

УДК 547.233 + 541.27 + 546.110.23

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ НИТРЕНИЕВЫХ ИОНОВ

© 1992 г. Симонова Т.П., Нefедов В.Д., Торопова М.А.,  
Кириллов Н.Ф.

Обзор посвящен химии нитрениевых ионов — высокореакционноспособных частиц, двухвалентный атом азота которых имеет незаконченную (секстетную) электронную оболочку и несет на себе формальный положительный заряд. Рассмотрены все известные методы генерирования этих ионов, в том числе разработанный авторами ядерно-химический метод, их реакции, строение, а также роль ионов нитрения в химии азотсодержащих соединений.

Библиография — 159 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	1061
II. Общая характеристика и электронное строение нитрениевых ионов .....	1062
III. Методы генерирования .....	1065
IV. Реакции ионов нитрения .....	1079

## I. ВВЕДЕНИЕ

Впервые гипотеза о возможности образования заряженных частиц, содержащих двухвалентный азот (нитрениевых катионов), была выдвинута в начале нашего столетия в работах Штиглица с сотр. [1—3].

Публикации, посвященные изучению этих частиц, вплоть до 70-х годов, были не только ограниченны, но и противоречивы. Предлагались различные схемы протекания одной и той же реакции азотсодержащих соединений, допускающие и исключающие образование нитрениевых ионов в качестве интермедиатов. Достаточно сказать, что однозначное утверждение самого факта образования нитрениевых ионов стало возможным лишь в результате исследований последних 20—25 лет.

Первая попытка обобщить имеющиеся сведения о нитрениевых ионах была предпринята в 1970 г. [4]. Однако начало развитию химии этих азотсодержащих промежуточных реакционноспособных частиц было положено в большой серии экспериментальных работ Гассмана. Результаты исследований Гассмана, опубликованные в обзорной статье [5], содержат фундаментальные данные, доказывающие возможность существования таких катионов как самостоятельных частиц. Автор приводит убедительные данные об электронном строении нитрениевых катионов и о возможности существования их как в синглетном, так и в триплетном состояниях.

Дальнейшие экспериментальные исследования [6—8] и квантовохимические расчеты [9—25] подтвердили основные положения Гассмана. Было показано, что ионы нитрения, содержащие алкильные радикалы, преимущественно находятся в триплетном, а содержащие арильные радикалы — в синглетном основных состояниях.

В 70—80-х годах получили развитие физико-химические [26—27] и ядерно-химические [28—32] методы генерирования нитрениевых ионов. Следует отметить, что ядерно-химические методы позволяют получать эти частицы в свободном состоянии и изучать их реакции.

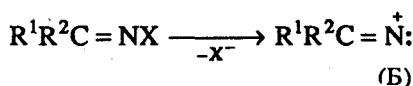
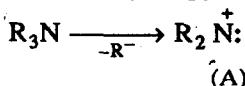
В последнее десятилетие изучение нитрениевых ионов и их реакций ведется особенно интенсивно [28—48]. Повышенный интерес к данной проблеме в значительной мере обусловлен важной ролью этих частиц в процессах канцерогенеза. Известно, что нитрениевые ионы являются активной формой сильных химических канцерогенов, таких как ариламины, N-арилгидроксиламины, арилнитрозо- и арилнитросоединения [24, 49—53]. Установлено, что активные формы химических канцерогенов представляют собой сильные электрофильные агенты, которые ковалентно связываются с нуклеофильными формами нуклеиновых кислот и протеинов. Одна из главных проблем — получение для каждого канцерогена информации о макромолекулярно-связанных продуктах. Это важно при определении относительной роли каждого аддукта в канцерогенном процессе [49].

Кроме того, реакции нитрениевых ионов открывают исключительные возможности прямого аминирования и создания на этой основе новых синтетических методов получения азотсодержащих соединений [54].

## II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИТРЕНИЕВЫХ ИОНОВ

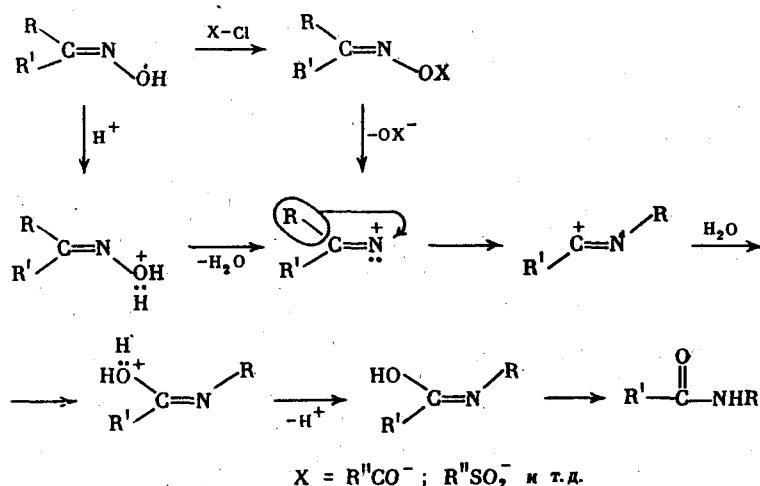
Нитрениевые ионы — азотсодержащие органические соединения, в которых атом азота имеет незаконченную (секстетную) электронную оболочку и несет на себе формальный положительный заряд ( $1+$ ).

Ионы нитрения образуются в результате гетеролитического удаления заместителя из аминов двух структурных типов [55]:



Объектом нашего исследования являются нитрениевые катионы типа (А).

Примером же реакции, в которой в качестве интермедиата образуются катионы типа (Б), является перегруппировка Бекмана (см. [56]). Механизм, по которому осуществлялась данная перегруппировка, представлен в [57].



При этом не исключается также синхронный разрыв связи N—O и миграция радикала без образования нитрениевого иона (возможно через трехцентровое переходное состояние), что подтверждается стереоселективностью реакции.

Ионы нитрения по своему поведению напоминают карбениевые ионы. Однако необходимо отметить и ряд существенных отличий в их поведении, обусловленных

природой гетероатома. Вследствие наличия положительного заряда на более электроотрицательном по сравнению с углеродом атоме азота можно ожидать, что устойчивость нитрениевых ионов будет меньше, чем карбениевых. По аналогии с карбениевыми ионами нитрениевые ионы характеризуются наличием у атома азота сектета электронов и свободной *p*-орбитали, но в отличие от карбкатионов у атома азота' имеется свободная электронная пара. Наличие последней обуславливает некоторые особенности химического поведения нитрениевых ионов по сравнению с карбениевыми — возможность существования этих частиц в синглетном (А) и триплетном (Б) состояниях [58].

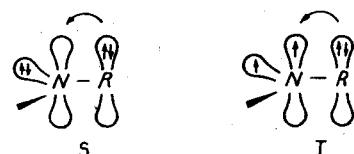


Синглетный нитрениевый кation отличается по своему химическому поведению от триплетных бирадикальных частиц (акцепторов водорода) и проявляет сходство с карбкатионами.

Квантовохимические расчеты, выполненные для родоначальника нитрениевых ионов  $\overset{+}{\text{NH}_2}$  [9—13, 16—19, 23], его алкильных гомологов  $\text{Me}\overset{+}{\text{N}}$  [11, 14, 21, 23],  $\text{Me}_2\overset{..}{\text{N}}$  [14, 21, 23] и других [15, 23], а также для фенилнитрениевых ионов [24, 25], показали, что различие в энергии между синглетным и триплетным состояниями в некоторых случаях составляет 20—40 ккал/моль. Для незамещенного нитрениевого иона  $\overset{+}{\text{H}_2\text{N}}$ , а также для простейших алкильных гомологов радикалоподобное триплетное состояние<sup>1</sup> является основным.

Арилнитрениевые ионы предпочтительно существуют в синглетном основном состоянии [24]. Обе формы (синглетная и триплетная) в случае арилнитрениевых ионов стабилизированы за счет переноса электронной плотности от фенильного заместителя к атому азота, однако для триплетной формы такой перенос, а следовательно и величина стабилизирующего эффекта, меньше, чем для синглетного, так как *p*-орбиталь в триплетном состоянии частично заполнена [24] (рис. 1).

Рис. 1. Мезомерная стабилизация синглетного и триплетного нитрениевых ионов



В табл. 1 представлены расчетные теплоты образования некоторых нитрениевых ионов ( $\Delta H_f$ ) и относительные энергии стабилизации ( $\Delta E$ ).

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований японских ученых [45, 48]. На примере реакций алкил- и фенилнитрениевых ионов с различными ароматическими нуклеофилами можно установить закономерность убывания энергий синглетных ионов нитрения:



<sup>1</sup> В то же время было установлено [58], что растворители, содержащие тяжелые атомы, могут катализировать спиновую инверсию. Подобный эффект наблюдался в работах [41, 43, 59].

Таблица 1

Теплоты образования ( $\Delta H_f$ ) и относительные энергии стабилизации ( $\Delta E$ ) синглетного и триплетного состояний некоторых нитрений-ионов (MNDO-метод)

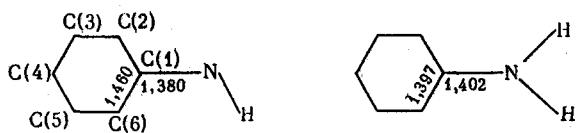
Ион	$\Delta H_f$ , ккал/моль [24]		$(S_0 - T_1)$ , ккал/моль	$\Delta E^*$ , ккал/моль [24]	
	$S_0$	$T_1$		$S_0$	$T_1$
$\text{NH}_2^+$	313,4	292,2	21,2	0	0
$\text{MeNH}^+$	277,9	271,7	6,2	-37**	-22
$\text{Me}_2\text{N}^+$	259,1	251,1	8,0	-57	-44
	240,4	250,9	-10,5	-70	-38
$\text{PhNH}^+$	241,5	267,6	-26,1	-106**	-59

\*Приведены значения энергий стабилизации, рассчитанные относительно  $\text{NH}_2^+$ .

\*\*Соответствующие энергии стабилизации  $\text{MeCH}_2^+$  и  $\text{PhCH}_2^+$  относительно  $\text{CH}_3$  равны -37 и -56 ккал/моль.

Как видно из табл. 1, ароматические нитрениевые ионы имеют большую энергию стабилизации по сравнению с алифатическими [5]. По-видимому, это обусловлено эффектом сопряжения.

В работах [24, 25] выполнены квантовохимические расчеты энергии, геометрии и электронной структуры фенилнитрениевых катионов. Расчет распределения электронной плотности методом MNDO для фенилнитрениевых катионов [24] допускает такую оптимальную геометрию, при которой катион планарен<sup>2</sup>. Согласно расчетам [25], установлена следующая оптимальная геометрия катиона фенилнитрения (для сравнения приведена геометрия анилина):



Следует отметить, что в арилнитрениевых ионах длина связи  $\text{C}-\text{N}$  значительно меньше, чем в алкилнитрениевых. Как и следовало ожидать, результаты расчета электронной структуры фенилнитрениевых ионов свидетельствуют о наличии дробного положительного заряда на втором (0,112), шестом (0,112) и четвертом (0,169) углеродных атомах ароматического кольца. При этом заряд на атоме углерода, находящемся в пара-положении, превышает величину положительного заряда на атоме азота (0,123) (табл. 2).

На основании данных о распределении зарядов автором работы [25] сделан вывод

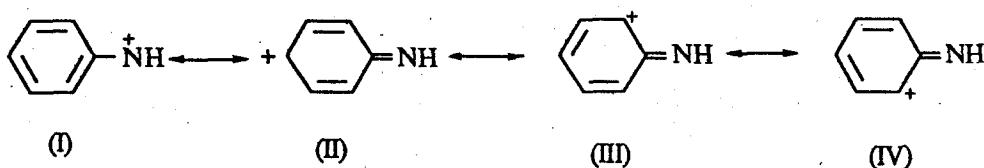
<sup>2</sup> Для анилина аналогичные расчеты [63, 64] дают непланарную структуру.

Таблица 2

## Величины зарядов электрофильных центров фенилпирролиневых ионов

Атом	Метод MNDO [24]		Метод CNDO/2 [25]
	HCMO	q(общ.)	q(общ.)
N	0,444	0,001	0,123
C(1)	-0,087	-0,065	—
C(2)	-0,459	0,346	0,112
C(3)	0,043	-0,010	—
C(4)	0,530	0,384	0,169
C(5)	-0,004	-0,041	—
C(6)	-0,496	0,233	0,112

о существенном вкладе карбениево-ионных мезомерных структур в фенилнитрениевых ионах



Представленные в табл. 2 величины коэффициентов НСМО<sup>3</sup> также иллюстрируют наличие четырех электрофильных центров в катионах фенилнитрения.

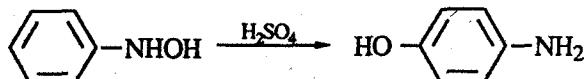
Экспериментальные данные (см. гл. IV) свидетельствуют о том, что, действительно, нитрениевые ионы с ароматическими заместителями при атоме азота проявляют себя и как собственно нитрениевые ионы (I), и как ионы карбения (II) — (IV).

### III. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ

## 1. Перегруппировки Бамбергера и Штиглица

Первые предположения о существовании неустойчивых промежуточных соединений двухвалентного атома азота появились в связи с изучением перегруппировок N-арил-гидроксиламинов, так называемых перегруппировок Бамбергера и Штиглица.

Перегруппировка Бамбергера осуществляется при обработке N-фенилгидроксиламина водной минеральной кислотой, в результате чего образуется *n*-аминофенол [66—68].

