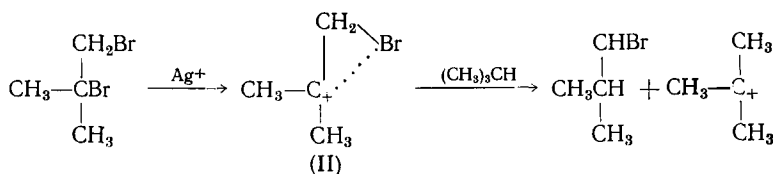


В присутствии более слабых катализаторов —  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AgSbF}_6$  — реакции хлоролиза не наблюдаются. При катализе хлористым алюминием хлорируются все типы  $\sigma$ -С—Н-связей (первичные, вторичные, третичные), при этом образующиеся алкилгалогениды превращаются в продукты более глубокого хлорирования вследствие легкости гетеролиза связей С—Cl и последующего распада карбкатионов.



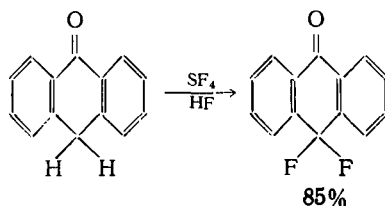
Так, изобутан в присутствии  $\text{AlCl}_3$  дает более 20 продуктов (табл. 1, соединение № 1). Поскольку для норборнана и адамантана элиминирование протона и образование двойной связи в голове моста невозможно, хлорирование этих углеводородов дает существенные количества соответствующих монохлоридов (табл. 1, соединения № 6, 8).

Системы  $\text{Hal}_2-\text{AgSbF}_6$  обладают еще более низкой электрофильностью и соответственно большей избирательностью по отношению к связям С—Н: в реакцию с этими системами при низких температурах вступают только изоалканы и циклические углеводороды (см. табл. 1). В присутствии  $\text{AgSbF}_6$  алкилхлориды менее склонны к дальнейшим превращениям, чем с хлористым алюминием. Так, из изобутана образуется лишь *трет*-бутилхлорид (табл. 1, соединение № 2). В отличие от хлорирования бромирование изобутана дает следующие продукты: изобутилбромид, *трет*-бутилбромид и 2,3-дибромизобутан (табл. 1, соединения № 3). Тот факт, что главным продуктом бромирования изобутана является не *трет*-бутилбромид, а изобутилбромид, объясняется переносом гидрид-иона от изобутана на карбкатион (II), образующийся при гетеролизе третичной С—Br-связи в 2,3-дибромизобутане:

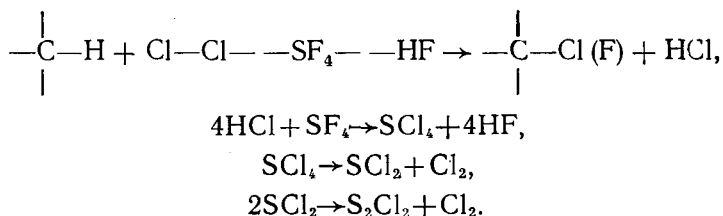


Это подтверждено специальными опытами по бромированию смеси 2,3-дибромизобутана и изобутана в присутствии  $\text{AgSbF}_6$ .

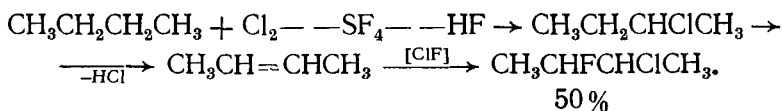
Недавно появились интересные сообщения о влиянии небольших примесей  $\text{Cl}_2$  на способность системы  $\text{SF}_4\text{—HF}$  замещать атомы водорода у насыщенного атома углерода на фтор [11, 12]. Ранее было известно, что эта система при умеренных температурах ( $60\text{—}70^\circ\text{C}$ ) замещает атомы водорода в антроне и адамантане на фтор [13, 14]:



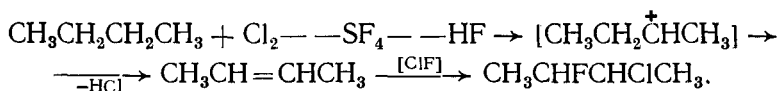
Авторы работы [11] показали, что после тщательной очистки от следов  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$  (исходный продукт при синтезе  $\text{SF}_4$ ) четырехфтористая сера не способна замещать атом водорода в адамантане. Поэтому они пришли к заключению, что  $\text{Cl}_2$  является необходимым компонентом в этой системе, а эффективность действия следов хлоридов серы связана с тем, что молекулярный хлор регенерируется в этой системе в результате последовательности реакций [12]:



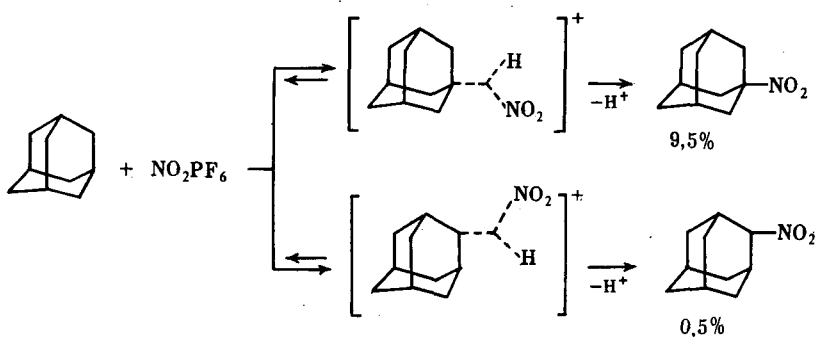
При введении больших количеств хлора в систему  $\text{SF}_4\text{—HF}$  (молярное соотношение компонентов 2:1:5 соответственно) уже при  $20^\circ\text{C}$  можно осуществить замещение атомов водорода в *n*-бутане. Авторы предлагают следующую последовательность реакций для объяснения наблюдаемых фактов [12, 15]:



Однако такое объяснение неубедительно, поскольку маловероятно, что в этих условиях может происходить дегидрохлорирование 2-хлорбутана. Возможно, что алкены образуются путем выброса протона из промежуточного карбениевого иона, образующегося при переносе гидрид-иона на окислитель.

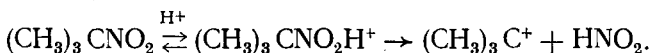


Окислительное замещение атомов водорода в алканах можно осуществить под действием различных систем, содержащих катион нитрония [16—19]. Так, при действии гексафторфосфата нитрония на предельные углеводороды в среде апротонных растворителей при  $25^\circ\text{C}$  получены нитроалканы, причем наряду с замещением атомов водорода наблюдается и расщепление  $\sigma\text{—C—C}$ -связей [16]. Выход карбоалканов в этих реакциях чрезвычайно низок, в случае ациклических соединений выход продуктов не превышает 2—5%. Наилучший результат получен в реакции с адамантаном: 1- и 2-нитроадамантаны выделены с суммарным выходом 10%.



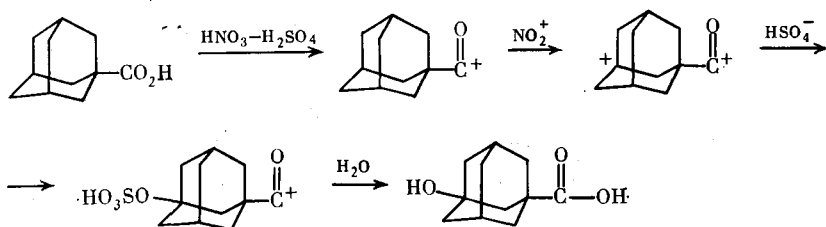
По мнению авторов, основным препятствием в достижении препаративных выходов является большая основность растворителя, содержащего атомы с неподеленными электронными парами, по сравнению с основностью  $\sigma$ -C—H-связей. Кроме солей нитрония в реакциях нитрования может быть использована смесь концентрированных азотной и серной кислот [16]. При нитровании изобутана этой смесью получен следующий набор продуктов:  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (28%),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$  (5%),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$  (1%),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$  (66%).

Однако проведение реакции в смеси сильных кислот осложняется протолитическим расщеплением вторичных и третичных нитроалканов.

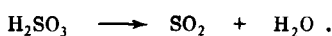
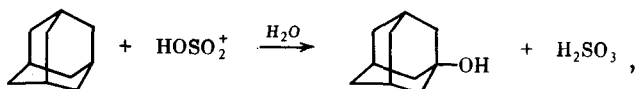


Так, взаимодействие 1-нитро-2,2-диметилпропана с бензолом и толуолом в присутствии сильных кислот приводят лишь к *трет*-бутильным производным бензола и толуола.

