

Перегруппировки катионных органических σ - и π -комплексов

Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин

Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. академика Лаврентьева, 9, факс (383–2) 35–4752

Рассмотрены структурно-кинетические и стереохимические аспекты перегруппировок катионных σ - и π -комплексов ненасыщенных органических соединений с электрофильными реагентами, не содержащими атомов металла, а также эффекты среды и фазового состояния в таких перегруппировках.

Библиография — 299 ссылок.

Оглавление

I. Введение	672
II. Типы перегруппировок σ - и π -комплексов	673
III. σ, σ -Перегруппировки	673
IV. σ, π -Перегруппировки	691
V. π, π -Перегруппировки	696
VI. О возможности 2- σ, π -перегруппировок	698

I. Введение

Последние десятилетия ознаменовались интенсивным изучением строения и реакционной способности катионных органических σ - и π -комплексов[†], генерируемых в условиях «долгой жизни».^{1–33} «Долгоживущие» σ - и π -комплексы привлекают внимание исследователей в связи с тем, что они являются близкими структурными аналогами интермедиатов некоторых органических реакций, имеющих большое теоретическое и практическое значение. В числе таких реакций электрофильное ароматическое замещение,^{20, 36–38} кислотно-катализируемые превращения органических соединений,^{39–41} электрофильное присоединение,⁴² сольволиз с анхимерным содействием.⁴³

Благодаря широкому использованию современных физических методов накоплена обширная информация о строении и реакционной способности катионных σ -комплексов.^{1–33} Однако работы, посвященные исследованию строения и реакционной способности катионных π -комплексов, немногочисленны, а их результаты зачастую неоднозначны (см., например,^{2, 23, 25, 29}). Еще более ограничены экспериментальные данные о взаимопревращении катионных σ - и π -комплексов (схема 1, путь A), хотя во многих случаях оно является ключевым и определяет состав продуктов реакции.^{20, 42, 43}

Г.И.Бородкин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории изучения механизмов органических реакций НИОХ СО РАН. Телефон (383–2) 35–6386

Область научных интересов: химия карбокатионов и физическая органическая химия.

В.Г.Шубин. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон (383–2) 35–1651. E-mail: vshubin@orchem.nsk.su

Область научных интересов: теоретические и прикладные аспекты тонкого органического синтеза, катионные комплексы органических соединений, органические реакции в упорядоченных средах.

Дата поступления 14 февраля 1995 г.

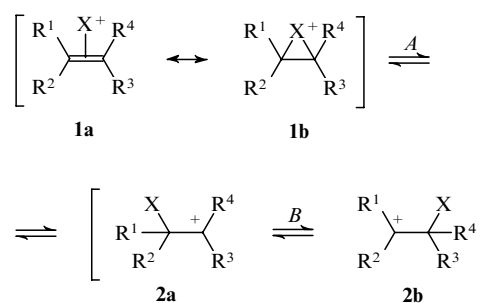


Схема 1

В принципе, данные об энергетике взаимопревращения катионных σ - и π -комплексов можно получить, используя квантовохимические расчеты (ср.^{44–47}). Однако этот подход имеет существенные ограничения, обусловленные, в частности, ненадежностью расчетных методов.^{46, 48} В этом отношении весьма показательны результаты квантовохимических расчетов простейших σ - и π -комплексов — этильного катиона и его π -аналога, для которых в зависимости от выбранного метода расчета значения относительной энергии изменяются в очень широких пределах (от 23.5 до –33.2 ккал·моль^{–1}).^{43, 46}

Цель настоящего обзора — рассмотреть состояние исследований, в первую очередь экспериментального характера, в области перегруппировок катионных σ - и π -комплексов. Это необходимо для разработки подходов к управлению многочисленными органическими реакциями, в которых указанные комплексы выступают в качестве интермедиатов. Мы ограничимся рассмотрением данных о комплексах соединений с

[†] Термин σ -комплекс используется нами в традиционном смысле²⁰ для обозначения частицы, которая образуется в результате одноцентрового σ -связывания электрофильного агента с ненасыщенной системой за счет двух электронов π -системы. Термин π -комплекс соответствует аддукту, образованному посредством n -центрового ($n > 1$) связывания электрофильного агента с π -системой ненасыщенного соединения.^{34, 35}

электрофильными агентами, не содержащими атомов металлов. Особое внимание будет уделено вырожденным перегруппировкам σ - и π -комплексов, для которых энергия исходного и конечного состояний одинакова. Согласно концепции Маркуса^{49, 50} и другим аналогичным подходам,⁵¹ кинетические характеристики вырожденных процессов являются фундаментальными в структурно-кинетической теории.

II. Типы перегруппировок σ - и π -комплексов

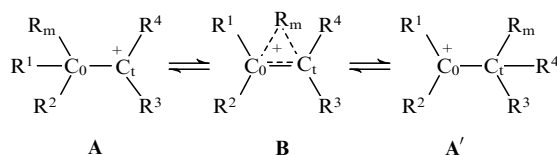
Можно выделить три основных типа перегруппировок σ - и π -комплексов: σ, σ -, σ, π - и π, π -перегруппировки (см. рисунок). К первым относятся одностадийные перегруппировки σ -комплексов (*a*), а также двухстадийные, протекающие с образованием π -комплексов в качестве малоустойчивых интермедиатов (*b*). Перегруппировки, характеризующиеся близкой устойчивостью σ - и π -комплексов, можно отнести к σ, π -типу (*c*). Наконец, одностадийные перегруппировки π -комплексов (*d*) или двухстадийные, протекающие с образованием неустойчивого σ -комплекса (*e*), могут быть квалифицированы как π, π -перегруппировки.

