

УДК 54-128.4:547.1:543.53

## ВИНИЛЬНЫЕ КАТИОНЫ

© 1992 г. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Лебедев В.П.

Рассмотрены методы получения винильных катионов – обладающих высокой реакционной способностью промежуточных частиц, производных этенил-катиона  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^+\text{H}$ . Особое внимание уделено ядерно-химическому методу получения свободных винильных катионов. Обобщены данные по реакциям винильных катионов (в том числе и свободных) с соединениями различных классов, имеющими  $\pi$ -,  $\pi$ - и  $\sigma$ -реакционные центры.

Библиография – 138 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	523
II. Методы генерирования винильных катионов.....	524
III. Взаимодействие винильных катионов с нуклеофильными агентами.....	532
IV. Реакции свободных винильных катионов.....	538
V. Заключение.....	544

## I. ВВЕДЕНИЕ

Винильные катионы (ВК) – это карбениевые ионы, относящиеся к классу промежуточных реакционноспособных частиц, родоначальником которого является этенил- (или винил)-катион  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^+\text{H}$  [1–7].

Винильные катионы образуются в реакциях электрофильного присоединения к алкинам и алленам, а также при гетеролизе связи  $(\text{C}=\text{C})-\text{X}$  винильных соединений.

Процессы электрофильного присоединения воды к ацетиленам и алленам известны еще с 1870-х годов [5]. Но вначале ВК не рассматривали как самостоятельные частицы, поскольку считалось, что наличие в них заряда в сочетании с ненасыщенностью одной из связей у центрального атома углерода придает исключительную неустойчивость подобным интермедиатам. По-видимому, впервые предположение о протекании реакции через стадию образования ВК было высказано для объяснения образования алкилацетата при гидратации алкоксиацетиленов в кислой среде [5a].

Представление о неустойчивости ВК основывалось на крайне низких скоростях сольволиза винилгалогенидов даже в условиях, обеспечивающих возможность образования первичных алкильных катионов. Тем не менее, первое прямое доказательство существования ВК было получено именно на примере реакции сольволиза 1-арилвинилбромидов [8].

Принципиально важным этапом в химии ВК стало открытие и применение в практике исследований винильных соединений, имеющих в своем составе легко отщепляемые группы – анионы фторалкилсульфоновой кислоты, такие как трифлат-, или трифторметансульфонат-анион, и наофлат-, или наофторбутансульфонат-анион. Поскольку скорость сольволиза этих эфиров на 6–8 порядков выше, чем винилгалогенидов, это позволило получить простые алкилвинил-катионы и циклические ВК с напряженными малыми циклами [7, 9, 10].

Недавно после получения винильных соединений, включающих ферроценовую группу при двойной связи, которая оказывает сильное стабилизирующее действие, удалось осуществить прямые наблюдения образования ВК методом спектроскопии ПМР [11–13].

Известен ряд обзоров, свидетельствующих о значительном интересе к проблеме ВК [1–7, 14]. В них широко обсуждаются методы генерирования ВК, их устойчивость, перегруппировки, механизмы реакций с участием ВК. Вместе с тем эти превосходные для своего времени работы уже не отражают современного состояния знаний в области химии ВК.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить имеющиеся данные, включая новейшие сведения о методах получения (прежде всего фотохимических и ядерно-химических) и о реакциях ВК, в том числе ВК, находящихся в свободном состоянии.

## II. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВИШИЛЬНЫХ КАТИОНОВ

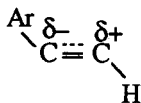
### 1. Электрофильное присоединение к алкинам и алленам

#### а) Алкины

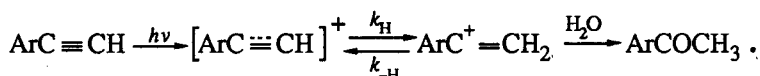
Исследование механизма электрофильного присоединения к алкинам, инициированного кислотами Льюиса, показало, что первоначально происходит образование ионной пары, состоящей из аниона кислоты и ВК, который имеет линейную или близкую к ней структуру. При этом преимущественно образуется наиболее устойчивый из возможных катионов [1–7, 15–21]. Возможность внутренней миграции в ионной паре и пространственного разделения ионов предопределяет многообразие наблюдаемых продуктов алкилирования [16, 17], галогенирования [22–24], гидрогалогенирования [1–7] и ацилирования [25–34] алкинов.

На основании детального изучения механизма гидратации алкинов было установлено, что общая скорость этой реакции определяется скоростью стадий протонирования тройной связи. В частности, на это указывает значительный кинетический изотопный эффект, наблюдаемый при гидролизе различных ацетиленовых соединений:  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 1,7 \div 4,0$  [1–7, 35, 36].

Результаты недавних исследований гидратации замещенных алкинов указывают на возможность существенного ускорения присоединения протона к молекулам ароматических алкинов при условии их фотовозбуждения [37]. При этом предполагается, что в низшем синглетном состоянии  $S_1$  молекула алкина приобретает изогнутую структуру, в которой атомы углерода тройной связи имеют промежуточный  $sp^2$ – $sp$ -характер. Связь становится частично поляризованной, причем отрицательный заряд локализуется на  $\beta$ -атоме углерода:

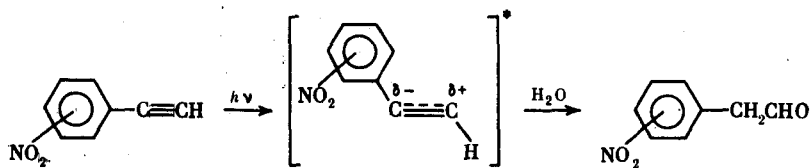


Вследствие этого именно  $\beta$ -атом углерода подвергается атаке протоном с образованием ВК. Энергия активации присоединения протона в этом случае значительно ниже энергии активации протонирования алкинов в основном состоянии. Полученный электронновозбужденный катион быстро взаимодействует с молекулой воды, давая в качестве продукта фотогидратации кетон:



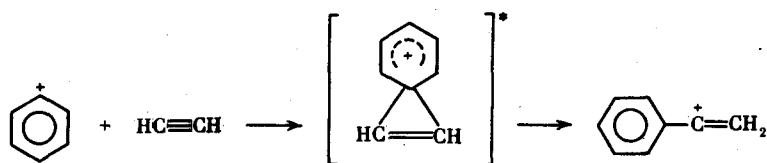
Наличие кинетического изотопного эффекта ( $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 1,2 \div 1,4$ ) указывает, что стадия протонирования ацетилена лимитирует процесс фотогидратации.

При фотогидратации нитрофенилацетилена возникает не кетон, а альдегид, т.е. протонирование осуществляется не по правилу Марковникова:



Это объясняется тем, что молекула нитрофенилацетилена в результате поглощения света ( $\lambda=254$  нм) переходит в триплетное состояние  $T_1$ , в котором распределение зарядов на атомах углерода при тройной связи является обратным по отношению к распределению в молекулах ароматических алкинов в состоянии  $S_1^*$  [37].

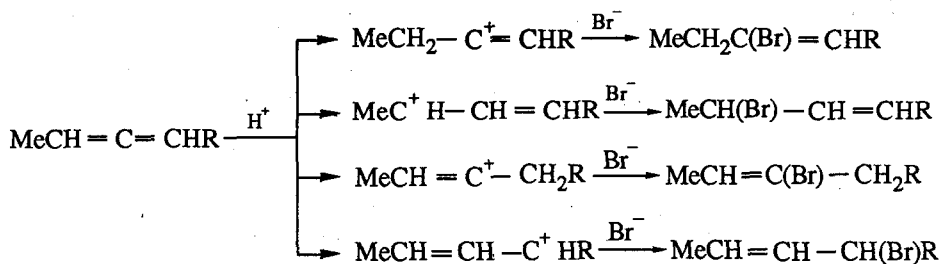
Алкилирование алкинов в газовой фазе, по-видимому, также протекает через стадию образования ВК. Согласно данным [38], при атаке молекулы ацетилена свободным фенил-катионом, полученным ядерно-химическим методом (см. ниже), вначале возникает возбужденный мостиковый фенилвинил-катион, который быстро изомеризуется в более устойчивый 1-фенилвинил-катион:



Недавно при исследовании кинетики гидратации ацетилена в кислой среде были получены данные о возможном образовании незамещенного этенил-катиона в растворе [39].

#### б) Аллены

При присоединении электрофильных частиц к алленам каждый из трех атомов углерода, соединенных кумуленовой связью, может служить нуклеофильным центром. В случае присоединения электрофилов к концевым атомам углерода кумуленовой связи возникает ВК, а при атаке на центральный атом углерода – ион аллильного типа. Направление присоединения электрофилов к алленам определяется, главным образом, способностью заместителей стабилизировать эти ионы [40–44]. Так, при электрофильном присоединении бромистого водорода к 1, 3-диалкилалленам образуются все возможные региоизомеры [45–46]:



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{C}_5\text{H}_{11}$ .

В большинстве исследованных случаев выход аллилбромидов значительно превышает выход винилбромидов.

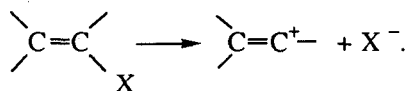
При фотогидратации арилалленов протон атакует центральный атом алленовой группировки. Однако это связано не с влиянием арильной группы на стабильность аллил-катиона, а с наличием отрицательного заряда у центрального атома углерода в алленовой группе арилаллена в возбужденном состоянии [37].

## в) Анхимерное содействие кратных связей

Сольволиз гомоаллениловых или гомопропаргиловых эфиров по механизму  $S_N1$  сопровождается образованием соединений, молекулы которых содержат трех- или четырехчленные циклы. При сольволизе циклических ацетиленовых или алленовых эфиров образуются бициклические соединения [47–50]. Согласно имеющимся представлениям [47–50], в результате внутримолекулярной атаки нуклеофильной группы с тройной или алленовой связью карбениевым центром первичного катиона возникают циклические ВК, участие которых в реакции и приводит к появлению наблюдаемых циклических продуктов. В частности, при сольволизе гомоаллениловых или гомопропаргиловых эфиров предполагается образование общего интермедиата, возможно, бициклобутониевого иона [50–52]. Стабилизация циклических ВК с малыми циклами достигается за счет перекрывания вакансий орбитали карбениевого центра с электронами  $\sigma$ -связи  $C(2)-C(3)$  [50].

## 2. Гетеролиз связи $(C=)C-X$

Гетеролиз связи  $(C=)C-X$  винильных соединений рассматривается как альтернативный метод получения ВК:



Этот процесс реализуется при сольволизе винильных соединений по механизму  $S_N1$  и при фотоллизе винилпроизводных. Своеобразный гетеролиз имеет место при использовании метода электронного удара и ядерно-химического метода.

Снижению активационного барьера гетеролитической диссоциации и образованию переходных комплексов благоприятствуют те электронные и стерические факторы, которые определяют устойчивость катионов (ВК) и отщепляемых групп. К их числу, прежде всего, относятся: разная электроотрицательность атомов разрываемой связи; электронодонорные эффекты заместителей (+I, +C, анхимерное содействие), позволяющие делокализовать положительный заряд карбениевого центра; электроноакцепторные свойства заместителей отщепляемой группы, за счет которых снижается основность  $X^-$ .

К перечисленным факторам, способствующим уменьшению энергии активации гетеролиза связи  $(C=)C-X$ , следует добавить влияние полярных свойств среды, которые определяют сольватацию ионов.

### а) Сольволиз винильных соединений

Как и в случае алифатических соединений, лимитирующей стадией процесса нуклеофильного  $S_N1$ -замещения при ненасыщенном атоме углерода является разрыв связи  $(C=)C-X$ .