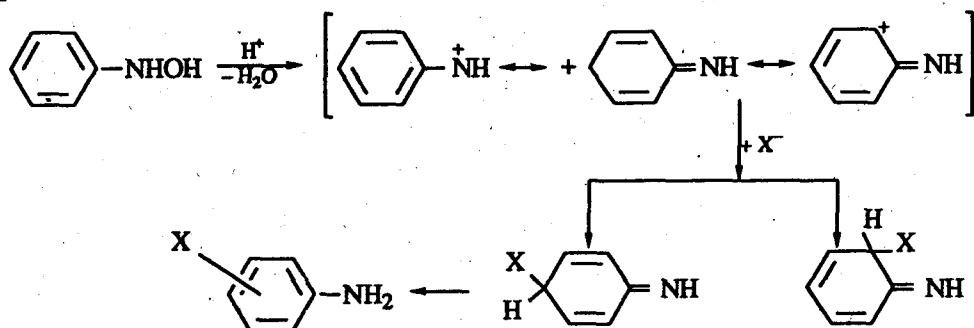


Бамбергер считал, что арилгидроксиламины дегидратируются до нитренов, взаимодействие которых с нуклеофильными агентами приводит к продуктам перегруппировки.

Более поздние исследования данной реакции [69—72] показали, что на промежуточной стадии реакции образуется ион нитрения. При использовании в качестве

<sup>3</sup> Согласно общей многоэлектронной теории возмущения, процесс донорно-акцепторного взаимодействия может быть контролируемым зарядом (I тип) или (гранично)орбитально-контролируемым (II тип). Электрофильное ароматическое замещение (бензол—мягкий нуклеофил) — это реакция, «контролируемая граничными орбиталями». Реакционными центрами электрофила будут атомы, обладающие наивысшей плотностью заряда на низшей свободной орбитали (HСMO) [65].

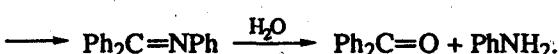
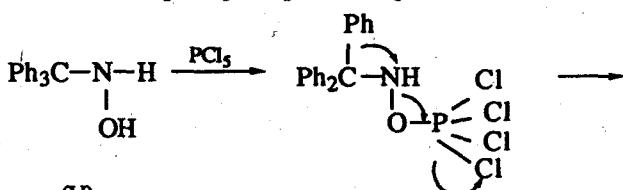
кислого катализатора трифторметансульфокислоты (ТФМСК) получаются орто- и пара-замещенные анилины [72].



$X = HO, PhO, MeO, Cl, Ph$  и т.д.

Кинетические исследования позволили предположить, что нитрениевый ион образуется в медленной стадии и затем быстро присоединяет молекулу нуклеофилы [73].

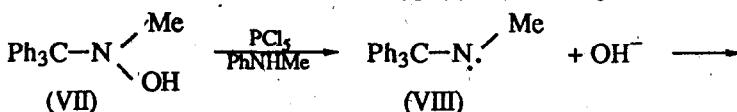
Штиглиц с сотр. [1, 2] первоначально изучал перегруппировку N-моноалкилгидроксиламинов, у которых соседний с атомом азота атом углерода полностью замещен, как, например, в тритилгидроксиламине (V).

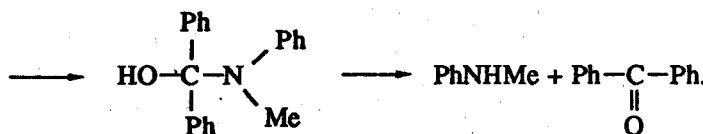


(VI)

Обработка (V) пентахлоридом фосфора вызывает миграцию одной из фенильных групп к атому азота с образованием имина (VI), а после гидролиза — бензофенона и анилина. При этом считают, что миграция является внутримолекулярным процессом. Авторы выдвинули предположение об образовании в качестве промежуточного продукта частицы с одновалентным атомом азота (нитрена в современной интерпретации).

Первоначально предложенное Штиглицем толкование перегруппировки замещенных гидроксиламинов встречается с трудностями при попытках различить ионы нитрения и нитрены в случае N-монозамещенных гидроксиламинов. Чтобы исключить образование нитрена, Штиглиц с сотр. [3] изучал перегруппировку диалкилзамещенного гидроксиламина, а именно, трифенилметил-N-метилгидроксиламина (VII) в аналогичных условиях (с  $PCl_5$ ), в результате которой образуется только трифенилхлорметан. Однако при проведении реакции в присутствии небольших добавок N-метиланилина наряду с трифенилхлорметаном с небольшими выходами были выделены также и продукты перегруппировки: бензофенон и N-метиланилин. В этом случае невозможно представить образование нитрена, и авторы выдвинули другую схему протекания реакции, в которой фигурирует уже нитрениевый ион (VIII):





Более поздние исследования [5] подтвердили вывод Штиглица, показав, что при определенных условиях перегруппировка дизамещенных гидроксиламинов действительно происходит через образование нитрениевого иона.

Изучение перегруппировок Штиглица и Бамбергера способствовало разработке различных методов синтеза нитрениевых ионов. Наиболее исследованными реакциями, протекающими через стадию образования промежуточных нитрениевых ионов, долгое время оставались реакции производных гидроксиламинов и N-галогенаминов.

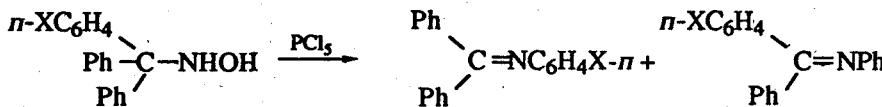
Другими методами генерирования ионов нитрения являются реакции с участием органических азидов, производных гидразинов, фотолиз и термолиз солей пиридиния и сульфония и др. В настоящее время нитрениевые ионы могут быть получены также физико-химическими и ядерно-химическими методами. Рассмотрим эти методы более подробно.

## 2. Генерирование нитрениевых ионов на промежуточных стадиях органических реакций

### а) Реакции гидроксиламинов

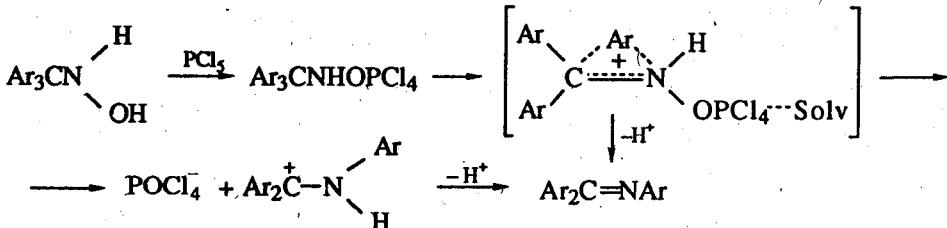
Рассмотрение перегруппировок Штиглица и Бамбергера позволило сделать заключение о влиянии на образование нитрениевых ионов как природы самих азотсодержащих органических соединений (источников ионов нитрения), так и характера среды, в которой протекают данные реакции.

Исследования Ньюмена и Хея [74] также свидетельствуют в пользу образования нитрениевых ионов в перегруппировке Штиглица. При изучении влияния заместителей в ароматическом кольце на миграционную способность кольца при перегруппировке триарилгидроксиламинов под действием  $\text{PCl}_5$



было установлено, что с понижением электронодонорных свойств заместителей уменьшается миграционная способность соответствующего радикала: 9,10 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 0,55 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) и 0,38—0,18 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ). По аналогии с пинаколиновой перегруппировкой (типично ионным процессом) авторы делают вывод о том, что перегруппировка Штиглица также сопровождается образованием ионных частиц.

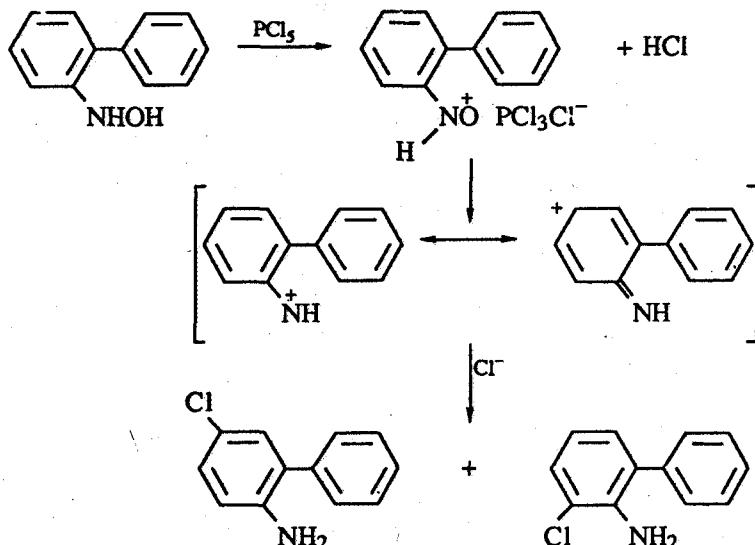
Отметим, что в работе [25] рассмотренная перегруппировка трактуется как синхронный разрыв связи N—O и миграция радикала к атому азота



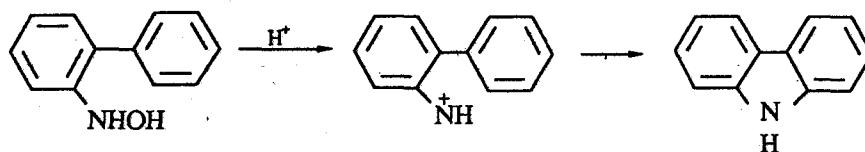
Однако не исключается и возможность образования нитрениевых ионов в очень полярных средах (например, в полифосфорной кислоте).

Следует отметить, что механизм перегруппировки Штиглица под действием различных кислот Льюиса [75—77] зависит от электрофильности используемого реагента. Вероятность образования нитрениевого иона возрастает с увеличением электрофильности реагента и сводится к нулю в случае слабых электрофилов (например, *o*-изопропилметилхлорфосфината) [78].

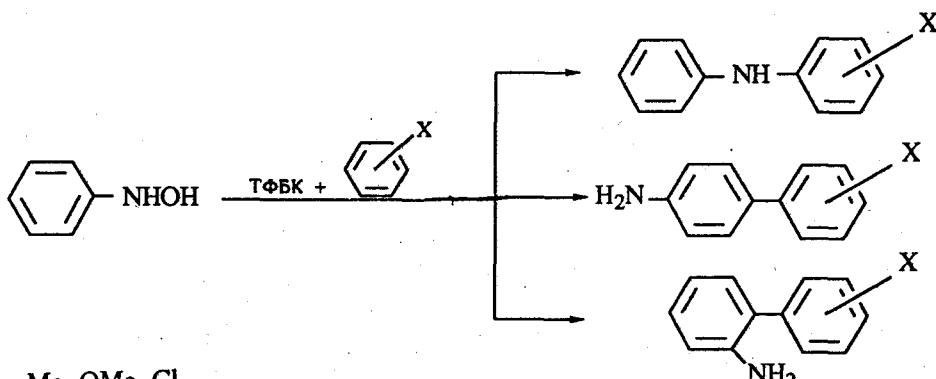
Для перегруппировки 2-гидроксиламино-1,1'-бифенила, проходящей под действием  $\text{PCl}_5$ , предлагается схема [79], включающая образование промежуточного нитрениевого иона.



Этот же процесс, но проходящий под действием сильных протонных кислот, приводит к карбазолу, образующемуся из нитрениевого иона [80].



Большое внимание в последнее время уделяется межмолекулярным реакциям введения аминофенильных радикалов в ароматическое кольцо. При обработке фенилгидроксиламина тетрафторборной кислотой (ТФБК) в среде ароматических углеводородов с выходами 20—50% выделены продукты ариламинирования [81]:

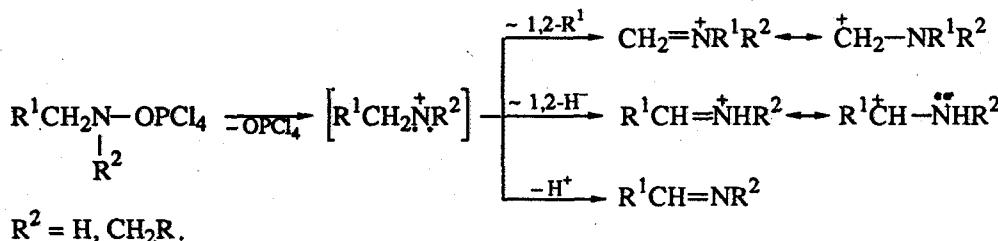


$X = \text{Me, OMe, Cl}$ .

При этом предполагается, что первоначально образуется фенилнитрениевый ион, который далее взаимодействует с ароматическим кольцом.

Дальнейшие исследования в этой области показали, что и другие кислоты, такие как уксусная (УК) [33, 34, 36], трифторметансульфокислота (ТФМСК) [39, 43, 72, 82], могут выступать в качестве катализаторов реакции ариламинирования, идущей через образование нитрениевого иона. Вместе с тем найдено, что природа кислоты влияет на соотношение конечных продуктов.

Работы [6—8, 25] посвящены исследованию перегруппировок N-алкил- и N,N-дialкилгидроксиламинов, а также их солей с пентахлоридом фосфора с миграцией водорода и алкильных радикалов:

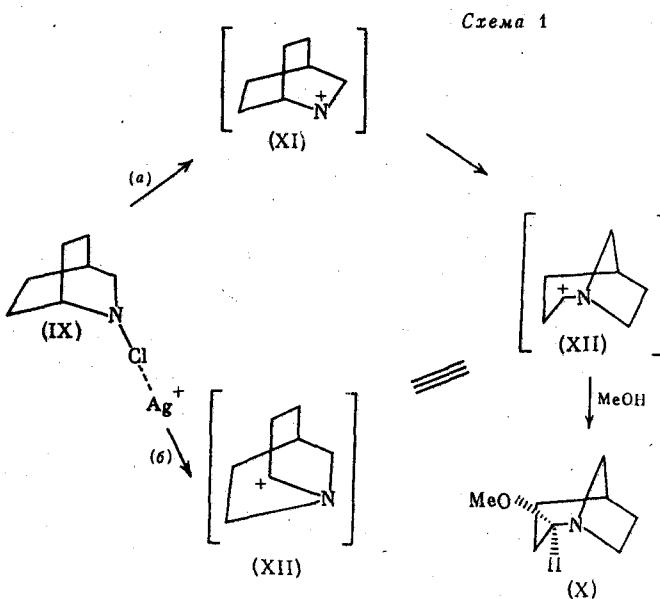


Образование первичных и вторичных аминов авторы трактуют как следствие перегруппировки нитрениевых ионов, сопровождающейся миграцией радикала к электронодефицитному атому азота.