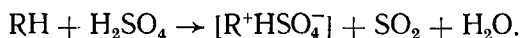
При действии на 1-адамантанкарбоновую кислоту смеси азотной и серной кислот, нитропроизводные не обнаружены, а получена с высоким выходом 3-окси-1-адамантанкарбоновая кислота [17]. Авторы предлагают схему реакции, включающую отрыв гидрид-иона нитроний-катионом, с последующим захватом образующегося карбкатиона гидросульфат-анионом.



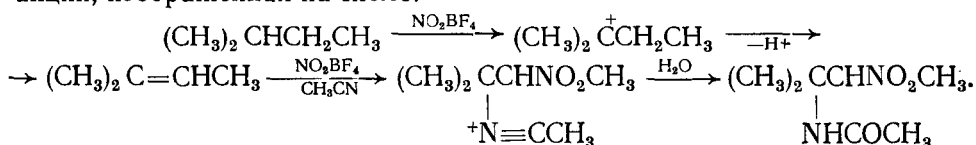
Аналогичное замещение атома водорода происходит при действии на адамантан 90—100%-ной азотной кислоты и ее смесей с ацетангидридом [18, 19] или смеси 96—98%-ной серной кислоты с трифторацетангидридом [20]. Так, при действии на адамантан 90%-ной  $\text{HNO}_3$  получен нитрат-1-оксиадамантана с выходом 50—65% [18]. Полагают, что в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  действующим началом является катион  $\text{HOSO}_2^+$  [20]. В процессе окисления выделяется  $\text{SO}_2$ .



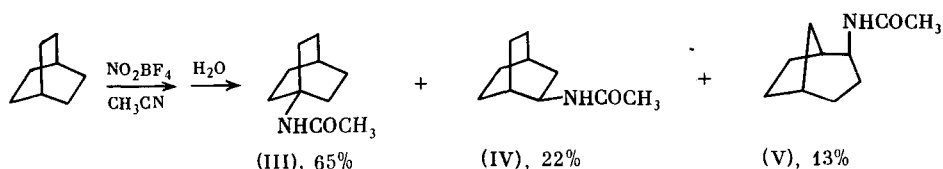
Подобным образом, по-видимому, происходит окисление углеводов концентрированной серной кислотой [7]:



При окислении адамантана солями нитрония величина кинетического изотопного эффекта составляет 1,86 [21], изобутана — смесью азотной и серной кислот — 2 [22], 1,3,5-триметиладамантана — 4,4 [18]. Исследована кинетика окисления адамантана и его производных, замещенных в узловых положениях азотной кислотой в растворе метиленхлорида [23]. Установлено, что константы скорости линейно связаны с константами скорости сольволиза соответствующих бромпроизводных и индукционными константами Тафта, что также согласуется с механизмом, включающим лимитирующую стадию отрыва гидрид-иона окислителем с образованием адамантил-катиона. Доказательства в пользу механизма с образованием карбениевых ионов получены не только при окислении адамантана, но и других насыщенных органических соединений [21, 24]. Так, при окислении 2-метилбутана фторборатом нитрония в ацетонитриле при комнатной температуре получен 2-ацетамидо-2-метил-3-нитробутан с хорошим выходом. Поскольку это же соединение получено при соединении фторбората нитрония к триметилэтилену в среде ацетонитрила, единственным объяснением может быть последовательность реакций, изображенная на схеме:

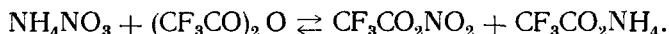


Взаимодействие бицикло (2,2,2) октана с фторборатом нитрония приводит к образованию смеси ацетамидов (III) — (V) с суммарным выходом 73%.



Соотношение неперегруппированного ацетамида (IV) к перегруппированному (V) приблизительно 2 : 1, такое же, как при сольволизе бицикло(2,2,2)октилброзилата [25]. При окислении в этих условиях адамантана получен N-(1-адамантил)ацетамид (88%), норборнан дает исключительно N-(экзо-2-норборнил)ацетамид (78%). Легкость переноса гидрид-иона от адамантана, бицикло(2,2,2)октана и норборнана находится в прямой зависимости от стабильности соответствующих карбениевых ионов [26]. Доказательством того, что нитропроизводные не образуются как промежуточные продукты при реакции алканов с фторборатом нитрония в ацетонитриле, является инертность 2-метил-2-нитропропана и 1-нитроадамантана по отношению к этому реагенту при 25°С [21].

Эффективным окислителем предельных углеводов является также трифторацетилнитрат, образующийся «*in situ*» при взаимодействии нитрата аммония с ангидридом трифторуксусной кислоты [24]:

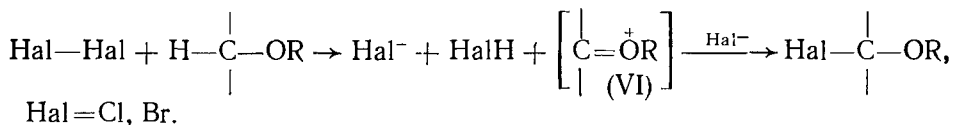


Окисление проводят в среде трифторуксусной кислоты при 25—40° С. Предполагают, что в этой системе действующим электрофилом является протонированный трифторацетилнитрат  $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{NO}_2\text{H}]^+$ . В этих условиях с хорошими выходами из циклооктана получен циклооктилтрифторацетат (50%), из норборнана-экзо-2-трифторацетоксинорборнан (52%) и экзо-2-норборнилнитрат (23%).

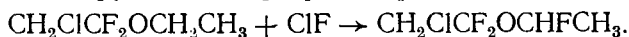
### III. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

$\alpha$ -Атомы водорода простых амиловых эфиров замещаются значительно легче, чем атомы водорода в алканах, так как атом кислорода простых эфиров облегчает как радикальное, так и ионное замещение  $\alpha$ -атомов водорода, стабилизируя промежуточно образующийся свободнорадикальный или карбокатионный интермедиат [27]. В зависимости от типа окислителя и от условий проведения реакции окисление протекает по свободнорадикальному или по ионному механизму. Классическая реакция окисления простых эфиров кислородом воздуха хорошо изучена, а ее свободнорадикальный механизм не вызывает сомнений. При УФ-облучении, а также при повышенной и комнатной температурах многие простые алкиловые эфиры энергично взаимодействуют с элементарным хлором по свободнорадикальному механизму [27, 28]. Однако темновое низкотемпературное галогенирование простых эфиров протекает, по-видимому, по гетеролитическому механизму и приводит к замещению атомов водорода на галоген исключительно в  $\alpha$ -положении к алкоксигруппе [28—30]. Так, в результате хлорирования диэтилового эфира при температуре  $-20 \div -30^\circ\text{C}$  получается  $\alpha$ -хлорэтиловый эфир (42%) и  $\alpha, \alpha'$ -дихлордиэтиловый эфир (57%). Но уже при  $-5 \div +5^\circ\text{C}$  идет более глубокое хлорирование преимущественно в  $\beta$ -положение [28].

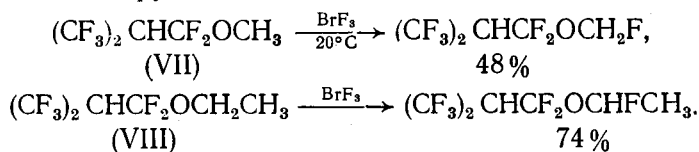
Благодаря тому, что алкоксигруппа эффективно стабилизирует карбениевые ионы, атака окислителем  $\sigma$ -связи  $\alpha$ -атомов водорода приводит к переносу гидрид-иона на окислитель с образованием резонансно-стабилизированного карбокатиона (VI) [27, 29]:



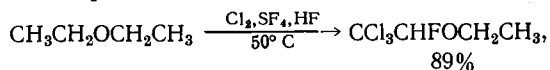
Вероятно и другие окислители в мягких условиях могут взаимодействовать с простыми эфирами по такому же механизму. Монофторид хлора является реагентом, для которого все описания реакции с органическими соединениями носят ярко выраженный гетеролитический характер [12]. При низкой температуре в среде HF он легко замещает  $\alpha$ -атом водорода в этильной группе 2,2-дифтор-1-хлор-3-оксапентана [30]:



Трифторид брома в отсутствие растворителя при комнатной температуре замещает атом водорода в метильной группе эфира (VII) и  $\alpha$ -атом водорода в этильной группе соединения (VIII) [31]:

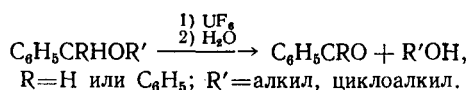


Поскольку в полигалогенированной алкоксигруппе электронодонорная способность атома кислорода сильно понижена, ионное и радикальное галогенирование эфиров типа (VII), (VIII) протекает с трудом. Так, радикальное хлорирование подобных соединений происходит только при УФ-облучении. Использование таких мощных электрофильных окислителей как  $\text{Cl}_2$  и  $\text{BrF}_3$  позволяет осуществить гетеролитическое замещение  $\alpha$ -атомов водорода. Система  $\text{Cl}_2-\text{SF}_6-\text{HF}$  эффективно фторирует простые эфиры при умеренных температурах [6, 10, 14]. При этом происходит более глубокое галогенирование — замещение  $\beta$ -атомов водорода преимущественно хлором:

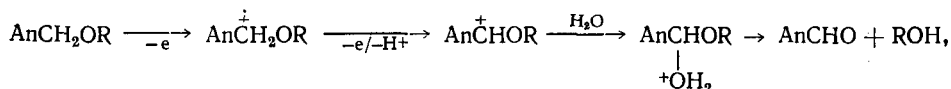




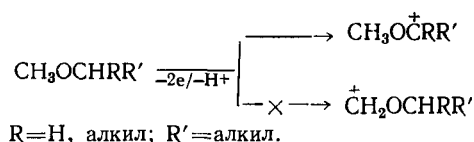




Интересно, что весьма схожие результаты получены при электрохимическом окислении алкилбензиловых эфиров [34, 35]. Особенно хороший выход (от 74 до 98%) наблюдается в случае *n*-метоксибензиловых эфиров. Предложен механизм этих реакций [36].