Увеличение устойчивости ВК и отщепляемой группы приводит к возрастанию скорости реакции мономолекулярного замещения в винильных соединениях. Величины  $\lg k$  для этой реакции практически во всех описанных случаях коррелируют с  $\sigma^+$ -константами заместителей при двойной связи; реакционный параметр  $\rho^+$  имеет довольно высокое по абсолютной величине отрицательное значение и для арилвинильных производных изменяется в пределах от  $-6,6$  до  $-2,0$  (для алифатических систем в пределах от  $-7,7$  до  $0$ ) [53]. Это обстоятельство указывает, с одной стороны, на возникновение на промежуточной стадии реакции сильно поляризованного интермедиата (винильного катиона), а с другой – на необходимость обеспечить особую стабилизацию ВК, которые являются менее устойчивыми, чем их насыщенные аналоги.

Стабилизации ВК в значительной степени способствуют группы, обладающие до-

норными свойствами, в том числе ферроценильные, арильные, циклопропильные, винильные и аллильные. Наибольший эффект стабилизации ВК наблюдается при введении такой группы в сопряженное с карбениевым центром  $\alpha$ -положение. Как показывают квантовохимические расчеты, увеличение стабильности  $\alpha$ -арилвинил-катионов является результатом перекрывания ВЗМО  $\pi$ -электронной системы ароматического кольца и вакантной  $2p$ -орбитали карбениевого центра. При этом отмечается смещение электронной плотности от кольца к карбениевому центру, что вызывает появление положительных зарядов на атомах углерода в орто- и пара-положениях арильной группы [54–58].

Этинилвинильные системы как  $\pi$ -электронные системы исследованы относительно мало. Этинильная группа, будучи сопряженной с карбениевым центром, способна дестабилизировать ВК за счет электроноакцепторного индуктивного эффекта ( $-I$ -эффект). В то же время эта группа может принимать участие в резонансной делокализации положительного ионного заряда, что вызывает стабилизацию катиона в целом. Согласно расчетным данным, этинильная и метильная группы оказывают сравнимое стабилизирующее действие [55]. Предполагается, что в 1-этинилвинил-катионе указанные эффекты, связанные с наличием тройной связи, взаимно компенсируются. При исследовании сольволиза этинилвинильных систем установлено, что ответ на вопрос, доминирует ли электроноакцепторный эффект или резонансная стабилизация заряда, зависит от природы заместителя при  $\alpha$ -атоме углерода тройной связи [59–61].

Алкилвинилгалогениды обычно не вступают в реакцию сольволиза  $S_N1$ -типа; сольволиз бромидов и тозилатов протекает очень медленно [1–7]. По этой причине изучение влияния алкильных заместителей на скорость реакции стало возможным лишь при использовании в качестве отщепляемых анионов трифторметансульфонат-иона или нафторбутансульфонат-иона, которые обладают достаточно высокой стабильностью благодаря существенной делокализации заряда за счет  $-I$ -эффекта атомов фтора. Низкая реакционная способность алкилвинильных соединений указывает на недостаточную эффективность стабилизации ВК алкильными группами (эффект сверхсопряжения). Так, исследование влияния алкильных групп при двойной связи на скорость  $S_N1$ -сольволиза алкилвинилтрифлатов показало, что замена метильной группы на этильную вызывает небольшое увеличение скорости реакции, величина которой остается близкой и при  $R = \text{изо-Pr}$ , и при  $R = \text{трет-Bu}$  [62].

Сольволиз винильных соединений, моно- и дизамещенных в  $\beta$ -положении, но незамещенных в  $\alpha$ -положении, протекает с незначительной скоростью и приводит обычно к продуктам перегруппировки даже при использовании в качестве заместителей арильных или циклопропильных групп. В настоящее время считается, что наиболее вероятным механизмом сольволиза соединений данного типа является механизм последовательного элиминирования-присоединения, который не включает стадию образования ВК [1–7].

Наиболее сильно проявляются при сольволизе  $\alpha$ ,  $\beta$ -дизамещенных винильных соединений стерические эффекты  $\beta$ -заместителей, хотя отделить их от индуктивного влияния не всегда представляется возможным. В ВК карбениевый атом углерода является  $sp$ -гибридизованным, и  $\sigma$ -связи при нем располагаются линейно. В исходном винильном соединении атом углерода, связанный с заместителем и уходящей группой ( $\alpha$ -атом),  $sp^2$ -гибридизован. Следовательно, увеличение объема заместителя при этом атоме должно вызывать большое стерическое отталкивание между заместителями при  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах винильной группы. Это, несомненно, благоприятствует образованию ВК; должна также увеличиться и скорость сольволиза винильного соединения. Действительно, скорость сольволиза  $E$ -1-анизил-2-алкилвинилбромидов возрастает в ряду

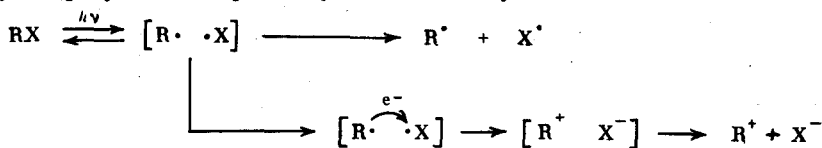


примерно на три порядка. В то же время скорость сольволиза  $Z$ -изомеров остается практически неизменной [63].

Как уже упоминалось, одним из факторов стабилизации ВК является анхимерное содействие заместителей, которое обусловлено наличием в исходной молекуле центра нуклеофильности, не сопряженного с реакционным центром. При наличии в винильных соединениях  $\beta$ -меркаптогрупп происходит ускорение сольволиза. Образование при этом значительного количества циклических продуктов (тиофенов) позволяет предположить, что  $S_N1$ -сольволиз  $\beta$ -арилмеркаптовинилпроизводных протекает благодаря анхимерному содействию атома серы с образованием промежуточного тириениевого иона, который по своей стабильности превосходит линейный ВК [1–7].

#### б) Фотохимические методы получения винильных катионов

Фотолиз винильных соединений может приводить к образованию ВК. Согласно [64, 65], возникновение ВК связано с переносом электрона в первичной радикальной паре, образующейся при возбуждении молекулы винилгалогенида



Очевидно, гетеролитическое расщепление связи между атомами требует больших затрат энергии, чем гомолитическое, сопровождаемое образованием пары радикалов. Поэтому ионные продукты, как правило, образуются с более низкими выходами [66–68].

Существенное увеличение выхода продуктов реакций фотогенерированных ВК с нуклеофилами может быть достигнуто путем окисления винильных радикалов при взаимодействии последних с солями  $\text{Cu(II)}$  [69].

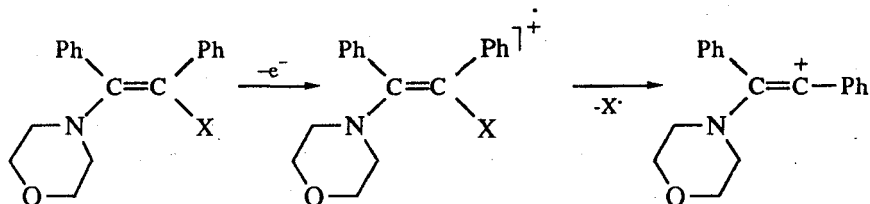
Соли  $\text{Cu(II)}$  способны почти полностью подавить образование продуктов фотолиза винилгалогенидов по радикальному механизму. Предполагают [69], что окисление солями  $\text{Cu(II)}$ , вероятнее всего, протекает через стадию образования промежуточного комплекса винил-радикала с  $\text{Cu(II)}$ , что подтверждается образованием при фотолизе винильных эфиров с перегруппированным скелетом.

Несомненным достоинством фотохимического метода генерирования ВК является возможность получения катионов, в том числе и первичных [65], в более разнообразных нуклеофильных средах и в более мягких условиях (отсутствие сильных кислот, более низкие температуры), чем при использовании сольволиза. Однако реакционная способность катионов, полученных этим методом, выше, чем у катионов, образующихся в результате сольволиза, что может быть связано с различием их энергетических состояний. В качестве примера можно привести данные [14, 70–72], согласно которым степень вырожденных перегруппировок фотогенерированных триарилвинил-катионов существенно ниже, чем у подобных же частиц, полученных посредством сольволиза. Одно из наиболее вероятных объяснений этого явления состоит в том, что фотовозбужденные ВК, по-видимому, обладают повышенной реакционной способностью и скорость их взаимодействия с нуклеофилами существенно выше скорости их изомеризации.

#### в) Метод электронного удара

Метод электронного удара, который предусматривает образование катионов в результате фрагментации исходного винильного соединения под действием пучка электронов, нашел широкое применение при изучении термодинамических характеристик простых ВК и при исследовании ион-молекулярных реакций [73–79].

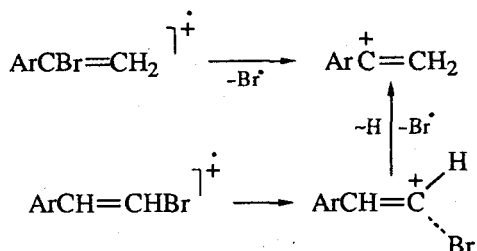
Винильные катионы относительно сложной структуры были получены путем расщепления 2-морфолин-цис-стильбенилгалогенида под действием пучка ускоренных электронов [6]:



X = Br, Cl.

Сравнение относительных выходов ВК в этом случае позволило прийти к выводу, что атомарный хлор отщепляется труднее, чем атомарный бром.

Исследование диссоциативной ионизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -арилзамещенных винилбромидов показало, что мономолекулярная потеря радикала  $\text{Br}\cdot$  катион-радикалом  $\beta$ -бромпроизводного сопровождается на стадии переходного состояния быстрым 1,2-сдвигом гидрид-иона через двойную связь с образованием более стабильного вторичного 1-арилвинил-катиона [56]:

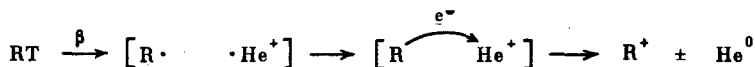


Изучение структур полученных частиц методом ударной активации с использованием меченых  $^{13}\text{C}$  бромпроизводных позволило прийти к заключению, что первичные катионы под действием электронного удара не образуются [56].

#### г) Ядерно-химический метод получения винильных катионов

Ядерно-химический метод (ЯХМ) занимает особое место среди методов генерирования карбениевых ионов [80–83].

При  $\beta$ -распаде ковалентно связанного атома трития, входящего в состав углеводорода, и превращения его в гелий происходит образование положительно заряженных молекулярных ионов  $\text{RHe}^+$ , которые оказываются на различных энергетических уровнях, и в которых заряд локализован на атоме гелия. Высокая разность потенциалов ионизации атома гелия и радикала  $\text{R}\cdot$  (примерно 14 эВ) вызывает миграцию положительного заряда на органический фрагмент. При этом происходит обособление нейтрального атома гелия и заряженного фрагмента  $\text{R}^+$ . На заключительной стадии осуществляется пространственное разделение этих частиц, что и приводит к образованию свободных карбениевых ионов  $\text{R}^+$ :



Экспериментально установлено, что в результате  $\beta$ -распада трития, входящего в состав углеводородов, образуются однократно заряженные ионы  $\text{R}^+$  с выходом порядка  $70 \div 80\%$ <sup>1</sup>, большая часть из которых находится на основных или близких к ним энергетических уровнях [80,81].

<sup>1</sup> Остальная часть приходится на значительное число ионных и нейтральных фрагментов иной природы. Поскольку индивидуальный вклад каждого не превышает 2–3%, а природа их весьма различна, то выходы продуктов их взаимодействия малы.