Более детальная классификация σ, σ -перегруппировок включает учет числа разрывающихся (*n*) и образующихся (*m*) σ -связей (*n* $\sigma, m\sigma$ -перегруппировка). Если принять во внимание возможность координации апикальной группы (мигранта) с различным числом атомов остова комплекса, то взаимопревращение π -комплексов можно определить как $\pi(m\eta), \pi(m\eta)$ -перегруппировки. В соответствии с этим взаимопревращение σ - и π -комплексов можно отнести к $n\sigma, \pi(m\eta)$ -перегруппировке.

III. σ, σ -Перегруппировки

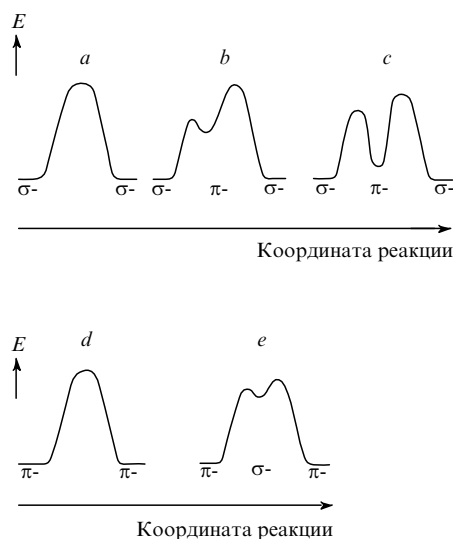
Среди σ, σ -перегруппировок катионных σ -комплексов наиболее важными и широко изученными являются перегруппировки, осуществляющиеся посредством 1,2-сдвига мигранта (R_m) к электронодефицитному атому углерода — карбокатионному центру (C_1) (схема 2).

Схема 2



Согласно принципу наименьшего движения, при 1,2-сдвиге мигрант должен перемещаться вдоль связи C_0-C_1 через состояние π -связанности (интермедиат или переходное состояние B),^{20, 22} и при определенных допущениях значения кинетических параметров таких перегруппировок могут служить характеристикой относительной устойчивости σ - и π -комплексов. Основным инструментом для исследования подобных перегруппировок, протекающих с большими скоростями, является метод динамического ЯМР,^{15, 16, 20, 21, 52} а в случае медленных превращений — метод меченых атомов.^{15–17, 20, 53} К настоящему времени изучены вырожденные перегруппировки «долгоживущих» катионных σ -комплексов с разно-образными мигрантами σ -, π - и π -типа; кинетические характеристики 1,2-сдвига этих мигрантов представлены в табл. 1–4.

Весьма важным является то обстоятельство, что приведенные в литературе данные^{15, 17, 20, 21} указывают на отсутствие существенного влияния природы противоиона и растворителя на скорость внутримолекулярных перегруппировок «долгоживущих» катионных σ -комплексов. Поэтому первоначально мы рассмотрим структурно-кинетические закономерности этих перегруппировок. Для выявления таких закономерностей весьма плодотворным оказался под-



Зависимость энергии от координаты реакции для некоторых типов перегруппировок σ - и π -комплексов

ход, заключающийся в разделении σ -комплекса на два структурных фрагмента — мигрант (R_m) и остова (оставшаяся часть иона) — и в установлении зависимостей между строением этих фрагментов и скоростью перегруппировки.^{3, 15, 20, 21}

1. Структурные эффекты остова

Естественно предположить, что в отсутствие осложняющих факторов скорость перегруппировки для фиксированного мигранта должна возрастать при увеличении электрофильности карбокатионного центра C_1 (ср.⁷⁶). Действительно, для 1,2-сдвигов мигрантов σ - (H, Me), π - (Ph) и π -типов (Cl) в арениевых ионах (см. табл. 1–4) выявлены следующие линейные корреляционные зависимости:

$$y = a_i + b_i \zeta, \quad (1)$$

где y — $\lg k$ (k — константа скорости), свободная энергия активации ($\Delta G^\ddagger$) или энергия активации (E_a); ζ — химический сдвиг атома C_1 (δC_1^+), отражающий степень электронного дефицита¹³⁸; q_i^+ — величина полного или π -заряда.^{78–81, 97, 102, 111, 125, 129, 134}

В работе¹⁰² дана упрощенная интерпретация подобных зависимостей в рамках метода ВМО,¹³⁹ а позже проведен более строгий квантовохимический анализ изменений коэффициентов a_i и b_i при варьировании мигрантов R_m .^{140–143} Поведение коэффициентов a_i и b_i в соотношении (1) таково, что ряды относительной миграционной способности неоднотипных R_m (H, Me, Ph, Cl, NO₂) не являются универсальными.^{21, 78, 129}

Примечательно, что для экстраполяционных прямых значение $\Delta G^\ddagger = 0$ достигается при различных δC_1^+ . Это, по-видимому, указывает на возможность обращения относительного расположения энергетических уровней σ -комплексов (A, A') и π -комплекса (B) (или соответствующего ему переходного состояния B) (см. схему 2) при увеличении заряда в карбониевом центре, причем склонность мигрантов R_m к образованию π -комплексов возрастает в следующем ряду: H < Me < Ph < NO₂ < Cl.^{78, 129}

Помимо параметров δC_1^+ и q_i^+ в качестве характеристики степени электронного дефицита на атоме C_1 в ряду родственных σ -комплексов можно использовать σ^+ -константы заместителей,^{78, 102, 125} частоты валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ кетонов, соответствующих замене фрагмента $C_1^+ - \text{Me}$

Таблица 1. Кинетические характеристики 1,2-сдвига атома водорода для вырожденных перегруппировок σ -комплексов