### б) Реакции N-галогенаминов

Первые довольно противоречивые работы по получению нитрениевых ионов в результате разрыва связи N—Hal в N-галогенаминах были опубликованы в середине 60-х годов [83—85]. В настоящее время благодаря многочисленным исследованиям в этой области показано, что многие из соединений, содержащих связь N—Hal, являются очень удобными объектами для получения нитрениевых ионов [5, 59, 86—108]. К числу таких соединений относятся: азабициклические соединения, галогенамины с циклическими радикалами (циклогексанового и циклобутанового ряда) и ароматическими радикалами (анилины) и т.п.

Схема 1 иллюстрирует реакцию образования нитрениевых ионов при сольволизе N-хлоризоквинукидина (IX) в метанольном растворе нитрата серебра [5].

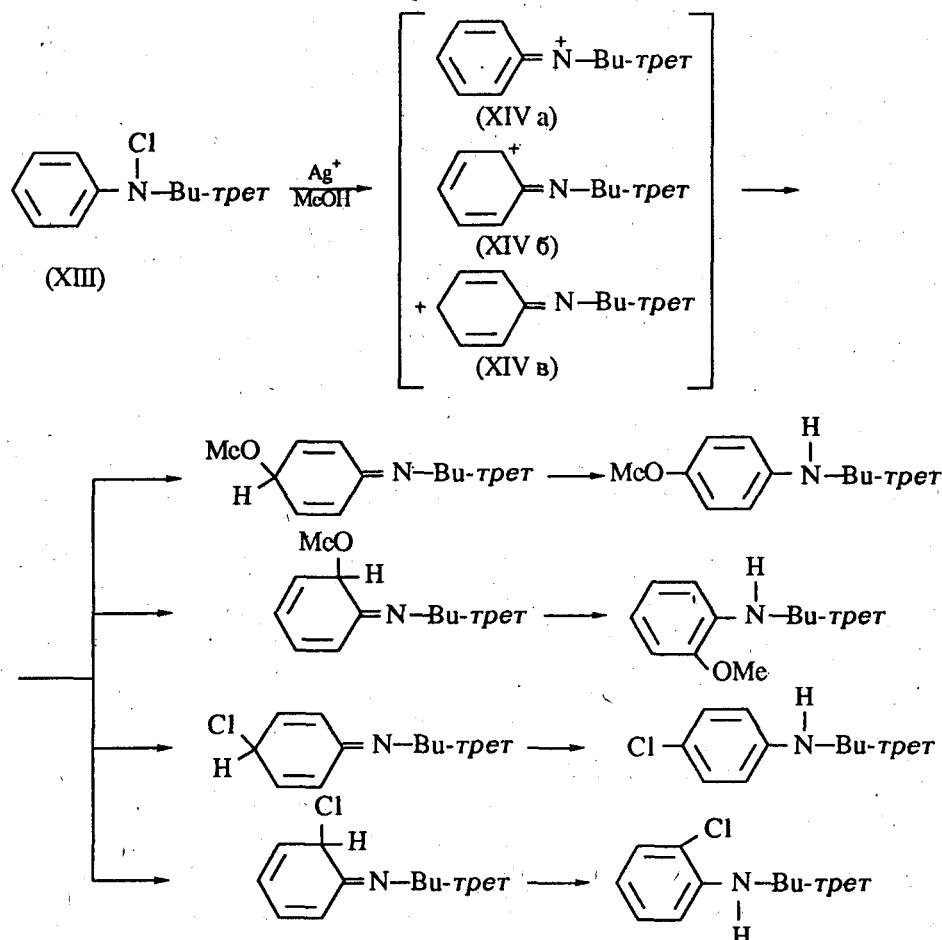


Превращение (IX) в (X) может происходить двумя путями: путь (а) — гетеролитическое отщепление аниона хлора, в результате которого образуется ион нитрения (XI); путь (б) — одновременная потеря аниона хлора и миграция алкильной группы с ее парой связующих электронов, приводящая к продукту (XII). Независимо от того, по какому из двух путей протекает перегруппировка, в этом процессе принимает участие частица с дефицитом электронов при атоме азота (XI).

При изучении реакции, изображенной на схеме 1, авторы [59] выполнили эксперимент по переводу нитрениевых ионов из синглетного состояния в триплетное. С помощью растворителей, содержащих тяжелые атомы, по установленному ранее методу [109—110] удалось управлять превращением синглетных состояний в триплетные. Авторы [59] считают, что этот факт является доказательством существования нитрениевых ионов.

Серия работ [90, 94, 97, 101, 102, 105] посвящена образованию нитрениевых ионов при нуклеофильном ароматическом замещении в анилинах. Так, при сольволизе N-хлоранилинов были выделены продукты, аналогичные продуктам перегруппировки Бамбергера [72], что иллюстрирует схема 2.

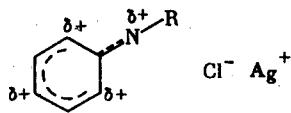
Схема 2



Из схемы видно, что на начальной стадии процесса имеет место ионизация (XIII) с образованием арилнитрениевых ионов различных резонансных структур ( $(\text{XIVa}) \leftrightarrow (\text{XIVb}) \leftrightarrow (\text{XIVc})$ ).

Несмотря на то что в реакционной смеси присутствует избыток ионов серебра,

наблюдается и образование хлорпроизводных. Этот факт авторы [101] объясняют возникновением тесной ионной пары на промежуточной стадии реакции.



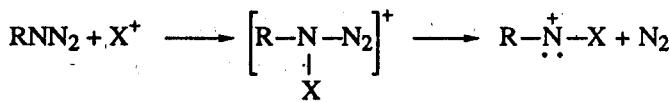
Близкие результаты были получены и при термической перегруппировке N-хлоранилинов [102].

Образование нитрениевых катионов в качестве промежуточных частиц обнаружено и при сольволизе N-хлораминов, содержащих кратную связь [89, 96, 111—115]. Следует отметить, что при сольволизе N-галогенаминов разрыв связи N—Hal может осуществляться как гетеролитически, так и гомолитически в зависимости от структуры исходного соединения и условий реакции. Наличие в реакционной смеси продуктов перегруппировки может рассматриваться как веский довод в пользу гетеролитического разрыва связи.

В ряде работ [116—123] показано, что перегруппировки N-галогенаминов при действии льюисовых кислот также протекают через стадию образования нитрениевых ионов.

### в) Реакции органических азидов

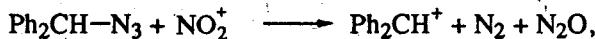
В работах 50-х и особенно 80-х годов показано, что удобными источниками нитрениевых ионов являются органические азиды. Большинство органических азидов — малоустойчивые соединения. Они легко разлагаются с выделением молекулярного азота под действием тепла, света и различных химических агентов. В связи с вопросом о нитрениевых ионах представляют интерес реакции кислотно-катализируемого разложения азидов, а также возможные превращения, протекающие при взаимодействии последних с карбениевыми ионами (реакция Шмидта)

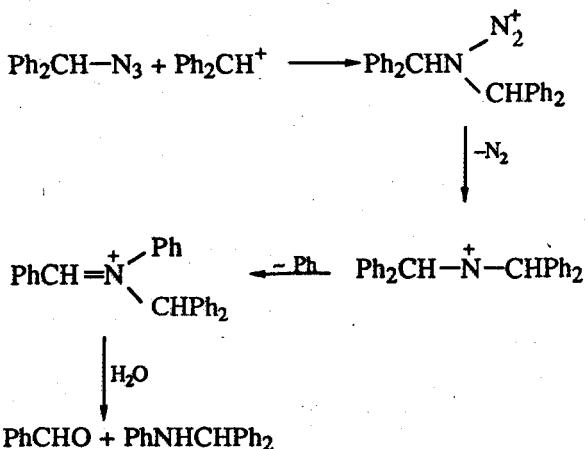


$X = H, R$  и т.д.

Несмотря на большой объем экспериментальных данных, вопрос об образовании нитрениевых ионов при кислотно-катализируемом разложении азидов и перегруппировке Шмидта остается спорным. В ряде работ, например [124—129], привлекалась концепция промежуточного образования нитрениевых ионов для объяснения кислотно-катализируемых перегруппировок азидов. Однако, как правило, нельзя исключать и альтернативную возможность синхронной миграции радикала к атому азота с отщеплением молекулы азота. В обзорных статьях, посвященных перегруппировкам азидов [130—132], отмечается, что несмотря на привлечение концепции нитрениевых ионов для объяснения протекания ряда реакций азидов, до сих пор не удалось получить весомых доказательств образования их на промежуточной стадии реакции.

В работах [133—136] было показано, что перегруппировки, аналогичные реакции Шмидта, протекают при взаимодействии азидов с нитрозоний-катионом. Авторы [134] полагают, что на промежуточной стадии реакции имеет место образование нитрозонитрениевых ионов. Однако в работах [135, 136] предлагается другая схема реакции:





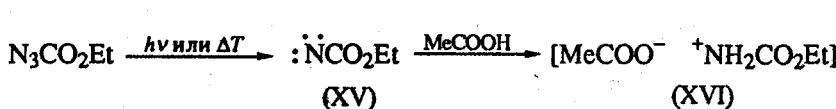
Постоянство соотношения незамещенного и замещенного бензальдегидов для реакций фениларилазидометанов с тетрафторборатом нитрозония или  $\text{PhAr}^+ \text{CH}^- \text{BF}_4^-$  независимо от используемого реагента расценивалось авторами [135, 136] как свидетельство участия в данных реакциях диялкилнитрениевых ионов.

Группой японских ученых под руководством Х. Такеуши [33—48] исследованы реакции фотолиза и термолиза азидов, солей пиридиния, сульфония и др. в присутствии протонных кислот, в результате которых образуются нитрениевые ионы. Ими генерированы нитрениевые ионы различного строения.

ния:  $\text{NH}_2$  и его алкильные гомологи [45, 46, 48], этоксикарбонилнитрениевые ионы [33, 35, 40], незамещенные фенилнитрениевые ионы [34, 37, 39, 41, 46], фенилзамещенные [42—44, 46], а также нафтилзамещенные катионы нитрения [39] с различными заместителями.

Найдено, что в среде таких протонных кислот, как уксусная, трифторуксусная (ТФУК) и трифторметансульфокислота (ТФМСК), фенилазид полностью разлагается при 25°C в течение нескольких минут [43], тогда как в ароматических растворителях азиды разлагаются при температуре более 130°C [43]. Кроме того, авторы изучали разложение азидов в смеси ароматического растворителя и протонной кислоты. Например, в смеси бензол (70%)—трифторуксусная кислота (30%) при 25°C фенилазиды разлагаются в течение 10 ч. По мнению японских авторов [43], результатом фотолиза (термолиза) азидов является нитрен, который протонируется кислотой с образованием конъюгата кислоты и нитрениевого иона.

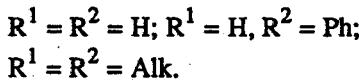
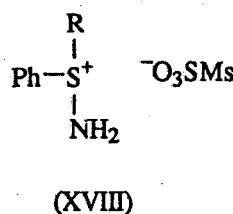
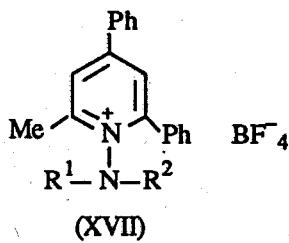
Например, при термополизе этилазидоформиата в уксусной кислоте сначала образуется нитрен (XV), а далее ионная пара (XVI) [33, 34]:



### Crema 3

г) Фотолиз(термолиз) солей пиридиния и сульфония

Кроме азидов Такеуши с сотр. [45, 47, 48] предложил использовать в качестве источников нитрениевых ионов соли сульфония и пиридиния. Фотолиз(или термолиз) тетрафторбората пиридиния (XVII) или S-аминосульфониевых солей (XVIII) в присутствии ТФУК

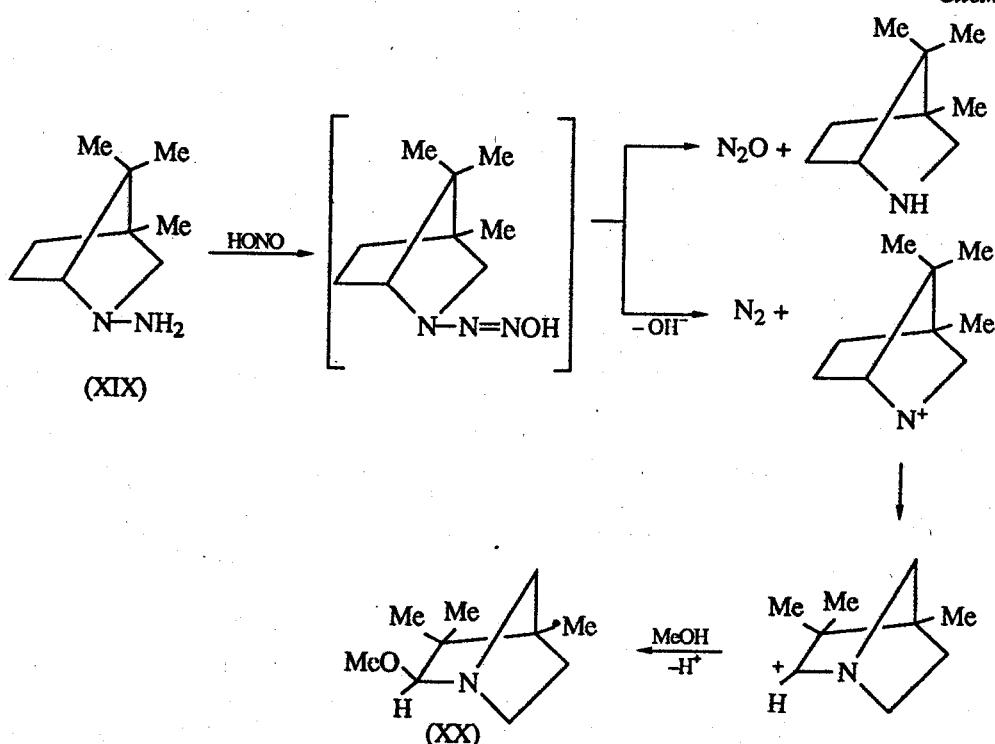


приводит к генерированию нитрениевых ионов как в синглетном, так и в триплетном состояниях. Эти исследования представляют особый интерес, поскольку квантово-химические расчеты показали, что для простейшего нитрениевого иона и его алкильных гомологов основным состоянием является триплетное (см. схему на с. 1063).