При  $\beta$ -распаде трития наблюдается сильное (двукратное) относительное изменение заряда ядра дочернего атома He — наибольшее для ядер, подверженных  $\beta$ -распаду. Однако дополнительной ионизации дочернего атома в результате возмущения электронных оболочек не происходит, поскольку в силу удвоения заряда ядра соответственно возрастает электростатическое взаимодействие электрона с ядром. Это приводит к резкому снижению выхода частиц с зарядом более +1. Следует также подчеркнуть отсутствие дочерних ионов, имеющих более высокое зарядовое состояние вследствие невозможности в данном случае развития каскада вакансий (эффект Оже). Последнее выгодно отличает  $\beta$ -распад трития от распада радионуклидов других элементов, например галогенов, распад которых в составе галогенпроизводных углеводородов также может приводить к образованию карбениевых ионов [80, 81].

Природа получаемых с помощью ЯХМ частиц  $R^+$  как карбениевых ионов была доказана многочисленными экспериментами, в которых изучались их реакции с различными нуклеофилами (ароматическими соединениями, простыми и сложными эфирами, спиртами и т.д.) [80–83].

Характер процессов, которые происходят в молекулярных системах при  $\beta$ -распаде трития, определяет ряд уникальных особенностей ЯХМ.

1. При  $\beta$ -распаде трития, входящего в состав углеводородов, образуются карбениевые ионы определенного строения со строго фиксированной первоначальной локализацией заряда, в том числе и такой, которая не отвечает наиболее устойчивому состоянию иона. Строение карбениевых ионов определяется строением исходного углеводорода и положением в нем распадающегося атома трития.

2. Генерируемые карбениевые ионы находятся в свободном состоянии, т.е. они не имеют противоиона и равновесной сольватной оболочки. Высвобождающаяся  $\beta$ -частица (ядерный электрон), которая обеспечивает электронейтральность системы в целом, не может рассматриваться как противоион, поскольку она удаляется на расстояние, при котором ее кулоновское взаимодействие с карбениевым ионом пренебрежимо мало.

3. Ядерно-химический метод позволяет получать карбениевые ионы и изучать их реакции в средах любого состава в газовой, жидкой и твердых фазах. Скорость образования карбениевых ионов в системе определяется числом молекул тритированного соединения — источника ионов — и количеством атомов трития в его молекуле и не зависит от внешних условий (температуры, давления, агрегатного состояния), так как в основе метода лежат процессы радиоактивного распада:

$$dN_{R^+}/dt = kq\lambda N_{RT},$$

где  $dN_{R^+}/dt$  — скорость образования карбениевых ионов;  $k$  — число атомов трития в составе молекулы — источника ионов;  $q \approx 0,7 \div 0,8$  — коэффициент, учитывающий долю эффективных превращений, приводящих к образованию карбениевого иона при распаде трития;  $\lambda$  — постоянная распада трития, равная  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ ;  $N_{RT}$  — число молекул тритированного соединения в системе.

4. Взаимодействия в системах свободный катион–молекула в максимальной степени соответствуют моделям, используемым при квантовохимических расчетах направления реакций (см. гл. IV).

5. Рассматриваемый метод открывает исключительные возможности для получения разнообразных реакционноспособных частиц (карбениевых ионов, их кремниевых и германиевых аналогов, нитрониевых и нитрениевых ионов и т.д., галоген-ионов, образующихся при распаде трития в составе  $\text{HNaI}$ ) с целью изучения их реакций.

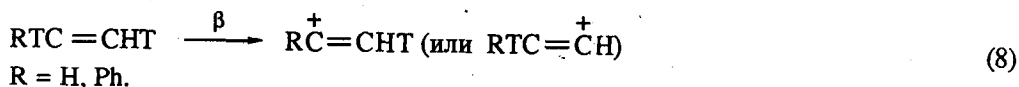
Источниками карбениевых ионов служат тритированные углеводороды. В частном случае это могут быть углеводороды, содержащие в своем составе один атом трития. Но тогда проследить за поведением катионов не представляется возможным, поскольку концентрации продуктов взаимодействия этих ионов с определенными субстратами чрезвычайно низки. Так, при исходной активности источника карбениевых ионов



$4 \cdot 10^7$  Бк за 10–30 суток возникает  $\sim 10^{13}$  ионов, что соответствует образованию  $\sim 10^{10}$  молей продуктов их реакций. Единственным способом определения столь малых количеств веществ является радиохимический метод, который основан на использовании в качестве источника ионов углеводородов, содержащих в своем составе по меньшей мере два атома трития. Распад одного из атомов приводит к образованию катиона, при этом другой атом, оставаясь в составе молекулы продукта, позволяет идентифицировать этот продукт хроматографически с детектированием по радиоактивности<sup>2</sup>. Подчеркнем, что в отличие от методов масс-спектрометрии и ионно-циклотронного резонанса, радиохимический метод позволяет регистрировать нейтральные соединения, и, что очень важно, различать их изомерные формы.

Недавно показана возможность использования  $\beta$ -распада для получения реакционноспособных частиц и в том случае, когда в состав исходной молекулы входит один радиоактивный атом, из которого образуется стабильный изотоп соседнего элемента, например,  $^{14}\text{CO}_2 \xrightarrow{\beta} ^{14}\text{NO}_2^+$ . Выход продуктов реакций, протекающих с участием  $\text{NO}_2^+$ , может быть определен методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [84].

Ядерно-химический метод был успешно использован для генерирования ряда алифатических и ароматических карбениевых ионов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$  и для изучения их реакций с различного рода нуклеофильными агентами [80–83, 85, 86]. Позднее таким же способом были получены винильные [87, 88] и этинильные [89] катионы. К настоящему времени получены этенил-катион [88] и 1- и 2-фенилвинил-катионы [87]. В качестве источников ВК были использованы дважды тритированные этилен  $\text{HTC}=\text{CHT}$  и стирол  $\text{PhTC}=\text{CHT}$ .  $\beta$ -распад трития в составе алкена приводит к образованию свободных ВК в результате гетеролиза связи  $\text{C}-\text{He}$  в первичном молекулярном ионе:



Этенил-катион обладает низкой термодинамической стабильностью. Поэтому наблюдать его образование и реакции прежде удавалось лишь благодаря использованию метода электронного удара в газовой фазе при низких давлениях [77–79]. Применение ЯХМ позволило исследовать взаимодействия этого иона с бензолом и метанолом в жидкой фазе [88, 90], водородом и метаном в газовой фазе [91], а также с рядом аренов в газовой и жидкой фазах [92].

Вследствие неэквивалентности положений атомов трития в боковой цепи молекулы стирола- $\text{T}_2$  катионы, образующиеся в результате процессов, инициированных  $\beta$ -распадом, имеют неодинаковую структуру и в них по-разному локализован положительный заряд. Поскольку распад каждого из атомов трития равновероятен, первоначальное число изомерных 1- и 2-фенилвинил-катионов должно быть одинаковым.

Согласно квантовохимическим расчетам, энергия образования  $2\text{-C}_8\text{H}_7^+$  выше чем  $1\text{-C}_8\text{H}_7^+$  [60, 62]. Следовательно, ион  $2\text{-C}_8\text{H}_7^+$  более реакционноспособен. Кроме того, можно ожидать его изомеризации в  $1\text{-C}_8\text{H}_7^+$  путем 1,2-гидридного сдвига. Возможность такой изомеризации рассматривалась для случая, когда генерирование 1- и 2-фенилвинил-катионов осуществляли методом диссоциативной ионизации соответствующих бромидов под действием электронного удара [56]. Однако, как показали расчеты методом МПДП, изомерные формы фенилвинил-катиона разделены потенциальным барьером высотой 80 кДж/моль [58]. А так как, согласно теории, подавляющая часть катионов, получаемых с помощью ЯХМ, находятся на основных энергетических

<sup>2</sup> Вероятность одновременного распада двух атомов трития пренебрежимо мала и определяется квадратом постоянной распада трития.

уровнях, то, очевидно, процесс изомеризации иона  $2\text{-C}_8\text{H}_7^+$  в  $1\text{-C}_8\text{H}_7^+$  должен быть затруднен. Следовательно, различие в выходах продуктов, получаемых при взаимодействии каждого из катионов с определенным нуклеофильным агентом, может быть обусловлено лишь их неодинаковой реакционной способностью (см. гл. IV).

### III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВИНИЛЬНЫХ КАТИОНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

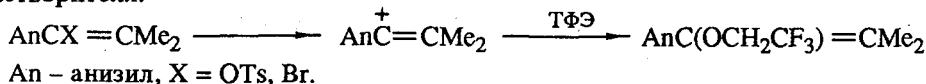
Согласно определению, ВК являются одной из разновидностей карбениевых ионов. Углерод карбениевого центра ВК формально трехвалентен и обладает вакантной орбиталью<sup>3</sup>. Поэтому ВК, подобно алифатическим катионам, способны атаковать участки молекул с повышенной электронной плотностью, а именно, атомы с неподеленной парой электронов (*n*-доноры), кратные связи ( $\pi$ -доноры) и  $\sigma$ -связи. Кроме того, ВК могут проявлять свойства кислот Бренстеда, заключающиеся в способности передавать протон тому или иному нуклеофилу.

#### 1. Реакции винильных катионов с *n*-донорами

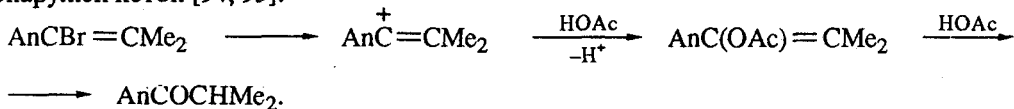
Основными продуктами  $S_N1$ -реакции сольволиза винильных соединений в кислородсодержащих растворителях являются винильные эфиры и кетоны. Образование этих продуктов ряд авторов объясняет тем, что в ходе реакции в результате присоединения ВК к атому кислорода молекулы растворителя возникают промежуточные оксониевые ионы (по аналогии с алифатическими ионами). Направление последующего распада оксониевых ионов зависит от состава среды и стерических факторов [94–101].

Для сольволиза винильных соединений в спиртах или кислотах наиболее характерным является образование винильных эфиров как продуктов депротонирования оксониевых ионов. Альтернативная возможность распада оксониевых ионов с отщеплением групп R и образованием спирта (кетона) практически не реализуется. Столь избирательное течение реакций ВК с молекулами HOR, по-видимому, связано с невозможностью образования в нуклеофильной среде устойчивого интермедиата, включающего группу R. Причиной этого являются, во-первых, значительные стерические препятствия, которые возникают при образовании комплекса отщепляемой группы R с растворителем (или буферным основанием), по сравнению с аналогичными комплексами, включающими протон. Во-вторых, в соответствии с принципами жестких-мягких кислот и оснований (ЖМКО), взаимодействие протонизированного атома водорода оксониевого иона с атомами кислорода или азота нуклеофила (растворитель, буферное основание) энергетически более предпочтительно.

При сольволизе 1-анизил-2-метилпропен-1-илбромиды или -тозилата в трифторэтаноле (ТФЭ) образуется единственный продукт – эфир, что находится в соответствии с представлениями о возникновении оксониевого иона, передающего протон молекуле растворителя:



Сольволиз винильных соединений под действием кислот приводит иногда к образованию кетонов. Например, при ацетоллизе 1-анизил-2-метилпропен-1-илбромиды в присутствии ацетата натрия как буферного основания среди продуктов реакции был обнаружен кетон [94, 95]:



<sup>3</sup> Что касается структуры родоначальника катионов этого класса – этилил-катиона, то неэмпирические расчеты [93] показывают, что он, вероятно, обладает мостиковой структурой, более высокую стабильность которой по сравнению с линейной структурой можно оценить величиной 12 кДж/моль.