Структурная формула	σ -Комплекс	R (X или Y)	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	lg A _{1,2}	$\Delta G^\ddagger$, ^a ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	3a	Me	SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ ^b			3.1±0.1 (–138°C)	54
	3b	CD ₃	SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ ^b			3.0±0.1 (–138°C)	54
	3c	Et	SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ ^b			4.4±0.2 (–116°C)	54
	3d	Ph	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			> 10.2 (–80°C)	55
	4a	Ph	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			> 16.8 (37°C)	55
	4b	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF			> 14.7 (0°C)	56
	5a	H	SbF ₅ – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂			> 10 (–61°C)	57
	5b	Me	SbF ₅ – SO ₂ ClF			≤ 6.6±0.5 (–95°C)	58
	6a	H	HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF или HF – SbF ₅ – SO ₂ ClF SbF ₅ – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ ^b			< 5.5 (–130°C)	59, 60
	6b	Me				≤ 4.7 (–150°C)	61
	7		SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ ^b			3.1±0.1 (–139°C)	54
	8		HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF			3.7±0.1 (–137°C)	54
	9a	H		10.8±0.6 ^e	12.3 ^e	4.0 ^d	62
	9b	Me	SbF ₅ – SO ₂ – SO ₂ F ₂ HSO ₃ F – SO ₂ ClF			11.5 (25°C) ≥ 12 ^d	64 65
	10		HSO ₃ F – SO ₂ ClF			> 14.1 (–10°C)	66
	11a	R = H, X = H	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			7.2 (25°C)	65
	11b	R = H, X = Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			7.3 (–115°C)	66, ср. 65, 67

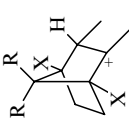
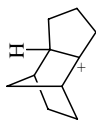
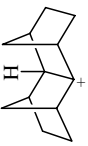
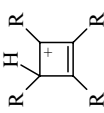
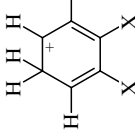
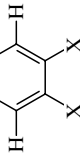
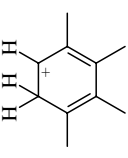
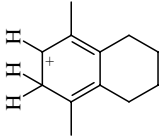
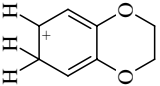
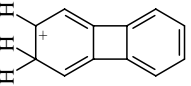
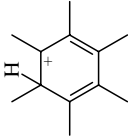
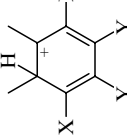
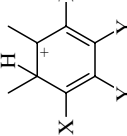
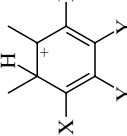
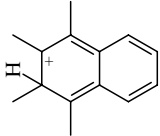
	11c	R = Me, X = Me	HSO ₃ F–SO ₂ ClF		7.4 (–110°C)	67
	12		SbF ₅ –SO ₂ ClF		7.2±0.5 (–110°C)	68
	13		HSO ₃ F–SO ₂ ClF		7.0 ^d	62, 69
	14		SbF ₅ –SO ₂ ClF		≥15 (0°C)	62
	15a	H	HSO ₃ F–SbF ₅ –SO ₂ ClF (SO ₂)		> 15.8 (20°C) ^e	70
	15b	Me	CH ₂ Cl ₂ (анион AlCl ₄ [–])		> 19.2 (80°C) ^e	71
	16a	H	HF–SbF ₅ –SO ₂ ClF–SO ₂ F ₂	10±1	15.3±1.6	72, 73
	16b	Me	HF–SbF ₅ –SO ₂ ClF	5.3±0.8	8.5±0.6	74
	16c	F	HF–SbF ₅ –SO ₂ ClF	5.7±0.8	8.6±0.7	74
	16d	OH	HSO ₃ F–SbF ₅ –SO ₂ ClF		> 13.6 (–20°C) ^e	75
	16e	OMe	HF–BF ₃		> 14.7 (20°C)	76
	17		HF–BF ₃	11.6	13.0	76

Таблица 1 (продолжение)

Структурная формула	σ -Комплекс	R (X или Y)	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^{\neq}_a$, ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	18		HF – BF ₃	11.2	13.0	10.9 (25°C)	76
	19		HF – BF ₃			> 16.3 (0°C)	76
	20		HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF			~ 12.4 (– 32°C)	77
	21		HF – BF ₃ или HF – SbF ₅ HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF	11.3 11.8 ± 0.2	13.3 13.5 ± 0.2	10.6 (25°C) 10.8 (25°C)	76 78
	22a	X = Cl, Y = Me	HF – SbF ₅ – SO ₂ ClF			~ 10.9 (– 60°C)	79
	22b	X = Cl, Y = Cl	HF – SbF ₅ – SO ₂ ClF	8.5 ± 0.2	11.1 ± 0.2	10.8 (25°C)	80
	22c	X = F, Y = F	HF – SbF ₅ – SO ₂ ClF	10.2 ± 0.2	12.6 ± 0.2	10.5 (25°C)	80
	23		CF ₃ SO ₃ H – SbF ₅			12.8 (62°C)	81

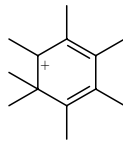
	24a	H	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	12.6±0.1	12.6±0.1	12.8 (25°C)	82
	24b	Me	HCl – Al ₂ Cl ₆ – CH ₂ Cl ₂			~15 (3°C)	83
	25		CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF			> 14.6 (–2°C)	82
	26a	H	HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF			> 16.9 (40°C) ^e	84
	26b	Me	HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF	13.8±0.3	13.3±0.3	13.1 (25°C)	85 (ср.84)
	27a	H	HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	8.7±0.3	12.8±0.3	8.7 (25°C)	78
	27b	Br	HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	8.8±0.2	12.8±0.2	8.8 (25°C)	78
	27c	Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	9.8±0.3	12.8±0.4	9.8 (25°C)	78
	27d	CF ₃	HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	7.5±0.3	13.5±0.5	6.5 (25°C)	78
	28		HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF			8.2 (–30°C)	86

Примечание. Здесь и далее свободный валентный штрих в структурных формулах обозначает метильную группу. Для простоты в структурных формулах не отражена π-, σ-делокализация.