д) Другие реакции, протекающие через стадию образования нитрениевых ионов

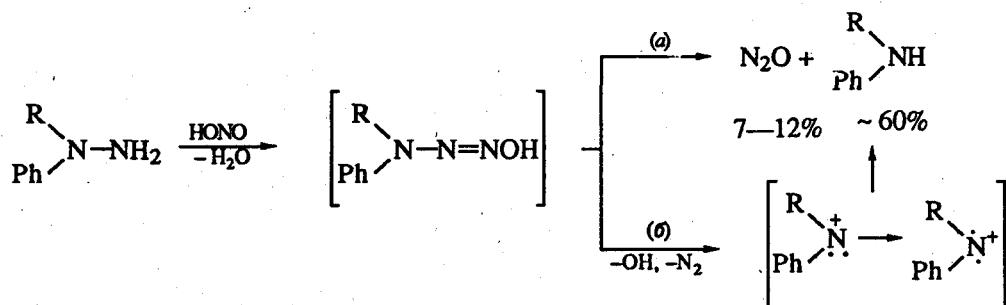
Наряду с исследованными ранее реакциями сольволиза N-галогенаминов, где установлено образование промежуточных нитрениевых ионов, были изучены и реакции гидразинов подобного строения [98]. При нитрозировании гидразина (XIX) изоамилнитритом был выделен продукт (XX) (выход 21%), содержащий перегруппированный гипотетический катион нитрения (схема 4). К сожалению, необходимый для установления истинного пути образования вторичного амина анализ газообразных продуктов в данной работе отсутствует.

Схема 4



Более подробно реакции 1,1-алкиларилгидразинов с нитрозирующими агентами

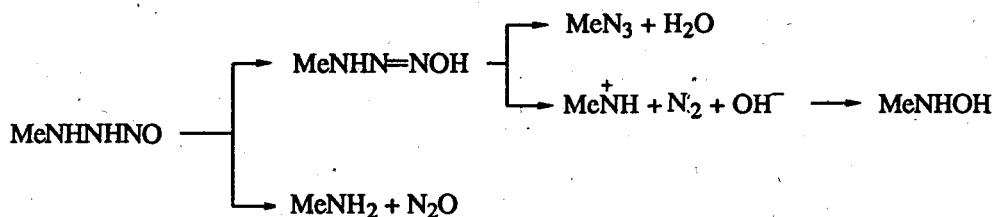
были изучены в работе [137]. Авторы приводят следующую схему реакции:



Анализ продуктов показал, что выход вторичного амина намного больше выхода гемиоксида азота. Этот факт, по мнению автора [137], доказывает возможность образования вторичного амина через стадию превращения нитрениевого иона из синглетного в триплетное состояние (путь (б)).

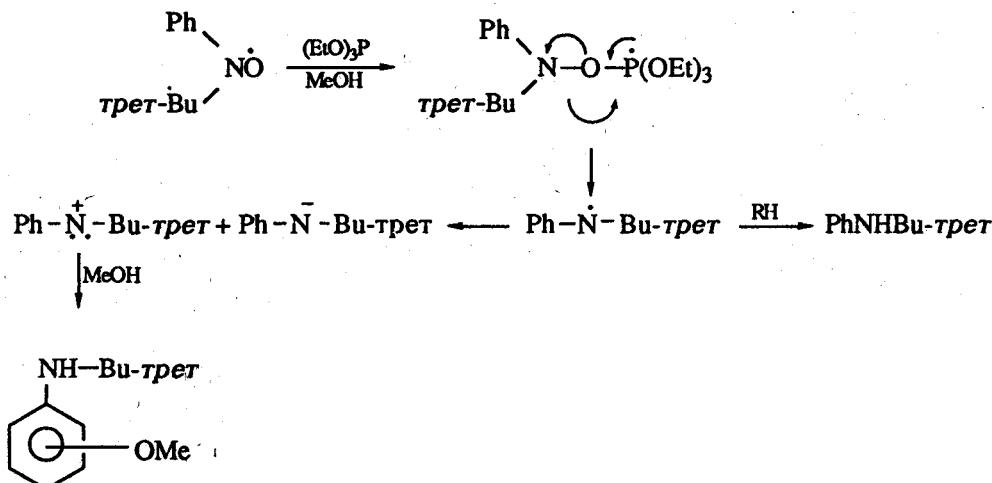
Возможность образования монозамещенных алкилнитрениевых ионов отмечалась и в работе [138]. Изучение кинетики нитрозирования гидразинов свидетельствует о возможности протекания реакции по двум направлениям (схема 5)

Схема 5



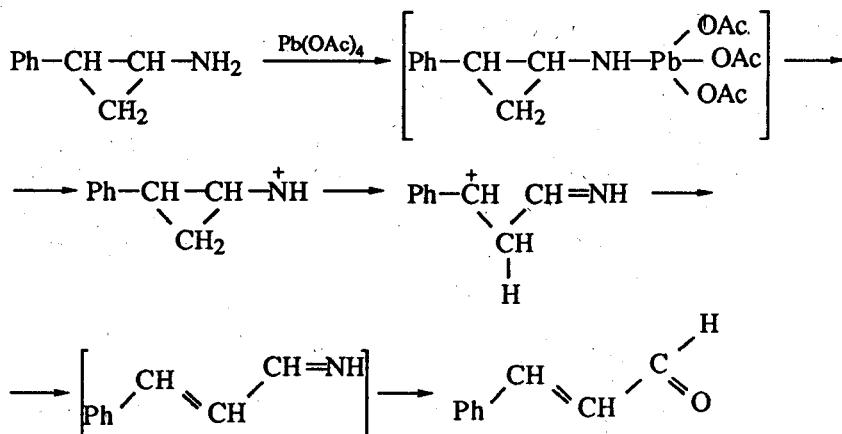
Из схемы 5 видно, что нитрозирование по незамещенному атому может приводить к образованию нитрениевого иона.

В работе [139] рассматривается еще один путь генерирования нитрениевых ионов:

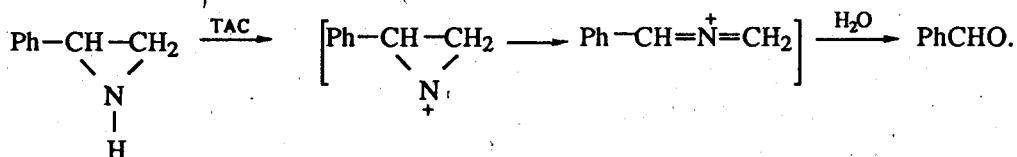


Предполагается, что окисление *транс*- и *цик*-изомеров 2-фенилциклогексиламина тетраацетатом свинца (ТАС) до *транс*-изомера коричного альдегида также протекает

через образование промежуточного нитрениевого иона [140].

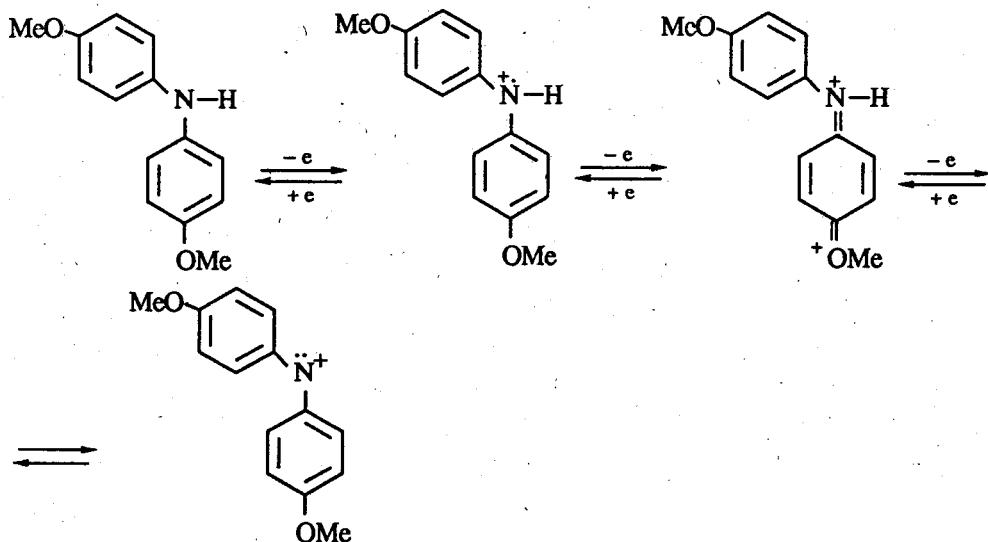


При окислении азиридинов с раскрытием цикла также происходит изомеризация промежуточного циклического нитрениевого иона в азааллильный [140]:



### 3. Физико-химические методы генерирования нитрениевых ионов

С целью генерирования и изучения поведения ионов нитрения были применены электрохимические методы [26, 27, 141, 142]. Именно благодаря использованию электрохимических методов исследования, таких, как полярография и различные варианты вольтамперометрии, были получены первые прямые доказательства существования нитрениевых ионов [26]. Методом циклической вольтамперометрии было исследовано окисление дианизиламина и установлено время жизни дикатиона, образующегося при двухэлектронном окислении дианизиламина (~1 с). В ацетонитриле равновесие, вероятно, смещено в сторону непротонированной формы — нитрениевого иона.



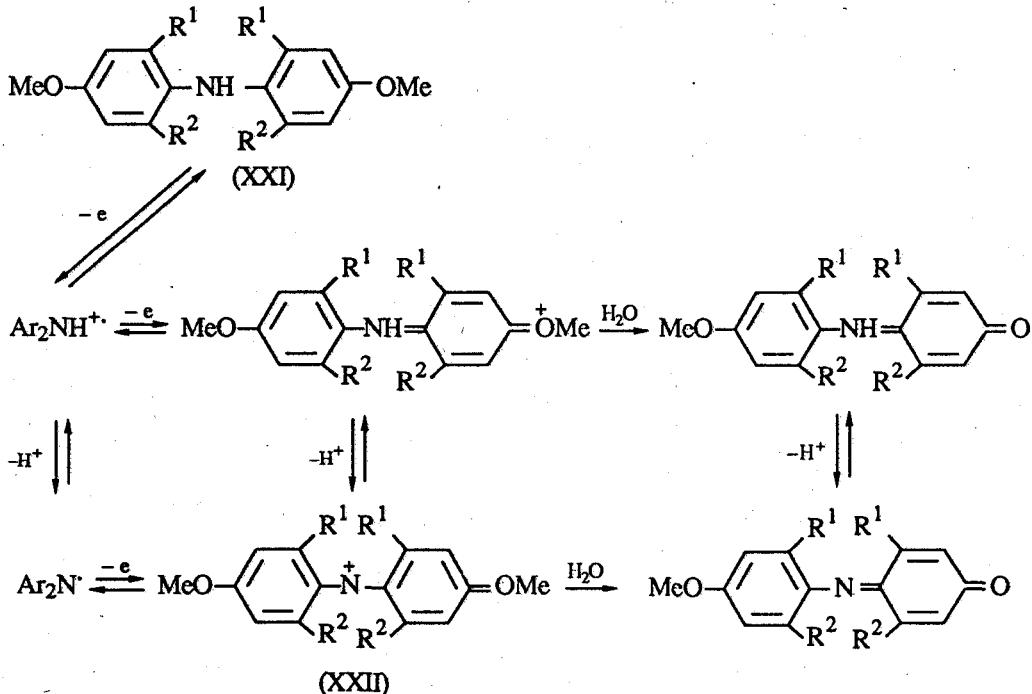
Потенциалы полуволны для окисления дифениламинов (XXI) в MeCN и адсорбционные спектры аминов (XXI) и цинкпениевых ионов (XXII) [141].