Однако, как было установлено, образование кетона не связано с распадом оксониевого иона путем отрыва группы R, а объясняется протеканием побочной реакции превращения первоначально образующегося эфира в кетон под действием кислоты.

При исследовании сольволиза галогенпроизводных *n*-метоксистирола в 80%-ном водном этаноле было установлено, что в отсутствие заместителей в β-положении единственным продуктом является кетон, тогда как из β, β-диметилпроизводного образуются и кетон, и эфир [95]. Авторы особо отметили то обстоятельство, что условия реакции исключали возможность побочного гидролиза полученного эфира и превращения его в кетон.

В работе [102] было исследовано влияние буферного основания на протекание реакций ВК. Отношение выходов эфира и кетона как продуктов сольволиза *цис*- и *транс*-изомеров 1-анизилпропан-1-илбромидов в 80%-ном этаноле возрастает с увеличением концентрации триэтиламина:



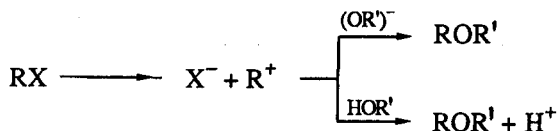
Буферные основания применяют для подавления процессов, конкурирующих с мономолекулярным нуклеофильным замещением типа  $S_N1$ , которые приводят к появлению аналогичных продуктов. В этой связи может быть рассмотрен процесс  $Ad_E-E$ , протекающий по механизму электрофильного присоединения-отщепления. На первой стадии происходит протонирование винильного соединения и образование тризамещенного карбениевого иона. Затем ион подвергается атаке нуклеофилом, что приводит к отщеплению НХ и образованию продукта замещения. Введение буферного основания позволяет подавить развитие механизма  $Ad_E-E$ , поскольку основание взаимодействует с протоном.

Однако влияние буферных оснований, по-видимому, имеет более сложную природу, так как сольволиз винильных соединений может протекать по механизму электрофильного присоединения-отщепления и при наличии в системе буфера [103]. Можно ожидать, что буферные основания не только создают благоприятные условия для протекания сольволиза  $S_N1$ , но и способны взаимодействовать с первичными продуктами реакций ВК и молекул HOR, а именно, с оксониевыми ионами. Этим и объясняется увеличение выхода енольных эфиров и уменьшение выхода кетона в реакции (1) с возрастанием концентрации триэтиламина [103].

Взаимодействие ВК с анионами приводит непосредственно к образованию нейтральных продуктов. Чаще всего эти процессы наблюдаются при проведении реакций электрофильного присоединения к ацетиленам или алленам.

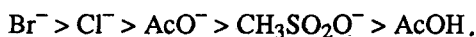
В реакции электрофильного присоединения к замещенным ацетиленам направление атаки аниона на двойную связь ВК на первой стадии в существенной мере зависит от размеров заместителей в α- и β-положениях катиона. Это связано с тем, что стерические напряжения в возникающей винильной системе увеличиваются в результате взаимного пространственного влияния заместителей [104–107].

Взаимодействие ВК с анионами в условиях сольволиза было рассмотрено в ряде работ [6, 108, 109]. В сольволитических системах реакции ВК могут рассматриваться лишь как конкурентные процессы взаимодействия катионов с отщепляемой группой  $X^-$  и растворителем и/или с добавленным сопряженным основанием  $(OR')^-$  и растворителем:

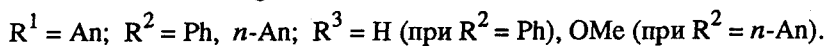
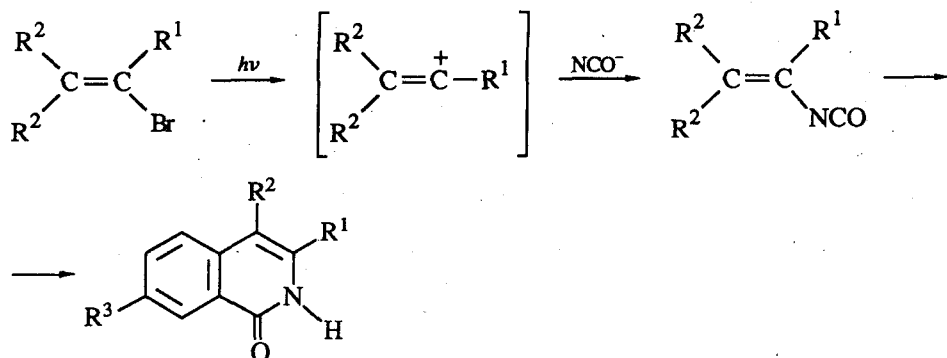


Изучение влияния добавок общего иона на скорость сольволиза позволило получить ряд реакционной способности некоторых анионов, выполняющих роль *n*-доноров по

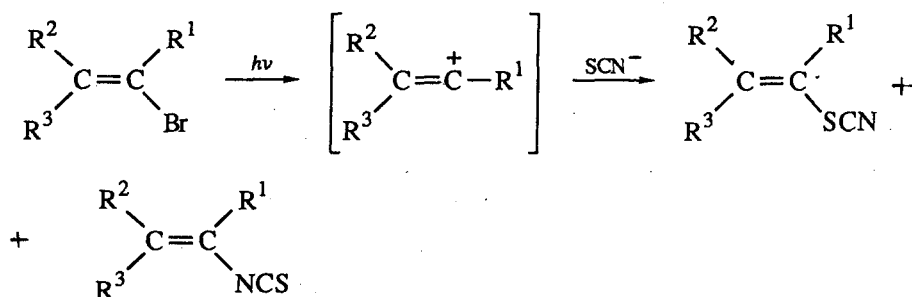
отношению к 1, 2-дианизил-2-фенилвинил-катиону:



Были исследованы реакции триарилвинил-катионов, полученных методом фотолиза соответствующих бромидов, с амбидентными нуклеофилами – цианат- и тиоцианат-анионами [70]. Основными продуктами взаимодействия катионов с цианат-анионом оказались изохинолоны:



При взаимодействии с тиоцианат-анионом реакция протекает по двум направлениям, что обусловлено наличием двух реакционных центров аниона – на атомах серы и азота:



Примечательно, что ВК преимущественно атакует атом серы тиоцианат-аниона. Объясняется это тем, что атом серы выступает в роли более мягкого реакционного центра, чем атом азота, и в соответствии с принципом ЖМКО, атака мягкого реагента – триарилвинил-катиона – на атом серы энергетически более выгодна.

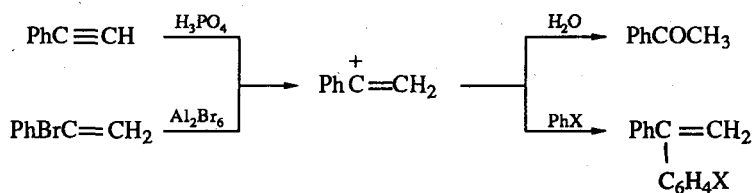
## 2. Реакции винильных катионов с $\pi$ -электронными системами

### а) Ароматические соединения

Взаимодействия ВК с  $\pi$ -электронными системами, хотя они и представляют несомненный практический интерес, исследованы крайне мало. В первую очередь речь идет о проблеме использования винильных и ацетиленовых соединений в качестве винилирующих агентов в реакциях электрофильного замещения в ароматических системах.

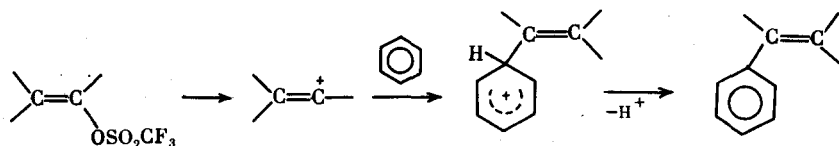
При исследовании взаимодействия толуола с  $\alpha$ -бромстиролом или фенилацетиленом в присутствии  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$  было обнаружено [110], что в реакции преимущественно образуются продукты замещения атома водорода в орто- и пара-положениях фенильного кольца толуола, а также ацетофенон. Винилирование анизольного фенилацетиленом в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  также приводит к образованию орто- и пара-производных. Наблю-

даемые результаты согласуются с предположением о промежуточном образовании 1-фенилвинил-катиона:



В качестве винилирующего агента в реакции замещения в ароматическом ряду были использованы тризамещенные винилбромиды в присутствии тетрафторбората серебра как катализатора, что дало возможность получить винилзамещенные арены с высокими выходами [69].

Использование алкилсульфонатов позволяет проводить алкилирование в отсутствие катализаторов Фриделя-Крафтса [111]. Весьма перспективными в этом отношении оказались винилтрифлаты. Полученные результаты согласуются с предположением, что реакция протекает по механизму, первой ступенью которого является отщепление от винилтрифлата аниона  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$  с образованием ВК. Последующее взаимодействие с ароматом приводит к образованию фенониевго иона ( $\sigma$ -комплекса), который после отщепления протона превращается в продукт замещения:



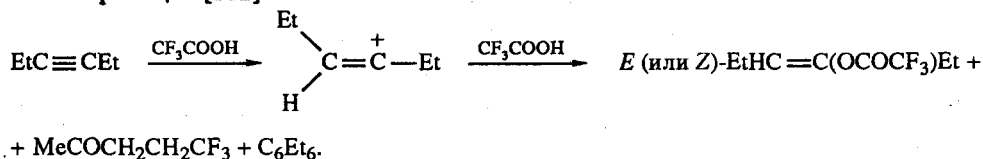
Для оценки влияния природы заместителя на скорость винилирования винилтрифлатами наиболее пригодны  $\sigma^+$ -константы Брауна. Полученное значение параметра реакции  $\rho = -2,57$  указывает на появление положительного заряда на реакционном центре.

С другой стороны, наблюдаемое отсутствие кинетического изотопного эффекта в этой реакции указывает, что винилирование ароматов под действием винилтрифлатов протекает по механизму электрофильного замещения. Отношение констант скоростей реакций с участием обычного и пердейтерированного бензолов  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,98$  находится в соответствии с величинами  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,90$  для нитрования и  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,13$  для бензилирования.

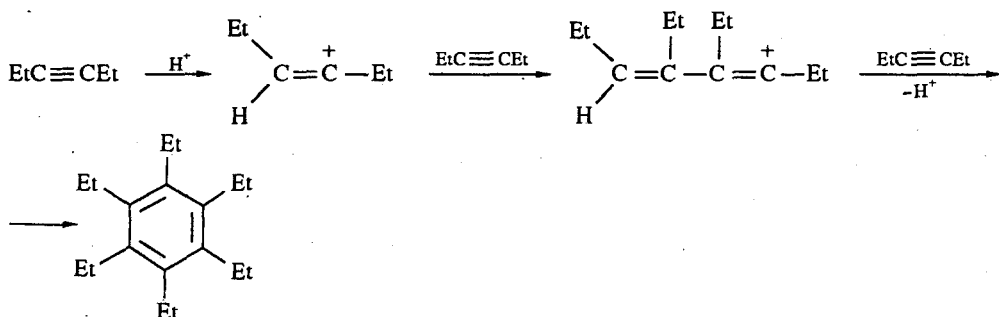
Абсолютная величина реакционного параметра  $\rho$  для реакции алкилирования винилтрифлатами является одной из самых низких в ряду реакций электрофильного замещения ароматических соединений [111]. Это связано с высокой реакционной способностью алкилирующего агента – винильного катиона – и, следовательно, указывает на его неселективность по отношению к различным монозамещенным ароматам, содержащим как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители.