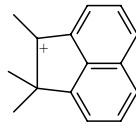
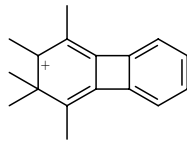
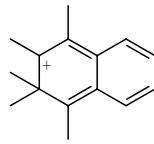
^a Значения $\Delta G^\#$ вычислены по формуле: $\Delta G^\# = 2.3RT[\lg(kT/h) - \lg k_{1,2}]$ (в скобках приведены соответствующие температуры), $\lg A_{1,2} = \lg A - \lg f$, где f — статистический фактор; принято: $f = 4$ для иона **16a**, $f = 2$ для катионов **16b**, **c**, **17**, **18**, **20**, **21**. ^b Кислота не указана, вероятно, SbF₅. ^c На основании литературных данных принято, что $k < 10\text{ с}^{-1}$. ^d Температура не указана. ^e Согласно литературным данным, ^{61, 63} приведенные в таблице значения кинетических параметров относятся к 1,2-сдвигу атома *экзо*-H; величина $\Delta G^\#$ 1,2-сдвига атома *эндо*-H превышает 20 ккал · моль^{–1}.

Таблица 2. Кинетические характеристики 1,2-сдвига алкильных групп для вырожденных перегруппировок σ -комплексов

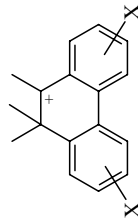
Структурная формула	σ -Комплекс	R или X	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	lg A _{1,2}	$\Delta G^\ddagger$, ^a ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	29		SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂ ^b			3.8±0.1 (–136°C)	54
	30					> 20 ^c	4
	31					14.5 ^c	4
	32a	H	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			8.3(25°C) ^d	87
	32b	Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			9.4 (–94°C)	67
	33a	H	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			9.4 (–67°C) ^e	67
	33b	Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			~ 12.9 (–50°C) ^f	67
	34a	Me	CH ₂ Cl ₂ (анион AlCl ₄ [–]) 94%-ная H ₂ SO ₄ HSO ₃ F			> 16.1 (25°C) ^g > 19.2 (80°C) > 27.5 (70°C)	71 88, 89 88, 89
	35		HSO ₃ Cl 9.4 M H ₂ SO ₄ CF ₃ COOH (анион AlCl ₄ [–])	18.2±0.6 15.2 18.3±1.8 ^h 18.4±0.8 16.5±0.1	12.9±0.4 11.7 13.0±1.2 ^h 13.1±0.6 11.5±0.1	18.1 (25°C) 18.0 (25°C) 17.9 (25°C) 18.3 (25°C)	90 91 92 93



35	CH ₂ Cl ₂ (анион SbCl ₆ ⁻)	17.4±0.2	12.4±0.1	17.9 (25°C)	94, 95
	SOCl ₂ (анион AlCl ₄ ⁻)	10.5±0.2	4.8±0.2	21.4 (25°C)	93, 95
	Кристалл (анион BF ₄ ⁻)	16.4±0.5	10.2±0.5	19.9 (25°C)	95
	Кристалл (анион BPh ₄ ⁻)	15.1±0.5	9.2±0.5	20.0 (25°C)	95
	Кристалл (анион SbCl ₆ ⁻)	18.3±0.2	13.5±0.2	17.3 (25°C)	94, 95
	Кристалл (анион AlCl ₄ ⁻), на Al ₂ O ₃	15.0±0.2	10.3±0.2	18.4 (25°C)	96
36	CF ₃ SO ₃ H, HSO ₃ F – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂			22.7 (–125°C)	97

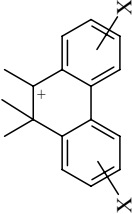
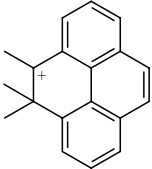
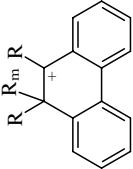
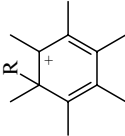
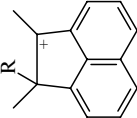


37	CF ₃ SO ₃ H	19.4±0.4	13.5±0.2	18.5 (25°C)	98
38	CF ₃ SO ₃ H	18.5±0.3	12.9±0.2	18.4 (25°C)	85
	Кристалл (анион AlCl ₄ ⁻)	22.5±0.5	13.7±0.4	21.3 (25°C)	99, 100



39a	H	$\text{HCl}-\text{Al}_2\text{Cl}_6-\text{CH}_2\text{Cl}_2$	12.1 ± 0.2	13.2 ± 0.2	$11.5 (25^\circ\text{C})$	101
		$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$	12.2 ± 0.1	13.3 ± 0.1	$11.5 (25^\circ\text{C})$	102
39b	3,6-Br ₂	$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$	11.2 ± 0.2	12.5 ± 0.1	$11.6 (25^\circ\text{C})$	102
39c	3,6-Me ₂	$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$	13.4 ± 0.3	12.8 ± 0.2	$13.4 (25^\circ\text{C})$	102

Таблица 2 (продолжение)

Структурная формула	σ-Комплекс	R или X	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^\ddagger$, ^a ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	39d	3,6-(CF ₃) ₂	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	7.9±0.1	11.5±0.1	9.7 (25°C)	102
	39e	2,7-Br ₂	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	10.2±0.2	12.3±0.2	10.9 (25°C)	102
	39f	4,5-Me ₂	CF ₃ SO ₃ H, HSO ₃ F – SO ₂ ClF	14.1±0.2	12.8±0.2	14.1 (25°C)	103
	40		HSO ₃ F – SO ₂ ClF	11.7±0.1	12.8±0.1	11.7 (25°C)	102
	41a	R _m = Me, R = Et	HCl – Al ₂ Cl ₆ – CH ₂ Cl ₂			~ 12 (25°C)	104
	41b	R _m = Et, R = Me	HCl – Al ₂ Cl ₆ – CH ₂ Cl ₂			10.1 (25°C)	104
	41c	R _m = Et, R = Et	HCl – Al ₂ Cl ₆ – CH ₂ Cl ₂	10.1	12.4	10.6 (25°C)	104, 105
	42	Et	CF ₃ COOH			16.0 (25°C)	15, 106
	43	Et	CF ₃ SO ₃ H	16.3±0.3	12.3±0.2	17.0 (25°C)	107
	44	CH ₂ – CH = CH ₂	HSO ₃ F			> 12.8 (– 50°C)	108