Амин	$E_{1/2}^*$ , В	$\lambda_{\text{max}}(\text{XXI})$ , нм; ( $\lg\epsilon$ ) нейтр. MeCN	$\lambda_{\text{max}}(\text{XXII})$ , нм; ( $\lg\epsilon$ ) MeCN с 2,6-лутидином
(a)	0,035; 0,570	345(4,19); 373(4,02); 796(4,23)	364 (4,36); 535 (3,43); 723(4,39)
(б)	0,180; 0,725	259(3,66); 377(4,34); 798(4,46)	378(4,27); 675(4,58)
(в)	0,295; 0,850	294(3,98); 360(4,23); 762(4,50)	660

\*Приведены значения  $E_{1/2}$  по отношению  $\text{Ag}/10^{-2} \text{ M Ag}^+$ .

Аналогичные исследования были проведены и для ряда других диариламинов [141]:

### Схема 6

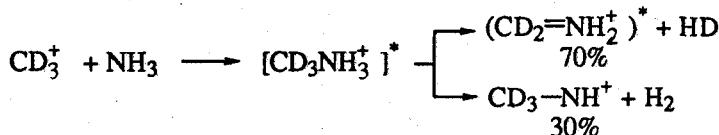


$R^1 = R^2 = OMe$  (a);  $R^1 = OMe$ ,  $R^2 = H$  (b);  $R^1 = R^2 = H$  (c).

В результате электролиза аминов (XXI) при контроле потенциала были получены растворы нитрениевых ионов (XXII). Значения  $\lambda_{\max}$  для аминов (XXI) и для катионов (XXII) приведены в табл. 3. Спектры исходного амина и катион-радикала значительно отличаются от приведенных характеристик нитрениевого иона.

Электролиз применялся впоследствии и при окислении различных замещенных пирролов [142], были получены УФ-спектры соответствующих нитрениевых ионов.

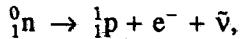
При электронной бомбардировке смеси метана и аммиака, как сообщалось в [143], также имеет место образование нитрениевых ионов, но исследованные реакции относятся только к газовой фазе.



#### 4. Ядерно-химический метод генерирования питрениевых ионов

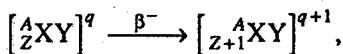
Ядерно-химический метод получения реакционноспособных частиц основан на химических последствиях  $\beta^-$ -распада атомов, находящихся в составе различных молекул [28, 144, 145].

Как известно,  $\beta$ -распад представляет собой самопроизвольное превращение ядер, сопровождающееся испусканием ядерного электрона и антинейтрино. При этом в ядре происходят изменения в соответствии со схемой:

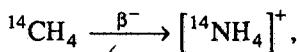


где  $n$  и  $p$  — нуклоны ядра (нейтрон и протон);  $e^-$  и  $\bar{\nu}$  — электрон и антинейтрино. Такое превращение означает образование ядра атома нового элемента, находящегося в периодической системе на одну клетку правее по отношению к атому материнского (исходного) элемента. Этот процесс происходит за время  $\sim 10^{-22} - 10^{-21}$  с. Возникающий в ядре электрон покидает атом за время  $\sim 10^{-18}$  с.

Поскольку процесс  $\beta^-$ -распада сопровождается увеличением числа протонов (заряда ядра) на единицу, а электронная оболочка наследуется от материнского атома, то в ней возникает дефицит электронов по отношению к новому (дочернему) ядру. Таким образом, зарядовое состояние дочернего атома увеличивается на единицу. Если распадающийся атом входит в состав молекулы, то состав и зарядовое состояние новой химической формы — первичного молекулярного иона (ПМИ) — определяет общая схема



где  ${}^A_ZX$  — атом, испытывающий  $\beta$ -распад, а  $Y$  — рядовое состояние молекулярной системы. Например,



Совершенно очевидно, что в этом случае существует преемственность между электронным строением исходной молекулы и первичным молекулярным ионом, образующимся в результате  $\beta$ -превращения одного из атомов. Число и характер лигандов также остаются неизменными. Таким образом, исходная и конечная молекулярные формы являются изоэлектронными, изоструктурными и изолигандными.

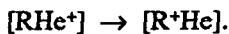
Далее, существует определенная взаимозависимость между свободной энергией в исходной молекуле и первичном молекулярном ионе. Будет ли ПМИ устойчив? В приведенных примерах образующийся ион  $\text{NH}_4^+$  — хорошо известный устойчивый ион аммония, а  $\text{NH}_2\text{He}^+$  — неустойчивый ион, фрагментирующий с образованием питрениевого иона и гелия.

Теоретические расчеты и многочисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в подавляющем большинстве случаев  $\beta$ -распад атомов в составе молекул приводит к возникновению с большими выходами устойчивых ПМИ [28]<sup>4</sup>. Лишь при  $\beta$ -превращениях трития (и наиболее легких галогенов) имеет место образование неустойчивых ионов [145].

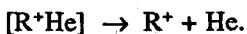
Неустойчивость гелийсодержащих органических первичных молекулярных ионов

<sup>4</sup> Мы намеренно отвлекаемся от процессов возбуждения и ионизации электронных оболочек дочерних атомов, приводящих к разрушению ПМИ, поскольку доля таких  $\beta$ -переходов не превышает 30%.

связана прежде всего с миграцией положительного заряда от атома гелия на органический радикал:



(Такое перераспределение заряда объясняется тем, что потенциал ионизации атома гелия намного превышает потенциал ионизации органических радикалов.) На следующей стадии происходит распад частицы  $[\text{R}^+\text{He}]$  с образованием положительно заряженных ионов (карбениевых, нитрениевых и т.д.) и атомов гелия (энергия связи C—He близка к нулю) [146, 147]:



Время, необходимое для протекания таких процессов, составляет  $10^{-13}$  с, что существенно меньше времени между столкновениями двух взаимодействующих частиц. Поэтому образующиеся реакционноспособные частицы будут взаимодействовать с молекулами окружающей среды как свободные частицы.

Ядерно-химический метод получения промежуточных реакционноспособных частиц имеет ряд преимуществ по сравнению с известными и прежде всего классическими методами. Как следует из предыдущего изложения, ядерно-химический метод дает возможность получать заряженные реакционноспособные частицы в свободном состоянии (без противоионов и сольватной оболочки)<sup>5</sup>, строго определенного строения и с определенной первоначальной локализацией заряда.

Скорость генерирования реакционноспособных частиц с помощью ядерно-химического метода определяется только скоростью радиоактивного распада трития ( $T_{1/2}({}^3\text{H}) = 12,2$  г.) и не зависит от внешних условий (температуры, давления, агрегатного состояния, состава реакционной смеси и т.д.).

Количество образующихся за определенное время  $t$  молекулярных ионов ( $N_{\text{R}^+}$ ) из  $N_{\text{R}-\text{H}^3}$  материнских молекул может быть рассчитано по формуле

$$N_{\text{R}^+} = kN_{\text{R}-\text{H}^3} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) = k\lambda N_{\text{R}-\text{H}^3} t \quad \text{при } t \ll T_{1/2}$$

где  $N_{\text{R}-\text{H}^3}$  — число молекул меченного тритием углеводорода;  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада трития;  $k$  — коэффициент, определяющий вероятность образования частиц;  $k = ng$  ( $n$  — число атомов трития в материнской молекуле;  $g$  — доля  $\beta$ -распадов, приводящих к образованию невозбужденных первичных молекулярных ионов).

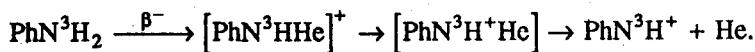
Рассмотрим в качестве примера распад трития в составе  $\text{PhN}^3\text{H}_2$ . Если активность анилина в исследуемой системе равна  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк, то общее число нитрениевых ионов, возникающих за одни сутки, составляет  $4,8 \cdot 10^{15}$ .

Несомненным достоинством ядерно-химического метода является возможность изучения реакций свободных реакционноспособных частиц с индивидуальными веществами и их смесями, находящимися в газовой, жидкой и твердой фазах. К настоящему времени накоплен большой опыт получения ядерно-химическим методом карбениевых [28, 144, 145, 148—151] и силициеновых [152] ионов. В последнее десятилетие этот метод был применен и для генерирования нитрениевых катионов. В работах [29—32] ядерно-химический метод с успехом использовался для синтеза свободных фенилнитрениевых ионов и изучения их реакций с ароматическими углеводородами.

Образование фенилнитрениевых катионов происходит в результате  $\beta$ -распада трития в составе дважды тритированного по аминогруппе анилина в соответствии со

<sup>5</sup> Испускаемая при распаде  $\beta$ -частица (ядерный электрон) не может служить противоионом, так как она уходит на расстояние, при котором энергия взаимодействия между ионом и ядерным электроном оказывается очень незначительной.

схемой



#### IV. РЕАКЦИИ ИОНОВ НИТРЕНИЯ

Как указывалось ранее, нитрениевые ионы — реакционноспособные частицы, обладающие положительным зарядом и свободной *p*-орбиталью. Эти особенности позволяют отнести их к числу частиц с ярко выраженными электрофильными свойствами. Высокие значения теплот образования [23] (например, для фенилнитрениевых ионов в синглетном и триплетном состоянии они равны соответственно 241,5 и 267,5 ккал/моль [24]), наличие заряда и свободной орбитали определяют не только высокую реакционную способность, но и строгую направленность взаимодействия этих частиц. Взаимодействие таких частиц происходит с фрагментами молекул субстратов, обладающими повышенной электронной плотностью. Эти особенности взаимодействия нитрениевых ионов и определяют характер образующихся промежуточных комплексов и продуктов реакций.

##### 1. Реакции алкилнитрениевых ионов

Простейший нитрениевый ион:  $\text{N}^+ \text{H}_2$  и его алкильные гомологи имеют триплетное основное состояние [23] и не способны к прямому ароматическому аминированию [48].

Такеуши с сотр. [48] осуществили реакцию прямого аминирования бензолов в смеси арен—ТФУК (30%) синглетными алкилнитрениевыми ионами, генерируемыми фотолизом солей пиридиния (XXIII), сульфония (XXIV) и бипиридиния (XXV) (схема 7), содержащих при атомах азота или серы аминозаместители. Реакции, представленные на схеме 7, показывают, что продукты (XXVI), (XXVII), (XXX), (XXXI) и (XXXIV) — типичные представители ароматического замещения водорода синглетным нитрениевым ионом в бензole или толуоле. Продукты (XXVIII), (XXIX), (XXXII), (XXXIII) характерны для реакций триплетных ионов нитрения. Замечено, что в толуоле предпочтительнее конверсия  $S \rightarrow T$ . Авторы установили следующую закономерность в изменении энергии синглетного состояния при переходе от незамещенного к алифатическому и арильному нитрениевому иону:

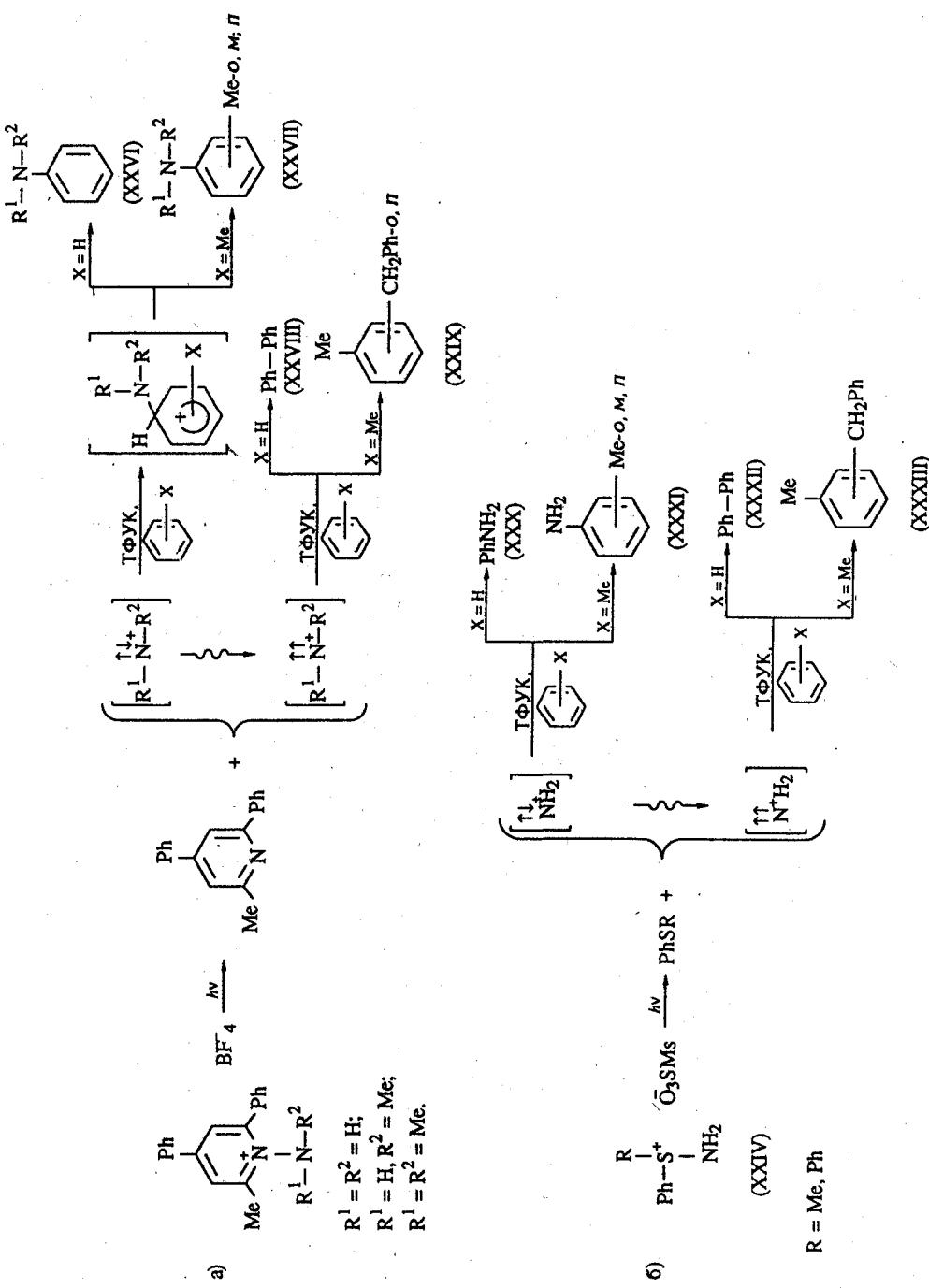


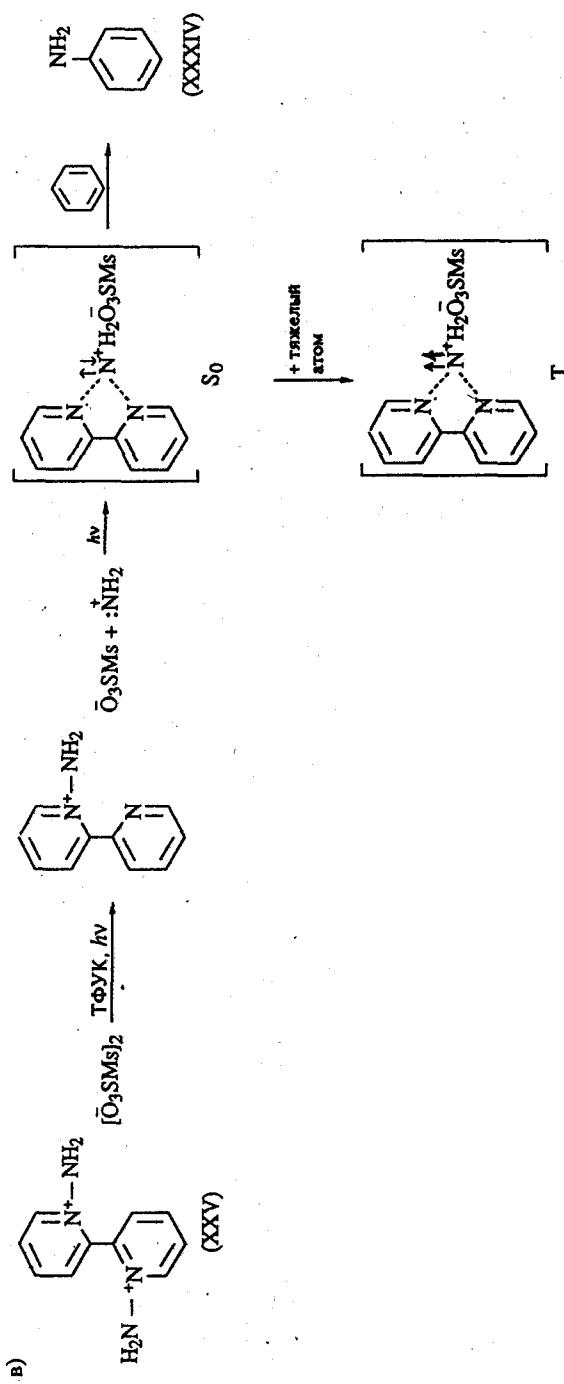
что находит подтверждение в том, что реакции ароматического аминирования алкильными синглетными нитрениевыми ионами, в отличие от арильных, характеризуются низкой как субстратной, так и позиционной селективностью [40, 42, 46, 48].

Установлено [48], что реакционная способность простейшего нитрениевого иона, генерируемого из N-аминопиридиниевой соли (XXIII), определяется природой заместителя в пиридиновом кольце соли (XXIII) и природой противоиона. Электроноакцепторная группа (например, CN) в пиридиновом кольце и противоион, способный образовывать H-связь с нитрениевым ионом, увеличивают фактор селективности. Предполагается, что незамещенный нитрениевый ион, который генерируется на первой стадии, не является свободным, а взаимодействует как с неподеленной парой электронов пиридина, так и с противоионом (рис. 2).

Этот тип взаимодействия предполагает благоприятную синглетную реакцию. Подобное взаимодействие неподеленных электронных пар гетероатомов было предсказано в химии нитренов [153—155].

Сравнивая пиридиневые (схема 7) (XXIII) и сульфоневые (XXIV) соли в качестве источника нитрениевых ионов, авторы [48] установили для (XXIII) преобладание ионов нитрения в синглетном состоянии, а для (XXIV) — преимущественно в триплетном состоянии. Объяснение этому состоит в том, что электронная пара серы взаимо-





действует с нитрениевым ионом слабее, чем электронная пара азота в пиридине, поскольку сульфиды менее электрофильны, чем пиридин. Таким образом, можно сделать вывод о том, что взаимодействие нитрениевых ионов со свободной электронной парой играет важную роль в стабилизации синглета. Ослабление данного взаимодействия способствует более быстрой конверсии  $S \rightarrow T$ .

При фотолизе солей пиридиния или сульфония в присутствии растворителей, содержащих тяжелые атомы (например, дихлорметан, дигалогенметан, молекулы кислорода и пр.), выходы синглетных продуктов заметно уменьшаются.

Стабилизация синглетного состояния за счет водородного связывания между ионом нитрения и противоионом в настоящее время находится в стадии исследования [48].

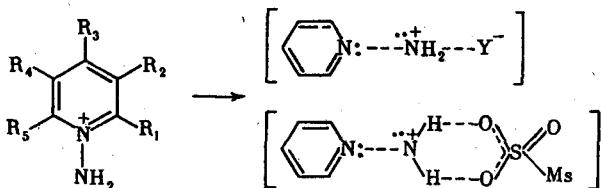
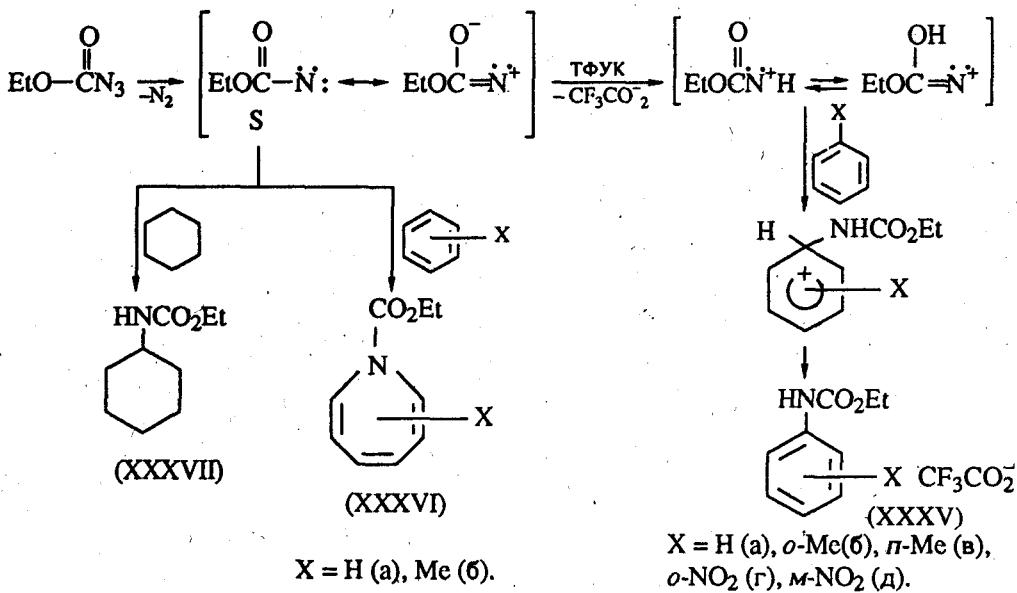


Рис. 2. Взаимодействие незамещенного нитрениевого иона с электронной парой и водородное связывание [48]

В работах Такеуши с сотр. [33, 35, 40] изучалась реакция электрофильного замещения между ионом этоксикарбонилнитрения, генерируемого из соответствующего азида, и некоторыми ароматическими соединениями (бензолом, толуолом, нитробензолом) в различных средах, которые влияют на природу интермедиата (схема 8).

Продукт (XXXV) на схеме 8 является результатом реакции этоксикарбонилнитрениевого иона с замещенными бензолами. В отсутствии ТФУК получаются продукты (XXXVI) и (XXXVII), являющиеся результатом взаимодействия промежуточного нитрена в синглетном состоянии с бензолом (толуолом)

Схема 8



и циклогексаном. Последующее добавление ТФУК к (XXXVI) и (XXXVII) приводит к продуктам (XXXVa)–(XXXVb).

Реакции этоксикарбонилнитрениевых ионов с ароматическими субстратами, имеющими электронодонорные и электроноакцепторные заместители, приведенные на схеме 8, свидетельствуют о том, что данный нитрениевый ион характеризуется низкой субстратной и высокой позиционной селективностью. Последняя относится к се-

лективной атаке на орто- и пара- положения в толуоле и орто- и мета- положения в нитробензоле. Это наблюдение хорошо согласуется с допущением, что переходное состояние с наивысшей энергией, которое определяет субстратную селективность, зависит от природы  $\pi$ -комплекса, а образующийся затем  $\sigma$ -комплекс определяет позиционную избирательность [156, 157]. Активационные параметры  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  реакции термолиза азига в ТФУК и бензole не отличаются. Это доказывает, что термолиз азига в ТФУК протекает не через образование конъюгата азиг-кислота, а через образование нитрена. Таким образом, равновесные кето- и енольная формы иона нитрения возникают при переносе протона от ТФУК к нитрену.

Рассмотрение изложенных выше классических работ по изучению реакций алкилнитрениевых ионов показывает, что на химическое поведение данных частиц влияет большое число факторов: прежде всего методы и условия их генерирования, природа источника катионов нитрения, природа и концентрация компонентов сред, в которых протекают данные реакции и т.д. Это вносит определенные трудности в толкование химической природы этих реакционноспособных частиц.

## 2. Реакции фенилнитрениевых ионов

Как указывалось ранее, арилнитрениевые ионы являются реакционными метаболитами канцерогенных аминов и служат промежуточными формами во многих органических синтезах. Этим объясняется тот факт, что реакциям этих частиц посвящено наибольшее число исследований.

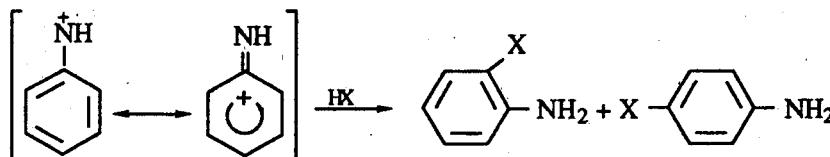
Качественный состав продуктов ион-молекулярных реакций катионов фенилнитрения с различными нуклеофильными реагентами может быть предсказан, исходя из особенностей строения этой частицы. Наличие четырех мезомерных структур катиона фенилнитрения с почти равным вкладом каждой в гибридную истинную структуру (см. с. 1065) предполагает взаимодействие этих катионных центров с нуклеофильными реагентами и образование разнообразных продуктов аминофенилирования последних.

Несмотря на результаты квантовохимических расчетов [24, 25], указывающих на предпочтительность атаки по углеродным атомам бензольного кольца в фенилнитрениевом катионе, экспериментальные данные, за небольшими исключениями [81], свидетельствуют о преимущественном протекании реакций по азотному катионному центру арилнитрениевых ионов.

В работах [37, 39, 41, 43, 46, 72, 81, 124—126] показано, что арилнитрениевые ионы обычно образуются на промежуточных стадиях реакций в среде сильных протонных кислот. Химическое поведение катионов фенилнитрения, как правило, не зависит от источника их генерирования (фенилазиды или фенилгидроксиламины), а зависит от специфики сред, в которых данный ион образуется.

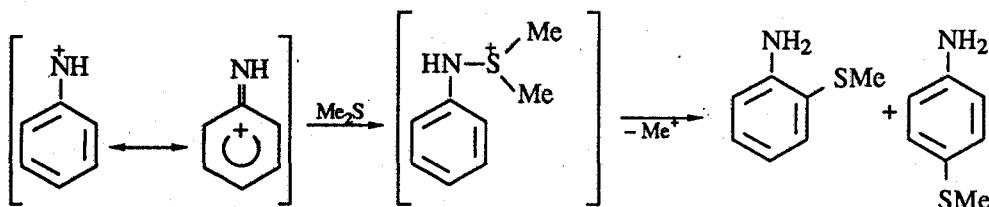
### а) Взаимодействие фенилнитрениевых ионов с неподеленной электронной парой нуклеофила

При действии фенилнитрениевых ионов, генерируемых из фенилгидроксиламина в присутствии ТФМСК, на нуклеофилы, содержащие атомы с неподеленной парой электронов (спирты, фенолы, кислоты, вода) со значительными выходами образуются орто- и пара-замещенные анилины [72, 124—126].