## б) Алкены и алкины

При взаимодействии гексина-3 с трифторуксусной кислотой изомерные винилтрифторацетаты образуются в почти равных количествах и проявляют устойчивость в условиях реакции [112]:

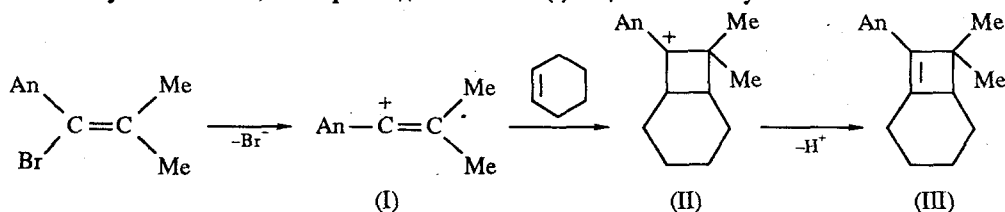


Эти продукты появляются в результате нестереоспецифического присоединения трифторуксусной кислоты к линейному гексен-3-ил-катиону. При повышении концентрации гексина-3 образуется гексаэтилбензол. Вероятнее всего возникновение этого соединения является результатом реакции гексен-3-ил-катиона с молекулой алкина, приводящей к образованию гомоаллильного иона [31–34] и, затем, к тримеризации:

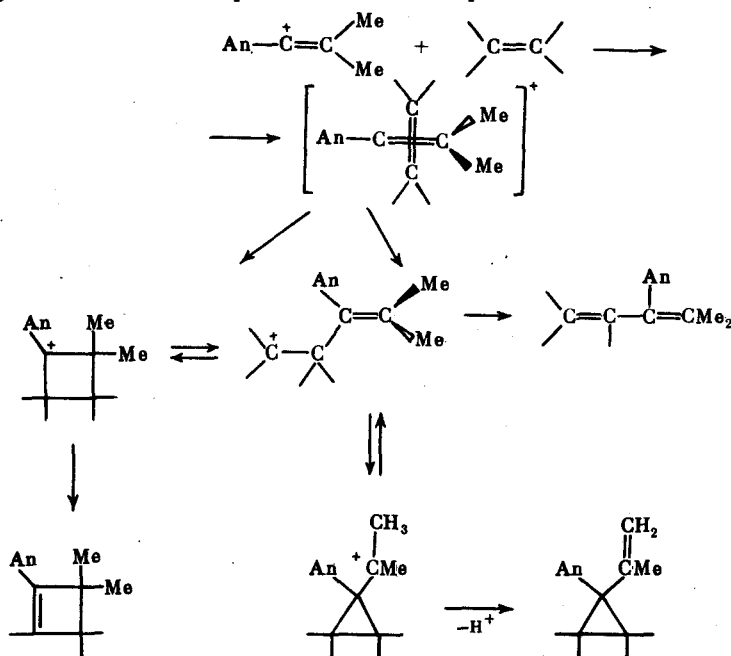


Механизм циклоприсоединения ВК к олефинам был подробно исследован в работах [113–117].

При обработке 1-анизил-2-метилпропен-1-илбромида тетрафторборатом серебра в циклогексене было получено соединение (III) с выходом 60%. Его образование, по-видимому, обусловлено участием катиона (II), возникающего в результате согласованного или ступенчатого циклоприсоединения ВК (I) к циклогексену:



При взаимодействии ВК с некоторыми олефинами наряду с производными циклобутена выделены и производные циклопропана [116, 117]:



По-видимому, появление циклобутенов связано с присутствием ионов серебра в реакционной среде: серебро очень легко образует комплексы с ненасыщенными органическими соединениями и может служить катализатором процесса, приводящего к получению производных циклобутена. Если ВК получают путем сольволиза трифлатов в отсутствие ионов серебра, преимущественно образуются производные циклопропана в результате [2+1]-циклоприсоединения. При введении солей серебра вновь происходит образование циклобутенов. Полученные данные свидетельствуют о том, что циклоприсоединение ВК к олефинам осуществляется по механизму последовательного присоединения.

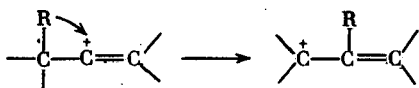
### 3. Реакции винильных катионов с электронами $\sigma$ -связей

К реакциям рассматриваемого типа относятся превращения ВК, в которых карбонийный центр катиона предоставляет вакантную орбиталь паре электронов, участвующих в образовании  $\sigma$ -связи между атомами, например C—H или C—C. Число таких реакций ограничено, но среди них можно выделить перегруппировки ВК и депротонирование ВК с образованием ацетиленов.

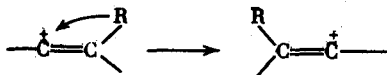
#### а) Перегруппировки винильных катионов

Перегруппировки ВК протекают в результате 1,2-сдвигов групп атомов:

1) перемещение групп к двойной связи с образованием аллил-катионов



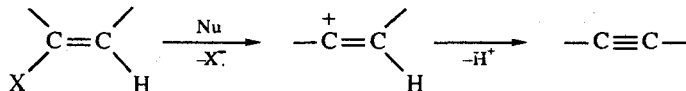
2) смещение группы между атомами углерода, образующими двойную связь, в результате чего один ВК изомеризуется в другой



Исчерпывающие сведения о перегруппировках ВК и необходимые примеры можно найти в монографии [4] и обзорах [6, 14], поэтому в данной работе они не рассматриваются.

#### б) Депротонирование винильных катионов

В реакции сольволиза винильных  $\beta$ -незамещенных соединений во многих случаях наряду с кетонами и/или эфирами образуются ацетилены:



Изучение механизма реакций отщепления в ряду винильных соединений, подвергающихся сольволизу, позволило установить, что отношение выхода продуктов реакции  $S_N1$  к выходу продуктов депротонирования  $E1$  существенно зависит от структуры ВК, природы растворителя, в котором протекает сольволиз, и основности реакционной среды.

Как отмечено при рассмотрении сольволитических методов генерирования ВК, гетеролизу связи (C=)C—X способствует уменьшение стерических напряжений в исход-

ном винильном соединении благодаря образованию ВК, имеющего *sp*-гибридизованный карбениевый центр. В этом случае выход алкинов должен возрастать с увеличением размеров заместителей: отщепление протона от катиона еще больше снижает стерическое напряжение. В то же время атака нуклеофила на карбениевый центр вызывает обратный эффект [8, 63, 98, 118, 119].

На соотношение продуктов замещения и элиминирования помимо пространственных факторов существенное влияние оказывает основность реакционной среды. Это можно проиллюстрировать на примере гидролиза *n*-аминобромстирола в этаноле при разных рН [120]. С увеличением рН от 3,8 до 13,1 выход *n*-аминофенилацетилена возрастает от 16 до 85%, что в целом согласуется с принципом ЖМКО. Карбениевый центр катиона принадлежит к числу мягких реакционных центров, тогда как атом водорода, который несет частичный положительный заряд, является жестким реакционным центром. Поскольку взаимодействия между центрами одного типа энергетически предпочтительны, применение жестких сильноосновных нуклеофилов благоприятствует отрыву протона от винильного катиона, что и отражается в увеличении выхода алкинов.

#### IV. РЕАКЦИЯ СВОБОДНЫХ ВИНИЛЬНЫХ КАТИОНОВ

Как отмечалось при описании ядерно-химического метода генерирования карбениевых ионов, катионы возникают в свободном состоянии, т.е. они не имеют противоиона и равновесной сольватной оболочки, и их реакции относятся к ион-молекулярным (ИМР).

Скорость реакций между ионами и молекулами исключительно высока: в большинстве известных случаев константы скоростей ИМР составляют  $10^{-12} - 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/(моль·с), что на много порядков больше констант взаимодействия между нейтральными молекулами. Объяснением служат малые или нулевые значения энергии активации и высокие сечения соударений. Вследствие этого сечения ИМР ( $10^{-14}$  см<sup>2</sup>) совпадают с сечениями соударений ионов и частиц среды [80–84].

При взаимодействии термолизированных молекулы и иона возникает связанное состояние, или "долгоживущий комплекс", в котором осуществляется статистический обмен энергией между различными колебательными степенями свободы. При этом происходит возбуждение внутренних степеней свободы реагирующих частиц и переход комплекса в колебательно-возбужденное состояние. Дальнейшее превращение "долгоживущего комплекса" зависит от характера распределения внутренней энергии и степени сложности его преобразования в соответствующий активированный комплекс и далее в продукты реакции.

В газовой фазе частицы обладают значительным пробегом, и в промежутках между соударениями они могут считаться свободными. При малых плотностях в отсутствие взаимодействия между частицами расположение последних является случайным, активационный барьер мономолекулярного распада или изомеризации активированного комплекса в газовой фазе, может преодолеваться за счет энергии его столкновений с частицами среды.

Совершенно иная картина наблюдается при взаимодействии свободных катионов с молекулами в конденсированных фазах (жидкой и твердой стеклообразной, возникающей в результате резкого охлаждения жидкости ниже точки замерзания)<sup>4</sup>.

Для частиц конденсированной фазы характерна малая длина свободного пробега. Каждая молекула жидкости окружена определенным числом ближайших соседей, но тепловое движение приводит к нарушению порядка, возникающего при взаимодействии частиц между собой.

Рассмотрим, какие процессы протекают в жидкости при "мгновенном" образовании

<sup>4</sup> В настоящее время твердое стеклообразное состояние принято рассматривать как состояние переохлажденной жидкости, в которой сохранена структура исходной жидкости.



в ней карбениевого иона в результате  $\beta$ -распада трития, находящегося в составе молекулы углеводорода.

Карбениевый ион возникает на заключительной стадии ядерно-химических процессов при расщеплении связи  $C^+ - He$  в первоначально образующемся ионе  $RHe^+$ . Разрыв этой связи осуществляется в течение  $10^{-14} - 10^{-13}$  с, что соответствует по порядку величины времени атомных колебаний в молекуле [80–84]. Очевидно, примерно за такое же время происходит преобразование исходной структуры иона в равновесную благодаря колебательной релаксации.

Ион наследует сольватную оболочку материнской молекулы, которая не находится в равновесии с ионом. Для реорганизации этой оболочки должны измениться [121]:

- а) средний радиус оболочки, принимаемой за сферу;
- б) координационное число;
- в) симметрия квазикристаллической структуры оболочки, т.е. ее форма;
- г) положение молекул с постоянным диполем;
- д) величина наведенного дипольного момента и энергия индукционного взаимодействия, изменение которых обусловлено появлением заряда;
- е) энергия дисперсионного взаимодействия, связанная с поляризуемостью иона.

Скорость этих изменений, сопровождающих образование карбениевого иона, различна, для их осуществления требуется  $10^{-15} - 10^{-10}$  с. Самыми быстрыми являются электронные виды поляризации ( $10^{-15}$ ) и дисперсионные взаимодействия ( $10^{-13}$  с). Медленнее протекает ориентационная поляризация ( $10^{-11}$  с) и еще более медленно перестройка комплексов молекул, удерживаемых водородными связями ( $10^{-10}$  с). Следовательно, в результате очень быстрого перераспределения зарядов при внезапном возникновении карбениевого иона происходит, главным образом, индукционная поляризация среды под действием поля заряда без изменения пространственного расположения частиц. В этом смысле карбениевый ион, получаемый ядерно-химическим методом, можно рассматривать как находящийся в свободном состоянии, а процесс образования иона как своеобразный франк-кондоновский переход. Очевидно, в конденсированных фазах избыточная энергия "долгоживущего комплекса" чрезвычайно быстро рассеивается при соударениях с окружающими частицами среды. Наличие ион-дипольного взаимодействия между комплексом и молекулами среды еще более увеличивает вероятность такой передачи энергии. По этим причинам реакции "долгоживущего комплекса" в растворе практически определяются лишь низшим колебательным уровнем энергии этого комплекса.