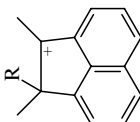
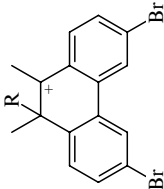
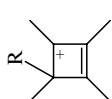
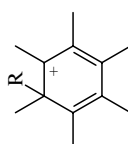
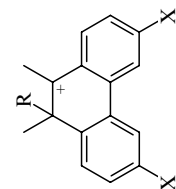
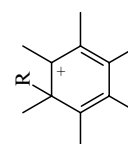
	45	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	HSO_3F	> 15.9 (0°C)	108		
	46	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$	8.1 (−90°C)	108		
	34b	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$	> 12.9 (−90°C)	109		
	47	CH_2Cl	HSO_3F или CF_3COOH	> 19.5 (60°C)	106, 110		
	48a	Me	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	17.7±0.5	12.7±0.4	17.8 (25°C)	111
	48b	CF_3	HSO_3F	13.8±0.3	13.0±0.2	13.5 (25°C)	111
	48c	Br	HSO_3F	16.2±0.4	13.0±0.3	15.9 (25°C)	111
	49	CHCl_2	CHCl_3 (анион Al_2Cl_7^-)	> 18.3 (40°C)			15, 106
	50	CH_2CHO	HSO_3F	> 11.7 (−70°C)			15, 106

Таблица 2 (окончание)

Структурная формула	σ-Комплекс	R или X	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^\ddagger$, ^a ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	51a	H	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	12.4±0.3	13.9±0.3	10.9 (25°C)	112
	51b	<i>p</i> -Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	10.4±0.3	13.4±0.3	9.6 (25°C)	113
	51c	<i>p</i> -CF ₃	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	14.5±0.3	13.4±0.2	13.7 (25°C)	113
	51d	<i>p</i> -Cl	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	12.6±0.4	13.7±0.4	11.4 (25°C)	113
	51e	<i>m</i> -F	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	13.4±0.2	13.2±0.2	12.8 (25°C)	113
	52	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	HSO ₃ F			14.7 (0°C)	107, 114
	53a	Ph	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	7.9±0.2	11.6±0.2	9.5 (25°C)	115
	53b	C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>m</i>	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.2±0.1	12.2±0.1	10.0 (25°C)	115
	53c	C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	8.8±0.1	12.3±0.1	9.5 (25°C)	115
	53d	C ₆ H ₄ Cl- <i>m</i>	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	8.2±0.2	11.5±0.2	10.0 (25°C)	115
	53e	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.8±0.1	12.6±0.1	10.1 (25°C)	115, 116
	54		HSO ₃ F – SO ₂ ClF			≤ 6.6 (– 105°C)	117

^a См. сноску «а» к табл. 1; принято: $f = 4$ для иона **35**, $f = 3$ для иона **29**, $f = 2$ для катионов **36–40, 41c**. ^b Кислота не указана, по-видимому, SbF₅. ^c Значение оценено (температура не указана). ^d Для сдвига *экзо*-метильной группы; для сдвига *эндо*-метильной группы $\Delta G^\ddagger_{-66^\circ\text{C}} > 10.7$ ккал · моль⁻¹ (см. 4.87). ^e Для сдвига *экзо*-метильной группы; для сдвига *эндо*-метильной группы $\Delta G^\ddagger = 19.5$ ккал · моль⁻¹ (см. 63). ^f По-видимому, для сдвига *экзо*-метильной группы. ^g На основании литературных данных принято, что $k < 10 \text{ с}^{-1}$. ^h Значения вычислены авторами обзора ¹⁵ на основании кинетических данных, приведенных в работе ⁹¹.

Таблица 3. Кинетические характеристики 1,2-сдвига арильных групп для вырожденных перегруженных перерушировок σ-комплексов