$X = \text{OH, PhO, MeO, Cl.}$

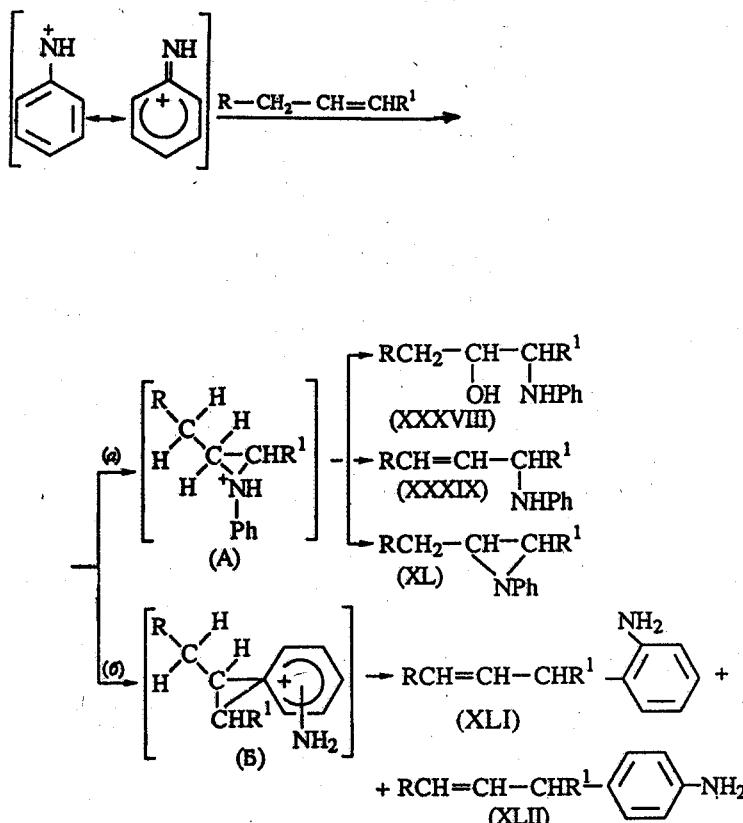
Реакция фенилнитрениевых катионов с диметилсульфидом приводит к образованию аналогичных продуктов [47].



### б) Реакции ионов фенилнитрения с олефинами

Взаимодействие фенилнитрениевых катионов, получаемых из азидов в присутствии ТФУК, с алифатическими и циклическими олефинами по двойной связи приводит к образованию продуктов присоединения как по N- (путь (а)), так и по C- (путь (б)) кационным центрам фенилнитрениевых катионов в соответствии со схемой 9 [41].

Схема 9



При отсутствии стерических препятствий в результате приведенной выше реакции иона фенилнитрения с алифатическими олефинами всегда образуется смесь продуктов (XXXVIII)–(XLII). В зависимости от условий реакции изменяется только их соотношение. Реакция фенилнитрениевого катиона по пути (а) протекает через образование интермедиата — замещенного азиридинового катиона (А). Выходы продуктов реакции зависят как от строения олефинов, так и от концентрации ТФУК. Основным продуктом реакции является N-фенил-β-гидроксиламин (XXXVIII). С увеличением кон-

центрации ТФУК как правило уменьшается выход основного продукта, что связано с протеканием побочной реакции полимеризации исходного алкена.

С циклогексеном реакция происходит стереоспецифично, с образованием *транс*-изомера. В качестве побочных продуктов при реакции с циклогексеном выделены непредельные соединения (XXXIX), (XL) и (XLII). Продукт (XXXIX) является результатом присоединения к азотному центру катиона фенилнитрения, продукты (XL) и (XLII) — результатом взаимодействия по углеродному центру бензольного кольца фенилнитрениевого иона. В последнем случае реакция протекает через катионный комплекс (Б).

В реакции *цис*- и *транс*-4-метил-2-пентена с фенилнитрениевым катионом продукты С-замещения не образуются. Авторы [41] считают, что в этом случае из-за стерических препятствий не происходит образования промежуточного комплекса (Б).

При взаимодействии иона фенилнитрения с *цис*-4-метил-2-пентеном выделяется не только продукт (XXXIX), но и продукт (XL), что подтверждает предложенный авторами механизм.

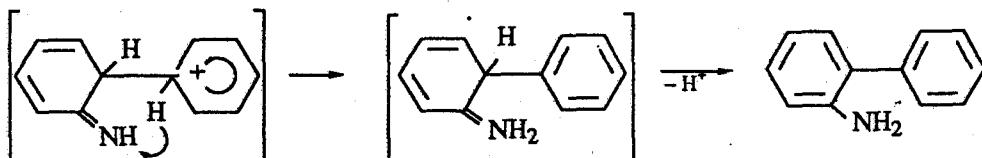
С метилакрилатом образование побочного продукта (XXXIX) вообще не происходит.

### в) Реакции ионов фенилнитрения с ароматическими углеводородами

Наиболее подробно исследованы реакции фенилнитрениевых катионов с ароматическими соединениями. Это реакции электрофильного замещения водорода в бензольном кольце ( $S_E$ ), усложненные наличием четырех катионных центров в ионах фенилнитрения.

Взаимодействие последних с бензолом в зависимости от характера среды приводит либо исключительно к продуктам N-замещения [47, 158], либо к предпочтительной атаке атомов углерода фенилнитрениевого катиона [81], а чаще и к тем, и к другим продуктам с преимущественным замещением по азоту [37, 39, 72, 159]. Соотношение орто- и пара-изомеров аминодифенилов (продуктов С-замещения) в этом случае почти одинаково.

Интересно сопоставить результаты реакций бензола с фенилнитрениевыми ионами, получаемыми классическими методами, с реакциями свободных катионов фенилнитрения, генерируемых ядерно-химическим методом [30]. В отсутствие специфических сред, способных подавлять азотные или углеродные катионные центры фенилнитрениевых катионов, свободный ион нитрения в реакции с бензолом проявляет себя почти в равной степени и как нитрениевый (55%), и как карбениевый (45%) ион. При этом соотношение орто- и пара-изомеров — продуктов С-замещения (XLIV) и (XLV) на схеме 10 составляло 8:1, что объясняется, вероятно, различием в скорости переноса протона в промежуточных  $\sigma$ -комплексах. В случае орто-изомеров — это быстрый прямой внутримолекулярный процесс:



а в случае пара-изомера — межмолекулярное депротонирование:

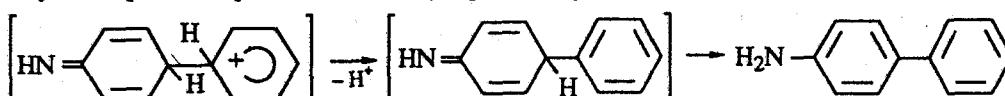
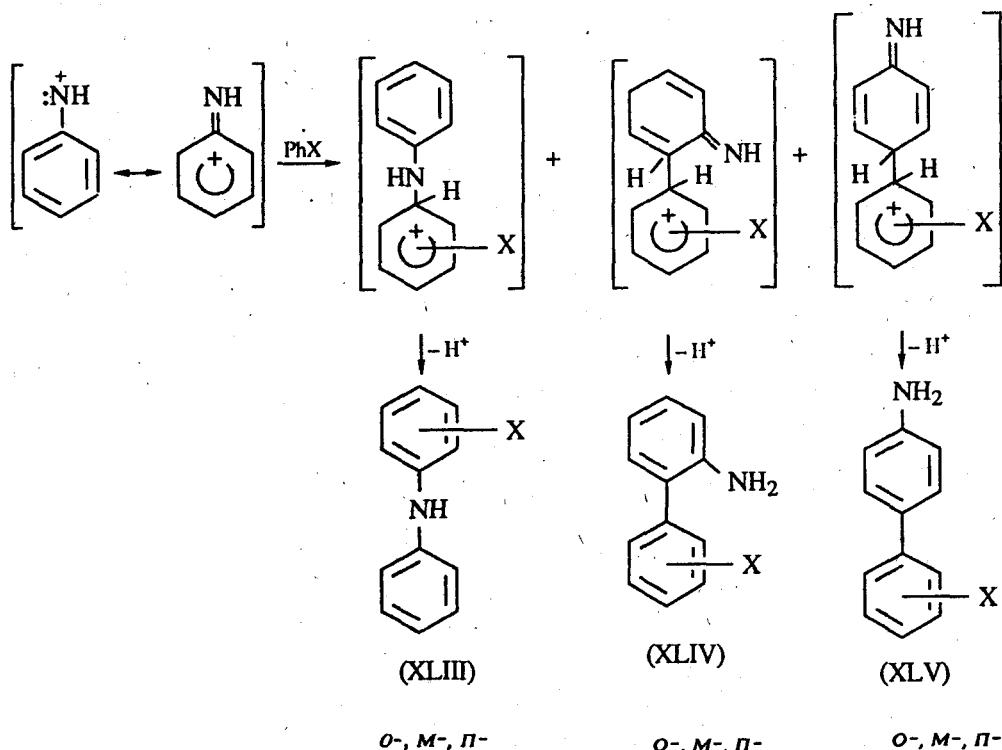


Схема 10



В реакции фенилнитреневого катиона с толуолом, согласно классическим правилам ориентации, возможно образование шести продуктов (XLIII, *o*-, *n*-,) (XLIV, *o*-, *n*-) и (XLV, *o*-, *n*-) (см. схему 10). Однако в работах японских ученых [37, 39, 47] обнаружены лишь продукты N-замещения (XLIII, *o*-, *n*-), причем в зависимости от способа генерирования катиона фенилнитрения (из солей пиридиния или азидов) в среде ТФУК, соотношение орто- и пара-изомеров изменялось. Американскими учеными [81] при осуществлении данной реакции выделены все шесть изомеров с двукратным и более преобладанием продуктов С-замещения. Объяснением этого факта могут служить различия в условиях проведения реакции.

В реакции толуола со свободным фенилнитреневым катионом, генерируемым ядерно-химическим методом, единственным продуктом являлся 4-метилдифениламин (XLIII, *n*-, схема 10) [31]. Результаты исследований [82] также показывают, что реакция преимущественно протекает по азоту.

В реакциях ионов нитрения с другими замещенными бензолами ( $\text{RPh}$ , где  $\text{R} = \text{Pr, Cl, Ph}$ ), а также с нафталином прослеживается тенденция преимущественного замещения по атому азота [37, 39]. И лишь с использованием своеобразных специфических сред, как показано в работе [81], наблюдается резкое увеличение выходов продуктов С-замещения.

При взаимодействии катионов фенилнитрения в среде ТФМСК с субстратом, имеющим заместитель II рода (например, с нитробензолом), продукты аминофенилирования нитробензола не были обнаружены [39].

В работе [43] исследованы реакции пара-замещенных фенилнитреневых ионов ( $(n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}^+$ , где  $\text{R} = \text{Me, OMe, CN, NO}_2$ ) с бензолом и толуолом. Установлено, что катионы фенилнитрения с электроноакцепторными группами ( $\text{CN, NO}_2$ ) подвергаются исключительно ароматическому N-замещению. Наоборот, положительный заряд фенилнитреневых ионов с электронодонорными группами предпочтительно делока-

лизуется по углеродным атомам кольца в результате положительного мезомерного эффекта заместителя. Продление времени жизни в таком эффекте резонанса может обеспечить существование как триплетных, так и синглетных состояний, что приводит к возрастанию выходов продуктов отщепления водорода.

В работе [39] приведены исследования реакций нафтилнитрениевых ионов, получаемых из 1-азидонафталинов в присутствии ТФМСК, с бензолом. Результатом данной реакции является продукт С-замещения — 1-амино-4-фенилнафтален. Продуктов N-замещения не обнаружено. Это является результатом преимущественной локализации положительного заряда в катионе нафтилнитрения в пара-положении кольца, а не на атоме азота.

Таким образом из изложенных выше сведений можно заключить, что в органических реакциях азотсодержащих соединений наблюдение за химическим поведением нитрениевых ионов сопряжено с определенными трудностями. Факт образования данных частиц на промежуточных стадиях обычно устанавливается по конечным продуктам реакции. Но соотношение конечных продуктов зависит от характера специфических сред, в которых протекают изучаемые реакции.

Очевидно, наиболее достоверные данные о химической природе и свойствах промежуточных частиц можно получить, используя возможность генерирования их в свободном состоянии и изучения их реакций в отсутствие посторонних веществ (противо-ионов, катализаторов и пр.). Ядерно-химический метод генерирования нитрениевых ионов открывает в этом отношении широкие возможности. Этот нетрадиционный подход к изучению промежуточных реакционноспособных частиц может помочь интерпретации механизмов протекания классических органических реакций.

\* \* \*

Представленный обзор работ о свойствах и реакциях нитрениевых ионов свидетельствует о повышенном интересе, проявляемом к этим частицам учеными разных стран. Это прежде всего объясняется тем, что исследование промежуточных реакционноспособных частиц тесно связано с развитием общетеоретических проблем органической химии. В частности, изучение свойств и реакций нитрениевых ионов является необходимым для понимания механизмов реакций и развития методов синтеза органических соединений азота. В этом плане особое значение имеют развитые в последнее десятилетие новые методы получения и изучения реакций свободных нитрениевых ионов.