Одной из плодотворных концепций, связывающей электронную структуру молекул и ионов с их поведением в химических реакциях, явилась концепция граничных орбиталей Фукуи [122]. Согласно этому подходу, решающую роль в химических взаимодействиях играют граничные орбитали реагирующих частиц. Методом ВМО было показано, что преобладающий вклад в энергию притяжения вносит взаимодействие ВЗМО одного из реагентов (донора электронов) и НСМО другого реагента (акцептора) [123–125]. При этом наиболее вероятной становится реакция, в результате которой образуются связи между атомами с максимальными плотностями зарядов в граничных орбиталях (реакционные центры), что не исключает иную координацию реагентов по отношению друг к другу и протекание реакции по альтернативному пути с участием других атомов, других реакционных центров [126].

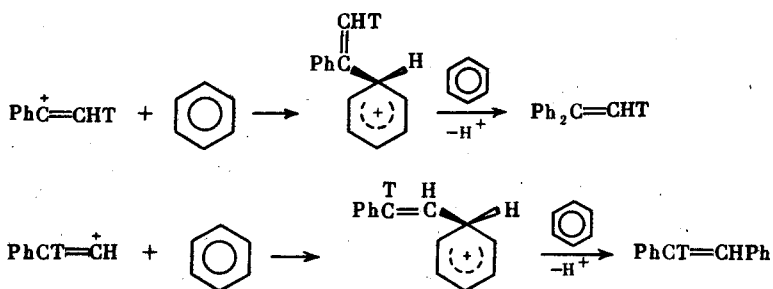
Необходимо отметить, что применение квантовохимических методов оценки реакционной способности наиболее оправдано в случае взаимодействия свободных частиц, например, в газофазных реакциях (приближение "изолированной молекулы").

Поскольку для ион-молекулярных реакций характерны низкие или нулевые энергии активации и высокие скорости протекания, то взаимодействие свободных катионов с молекулами в конденсированных фазах в первом приближении можно рассматривать как взаимодействие двух свободных частиц, которое также приводит к образованию колебательно-возбужденного "долгоживущего комплекса", или комплекса поляризованного захвата. Это обстоятельство с учетом быстрой передачи энергии молекулам

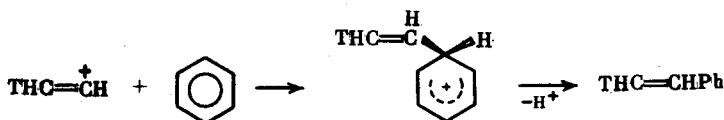
окружающей среды позволяет достаточно обоснованно использовать различные квантовохимические модели, и в том числе теорию ВМО, для прогнозирования реакционной способности свободных катионов, генерируемых ядерно-химическим методом.

### 1. Взаимодействие свободных винильных катионов с ароматическими и кислородсодержащими соединениями

В работах [85, 87, 88, 90–92, 126, 127] были исследованы реакции свободных этенил- и фенилвинил-катионов, получаемых в результате распада атомов трития в составе дважды тритированных этилена и стирола (см. раздел 4 в гл. II). Этенил-катионы генерировали в среде бензола и метилового спирта, находящихся в жидком состоянии. Фенилвинил-катионы получали в присутствии бензола и кислородсодержащих соединений общей формулы  $ROR'$  ( $R, R' = H, Et$ ) в газовой, жидкой и твердой фазах. При этом было установлено, что агрегатное состояние реакционной системы влияет на направление реакций свободных винил-катионов с нуклеофилами. Основными продуктами взаимодействия свободных фенилвинил-катионов с бензолом оказались 1,1-дифенилэтилен, *транс*-стильбен и изомеры фенилстирола (см. с. 543)



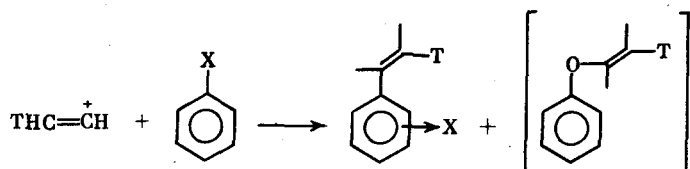
Атака молекулы бензола этенил-катионом приводит к образованию стирола:



Образование дифенилэтилена, стильбена и стирола согласуется с предположением о возникновении на промежуточной стадии реакции аренониевых ионов ( $\sigma$ -комплекс).

Недавно методом конкурентных реакций были исследованы реакционная способность и селективность свободных этенил-катионов по отношению к замещенным аренам: толуолу, анизолу, фтор-, хлор- и бромбензолам в жидкой и газовой фазах [92].

В жидкофазных системах доминирующим направлением явилась экзотермическая атака этенил-катионом  $\pi$ -электронной системы ароматического соединения. В результате такой атаки возникает возбужденный аренониевый ион ( $\sigma$ -комплекс), который дезактивируется при соударениях с молекулами окружающей среды и подвергается депротонированию с образованием замещенных стиролов. Анизол в реакциях с этенил-катионом выступает как амбидентный нуклеофил, так как помимо фенильной группы электрофильной атаке подвергается неподеленная пара электронов атома кислорода метоксигруппы, что приводит к возникновению оксониевого иона. В результате взаимодействия с другой молекулой субстрата он превращается в фенилвиниловый эфир. Однако эффективность этого процесса очень низка. В реакциях с галогенбензолами этенил-катион атакует исключительно фенильную группу:



X = Me, OMe, F, Cl, Br

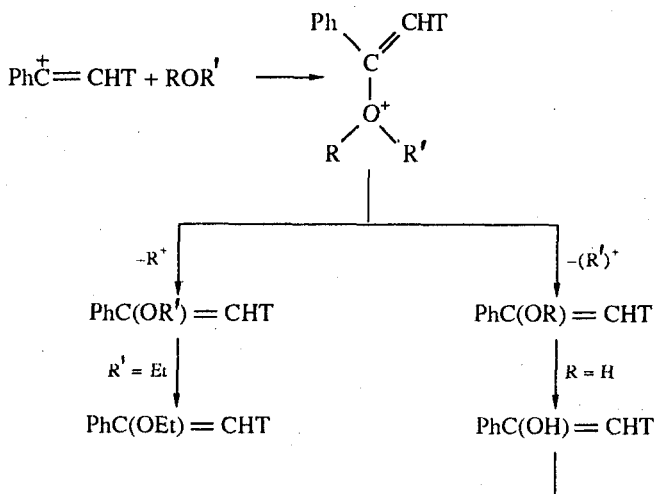
X = OMe

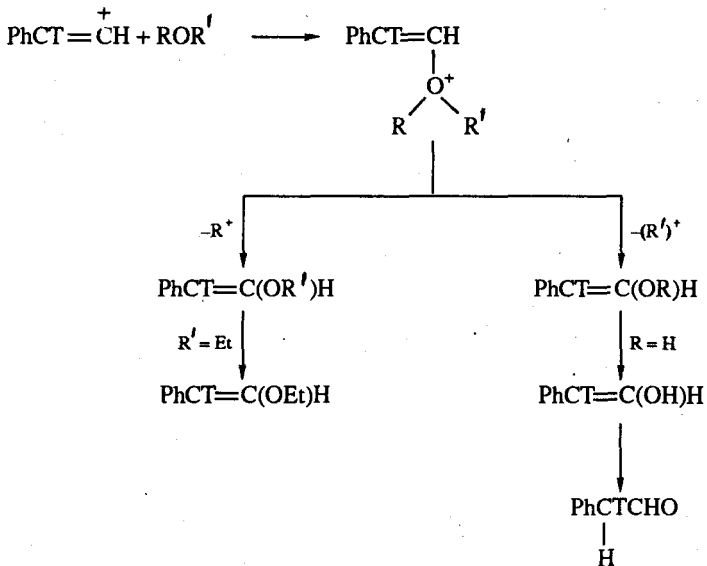
По своей реакционной способности в отношении этенил-катиона в жидкой фазе исследованные нуклеофильные агенты могут быть расположены в ряд  $\text{PhOMe} > \text{PhCl} > \text{PhMe}$ .

Результаты, полученные при исследовании газофазных реакций свободных этенил-катионов с аренами, согласуются с гипотезой о протекании изомерных превращений первичных продуктов их взаимодействий – арениониевых или ониевых ионов. При этом последние длительное время находятся в возбужденном состоянии вследствие затрудненности или невозможности их дезактивации в результате столкновений [80–81, 128]. Поэтому в газофазных реакциях, в отличие от жидкофазных, изомерный состав замещенных стиролов приближается к термодинамически устойчивому с преобладанием мета-изомеров. Аналогичные результаты были получены при радиохимическом изучении ион-молекулярных реакций свободных метил- и фенил-катионов с некоторыми алкилбензолами [80].

Известно, что в реакциях электрофильного присоединения алифатических карбониевых ионов к молекулам общей формулы  $\text{ROR}'$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alk}$ ) в роли аддуктов выступают оксониевые ионы [80, 81]. Данные [92, 124, 125, 129] также согласуются с предположением об образовании этих интермедиатов в результате атаки свободными этенил- и фенилвинил-катионами неподеленной пары электронов атома кислорода молекулы  $\text{ROR}'$ .

Количественная оценка выходов продуктов, образующихся в жидкой фазе, позволила сделать вывод о преимущественном распаде оксониевых ионов с отрывом алкильной группы  $\text{Et}^+$  (или  $\text{Me}^+$ ). Так, в случае 1- и 2-фенилвинил-катионов выходы ацетофенона или фенилэтанола примерно на порядок выше выходов 1- или 2-этоксистирола соответственно [129]:





Образование иона по механизму  $S_N1$  сопровождается существенной перестройкой окружающей среды с изменением ориентации молекул среды и их взаимного расположения. Катион оказывается в термодинамическом равновесии со средой.

В противоположность этому при генерировании катионов методом ЯХМ в конденсированных фазах вследствие высоких скоростей ядерно-химических процессов молекулы среды практически не изменяют своего пространственного расположения относительно возникшего иона. Но поскольку для ИМР характерны чрезвычайно высокие сечения взаимодействия и практически каждое соударение реагирующих частиц приводит к реакции, то возбужденный промежуточный комплекс иона и молекулы (в рассматриваемом случае оксониевый ион) оказывается как бы изолированным от окружающей среды. Вследствие этого передача энергии возбуждения от комплекса среде затруднена. Поэтому распад комплекса осуществляется преимущественно по мономолекулярному механизму с образованием наиболее термодинамически устойчивой частицы – алкильного катиона, а отщепление протона оказывается запрещенным. В некоторой степени это напоминает реакции карбениевых ионов в газовой фазе, например, взаимодействие свободных метил-катионов со спиртами и эфирами [80–81]. Наличие эфиров среди продуктов реакций свободных фенилвинил-катионов с этиловым спиртом в жидкой фазе указывает на вклад бимолекулярного механизма распада оксониевого иона в результате передачи протона молекуле субстрата, что связано с наличием водородной связи в спиртах.

При протекании конкурирующих реакций свободных фенолвинил-катионов с этанолом и водой, взятых в эквимольных количествах, отношение выходов эфир/кетон составило примерно 0,1, что указывает на большую относительную реакционную способность этанола по сравнению с водой [129]. Это согласуется с данными по сольволизу анизилвинилгалогенидов в 80%-ном водном этаноле [130], что также находит подтверждение в реакциях с участием свободных триарилвинил-катионов, полученных методом флеш-фотолиза [131]. В последней работе установлено, что нуклеофильность спиртов падает в ряду  $\text{MeOH} > \text{EtOH} > \text{изо-PrOH} > (\text{H}_2\text{O}) > \text{трет-BuOH}$ . Отношение констант скоростей реакций 2, 2-дифенил-1-анизилвинил-катиона с метанолом и трет-бутанолом составляет 12, а в случае реакций трианизилвинил-катиона – 21. Такое изменение реакционной способности, по-видимому, связано с увеличением стерических препятствий в переходном комплексе. Низкая реакционная способность воды, вероятно, объясняется тем, что ее молекулы и молекулы растворителя – ацетонитрила, в котором осуществлялся флеш-фотолиз, образуют за счет водородных связей клас-

теры, а это делает воду менее нуклеофильной. Авторами [131], однако, не обсуждается вопрос о том, сохранится ли указанный ряд реакционной способности спиртов и воды в случае изменения состава раствора.