Электрохимическим окислением простых эфиров можно получить ортоэфиры, ацетаты полуацеталей или ацетали, которые легко гидролизуются в кислой водной среде и с хорошим выходом дают соответствующие альдегиды [34, 37, 38]. Региоселективность при электрохимическом окислении так же, как и при окислении гексафторидом урана, определяется способностью заместителей у реакционного центра стабилизировать положительный заряд, образующийся в результате элиминирования  $\alpha$ -атома водорода:



Поэтому при окислении смешанных алкилметилвых эфиров атомы водорода группы  $\text{CH}_3$  не затрагиваются. По этой же причине происходит селективное замещение бензильных атомов водорода алкилбензиловых эфиров, не имеющих электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце [33, 38].




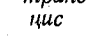
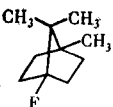


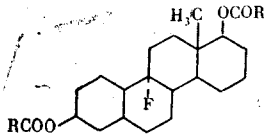
#### IV. СЕЛЕКТИВНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕТИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА, ЭЛЕМЕНТАРНЫМ ФТОРОМ И ФТОРИДАМИ ГАЛОГЕНОВ

Элементарный фтор при обычных условиях бурно реагирует с органическими соединениями, что часто приводит к деструкции углеводородного скелета [39]. За последние 10 лет Розен с соавт. разработали препаративный способ замещения третичных атомов водорода на фтор путем их низкотемпературного фторирования элементарным фтором [40—48]. Фторирование осуществляется пропусканием газообразной смеси  $\text{F}_2$  и  $\text{N}_2$ , содержащей от 1 до 10% фтора, через сильно разбавленный (0,1—0,3%) раствор субстрата в смеси  $\text{CFCl}_3-\text{CHCl}_3$  (1 : 1) при  $-75 \div -78^\circ\text{C}$ . Хлороформ является необходимым компонентом растворителя, в одном фреоне фторирование не идет [46].

Исчерпывающие данные по фторированию таким способом, включая литературу за 1985 г., приведены в обзорной статье [49]. Мы приводим лишь наиболее характерные примеры, иллюстрирующие возможности этого метода (табл. 2).

Наилучшие результаты (выход 70—90%) получены для циклических углеводородов (табл. 2, соединения № 2—6). По-видимому, эти результаты объясняются не тем, что атомы водорода легче реагируют с  $\text{F}_2$ , а тем, что такие алкилфториды более устойчивы по сравнению с ациклическими фторидами. Характерной особенностью окислительного фторирования является возможность заместить атом водорода в положении 1 норборнановой системы (табл. 2, соединения № 7, 8), в котором крайне невыгодно образование карбениевых ионов. 1-Фторкамфан и 2-(1-фторнорборнил)этилацетат получены с низкими выходами (15—20%). Элек-

**Замещение третичных атомов водорода на фтор молекулярным фтором  
в среде  $\text{CFCl}_3\text{—CHCl}_3$ <sup>а</sup>**

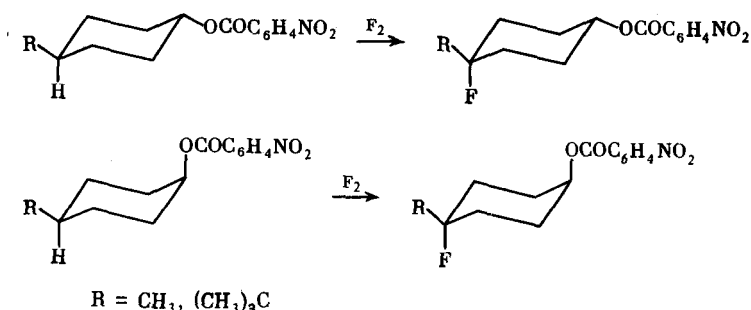
№ п/п	Продукт <sup>б</sup>	Выход, % <sup>в</sup>	Ссылки
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 	65	[47]
2	$\text{R}=\text{H}$	70	[40]
3	$\text{R}=\text{NHCOCF}_3$	83	[40]
4	$\text{R}=\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 	90	[41]
5	 <i>транс</i>	90	[44]
6	 <i>цис</i>	80	[44]
7		20	[48]
8	 	25	[48]
9		15	[48]
10	$\text{R}=\text{CH}_3$	50	[45]
11	$\text{R}=\text{CF}_3$	34	[45]
12	$(\text{CH}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$	55	[47]
13	$(\text{CH}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ $\text{CH}_3\text{CFCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	30	[47]
	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	2	[47]

<sup>а</sup> В зависимости от реакционной способности исходного соединения расходуется от 1 до 100 молей фтора на 1 моль субстрата.

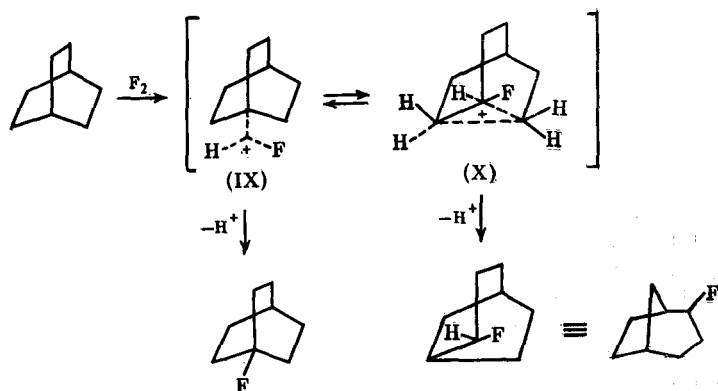
<sup>б</sup> Исходные соединения отличаются тем, что вместо атома фтора находится атом водорода.

<sup>в</sup> Выход в расчете на субстрат.

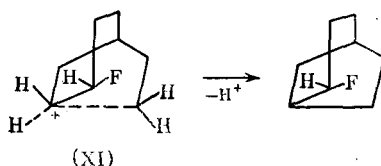
троноакцепторные заместители затрудняют замещение, поэтому легче замещаются третичные атомы водорода, наиболее удаленные от таких заместителей. Так, с диацетатом стероидного диола получен лучший результат, чем с дитрифторацетатом (табл. 2, соединения № 9, 10), в обоих случаях замещался наиболее удаленный от акцепторов атом водорода. Аналогично третичный атом водорода в  $\gamma$ -положении к сложноэфирной группе замещается с лучшим выходом, чем в  $\beta$ -положении (табл. 2, соединения 11, 12). Появление двух электроноакцепторных заместителей в  $\beta$ -положении к атому водорода настолько затрудняет замещение, что выход соответствующего фторида весьма низок (табл. 2, соединение № 13). Исследована стереохимия замещения третичных атомов водорода на фтор в циклогексановых производных [47]. Замещение во всех случаях происходит с сохранением конфигурации.



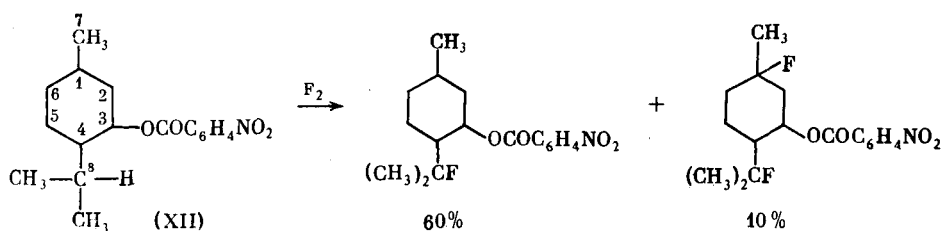
При фторировании этим методом бицикло(2,2,2)октана наблюдали перегруппировку, свойственную реакциям, протекающим с образованием карбениевых ионов [48].