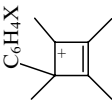
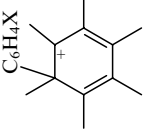
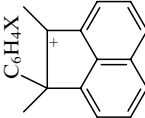
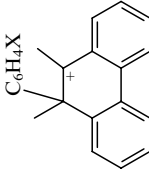
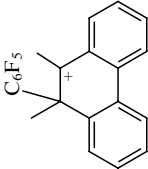
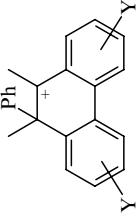
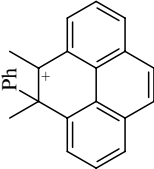
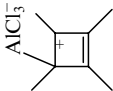
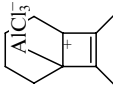
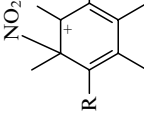
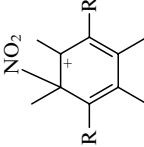
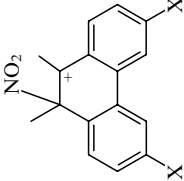
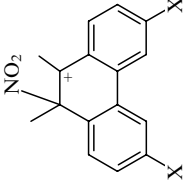
Структурная формула	σ-Комплекс	X или Y	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹ (25°C) ^a	Ссылки
	55a	H	94%-ная H ₂ SO ₄			> 17.5 (50°C) ^b	15, 89
	55b	<i>p</i> -FSO ₂	PhCl (анион Al ₂ Cl ₇ ⁻) HSO ₃ F			> 20.3 (100°C) ^b > 18.6 (70°C) ^b	15, 89 15, 89
	56a	H	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	16.8±0.2	12.5±0.2	17.2	118
			Кристалл (анион AlCl ₄ ⁻)	13.6±0.1	5.9±0.1	23.0	119
	56b	<i>p</i> -Me	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	16.0±0.8	12.6±0.9	16.3	120, ep.121
	56c	<i>p</i> -Cl	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	17.9±0.3	12.8±0.3	17.9	120, ep.121
	56d	<i>m</i> -CF ₃	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	20.0±0.3	12.8±0.3	20.0	120, ep.121
	57a	H	CF ₃ SO ₃ H	11.4±0.2	11.7±0.2	12.8	122, ep.123
	57b	<i>p</i> -Me	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	9.4±0.1	11.6±0.1	11.1	122, ep.123
	57c	<i>p</i> -Cl	CF ₃ SO ₃ H	12.2±0.3	11.8±0.2	13.6	122, ep.123
	57d	<i>m</i> -Cl	CF ₃ SO ₃ H	14.4±0.2	12.0±0.1	15.5	122, ep.123
	57e	<i>p</i> -CF ₃	CF ₃ SO ₃ H	17.1±0.1	13.1±0.1	16.7	122, ep.123
	57f	<i>m</i> -CF ₃	CF ₃ SO ₃ H	16.4±0.2	12.9±0.1	16.3	122, ep.123
	58a	H	HCl – Al ₂ Cl ₆ – CH ₂ Cl ₂	8.9±0.1	12.1±0.1	9.7	124
			HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.0±0.2	12.2±0.2	9.8	124
	58b	<i>p</i> -Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.4±0.1	12.5±0.1	9.8	125
	58c	<i>p</i> -MeO	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	6.5±0.2	11.0±0.2	8.9	124
	58d	<i>p</i> -Cl	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.8±0.1	12.4±0.1	10.3	106
	58e	<i>p</i> -F	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.3±0.1	12.5±0.1	9.7	124
	58f	<i>m</i> -F	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	11.5±0.1	12.6±0.1	11.8	124
	58g	<i>p</i> -CF ₃	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	11.7±0.2	12.0±0.1	12.8	124
	59		HSO ₃ F			> 19.1 (60°C)	106, 124
	60a	3,6-Br ₂	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	8.2±0.2	11.6±0.2	9.8	125
	60b	3,6-Me ₂	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	10.7±0.1	11.9±0.1	11.9	125
	60c	3,6-(CF ₃) ₂	HSO ₃ F – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	6.4±0.2	12.7±0.3	6.5	125
	60d	2,7-Br ₂	HSO ₃ F – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	7.3±0.1	11.8±0.2	8.7	125
							

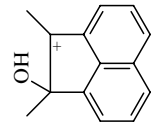
Таблица 3 (окончание)

Структурная формула	σ-Комплекс	X или Y	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹ (25°C) ^a	Ссылки
	61		HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.4±0.2	12.4±0.2	9.9	125

^a См. сноску «а» к табл. 1; $f = 2$ для ионов **56a–d**. ^b На основании литературных данных ⁸⁹ принято, что $k < 10 \text{ с}^{-1}$.

Таблица 4. Кинетические характеристики 1,2-сдвига мигрантов AlCl₃[–], NO₂, OR, SO₃H и NaI для вырожденных перегруппировок σ-комплексов

Структурная формула	σ-Комплекс	R или X	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^\ddagger$, ^a ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	62		Cl ₃ CHCHCl ₂	20.3	16.1	15.8 (25°C)	126
	63		Cl ₃ CHCHCl ₂			19.8 (92°C)	126
	64a	Me	HSO ₃ F – SO ₂	(16.8±1.5) 13.3±1.3 ^b	13.1±1.2 ^b 13.5±0.2	12.9 (25°C) ^b 12.2 (25°C)	127, ср. 128 129
	64b	Cl	HSO ₃ F – SO ₂ ClF HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF HSO ₃ F – SO ₂ ClF или CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF HSO ₃ F – SO ₂ ClF	13.2±0.3 12.6±0.4	12.9±0.4	12.4 (25°C) 9.0 (–100°C)	129 79
	65a	H	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂			8.9 (–90°C)	79
	65b	Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF			7 (–105°C) 9.9 (–89°C) 9.8 (–85°C)	129 129 129



66

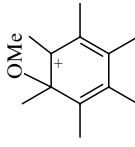
HSO₃F–SO₂ClF

15.4±0.3

16.4±0.3

10.5 (25°C)

130

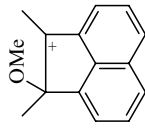


67

HSO₃F

> 11.7 (–75°C)

106, 131

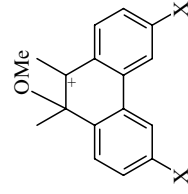


68

HSO₃F–SO₂ClF (1 : 1)
HSO₃F–SO₂ClF (1 : 3)
HSO₃F–SO₂ClF (1 : 6)
HSO₃F–SO₂ClF (1 : 8)
HSO₃F–SO₂ (1 : 4)
HF
CF₃SO₃H–SO₂ClF (1 : 4)
HSO₃F–*n*SbF₅–SO₂ClF^c

13.0±0.5
12.2±0.4
9.4±0.3
14.8±0.5
14.5±0.4
12.3±0.3
10.3 (25°C)
9.9 (25°C)
10.1 (25°C)
9.1 (–110°C)
10.4 (–55°C)
10.1 (–57°C)
9.0 (–102°C)
12.4 (25°C)
10.8 (25°C)
10.3 (25°C)
10.2 (25°C)
9.8 (25°C)
14.3 (0°C)

132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132
132



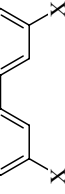
69a

H

HSO₃F–SO₂ClF

< 9.2 (–100°C)^d

133



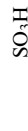
69b

Br

HSO₃F–SO₂ClF

< 9.2 (–100°C)^d

133



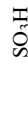
69c

Me

HSO₃F–SO₂ClF

< 10.3 (–80°C)^d

133



70

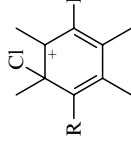
HSO₃F

19.2±0.4

15.4±0.3

15.6 (25°C)