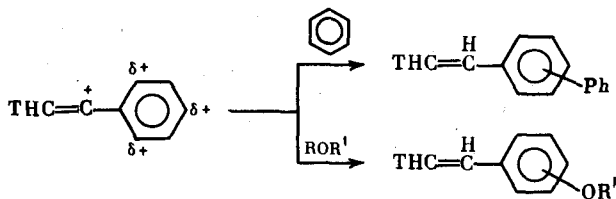
Свободные ВК вида  $R^1R^2C=C^+R^3$  ( $R^1 - R^3 = Ph, An, Me$ ), полученные методом флеш-фотолиза соответствующих бромидов в ацетонитриле, имеют характерную полосу в спектре поглощения ( $\lambda = 355$  нм) и время жизни 1–20 мкс [132]. Константы скорости реакций нуклеофильных агентов (N-метил- и N-винил-2-пирролидона, стирола, *n*-бутилвинилового эфира,  $\alpha$ -метилстирола, метилметакрилата, тетрагидрофурана, простых эфиров и алифатических спиртов) с катионами составляют  $10^5$ – $10^8$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Состав продуктов не исследовали. Наибольшую реакционную способность 1-(*n*-анизил)-2,2-диметилвинил-катиона связывают с высоким положительным зарядом на его карбениевом центре и малыми (в ряду рассмотренных ВК) стерическими препятствиями.

## 2. Участие арильных групп в реакциях свободных замещенных винильных катионов

Как показали квантовохимические расчеты электронных плотностей на атомах фенилвинил-катионов, в результате перекрывания вакантной 2*p*-орбитали карбениевого центра и ВЗМО фенильной группы, которое происходит в результате поворота Ph-группы на 90°, 1-фенилвинил-катион стабилизируется. Это вызывает активацию атомов углерода в орто- и пара-положениях фенильной группы: орбитали 2*p*, этих атомов участвуют в образовании НСМО катиона, что приводит также к появлению в этих положениях положительного заряда.

1-Фенилвинил-катион можно уже рассматривать как многоцентровый электрофил. 2-Фенилвинил-катион является одноцентровым электрофилом, так как его НСМО практически полностью сформирована из атомных орбиталей 2*p*, карбениевого центра, на котором локализован основной положительный заряд [55, 57, 58].

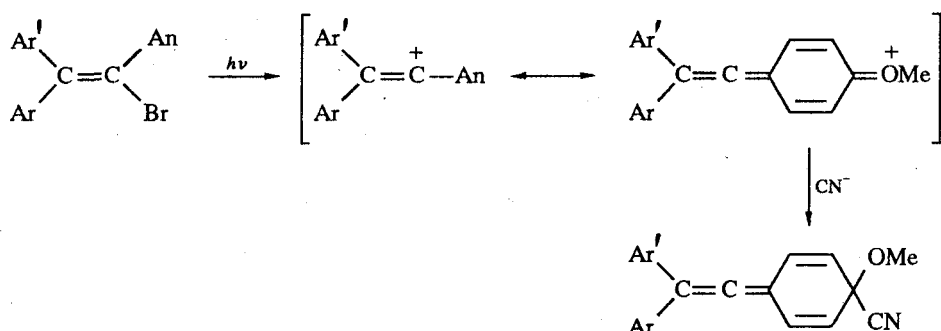
Рассматривая взаимодействия между карбениевыми ионами, получаемыми с помощью ЯХМ, и молекулами как взаимодействие между свободными частицами независимо от агрегатного состояния, можно предполагать образование "долгоживущих комплексов" с участием каждого реакционного центра [58, 87, 126–128]. Это позволяет объяснить замещение атома водорода в орто- и пара-положениях фенильной группы фенилвинил-катионов и появление продуктов их реакций с бензолом – *o*- и *n*-фенилстиролов, а также образование окси- и этоксистиролов при их взаимодействии с соединениями  $ROR'$  ( $R, R' = H, Et$ ):



В конденсированном состоянии, в отличие от газофазных реакций, взаимодействие фенилвинил-катионов с бензолом не приводит к образованию *o*-фенилстирола; не было также отмечено влияния на процесс реакционных центров, находящихся в орто-положении фенильной группы  $1-C_8H_7^+$  при присоединении этого катиона к молекулам  $ROR'$ . Предположительно это связано с тем, что в конденсированном состоянии переход орто-ориентированных комплексов в продукты реакции наталкивается на ряд препятствий, обусловленных электронным отталкиванием винильного фрагмента в стерически напряженной молекуле орто-изомера и необходимостью нарушения сопряжения между вакантной орбиталью карбениевого центра и ВЗМО фенильной груп-

пы  $1-C_8H_7^+$ . В газовой фазе эти барьеры легко преодолимы, поскольку образующиеся комплексы находятся в колебательно-возбужденном состоянии [58, 87, 126–128].

Изучение флеш-фотолиза арилвинилбромидов подтвердило предположение об участии  $\alpha$ -арильных групп в реакциях образующихся ВК [131–133]. Так, благодаря делокализации положительного заряда и возникновению дополнительных реакционных центров становится возможным присоединение цианид- или алкоксид-ионов не только к карбениевому центру 1-(*n*-анизил)-2,2-диарилвинил-катиона, но и к  $\alpha$ -анизильному заместителю, что сопровождается *ипсо*-замещением метоксигруппы. Промежуточный продукт *ипсо*-замещения – диарилметоксидцианвинилиденциклогексадиен – был идентифицирован методом ПМР [133–135] и выделен из реакционной смеси [136, 137].



При фотолизе 1-(*n*-анизил)-2,2-диарилвинилбромидов в растворах MeOH, EtOH, PrOH в присутствии  $\text{NEt}_3$ , пиридина,  $\text{NaHCO}_3$  *ипсо*-замещение не имеет места [134]. Продукт *ипсо*-замещения – дифенилвинилиденциклодиенацеталь – устойчивый в нейтральной и слабощелочной средах, в кислой среде расщепляется с образованием 2,2-дифенил-1-алкоксифенилвинил-катиона, что позволило исследовать реакции последнего с метанолом, водой, анизолом, бромид- и тиоцианат-ионами [138].

### 3. Свободно-катионная полимеризация

Одной из важнейших реакций карбениевых ионов с олефинами является реакция катионной полимеризации. Процесс инициируется присоединением иона к молекуле олефина, в результате чего возникает новый карбениевый ион, также способный атаковать молекулу олефина.

В отношении ВК этот вопрос не рассматривался, за исключением специфического случая свободно-катионной полимеризации стирола в массе, а также в его растворах в циклогексане и в метилциклогексане под действием фенилвинил-катионов, генерируемых с помощью ЯХМ [124]. Полученные полимеры обладали высокой молекулярной массой:  $10^6$  при полимеризации чистого стирола и  $10^5$  в ~ 10%-ных растворах указанных растворителей. Они обладают унимодальным молекулярно-массовым распределением. Последнее обстоятельство служит доказательством того, что процесс полимеризации инициируется частицами одной природы, а именно фенилвинил-катионами. При понижении температуры реакции до  $-78^\circ\text{C}$  молекулярная масса полимера увеличивается, что также указывает на катионный характер происходящих процессов. Однако пока нельзя категорически исключить возможность участия в данных процессах радикал-катионов, которые могут возникать в результате радиолиза компонентов раствора.

### V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытые более четверти века назад ВК стали предметом интенсивного экспериментального и теоретического изучения и получили в настоящее время общее признание.

Винильные катионы, как убедительно показано в многочисленных работах, во многом подобны хорошо изученным алкильным и арильным катионам. Они могут быть получены методами, аналогичными методам генерирования насыщенных катионов, например, путем электрофильного присоединения к тройной связи ацетиденов и кумуленовой связи алленов, включая и внутримолекулярную атаку кратных связей карбениевым центром, образованным в результате сольволиза. Наибольшее распространение приобрел метод, основанный на гетеролизе, в частности на сольволизе связи  $(C\equiv)C-X$  в винильных соединениях.

Уникальные возможности открывает ядерно-химический метод генерирования ВК в свободном состоянии, связанный с использованием  $\beta$ -распада ковалентно связанного трития в составе винильных соединений (под свободным состоянием иона понимают состояние, характеризующееся отсутствием противоиона и равновесной сольватной оболочки).

Согласно квантовохимическим расчетам, подтвержденным экспериментально, ВК преимущественно имеют структуру с линейным или квазилинейным расположением  $\sigma$ -связей при карбениевом атоме углерода. Теоретически предсказаны и получены циклоалкенил-катионы с малыми размерами циклов ( $C_3-C_6$ ), в которых такая линейная структура не реализуется.

Исследование перегруппировок ВК с использованием меченых атомов ясно подтверждает возможность образования мостиковых структур ВК, особенно в результате миграции арильных групп.

Накопленные к настоящему времени данные показывают, что ВК выступают в роли типичных электрофильных агентов. Благодаря наличию вакантной  $2p$ -орбитали ВК участвуют в реакции с  $n$ - и  $\pi$ -донорами, они способны атаковать  $\sigma$ -электроны связей  $C-C$  или  $C-H$ .

Роль отдельных групп заместителей в ВК и их насыщенных аналогах, по-видимому, во многом сходна. Однако ВК как интермедиаты обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с алифатическими катионами. Реакции, в которых принимают участие ВК, протекают менее селективно. Основные особенности ВК обусловлены наличием жесткой двойной связи, что в значительной мере отражается на стереохимии многих реакций ВК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Modena G., Tonellato U. // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1971. V.9. P.184.
2. Stang P.J. // *Progr. Phys. Org. Chem.* 1973. V.10. P.205.
3. Hanack M. // *Accounts Chem. Res.* 1976. V.10. P.364.
4. Stang P.J. // *Ibid.* 1978. V.11. P.107.
5. Stang P.J., Rappoport Z., Hanack M., Subramanian L.B. *Vinyl Cations*. N.Y.: Acad. Press., 1979. 684 p.
- 5a. Jacobs T.L., Searles S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1944. V.66. P.686.
6. Hanack M. // *Accounts Chem. Res.* 1970. V.3. P.209.
7. Rappoport Z. // *React. Intermed.* 1983. V.3. P.427.
8. Grob C.A., Cseh G. // *Helv. chim. acta.* 1964. B.47. S.194.
9. Stang P.J., Summerville R.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V.91. P.4600.
10. Subramanian L.R., Hanack M. // *Chem. Ber.* 1972. B.105. S.1465.
11. Abram T.S., Watts W.E. // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt. I.* 1977. P.1522.
12. Захаркин Л.И., Кобак В.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. С.1919.
13. Koch E.W., Siehl H.U., Hanack M. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V.26. P.1493.
14. Щеголев А.А., Канищев М.И. // *Успехи химии.* 1981. Т.50. С.1046.
15. Kaufman D., Kupper R., Neal T. // *J. Org. Chem.* 1979. V.44. P.3076.
16. Marcuzzi F., Melloni G., Zucca M.V. // *Gazz. chim. ital.* 1987. V.117. P.219.
17. Melloni G., Modena G., Tonellato U. // *Accounts Chem. Res.* 1981. V.14. P.227.
18. Martens H., Janssens F., Hoornaert G. // *Tetrahedron.* 1975. V.31. P.177.
19. McCarty B.E., Markezich R.L., Johnson W.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P.4416.
20. Johnson W.S., Yarwell T.M., Myer R.F. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1978. P.2549.
21. Pornet J., Damour D., Miginiac L. // *J. Organometal. Chem.* 1987. V. 319. P.333.
22. Yates K., Schmid G.H., Regulski T.W. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V.95. P.160.
23. Modena G., Rivetti F., Tonellato U. // *J. Org. Chem.* 1978. V.43. P.1521.
24. Ruasse M.F., Dubois J.E. // *Ibid.* 1977. V.42. P.2686.
25. Баданян Ш.О., Меликян Г.Г., Мхитарян Г.Р. и др. // *Арм. хим. журн.* 1981. Т.34. С.926.