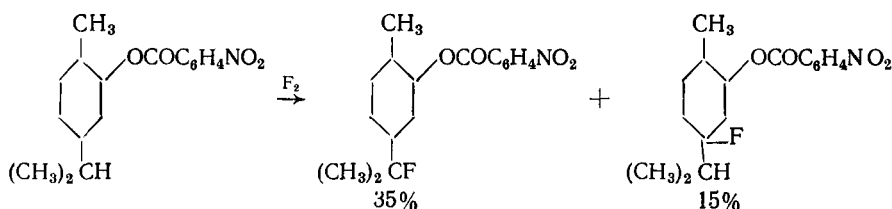
В результате реакции получены 1-фторбицикло(2,2,2)октан и 2-фторбицикло(3,2,1)октан (продукт перегруппировки). Авторы предложили схему, объясняющую образование этих продуктов. На первой стадии образуется пентакоординированный карбениевый ион (IX), который находится в равновесии с неклассическим ионом (X), имеющим по 8 электронов у каждого атома углерода. Однако такое объяснение вряд ли приемлемо, поскольку превращение иона (IX) в любой другой карбениевый ион может осуществляться лишь посредством элиминирования протона с последующим протолизом других  $\sigma$ -связей. Именно такая схема предложена для изомеризации предельных углеводородов в среде сильных кислот [50]. Вероятно, продукт перегруппировки может образовываться лишь из иона (XI), который имеет в  $\beta$ -положении сильный электроноакцепторный заместитель (атом фтора) и поэтому должен быть менее стабильным, чем ион (IX).



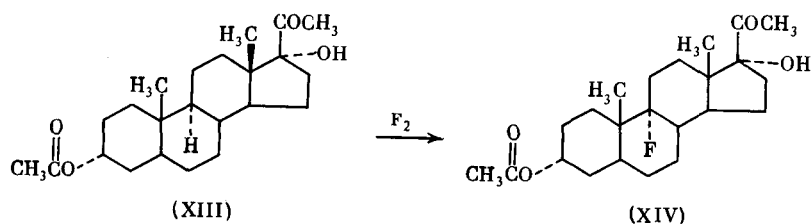
Найдена зависимость между вкладом  $p$ -орбиталей в  $\text{C}-\text{H}$ -связь и легкостью замещения атома водорода: чем выше вклад  $p$ -орбиталей, тем легче идет замещение [46]. Согласно полуэмпирическому расчету по методу PRDDO для соединения (XII) доля  $p$ -орбиталей в связи  $\text{C}(1)-\text{H} 2,7$ ;  $\text{C}(4)-\text{H}$  и  $\text{C}(8)-\text{H}$  по 2,9. Предпочтительно получен продукт замещения у атома  $\text{C}(8)$ .



Тот факт, что замещение у С(4) не происходит, авторы объясняют тем, что фтор приближается к реакционному центру по меньшей мере с одной молекулой хлороформа, а атом С(4) наиболее пространственно затруднен. Если сложноэфирный заместитель удален, то атом водорода у С(4) также замещается.

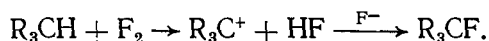


Однако по нашему мнению, более достоверно этот факт объясняется дезактивирующим влиянием электроноакцепторной сложноэфирной группы на вицинальный атом водорода соединения (XII). Наиболее полезным препаративным применением реакции селективного замещения атомов водорода с помощью элементарного фтора является синтез фторстероидов [38]. Отмечено, что замещение во всех случаях происходит с сохранением конфигурации. Выходы продуктов как правило невелики (20—30%), но для 20-оксо-5 $\alpha$ -прегнен-3 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -диол-3-ацета (XIII) выход 9 $\alpha$ -фторстероида (XIV) достигает 60%.

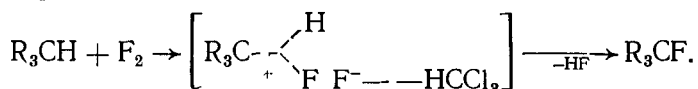


Обращает на себя внимание селективность замещения — из трех третичных атомов водорода соединения (XIII) замещается на фтор только наиболее удаленный от электроноакцепторных заместителей 9 $\alpha$ -водород.

Тот факт, что реакции фторирования протекают с полным сохранением конфигурации, а также отсутствие типичных карбкатионных перегруппировок (исключение — бицикло(2,2,2)октан) и отсутствие реакций элиминирования протона, свидетельствуют по мнению авторов [46] против механизма с гидридным переносом:

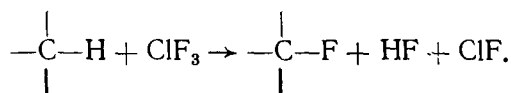


Они относят селективное фторирование к типу электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, протекающего через пентакоординированный карбониевый ион (XV) (механизм Ола).

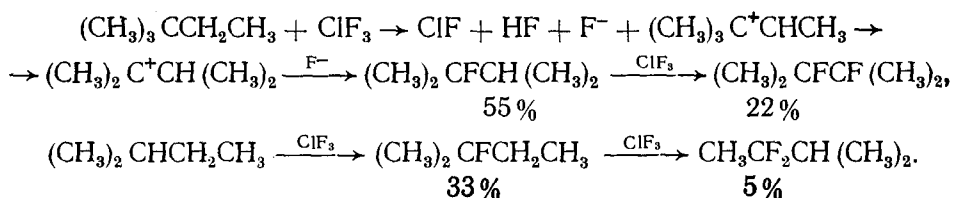


Хлороформ в этой реакции является ловушкой свободных радикалов и источником протонов, который служит акцептором фториданиона посредством водородной связи, что снижает энергию переходного состояния.

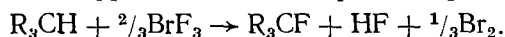
Недавно было показано, что не только элементарный фтор, но и фториды галогенов могут быть использованы для селективного замещения атомов водорода на фтор [51—53]. При этом замещаются не только третичные, но и вторичные атомы водорода. Трифторид хлора в среде инертного растворителя (фреон 114, 112, жидкий  $\text{CO}_2$ ) при  $-75^\circ\text{C}$  фторирует углеводороды с хорошими выходами при соблюдении таких экспериментальных условий, когда сам  $\text{ClF}_3$  и неорганические побочные продукты находятся в зоне реакции не более 2 мин [51]. Реакция протекает по схеме:



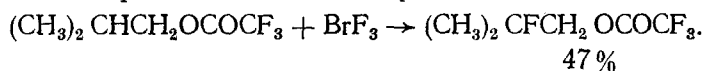
Образование монофторида хлора в качестве неорганического побочного продукта установлено путем захвата его циклогексаном или этиленом. В этих условиях предпочтительнее замещаются третичные, затем вторичные атомы водорода. Метан и 2,2,3,3-тетрамилбутан, имеющие лишь первичные атомы водорода, не реагируют. Поскольку в случае 2,2-диметилбутана и 2-метилбутана получены продукты с 1,2-миграцией метильных групп, авторы отдают предпочтение гетеролитическому механизму замещения водорода на фтор:



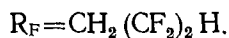
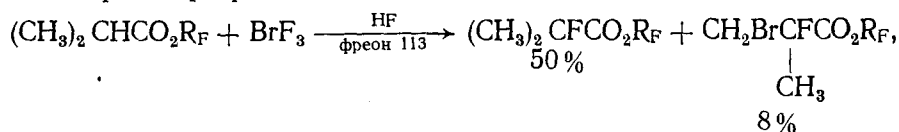
Трифторид брома в среде фреонов при комнатной температуре также способен селективно замещать атомы водорода на фтор. Реакция проводится путем постепенного прибавления жидкого  $\text{BrF}_3$  к 5—20%-ному раствору субстрата во фреоне [52, 53]. Процесс протекает по схеме:



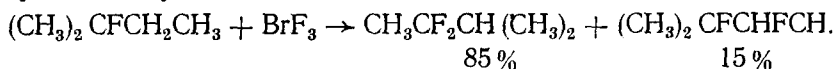
Таким способом осуществлено селективное фторирование сложных эфиров, содержащих третичные атомы водорода.



Трифторид брома в присутствии безводного фтористого водорода (60 мол.%) способен замещать третичные атомы водорода в  $\alpha$ -положении к сложноэфирной группе, чего не удавалось осуществить с помощью элементарного фтора.