128



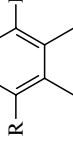
71a

Me

HSO₃F
HCl–Al₂Cl₆–CH₂Cl₂
HSO₃F

13.5±0.2
13.0±0.7
14.7 (25°C)
14.6 (25°C)
13.2 (–15°C)

134
134
79



71b

Cl

Таблица 4 (окончание)

Структурная формула	σ -Комплекс	R или X	Кислота, растворитель	E_a , ккал · моль ⁻¹	$\lg A_{1,2}$	$\Delta G^\ddagger,^a$ ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	72a	Cl	HF – SbF ₅ – SO ₂ ClF	10.7±0.2	12.0±0.1	11.8 (25°C)	135
	72b	F	HF – SbF ₅ – SO ₂ ClF			12.3 (–42°C)	135
	73		HSO ₃ F – SO ₂ ClF	10.5±0.2	13.5±0.2	9.5 (25°C)	134
	74a	H	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF – SO ₂ F ₂	~5.6		~6.3 (–110°C)	134
	74b	Me	CF ₃ SO ₃ H – SO ₂ ClF	6.6±0.1	11.5±0.1	8.3 (25°C)	134
	75		HSO ₃ F – SbF ₅ – SO ₂ ClF			11.6 (–40°C)	86
	75a	Me	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	10.3±0.3	13.6±0.4	9.2 (25°C)	136
	75b	Cl	HSO ₃ F – SO ₂ ClF			~7.4 (–110°C)	79
	76		HSO ₃ F – SO ₂ ClF	5.1±0.2	12.3±0.2	5.8 (25°C)	137
			AlBr ₃ – CH ₂ Cl ₂	3.9±0.2	11.1±0.2	6.2 (25°C)	137

^a См. сноску «а» к табл. 1; $f = 2$ для ионов **62**, **64a**, **70**, **71a**, **75a**. ^b Вычислено авторами обзора ¹⁵ на основании кинетических данных работы ¹²⁷, ср. ¹⁰⁶. ^c В указанных опытах $0 < n < 1$, причем значение n возрастает снизу вверх. Соотношение кислоты : разбавитель составляет 1 : 2. ^d На основании литературных данных ¹³³ принято, что $k > 10 \text{ c}^{-1}$.

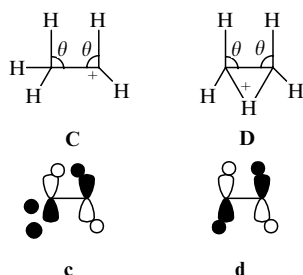
в σ -комплексе на фрагмент $C=O$.^{78, 125, 144} Выполнимость линейных корреляционных зависимостей такого типа проведена на примере 1,2-сдвигов атомов водорода,⁷⁸ Me-¹⁴⁴ и Ph-групп¹²⁵ в арениониевых ионах.

Соотношения типа (1) ($\zeta = \delta C_i^+$ или q_i^+) не выполняются для перегруппировок 1- R_m -1,2-диметил-3,4,5,6-тетрафторбензолониевых ($R_m = H, Cl$)^{80, 135} и 1- R_m -1,2,3,4-тетраметилбифениленониевых ($R_m = H, Me$) ионов,^{82, 98} причем в первом случае качество корреляции существенно улучшается, если вместо параметра δC_i^+ использовать разность химических сдвигов атома C_i арениониевого иона и его предшественника — соответствующего арена.¹³⁵ В работе¹⁴⁵ показано, что учет наряду с параметром q_i^+ величин логарифмов констант основности аренов ($\lg K$), получаемых в результате мысленного отрыва мигранта R_m^+ от катиона, позволяет количественно описывать перегруппировки арениониевых ионов как бензоидного, так и небензоидного типа в рамках следующей двухпараметровой корреляционной зависимости:

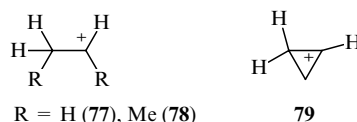
$$\Delta G^\ddagger = a + b q_i + c \lg K \quad (2)$$

В дальнейшем этот подход был распространен и на перегруппировки алифатических карбокатионов.¹⁴⁶

Более серьезные ограничения возникают при попытке использования соотношений (1) для количественного описания перегруппировок σ -комплексов, имеющих неоднотипные остовы. Так, например, в случае 1- R_m -1,2-диметилаценафтиленониевых ионов ($R_m = H, Me, Cl$)¹³⁴ разности рассчитанных на основе соотношений типа (1) и экспериментально определенных значений $\Delta G^\ddagger$ достигают 5–7 ккал·моль⁻¹. Возрастание активационного барьера при уменьшении размера цикла, на фоне которого осуществляется миграция, обнаружено также для изомерных σ -комплексов **24a** и **25** (см. табл. 1). Аналогичное увеличение $\Delta G^\ddagger$ наблюдается при переходе от 2-бутильного катиона ($\Delta G_{-140^\circ C}^\ddagger < 1.9$ ккал·моль⁻¹)^{15, 54} к циклобутильному иону (**5a**) (см. табл. 1).⁵⁷ В работе¹⁴⁹ методами MINDO/3 и *ab initio* определена зависимость разности энергий σ -комплекса (**C**) и π -комплекса (**D**) от величины угла θ и показано, что активационный барьер 1,2-сдвига атома водорода возрастает при уменьшении этого угла.



Одной из причин роста активационного барьера 1,2-сдвига является увеличение разрыхляющего взаимодействия атомных орбиталей в занятых МО (**c** и **d**), отвечающих структурам **C** и **D**, вследствие укорочения связи C_0-C_1 (1.49 и 1.40 Å соответственно). Расчет методами MINDO/3 и *ab initio* барьеров 1,2-сдвига атома водорода в ациклических и циклических σ -комплексах **5a**, **6a**, **9a**, **77**–**79** подтверждает выводы, полученные при рассмотрении приведенной выше модели.