26. Шастин А.В., Баленкова Е.С., Лузиков Ю.Н. и др. // Журн. орг. химии. 1985. Т.21. С.1598.
27. Гриднева И.Д., Баленкова Е.С., Лузиков Ю.Н. и др. // Там же. 1988. Т.24. С.1605.
28. Бородаев С.В., Наумова Е.В., Лукьянов С.М. // Там же. 1986. Т.22. С.1789.
29. Бородаев С.В., Зубкова С.В., Лукьянов С.М. // Там же. 1988. Т.24. С.2330.
30. Manoiu D., Manoiu M., Dinulescu G. et al. // Rev. roum. chim. 1984. V.29. P.193.
31. Manoiu D., Manoiu M., Dinulescu G. et al. // Ibid. 1984. V.29. P.201.
32. Manoiu D., Manoiu M., Dinulescu G. et al. // Ibid. V.29. P.671.
33. Manoiu D., Manoiu M., Dinulescu G. et al. // Ibid. V.29. P.857.
34. Manoiu D., Manoiu M., Dinulescu G. et al. // Ibid. 1985. V.30. P.223.
35. Allen A.D., Angelini G., Paradisi G. et al. // Tetrahedron Lett. 1989. V.30. P.1315.
36. Allen A.D., Chiang Y., Kresge A.J. et al. // J. Org. Chem. 1982. V.47. P.775.
37. Wan P., Yates K. // Rev. Chem. Intermed. 1984. V.5. P.157.
38. Fornarini S., Speranza M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P.1692.
39. Lucchini V., Modena G. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V.112. P.6291.
40. Grisbaum K. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1969. V.8. P.993.
41. Amar F., Dalton D.R., Eisman G. et al. // Tetrahedron Lett. 1974. P.3037.
42. Jacobs T.L., Johnson R.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V.82. P.6397.
43. Pittmann C.U. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. P.122.
44. Smadja W. // Chem. Rev. 1983. V.83. P.263.
45. Федорова А.В. // Журн. общ. химии. 1963. Т.33. С.3508.
46. Федорова А.В., Петров А.А. // Там же. 1962. Т.32. С.1740.
47. Hanack M., Wachter A.E.F. // Chem. Ber. 1987. B.180. S.727.
48. Hanack M., Collins G.J., Stutz H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V.103. P.2356.
49. Hanack M., Collins G.J., Stutz H. et al. // J. Org. Chem. 1983. V.48. P.5260.
50. Hanack M., Auchter G. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V.107. P.5238.
51. Santelli M., Bertrand M. // Tetrahedron. 1974. V.30. P.227.
52. Apeloig Y., Collins J.B., Cremer D. et al. // J. Org. Chem. 1980. V.45. P.3496.
53. Stang P.J. // Acc. Chem. Res. 1978. V.11. P.107.
54. Apeloig Y., Schleyer P.V.R., Pople J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V.99. P.5901.
55. Apeloig Y., Schleyer P.V.R., Pople J.A. // J. Org. Chem. 1977. V.42. P.3004.
56. Apeloig Y., Franke W., Rappoport Z. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V.103. P.2770.
57. Mayr H., Schneider R., Wilhelm D. et al. // J. Org. Chem. 1981. V.46. P.5336.
58. Лебедев В.П., Шубаев А.Ю. // Журн. орг. химии. 1986. Т.22. С.918.
59. Hassendenteufel J.B., Hanack M. // Tetrahedron Lett. 1980. P.503.
60. Schiavelli M., Jung D.M., Vaden A.K. et al. // J. Org. Chem. 1981. V.46. P.92.
61. Taniguchi H., Kobayashi S., Nishi T. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P.103.
62. Summerville R.H., Senkler G.A., Schleyer P.V.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V.96. P.1110.
63. Rappoport Z., Pross N., Apeloig Y. // Tetrahedron Lett. 1973. P.2015.
64. Kropp P.J., McNeely S.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V.105. P.6907.
65. McNeely S.A., Kropp P.J. // Ibid. 1976. V.98. P.4319.
66. Suzuki T., Sonoda T., Kobayashi S. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P.180.
67. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. // Tetrahedron Lett. 1979. P.1619.
68. Schnabel W., Naito I., Kitamura T. et al. // Tetrahedron. 1980. V.36. P.3229.
69. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V.10. P.2641.
70. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. // Chem. Lett. 1984. P.1526.
71. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. et al. // J. Org. Chem. 1984. V.49. P.3167.
72. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. et al. // J. Org. Chem. 1982. V.47. P.5003.
73. Lossing F.P. // Canad. J. Chem. 1971. V.49. P.357.
74. Lossing F.P., Sameluk G.P. // Ibid. 1970. V.48. P.955.
75. Lossing F.P. // Ibid. 1972. V.50. P.3973.
76. Aue D.H., Davidson W.H., Bowers M.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V.98. P.6700.
77. Freeman G.G., Harland P.W., McEwan M.J. // Mon. Not. R. Astron. Soc. 1979. V.187. P.441.
78. Lossing F.P., Holmes J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V.106. P.6917.
79. Senzer S.N., Lim K.P., Lampe F.M. // J. Phys. Chem. 1984. V.88. P.5314.
80. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Торопова М.А. Химические последствия радиоактивного распада. М.: Энергоиздат, 1981. 104 с.
81. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Торопова М.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. Вып. 3. С.35.
82. Speranza M. // Gazz. chim. ital. 1983. V.113. P.37.
83. Cacace F. // Adv. Chem. Sci. 1981. V.97. P.33.
84. Нефедов В.Д., Торопова М.А., Синотова Т.П. и др. // Журн. орг. химии. 1989. Т.25. С.136.
85. Attina M., Cacace F., Cipollini R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V.107. P.4824.
86. Angelini G., Keheyan Y., Lilla G. et al. // Gazz. chim. ital. 1989. V.119. P.107.
87. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Лебедев В.П. и др. // Радиохимия. 1985. Т.27. С.144.
88. Fornarini S., Speranza M. // Tetrahedron Lett. 1984. V.25. P.869.
89. Angelini G., Hanack M., Vermehrem J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V.110. P.1298.
90. Fornarini S., Speranza M. // Ibid. 1985. V.107. P.5358.



91. Fornarini S., Speranza M. // J. Phys. Chem. 1987. V.91. P.2154.
92. Fornarini S., Speranza M. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V.III. P.7402.
93. Curtiss L.A., Pople J.A. // J. Chem. Soc. 1988. V.88. P.1405.
94. Rappoport Z., Kaspi J., Apeloig Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V.96. P.2612.
95. Rappoport Z., Gal A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1973. P.301.
96. Rappoport Z., Kaspi J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V.96. P.4518.
97. Rappoport Z., Apeloig Y. // Ibid. 1975. V.97. P.836.
98. Rappoport Z., Gal A. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P.1174.
99. Rappoport Z., Apeloig Y., Greenblatt J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V.102. P.3837.
100. Rappoport Z., Pross N. // J. Org. Chem. 1980. V.45. P.4309.
101. Rappoport Z., Kaspi J., Tsidon D. // Ibid. 1984. V.49. P.80.
102. Grob C.A., Nussbaumer R. // Helv. chim. acta. 1971. B.54. S.2528.
103. Eckes L., Hanack M. // Chem. Ber. 1978. B.111. S.1253.
104. Marcuzzi F., Melloni G. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V.98. P.3295.
105. Marcuzzi F., Melloni G. // Gazz. chim. ital. 1975. V.105. P.495.
106. Maroni R., Melloni G., Modena G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt.I. 1974. P.353.
107. Marcuzzi F., Melloni G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt.II. 1976. P.1517.
108. Rappoport Z., Apeloig Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V.97. P.821.
109. Rappoport Z., Atidia M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt.II. 1972. P.2316.
110. Roberts R.M., Abdel-Basset M.B. // J. Org. Chem. 1976. V.41. P.1697.
111. Stang P.J., Anderson A.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V.100. P.1520.
112. Peterson P.E. // Accounts Chem. Res. 1971. V.4. P.407.
113. Hammen G., Hanack M. // Angew. Chem. 1979. B.91. S.649.
114. Hanack M. // Tetrahedron Lett. 1981. V.22. P.553.
115. Hanack M. // Pure and Appl. Chem. 1984. V.56. P.1819.
116. Bofinger K.P., Hanack M. // Chem. Ber. 1985. B.118. S.2993.
117. Hanack M., Harder I. // Ibid. 1985. B.118. S.2974.
118. Rappoport Z., Schulman P., Thuval M. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V.100. P.7041.
119. Yates K., Perie J. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P.1902.
120. Grob C.A., Pfaendler H.R. // Helv. chim. acta. 1971. B.34. S.2060.
121. Энтелис С.Г., Тугер Р.П. // Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. С.416.
122. Fukui K. // Angew. Chem. 1982. B.94. S.852.
123. Klopman G. // J. Mol. Struct. Suppl. Theochim. 1983. V.103. P.121.
124. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 384 с.
125. Траев В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 384 с.
126. Лебедев В.П. Дисс. ...канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1986. 152 с.
127. Неведов В.Д., Синотова Е.Н., Лебедев В.П. и др. // Журн. орг. химии. 1988. Т.24. С.90.
128. Коптюг В.А. Аренониевые ионы: строение и реакционная способность. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
129. Неведов В.Д., Синотова Е.Н., Лебедев В.П. и др. // Радиохимия. 1987. Т.29. С.73.
130. Schadt F.C., Bentley T.W., Schleyer P.V.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V.98. P.7667.
131. Kobayashi S., Kitamura T., Taniguchi H. et al. // Chem. Lett. 1983. P.1117.
132. Kobayashi S., Zhu Q.Q., Schnabel W. // Z.Naturforsch. B.1988. B.43. S.825.
133. Kitamura T., Murakami M., Kobayashi S. et al. // Tetrahedron Lett. 1986. V.27. P.3885.
134. Kitamura T., Kobashima T., Kobayashi S. et al. // Chem. Lett. 1988. P.1951.
135. Kitamura T., Nakamura T., Kobashima T. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P.1154.
136. Kitamura T., Kobashima T., Kobayashi S. et al. // Tetrahedron Lett. 1988. V.29. P.6141.
137. Kitamura T., Furuki R., Taniguchi H. et al. // Ibid. 1990. V.31. P.703.
138. Kitamura T., Nakamura T., Kobashima T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V.112. P.6149.

Санкт-Петербургский государственный университет

## VINYL CATIONS

Nefedov V.D., Sinotova E.N., Lebedev V.P.

The methods to obtain the vinyl cations with high reactivity – derivatives of ethenyl cation  $H_2C=C^+H$  have been examined. The particular attention has been paid to the nuclear chemical method for the preparation of free vinyl cations. Literature data on the reactions of vinyl cations including free ones with the various classes of compounds with  $n$ -,  $\pi$ - and  $\sigma$ -reactional centres have been systematized.

The bibliography contains 138 references.