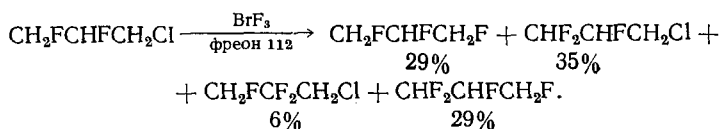


При замещении атомов водорода трифторидом брома образование катионоидных частиц на стадии, определяющей продукты реакции, подтверждается наблюдением 1,2-миграции метильной группы в реакции с 2-фтор-2-метилбутаном [53]:

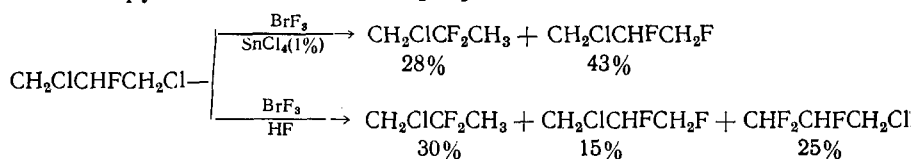


При длительном взаимодействии трифторида брома с полигалогеналканами в среде фреона наблюдается неселективное замещение атомов

водорода на фтор [54]:

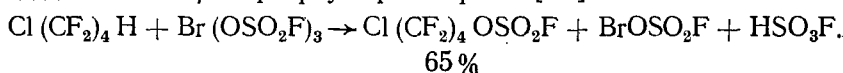


Следует отметить, что замещение атомов хлора в галогеналканах под действием  $\text{BrF}_3$  катализируется  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  (кислоты Льюиса, образующие с  $\text{BrF}_3$  комплексные соли), тогда как замещение атомов водорода катализируется безводным  $\text{HF}$  [55].



При фторировании 1,3-дихлор-2-фторпропана в среде фреона 113 в присутствии  $\text{SnCl}_4$  получены лишь продукты замещения атомов хлора, тогда как в среде  $\text{HF}$  наряду с этими продуктами получен 1,1,2-трифтор-3-хлорпропан — продукт замещения атома водорода.

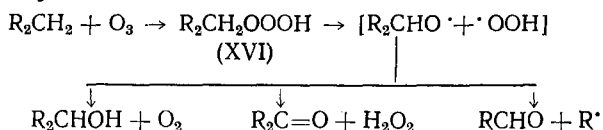
В работе [1] показано, что в реакциях окислительного замещения атомов галогенов в органических галогенпроизводных наиболее близкими по реакционной способности к фторидам галогенов являются фторсульфаты галогенов. Поэтому можно было ожидать, что эти реагенты будут эффективно окислять и простые  $\text{C—H}$ -связи. Однако в литературе описан единственный пример окислительного замещения атома водорода под действием *трис*-фторсульфата брома [56].



Трудно согласиться с авторами работы [57], которые считают, что фторсульфаты галогенов инертны по отношению к  $\text{C—H}$ -связям при комнатной температуре и замещают лишь атомы галогенов. В данном случае дело заключается не в инертности фторсульфатов галогенов к  $\text{C—H}$ -связям, а в том, что в алкилгалогенидах атомы иода и брома окисляются значительно легче, чем атомы водорода. Отсутствие данных по реакциям фторсульфатов галогенов с насыщенными углеводородами, по-видимому, также связано с крайне малой устойчивостью алкилфторсульфатов, что осложняет выделение первичных продуктов замещения.

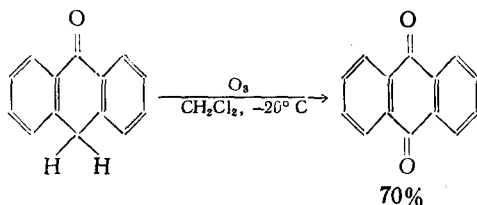
## V. РЕАКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЗОНОМ

В связи с современной экологической ситуацией, представляющей опасность для озонового слоя Земли, реакциям озона с насыщенными соединениями уделено значительное внимание [58—70], и в настоящее время это наиболее изученный класс реакций окислительного замещения атомов водорода. Взаимодействие озона с  $\sigma\text{-C—H}$ -связями приводит в качестве начального продукта к образованию гидротриоксидов (XVI), которые при температуре выше  $-40^\circ\text{C}$  легко разлагаются с образованием спиртов и карбонильных соединений.

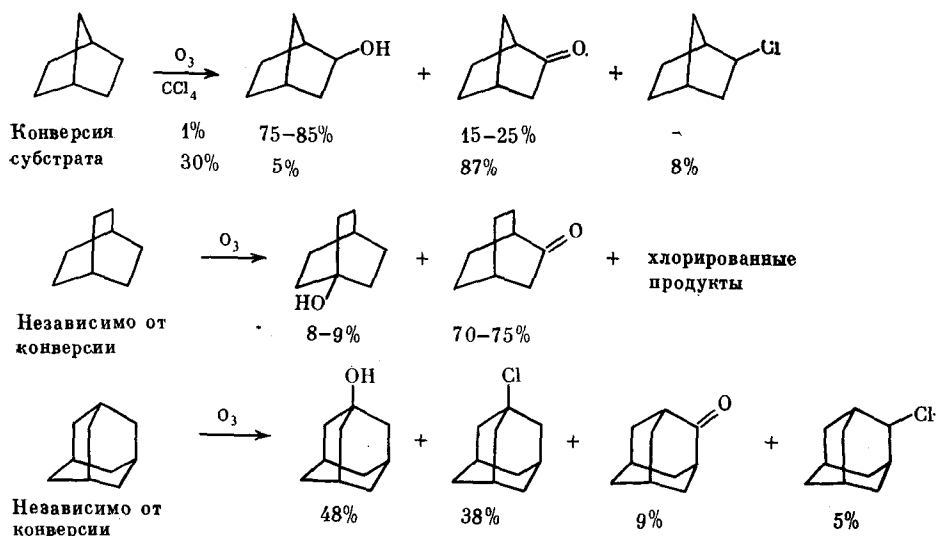


Вышедшие из клетки радикалы  $\text{R}_2\text{CHO} \cdot$  и  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  инициируют радикальные процессы. Обычно озонирование предельных углеводов осуществляется путем пропускания разбавленного азотом или кислородом озона в раствор субстрата в инертном растворителе ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , фреоны) при

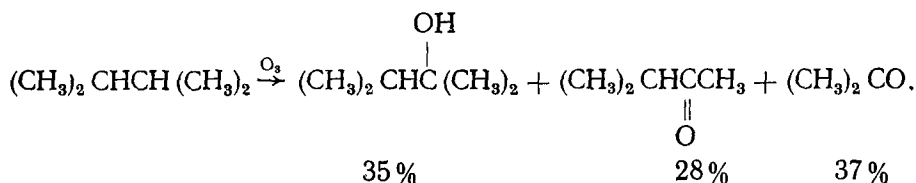
температуре от  $-78$  до  $25^{\circ}\text{C}$ . Озонирование таким методом антрона приводит к образованию антрахинона с выходом 70% [58].



Авторы показали, что на окисление 1 моля антрона расходуется 2 моля  $\text{O}_3$  и выделяется 2 моля  $\text{O}_2$ , что подтверждает последовательное замещение двух атомов водорода. В работе [59] описано исследование продуктов окисления норборнана, бицикло(2,2,2)октана и адамантана. У адамантана и бицикло(2,2,2)октана замещаются как третичные атомы водорода в голове моста, так и вторичные атомы водорода, у норборнана — только вторичные.



Интересный метод гидроксирования третичных С—Н-связей разработан авторами работы [60]. Озонирование проводят следующим образом: субстрат (1%) адсорбируют на силикагель и пропускают поток озона (3% в  $\text{O}_2$ ) при  $-45^{\circ}\text{C}$ . При этом наряду с замещением атомов водорода наблюдается расщепление С—С-связей. Так, взаимодействие 2,3-диметилбутана с  $\text{O}_3$  приводит к следующему набору продуктов:

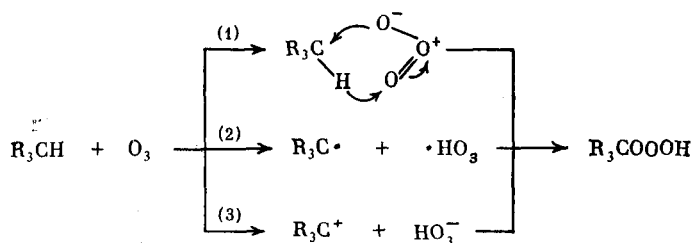


Суммарный выход продуктов озонирования составляет 80–90%. Авторы отмечают, что при озонировании в растворе фреона 12 при  $-45^{\circ}\text{C}$  конверсия субстрата значительно ниже, а состав продуктов тот же, что и на силикагеле. Так, при озонировании 3-метилпентана выход продуктов составляет лишь 6%.