Как следует из оригинальных публикаций [49—53], этим частицам принадлежит важная роль в процессах канцерогенеза и мутагенеза, в связи с чем изучение катионов нитрения имеет первостепенное значение в решении ряда специальных проблем онкологии, генетики и экологии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Stieglitz J., Leech P.N.* // *Chem. Ber.* 1913. *V. 46.* *S. 2147.*
2. *Stieglitz J., Leech P.N.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1914. *V. 36.* *P. 272.*
3. *Stieglitz J., Stagner B.A.* // *Ibid.* 1916. *V. 38.* *P. 2046.*
4. *Lansbury P.T.* // *Nitrenes* / Ed. W. Lwowsky. N.Y.: Intersci. Publ., 1970. 457 p.
5. *Gassman P.G.* // *Accounts Chem. Res.* 1970. *V. 3.* *P. 26.*
6. Столяров Б.В., Крылов А.И. // Журн. органической химии. 1980. Т. 16. С. 1802.
7. Крылов А.И., Столяров Б.В. // Там же. 1978. Т. 14. С. 2224.
8. Крылов А.И., Столяров Б.В. // Вестн. ЛГУ. 1978. С. 144.
9. *Lee S.T., Morokata K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. *V. 93.* *P. 6863.*
10. *Chu S.Y., Siu A.K.Q., Hayes E.F.* // *Ibid.* 1972. *V. 94.* *P. 2969.*
11. *Lathan W.A., Curtiss L.A., Hehre W. et al.* // *Progr. Phys. Org. Chem.* 1974. *V. 11.* *P. 175.*
12. *Harrison J.F., Eakers G.W.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. *V. 95.* *P. 3467.*
13. *Dewar M.J.S., Haddon R.C., Li W.K. et al.* // *Ibid.* 1975. *V. 97.* *P. 4540.*

14. Koser G.F. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1973. P. 461.
15. Cornford A.B., Frost D.C., Herring F.G., McDowell C.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1872.
16. Bender C.F., Meadows J.H., Schaefer H.F. // Faraday Discuss. 1977. V. 62. P. 58.
17. Peyerimhoff S.D., Ruenker R.J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 42. P. 167.
18. Pope S.A., Hillier I.H., Guest M.F. // Faraday Symp. Chem. Soc. 1984. V. 19. P. 109.
19. Pople J.A., Schleyer P.v.R. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 129. P. 279.
20. Pople J.A., Curtiss L.A. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 155.
21. Gunde R., Azman A.Z. // Z. Naturforsch. A. 1974. B. 29. S. 832.
22. Hartman G.D., Schlegel H.B. // Chem.-Biol. Interact. 1981. V. 36. P. 319.
23. Ford G.P., Herman P.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3987.
24. Ford G.P., Schribner J.D. // Ibid. 1981. V. 103. P. 4281.
25. Крылов А.И. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1978. 124 с.
26. Svanholm U., Parker V.D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1972. P. 1978.
27. Svanholm U., Parker V.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1234.
28. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Торопова М.А. // Химические последствия радиоактивного распада. М: Энергоиздат, 1981. С. 78.
29. Нефедов В.Д., Торопова М.А., Симонова Т.П., Журавлев В.Е. // Радиохимия. 1990. Т. 32. № 1. С. 61.
30. Нефедов В.Д., Торопова М.А., Симонова Т.П. и др. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 156.
31. Нефедов В.Д., Торопова М.А., Симонова Т.П. и др. // Там же. 1990. Т. 26. С. 1133.
32. А.с. 1219585 СССР // Б.И. 1986. № 11. С. 129.
33. Takeuchi H., Takahashi T., Mashuda T. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1979. P. 1321.
34. Takeuchi H., Koyama K. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. P. 202.
35. Takeuchi H. // Ibid. 1982. P. 226.
36. Takeuchi H., Mastubara M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1982. P. 1269.
37. Takeuchi H., Takano K., Koyama K. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. P. 1254.
38. Takeuchi H., Ihara R. // Ibid. 1983. P. 175.
39. Takeuchi H., Takano K. // Ibid. 1983. P. 447.
40. Takeuchi H., Halsubara E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1984. P. 981.
41. Takeuchi H., Macda M. // Ibid. 1985. P. 677.
42. Takeuchi H., Macda M., Mitani M. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. P. 287.
43. Takeuchi H., Takano K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1986. P. 611.
44. Takeuchi H., Macda M., Mitani M. et al. // Ibid. 1987. P. 57.
45. Takeuchi H. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1987. P. 961.
46. Takeuchi H., Hirayama S., Mitani M. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1988. P. 521.
47. Takeuchi H., Koyama K. // Ibid. 1988. P. 2277.
48. Takeuchi H., Hayakawa S., Murai H. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1988. P. 1287.
49. Miller J.A. // Cancer. Res. 1978. V. 38. P. 1479.
50. Miller J.A. // Ibid. 1970. V. 30. P. 559.
51. Heidelberger C. // Annu. Rev. Biochem. 1975. V. 44. P. 79.
52. Gassman P.G., Granrud I.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1498.
53. Miller E.C., Miller J.A. // Cancer. 1981. V. 77. P. 2327.
54. Abramovitch R.A., Jeyaraman R. // Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility / Ed. E.F.V. Scriven. N.Y.: Academic Press, 1984. P. 297.
55. Общая органическая химия. Т. 3. / Под ред. И.К. Кочеткова. М.: Химия, 1982. С. 334.
56. Donaruma L.G., Heldt W.Z. // Org. Reactions. 1960. V. 11. P. 1.
57. Сайк П. Механизмы реакций в органической химии / Под ред. Я.М. Варшавского. М.: Химия, 1973. С. 134.
58. Anastassian A.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2322.
59. Gassman P.G., Cryberg R.L. // Ibid. 1969. V. 91. P. 5176.
60. Olah G.A., Donovan D.J. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 1743.
61. Traeger J.C., McLoughlin R.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3649.
62. Schultz J.C., Houle F.A., Beauchamp J.L. // Ibid. 1984. V. 106. P. 3921.
63. Lister D.G., Tyler J.K. // J. Mol. Struct. 1974. V. 23. P. 253.

64. Scharfenberg P. // Z. Chem. 1979. B. 19. S. 198.
65. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 383 с.
66. Bamberger E., Lagutt J. // Chem. Ber. 1898. B. 31. S. 1500.
67. Bamberger E. // Ibid. 1894. B. 27. S. 1548.
68. Bamberger E. // J. Liebigs. Ann. Chem. 1925. B. 441. S. 297.
69. Heller H.E., Hughes E.D., Indold C.K. // Nature. 1951. V. 166. P. 909.
70. Yukawa Y. // J. Chem. Soc. Jap. 1950. V. 71. P. 547.
71. Кухтенко И.И. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 330.
72. Okamoto T., Shudo K., Ohta T. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 7184.
73. Hashimoto S. // Proc. Faculty Eng. Keigijuku Univ. 1948. V. 1. P. 32; Chem. Abstr. 1950. V. 44 P. 5831.
74. Newman M.S. Hay P.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2322.
75. Ayres E.R., Hauser C.R. // J. Org. Chem. 1948. V. 13. P. 116.
76. Rerick M.N., Frottier C.H., Daignault R. et al. // Tetrahedron Lett. 1963. P. 629.
77. Barber H.J., Lunt E. // J. Chem. Soc. 1960. P. 1187.
78. Plapinger R.E., Owens O.O. // J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 1186.
79. Potts K.T., Kutz A.A., Nachod F.C. // Tetrahedron. 1975. V. 31. P. 2171.
80. Patrik T.B., Shield T.A. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 445.
81. Parish J.H., Whiting M.C. // J. Chem. Soc. 1964. P. 4713.
82. Shudo K., Okamoto T. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 1839.
83. Edwards O.E., Vocelle D., Ap Simon J.W. et al. // Ibid. 1965. V. 87. P. 678.
84. Edwards O.E. // Syntheses, Structure and Properties of the Heterocyclic Compounds. Poznane. 1972. Poznane, 1975. P. 9.
85. Edwards O.E., Vocelle D., Ap Simon J.W. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 1167.
86. Gassman P.G., Fox B.L. // J. Chem Soc. Chem. Commun. 1966. P. 153.
87. Gassman P.G., Fox B.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 338.
88. Gassman P.G., Gruberg R.L. // Ibid. 1968. V. 90. P. 1355.
89. Gassman P.G., Hoyda F., Dygos J. // Ibid. 1968. V. 90. P. 2716.
90. Gassman P.G., Campbell G., Frederick R. // Ibid. 1968. V. 90. P. 7377.
91. Gassman P.G., Dygos D.K. // Ibid. 1969. V. 91. P. 1543.
92. Gassman P.G., Gryberg R.L. // Ibid. 1969. V. 91. P. 2047.
93. Gassman P.G., Carrasquillo A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. P. 495.
94. Gassman P.G., Campbell G.A. // Ibid. 1970. P. 427.
95. Gassman P.G. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 4149.
96. Gassman P.G., Dygoes G. // Ibid. 1970. P. 4745.
97. Gassman P.G., Campbell G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 2567.
98. Gassman P.G., Shudo K. // Ibid. 1971. V. 93. P. 5899.
99. Gassman P.G., Campbell G.A. // J. Chem. Soc. D. 1971. P. 1437.
100. Gassman P.G. // Tetrahedron Lett. 1971. P. 109.
101. Gassman P.G., Campbell G.A., Frederick R.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3884.
102. Gassman P.G., Campbell G. // Ibid. 1972. V. 94. P. 3891.
103. Gassman P.G., Gryberg R.L., Shudo K. // Ibid. 1972. V. 94. P. 7600.
104. Gassman P.G., Gruetzmacher G., Smith R.H. // Tetrahedron Lett. 1972. P. 497.
105. Gassman P.G., Shudo K., Gryberg R.L. et al. // Ibid. 1972. P. 875.
106. Gassman P.G., Hartman G. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 449.
107. Gassman P.G., Nichiquchi J., Yamamoto H. // Ibid. 1975. V. 97. P. 1600.
108. Gassman P.G., Uneyama K., Hahnfeld J.L. // Ibid. 1977. V. 99. P. 647.
109. Anastassion A.G. // Ibid. 1966. V. 88. P. 2322.
110. Anastassion A.G. // Ibid. 1967. V. 89. P. 3184.
111. Mokotoff M., Sprecher R.F. // Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 2623.
112. Bastable J.W., Hobson J.D., Riddell W.D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1972. P. 2205.
113. Edwards O.E., Bernath G., Dixon J. et al. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 2123.
114. Edwards O.E., Paskovich D.H., Reddoch A.H. // Ibid. 1973. V. 51. P. 978.
115. Furstoss R., Tadayoni R., Waegell B. // Nouv. J. chim. 1977. V. 1. P. 167.
116. Kovacic P., Lawery M.K., Field K.W. // Chem. Rev. 1970. V. 70. P. 639.

117. Kovacic P., Lawery M.K., Roskos P.D. // Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 529.
118. Kovacic P., Liu J.H., Roskos P.D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1970. V. 16. P. 1034.
119. Kovacic P., Liu J.H., Levi E.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 5801.
120. Padegimas S.J., Kovacic P. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2672.
121. Fisher R.D., Bogard T.D., Kovacic P. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7599.
122. Kling T., Nazareno M.B., Kovacic P. // Ibid. 1972. V. 94. P. 2157.
123. Kling T.A., White R.E., Kovacic P. // Ibid. 1972. V. 94. P. 7416.
124. Abramovitch R.A., Davis B. // Chem. Rev. 1964. V. 64. P. 149.
125. Ingold C.K. // Structure and Mechanism in Organic Chemistry / 2nd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1969. P. 906.
126. Abramovitch R.A., Kyba E.P. // The Chemistry of the Azide Group / Ed. S. Patai. N.Y.: Intersci., 1971. P. 234.
127. Gudmundsen C.H., McEwen W.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 329.
128. Pritzkow W., Pohl G. // J. Pract. Chem. 1963. B. 20. S. 132.
129. Pritzkow W., Mahler G. // Ibid. 1959. B. 8. S. 314.
130. Smith P.A.S. // Molecular rearrangement. V.1 / Ed. P. de Mayo. N.Y.: Intersci. Publ. Inc., 1963. P. 479.
131. L'abbé G. // Chem. Rev. 1969. V. 69. P. 345.
132. Banthorpe D.B. // The chemistry of axido group / Ed. S. Patai. L.: Wiley, 1971. P. 398.
133. Doyle M.P., Wierenga W. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 4999.
134. Doyle M.P., Wierenga W. // Ibid. 1972. V. 94. P. 3896.
135. McGirk R.H., White E.H. // Ibid. 1973. V. 95. P. 3804.
136. Doyle M.P., Hedastrand D.M., Busman S.C. et al. // Ibid. 1975. V. 97. P. 5554.
137. De Rosa M.Ph.D. City University, New York. 1974. P. 99.
138. Perrott J.R., Stedman G., Uysal N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1977. P. 274.
139. Cadogan J.I.G., Rowley A.G. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1974. P. 179.
140. Hiyama T., Koide H., Nozaki H. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 2143.
141. Serve D. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 432.
142. Grossi P.-I., Marchetti L., Ramassene R. et al. // J. Electroanalyst. Chem. 1978. V. 87. P. 353.
143. Huntress W.T., Elleman D.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 3565.
144. Нефедов В.Д., Зайцев В.М., Торопова М.А. // Успехи химии. 1963. Т. 32. С. 1367.
145. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Торопова М.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 35.
146. Беспалов В.Я., Коробочки Н.А. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 1381.
147. Ikuta S., Iwata S., Inamura M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4671.
148. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Бермудес Р.К. // Радиохимия. 1983. Т. 25. С. 72.
149. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Шишкунов В.А. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 1351.
150. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Шишкунов В.А. // Там же. 1976. Т. 12. С. 1495.
151. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Кужелев Л.П. и др. // Радиохимия. 1985. Т. 27. С. 690.
152. Нефедов В.Д., Харитонов Н.П., Синотова Е.Н. // Химия и практическое применение Si- и P-органических соединений: Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1980. С. 135.
153. Gleiter R., Hoffman R. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 5899.
154. Breslow D.S., Edwards E.J. // Tetrahedron Lett. 1972. P. 2041.
155. Felt G.R., Linke S., Lwowski W. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 2128.
156. Olah G.A., Lin H.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 549.
157. Olah G.A., Kuhn S.J., Food S.H. // Ibid. 1961. V. 83. P. 4581.
158. Borsche W. // Chem. Ber. 1942. B. 75. S. 1312.
159. Iddon B., Meth-Cohn O. // Angew. Chem. 1979. B.18. S. 900.

## THE MODERN STATE OF THE NITRENIUM IONS PROBLEM

*Simonova T.P., Nefedov V.D., Toropova M.A., Kirillov N.F.*

The review covers chemistry of nitrenium ions — reactive nitrogen-containing particles with incomplete (sextet) electronic shell and formally positive charge of two-valent nitrogen atom. The majority of the known methods of ions generation have been discussed. They include nuclear-chemical method developed by authors, the reactions of ions, their structure and role in the chemistry of nitrogen-containing compounds.

The bibliography contains 159 references.