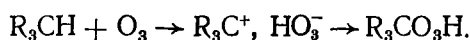
При окислении ацеталей озоном получены стабильные при низких температурах гидротриоксиды, которые охарактеризованы с помощью спектров ЯМР [61]. Гидротриоксиды распадаются по радикальному ме-

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{C(OR)}_2 & \xrightarrow{\text{O}_3} & \text{CH}_3\text{C(OR)}_2 & \rightarrow & \text{O}_2 + & \text{CH}_3\text{C(OR)}_2 & \xrightarrow{\text{H}^+} & \text{CH}_3\text{CO}_2\text{R} + \text{ROH} \\ | & & | & & & | & & \\ \text{H} & & \text{O}_2\text{H} & & & \text{OH} & & \end{array}$$

Большое число работ посвящено кинетике и механизму озонирования С—Н-связей [59, 64—70]. Для окисления насыщенных углеводородов озоном предложено три возможных механизма первой стадии реакции:


$$\text{R}'\text{OCHR}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{(4)} \text{R}'-\overset{+}{\text{O}}-\text{CR}_2 \longrightarrow \text{R}'\overset{+}{\text{O}}=\text{CR}_2 + \text{HO}_3^- \longrightarrow \text{R}'\text{OCHR}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Авторы работы [62] провели оценку возможных путей реакции озонирования насыщенных углеводородов методами эмпирического расчета в приложении к теории переходного состояния на основании последних термодинамических данных. Они показали, что наиболее вероятен механизм с переносом гидрид-иона и образованием тесной ионной пары:



В табл. 3 приведены относительные скорости озонирования первич-

Относительные скорости озонирования [67, 68], бромирования [71] и сольволиза [72]

Тип связи C—H	O <sub>2</sub>	Br <sup>+</sup>	Сольволиз <sup>а</sup>
Первичная	0,003	0,005	—
Вторичная	1	1	1
Третичная	100	88	10 <sup>7,5</sup>

880



Таблица 4

Корреляция кинетических данных с константами  
Гаммета и Тафта [69, 70]

№ п/п	Субстрат	$\rho$
1	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	-1,16
2	$\begin{array}{c} n\text{-RC}_6\text{H}_4 \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	-1,10
3	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{OR} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OR} \end{array}$	-1,3f
4	$n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-2,07
5	$n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^a$	-1,42

<sup>a</sup> Реакционный параметр для свободнорадикального бромирования [71].

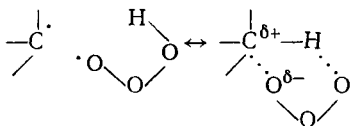
ных, вторичных и третичных С—Н-связей, а также относительные скорости свободнорадикального бромирования и сольволиза.

Полученные соотношения скоростей озонирования показывают, что в переходном состоянии значительный положительный заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме не генерируется, поскольку в этом случае разница в реакционной способности должна быть значительно больше. Так как при сольволизе производных адамантана нуклеофильное содействие растворителя отсутствует по стерическим причинам, указанное в табл. 3 соотношение отражает стабильность переходных состояний, близких по строению к карбокатионным. Следует отметить, что озонирование по своей селективности ближе к свободнорадикальному бромированию (для последнего характерно полярное переходное состояние), чем к карбокатионным реакциям.

Кинетическое изучение процессов окисления со сменой заместителя для различных систем показало, что логарифмы относительных констант скоростей хорошо коррелируются с константами Гаммета и Тафта (табл. 4).

Полученные малые величины  $\rho$  для ацеталей объясняются либо тем, что положительный заряд в переходном состоянии стабилизируется за счет ацетальных кислородов и в значительно меньшей степени заместителями, либо тем, что в переходном состоянии генерируется небольшой положительный заряд. Для сравнения, величины  $\rho$  в реакциях кислотного гидролиза ацеталей составляют от -3,6 до -4,2 [73]. Сравнение озонирования и свободнорадикального бромирования показывает (табл. 4, соединения № 4, 5), что окисление озоном протекает через более полярное переходное состояние, чем бромирование. Влияние полярности растворителя на скорость озонирования С—Н-связей исследовано в работах [68, 69]. Показано, что скорость окисления 2-гексил-1,3-диоксана озоном в ацетангидриде в два раза больше, чем в *n*-гексане [69]. Аналогичное увеличение скорости в 2—2,5 раза наблюдали при окислении ряда простых эфиров при переходе от четыреххлористого углерода ( $\epsilon=2,24$ ) к ацетонитрилу ( $\epsilon=38$ ). Для сравнения, скорость сольволиза *трет*-бутилйодида увеличивается более чем на порядок при переходе от бензола ( $\epsilon=2,28$ ) к бензонитрилу ( $\epsilon=25$ ) [71]. Таким образом, имеющиеся данные позволяют считать, что реакции озонирования С—Н-связей протекают через достаточно полярные переходные состояния, однако разделение зарядов в переходном состоянии не достигает величин, характерных для карбокатионных реакций.

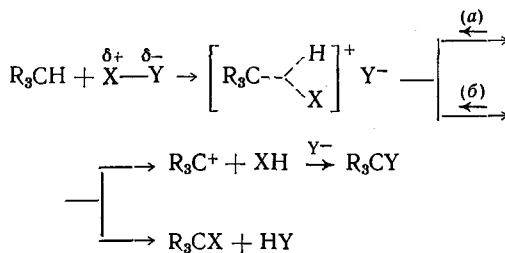
Определены параметры активации озонирования ряда насыщенных углеводородов, простых эфиров и ацеталей [68, 69]. Энергия активации этих реакций находится в пределах от 5 до 15 ккал/моль, предэкспоненциальный множитель изменяется от 6 до 8. Полученные значения предэкспоненциального множителя несколько больше, чем следует ожидать для механизма внедрения ( $\lg A < 7$ ) [74], и меньше, чем для обычных радикальных реакций ( $\lg A = 8-11$ ) [71]. Однако следует учитывать тот факт, что озонирование протекает через более полярное переходное состояние, чем свободнорадикальное замещение, что должно приводить, особенно при проведении реакций в неполярных растворителях, к увеличению отрицательной энтропии активации. Кроме того, характерное для озонирования преимущественное сохранение конфигурации может быть объяснено не только механизмом внедрения, но и быстрым коллапсом свободнорадикальной пары в клетке растворителя. Такое объяснение преимущественного сохранения конфигурации предложено авторами работы [75] для окисления насыщенных углеводородов хромовой кислотой в соответствующие спирты. Механизм прямого внедрения окислителя по связи C—H маловероятен, поскольку было показано, что пространственно более затрудненный триэтилметан окисляется в 1,5 раза быстрее, чем изобутан. Таким образом, переходное состояние в реакции озонирования наиболее вероятно описывается двумя резонансными структурами.



## VI. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Рассмотренные в предыдущих главах экспериментальные данные показывают, что практически все сильные окислители — элементарный фтор, озон, соли нитрония, фториды галогенов — способны при низких температурах в жидкой фазе избирательно атаковать  $\sigma$ -C—H-связи и приводить к обмену атомы водорода на другой элемент или функциональную группу. Повышению селективности окислительного замещения водорода, кроме низких температур, способствуют следующие факторы: 1) в молекуле субстрата не должно быть много идентичных по реакционной способности C—H-связей; 2) чем реакционноспособнее субстрат, тем больше разбавление субстрата и реагента инертным растворителем необходимо для осуществления селективной реакции. Увеличение электронной плотности связи C—H благоприятствует атаке окислителем, поэтому для всех рассмотренных в предыдущих разделах реакций соблюдается следующий ряд реакционной способности C—H-связей: третичные > вторичные > первичные. Соответственно введение в молекулу субстрата электроноакцепторных заместителей дезактивирует ближайшие к ним C—H-связи, при этом селективность замещения более удаленных атомов водорода повышается.

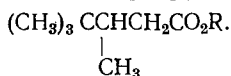
В общем случае нерадикальный путь реакции замещения атомов водорода под действием реагентов-окислителей можно описать схемой, предложенной Дж. Ола (схема 1) [50]. Простые C—H-связи обладают способностью предоставлять связанную электронную пару электрофильному реагенту с образованием двухэлектронных трехцентровых связей. Электрофил атакует с фронта именно ковалентные связи, а не задние доли орбиталей ковалентных связей, играющих относительно малую роль. Последующее расщепление трехцентральной связи в пентаординированном карбониевом ионе (XVII) может привести либо к образованию трехвалентных карбониевых ионов (путь а), либо непосредственно к связыванию углерода с электрофилом и выбросу протона (путь б).



Замещение атомов водорода по схеме 1a следует отнести к реакциям нуклеофильного замещения, по схеме 1б — прямого электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. В настоящее время представляется крайне сложным сделать выбор между этими направлениями для большинства реакций окислительного замещения атомов водорода. Так, в случае гомоатомных окислителей ( $F_2$ ,  $O_3$ ,  $Hal_2$  — кислота Льюиса) сделать этот выбор на основании характера продуктов реакции невозможно, так как в обоих случаях будут образовываться одни и те же продукты. Поэтому схема прямого электрофильного замещения, приведенная для этих реакций в фундаментальном издании [76], не имеет достаточных оснований.

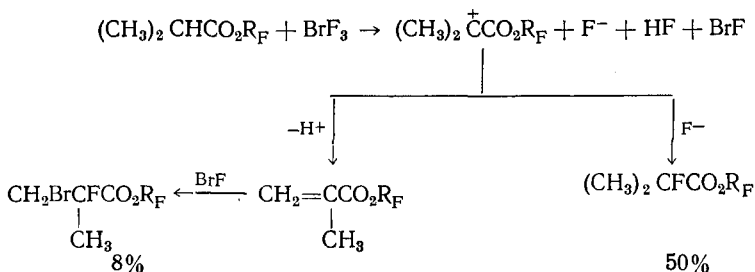
Для реакций углеводородов с элементарным фтором авторы приводят ряд аргументов в пользу протекания реакции как электрофильного замещения, однако, на наш взгляд, механизм этой реакции нельзя считать однозначно установленным.

Первый аргумент — отсутствие перегруппировок, характерных для карбениевых ионов. Обнаруженная авторами закономерность не является неожиданной, поскольку замещению подвергаются лишь третичные атомы водорода, а для третичных карбкатионов перегруппировки не характерны. Было бы весьма интересно исследовать фторирование таких субстратов, для которых возможны перегруппировки, например:



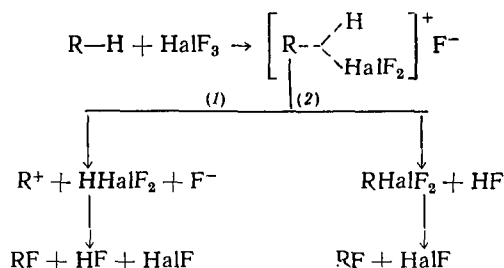
Второе — отсутствие реакций элиминирования. Безусловно, исходя из общих закономерностей реагирования карбениевых ионов, полученных при изучении реакций сольволиза, следовало бы ожидать образования неопредельных соединений при протекании реакции фторирования через карбениевый ион, особенно в неполярной среде. Однако в этих условиях образующиеся олефины будут подвергаться дальнейшему фторированию, и поэтому будет трудно обнаружить небольшие количества дифтораддуктов среди продуктов радикального фторирования.

Кроме того, следует отметить, что для реакций замещения атомов водорода под действием  $ClF_3$  и  $BrF_3$  образование олефинов не характерно, хотя в этих реакциях образуются третичные карбкатионы. Вероятно, это связано с малым стерическим объемом нуклеофила (анион фтора), а также проведением реакций при низких температурах. Тем не менее при реакции фторалкилизобутирата с  $BrF_3$  наряду с основным продуктом, фторалкил-2-фторизобутиратом, выделено небольшое количество фторалкил-2-фтор-3-бромизобутирата [52], который, вероятно, образуется в результате бромфторирования неопредельного эфира:



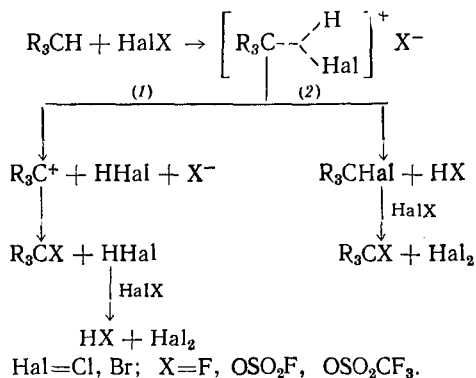
Главный аргумент в пользу электрофильного замещения — образование из оптически активных субстратов продуктов с полным сохранением конфигурации. Однако эти результаты получены для конформационно-устойчивых производных циклогексана, данных о стереохимии окислительного замещения атомов водорода в алифатических соединениях нет. Известно, что реакции замещения могут протекать с образованием карбениевых ионов и сопровождаться полным сохранением конфигурации в том случае, если реакция идет в тесной ионной паре [71].

В реакциях замещения атомов водорода под действием фторидов галогенов ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ) образование карбкатионных интермедиатов на стадии, определяющей продукты реакции, однозначно доказано наблюдением 1,2-миграций метильных групп. Однако и в этом случае можно предложить два пути реакции:



Превращение алкилгалоген(III)дифторида в конечный продукт может сопровождаться перегруппировками. Так, распад неопентилюид(III)дихлорида происходит с миграцией метильной группы и образованием *трет*-амилхлорида и производных триметилэтилена [1].

В целом, для любых окислителей, содержащих электропозитивный атом галогена, на основании продуктов реакции нельзя сделать вывод о направлении протекания реакции (путь 1 и 2). Сейчас хорошо известно, что такие окислители предпочтительно атакуют неподельные электронные пары атомов галогенов, ковалентно связанных с углеродом, чем связи  $\text{C}-\text{H}$  при идентичном окружении [1]. Поэтому, если реакция и протекает по пути 2, то полученный продукт  $\text{R}_3\text{CHal}$  будет немедленно превращаться в продукт  $\text{R}_3\text{CX}$ , претерпевая на этом пути все типичные для этой реакции перегруппировки и миграции.

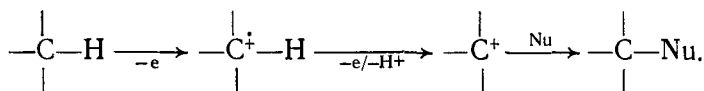


Таким образом, независимо от пути реакции, конечные продукты взаимодействия углеводорода с галогенсодержащими окислителями будут одинаковы.

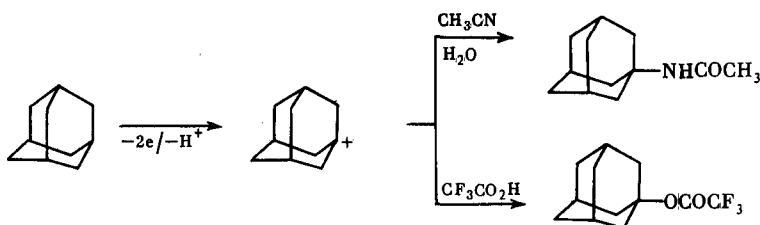
Казалось бы, аргументированные выводы о возможном пути замещения водорода в соответствии со схемой 1 могут быть сделаны на основании результатов окисления углеводородов солями нитрония. В ненуклеофильной среде ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ —сульфолан) с низким выходом получены нитропроизводные, образование которых можно объяснить электрофильным замещением (путь б). Причем, получение 1-нитроадамантина показывает, что атака на связь  $\text{C}-\text{H}$  осуществляется с фронта, так как атака с тыла для адамантана невозможна. Однако при проведении этих реакций

в среде нуклеофильных растворителей ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) с высокими выходами образуются соответствующие ацетамиды и трифторацетаты, что в совокупности с наблюдаемыми секстетными перегруппировками и реакциями элиминирования свидетельствует в пользу отщепления гидрид-иона с образованием карбениевых ионов (путь  $\alpha$ ).

Привлекает внимание большое сходство в результатах обсуждаемых реакций замещения водорода под действием окислителей с результатами электрохимического окисления аналогичных соединений [34, 77—79]. В свете современных представлений образование карбениевого иона при электрохимическом окислении предельных углеводородов происходит в результате двух последовательных актов одноэлектронного окисления и выброса протона, что в сумме формально эквивалентно элиминированию гидрид-иона реагентом — окислителем [34]:



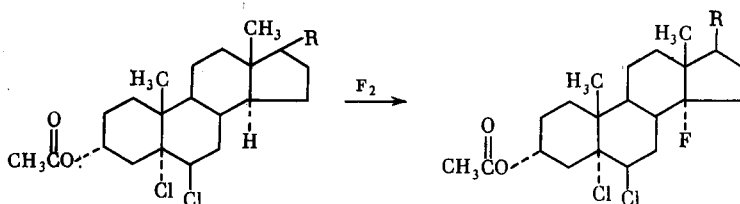
В зависимости от используемого растворителя и электролита образуются соответствующие функциональные производные, например:



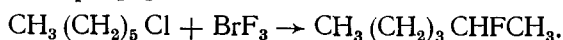
Выход трифторацетатов и ацетамидов составляет 50—90% [69, 77]. Как указывалось ранее, аналогичные результаты были получены в реакциях с солями нитрония.

Следует добавить, что если строго подходить к терминологии, то предполагаемое элиминирование атома водорода с электронной парой под действием реагента-окислителя нельзя назвать элиминированием гидрид-иона, поскольку атакующая электрофильная частица ( $\text{E}$ ) обладает более сильными электроноакцепторными свойствами, чем водород, а уходящей группой фактически является молекула с электропозитивным атомом водорода.

Можно отметить также определенную особенность некоторых окислителей, содержащих электропозитивный атом кислорода или фтора, — их большее «средство» к водороду, чем к атому хлора (при одинаковом окружении). Таких данных пока очень мало, но и они заслуживают внимания.



Окислители с электропозитивным галогеном в идентичных условиях окисляют атомы хлора [1].



Рассмотренные реакции окислительного замещения атомов водорода имеют еще одну особенность, касающуюся их препаративного использования. Хотя третичные и вторичные  $\text{C}-\text{H}$ -связи легко окисляются, неко-

торые конечные продукты замещения в случае простых углеводородных субстратов неустойчивы в обычных условиях. Так, вторичные и третичные фториды, фторсульфаты и родственные соединения легко разлагаются, особенно в присутствии следов сильных кислот. Однако введение в субстрат электроноакцепторных заместителей повышает стабильность таких соединений, и в этих условиях можно рассчитывать на интересные препаративные приложения реакций окислительного замещения атомов водорода.

Резюмируя рассмотренные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. В настоящее время нет убедительных данных, подтверждающих возможность электрофильного замещения водорода у  $sp^3$ -гибридного углерода под действием окислителей;

2. На стадии, определяющей продукты окислительного замещения водорода, образуются карбениевые ионы.

Для более глубокого понимания механизма вышеописанных реакций нужны дальнейшие исследования. В частности, необходимо расширить представления об окислении связей C—H у  $sp^3$ -гибридного атома углерода такими реагентами, как фториды галогенов, гипогалогениты сильных кислот, соли нитрония.

В заключение хотелось бы отметить, что в настоящее время химии располагают большим набором реагентов-окислителей для селективной функционализации предельных углеводородов, и можно ожидать, что в ближайшие годы препаративные возможности этих реакций будут существенно расширены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Карташов А. В.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1322.
2. Белецкая И. П., Махоньков Д. И.//Там же. 1981. Т. 50. С. 1007.
3. Хейнс А.//Методы окисления органических соединений. М.: Мир, 1988. С. 399.
4. Mares F., Rocek J.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1961. V. 26. P. 2370.
5. Rocek J.//Tetrahedron Lett. 1962. P. 135.
6. Bingham R. C., Schleyer P. V. R.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1198.
7. Рудаков Е. С.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 161.
8. Olah G. A., Mo Y. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6864.
9. Olah G. A., Schilling P.//Ibid. 1973. V. 95. P. 7680.
10. Olah G. A., Renner R., Schilling P., Mo Y. K.//Ibid. 1973. V. 95. P. 7686.
11. Kunshenko B. V., Muratov N. N., Burmakov A. I. et al.//J. Fluor. Chem. 1983. V. 22. P. 105.
12. Алексеева Л. А., Бардин В. Б., Богуславская Л. С. и др.//Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе. Новосибирск: Наука, 1987. С. 257.
13. Applequist D. E., Searle R.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 987.
14. Хардин А. Н., Попов А. Д., Протопопов И. А.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1977. Т. 22. С. 116.
15. Муратов Н. Н., Омаров В. О., Куншенко Б. В. и др.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 1806.
16. Olah G. A., Chi-hung Lin H.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1259.
17. Хардин А. П., Вальдман Д. И., Бутенко Л. Н., Панфилов Б. И.//Изв. ВУЗов. Сер. хим. и хим. технологии. 1985. Т. 28. С. 35.
18. Моисеев И. К., Беляев П. Т., Барабанова Н. В. и др.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 214.
19. Моисеев И. К., Климошкин Ю. Н., Зелидова М. Н., Трахтенберг П. Л.//Там же, 1984. Т. 20. С. 1435.
20. Ковалева В. В., Федорова О. А., Шокова Э. А.//Там же. 1987. Т. 23. С. 451.
21. Bach R. D., Holubka J. W., Taaffee T. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4416.
22. Рудаков Е. С., Беляева Н. П., Замашников В. В., Арзамаскова Л. Н.//Кинетика и катализ. 1974. Т. 5. С. 45.
23. Климошкин Ю. Н., Моисеев И. К.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 557.
24. Bach R. D., Taaffee T. H., Holubka J. W.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3439.
25. Walborsky H. M., Baum M. E., Youssef A. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 988.
26. Bingham R. C., Schleyer P. V. R.//Ibid. 1971. V. 93. P. 3189.
27. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и др. М.: Химия, 1981. С. 339.
28. Поконова Ю. В.//Галондэфир. М.—Л.: Химия, С. 14.
29. Barter R. M., Zitter J. S.//J. Chem. Soc. 1967. B. P. 205.
30. Богуславская Л. С., Пантелева И. Ю., Чуваткин Н. Н.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 222.

31. Юминов В. С., Пушкина Л. Н., Соколов С. В.//Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 375.
32. Juenge E. C., Beal D. A.//Tetrahedron Lett. 1968. P. 5819.
33. Olah G. A., Welch J., Ho Tse-Lok//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6717.
34. Ёсида К.//Электроокисление в органической химии. М.: Мир, 1987. С. 334.
35. Weinreb S. M., Epling G. A., Comi R., Reitano M.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 1356.
36. Boyd J. W., Schmalz P. W., Miller L. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3856.
37. Nilsson A., Palmgust U., Petterson T., Ponlan A.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1978. P. 708.
38. Garwood R. F., Naser-ud-Din, Weedon B. C. L.//Ibid. 1975. P. 2471.
39. Шеннард У., Шарпс К.//Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. С. 51.
40. Barton D. H. R., Hesse R. H., Markwell R. E., Pechet M., Toh H. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3034.
41. Gal C., Rozer S.//Tetrahedron Lett. 1985. P. 2793.
42. Gal C., Ben-Shoshan G., Rozeh S.//Ibid. 1980. P. 5067.
43. Gal C., Rozen S.//J. Fluor. Chem. 1983. V. 20. P. 689.
44. Gal C., Rozen S.//Tetrahedron Lett. 1984. P. 449.
45. Rozen S., Ben-Shoshan G.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 3522.
46. Rozen S., Gal C.//Ibid. 1987. V. 52. P. 2769.
47. Rozen S., Gal C.//Ibid. 1987. V. 52. P. 4928.
48. Rozen S., Gal C.//Ibid. 1988. V. 53. P. 2803.
49. Parrington S. T., Kagen B. S., Patrick T. B.//Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 997.
50. Ола Г.//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 793.
51. Brower K. R.//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 798.
52. Богуславская Л. С., Карташов А. В., Чуваткин Н. Н.//Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 2029.
53. Карташов А. В., Чуваткин Н. Н., Богуславская Л. С.//Там же. 1989. Т. 25. С. 2452.
54. Карташов А. В., Чуваткин Н. Н., Богуславская Л. С.//Там же. 1988. Т. 24. С. 2522.
55. Карташов А. В., Чуваткин Н. Н., Богуславская Л. С.//Там же. 1988. Т. 24. С. 2525.
56. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 659.
57. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д., Кротович И. Н.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1258.
58. Batterbee J. E., Bailey P. S.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3899.
59. Giamalva D. H., Church D. F., Pryor W. A.//Ibid. 1988. V. 53. P. 3429.
60. Tal D., Keinan E., Mazur Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 502.
61. Kovac F., Plesnicar B.//Ibid. 1979. V. 101. P. 2677.
62. Nangia P. S., Benson S. W.//Ibid. 1980. V. 102. P. 3105.
63. Durland J. R., Adkins H.//Ibid. 1939. V. 61. P. 429.
64. Erickson R. E., Hansen R. T., Harkins J.//Ibid. 1968. V. 90. P. 6777.
65. Zarth M., Meijere A.//Chem. Ber. 1985. V. 118. P. 2429.
66. Hamilton G. A., Ribner B. S., Hellman T. M.//Adv. Chem. Ser. 1968. V. 77. P. 15.
67. Williamson D. G., Cvetanovic R. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2949.
68. Giamalva D. H., Church D. F., Pryor W. A.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7678.
69. Taillefer R. J., Thomas S. E., Nadeau Y., Fliszar S., Henry H.//Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1138.
70. Helleman T. M., Hamilton G. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1530.
71. Днепровский А. С., Темникова Т. И.//Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. С. 461.
72. Fry J. L., Harris J. M., Bingham R. C., Schleyer P. V. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2540.
73. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. С. 181.
74. Huisgen R.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963. V. 2. P. 633.
75. Wiberg K. B., Foster G.//J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 423.
76. Общая органическая химия./Под ред. Д. Бартона и др. М.: Химия, 1981. С. 635.
77. Fritz H. P., Würminghausen T.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. V. 2. P. 610.
78. Edwards G. J., Jones S. R., Mellor J. M.//Ibid. 1977. V. 2. P. 505.
79. Miller L. L., Koch V. R., Koenig T., Tuttle M.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5075.

Научно-исследовательский институт полимеров, Дзержинск