Наряду с «эффектом цикла», на фоне которого осуществляется миграция, к отклонению от зависимостей типа (1) может привести действие других факторов, в частности, эффект орбитальной ориентации.^{17, 21, 22, 103, 150–153} Неблагоприятная взаимная ориентация связи C_0-R_m и p -вакантной атомной орбитали способствует увеличению напряженности переходного состояния¹⁵³ (ср.⁷¹) и уменьшению скорости перегруппировки. Весьма важным является учет ароматичности или антиароматичности переходного состояния²¹ (ср.⁷¹). Последнее, вероятно, в значительной степени обуславливает возрастание активационного барьера 1,2-сдвигов атома водорода и метильной группы в ионах **24a, b** и **37** по сравнению с ожидаемым на основе расчета по зависимостям типа (1).^{82, 83, 98} Еще более ярко этот тормозящий фактор проявляется в случае 1- R_m -1,2,3,4-тетраметилциклобутенильных катионов, для которых даже в довольно жестких условиях не удается обнаружить перегруппировок, осуществляющихся посредством 1,2-сдвига мигрантов ($R_m = H, Me, Ph$, см. табл. 1–3), хотя другие перегруппировки, сопровождающиеся перестройкой системы связей этих ионов, протекают довольно легко^{15, 88, 89} (ср.⁷¹).

Совокупность зарядового и других факторов можно учесть (по крайней мере, для одинаковых мигрантов), если в качестве обобщенного параметра, отражающего структурные эффекты остова, выбрать «химический» параметр — свободную энергию активации (или $\lg k$, E_a) 1,2-сдвига стандартного мигранта.[‡] Правомочность использования такого подхода при количественном описании перегруппировок катионных σ -комплексов разных типов впервые была показана на примере 1,2-сдвигов атома водорода и метильной группы, выбранной в качестве стандартной.¹⁵⁵ Выяснилось, что для широкого круга перегруппировывающихся ионов — 1- R_m -1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевых, 2,7- и 3,6-замещенных 9- R_m -9,10-диметилбензотренониевых, 1- R_m -1,2-диметилаценафтиленониевых, 1,4-ди-X-2- R_m -2,3-диметилнорборнильных — выполняются следующие корреляционные соотношения:⁷⁸

$$\Delta G^\ddagger(R_m) = a_1 + b_1 \Delta G^\ddagger(Me), \quad (3)$$

$$\lg k(R_m) = a_2 + b_2 \lg k(Me), \quad (4)$$

$$E_a(R_m) = a_3 + b_3 E_a(Me). \quad (5)$$

Позже круг перегруппировывающихся σ -комплексов, охваченных аналогичными зависимостями, был расширен за счет включения данных о перегруппировках 2- R_m -2,3-диметилбутильных, 2- R_m -1,2,3,4-тетраметилнафталиниониевых, 2- R_m -1,2,3,4-тетраметилбифениленониевых ионов и нейтральных структур — 5- R_m -1,2,3,4,5-пентаметил-1,3-циклопентадиенов (**80**),¹⁵⁶ которые можно рассматривать как нейтральные σ -комплексы, образованные в результате связывания 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенильного аниона с катионом R_m^+ (схема 3).⁹⁸

[†] Значение $\Delta G^\ddagger$ относится, по всей вероятности, к взаимопревращению 2-бутильного катиона и соответствующего ему π -комплекса типа **B** (см. схему 2) (ср.^{25, 147, 148}).

[‡] Плодотворность использования «химических» параметров в органической химии хорошо известна: типичными примерами являются уравнения Гаммета, Бренстеда и т.п.¹⁵⁴

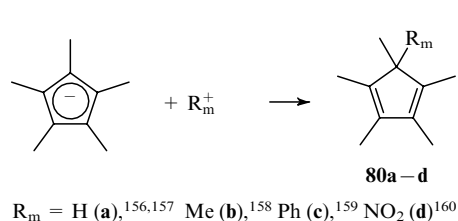


Схема 3

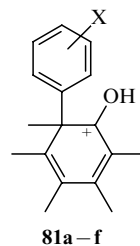
Следует отметить, что при обработке всей совокупности данных приведенные выше корреляционные соотношения могут описывать очень большой диапазон изменений скорости перегруппировок ($\Delta G^\ddagger(\text{Me}) \approx 40 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и охватывать структуры с формальным зарядом от 0 до 1.

Аналогичные зависимости выявлены и для других мигрантов (Ph,¹⁵⁹ NO₂¹⁶⁰) при использовании метильной группы в качестве стандартного мигранта. Тот факт, что зависимости типа (3)–(5) выполняются как для катионных, так и для незаряженных σ -комплексов, указывает на глубокое внутреннее родство перегруппировок карбокатионов и нейтральных соединений. Анализ поведения зависимостей типа (3) для мигрантов H, Me, Ph, NO₂ показал,¹⁵⁹ что по мере роста активности (уменьшения величины $\Delta G^\ddagger(\text{Me})$) селективность ($\Delta G^\ddagger(R_m^1) - \Delta G^\ddagger(R_m^2)$) снижается вплоть до точек изоселективности, находящихся в области малых значений $\Delta G^\ddagger(\text{Me})$, что соответствует принципу «активность – селективность»[†] (см.^{161–164}).

2. Влияние природы мигранта

Проблема предсказания скоростей перегруппировок карбокатионов, осуществляющихся посредством 1,2-сдвига различных атомов и групп, является одной из центральных в теории молекулярных перегруппировок^{15, 20, 21, 166, 167} и в то же время одной из самых сложных, поскольку при этом в широких пределах изменяется как строение остова карбокатиона (электрофильного агента), так и природа атакуемого атома мигранта. Как упоминалось выше, квантовохимические расчеты не позволяют достаточно надежно предсказывать скорости карбокатионных перегруппировок (ср.^{168–180}). Более перспективным для количественного описания перегруппировок катионных σ -комплексов представляется путь, основанный на использовании корреляционных соотношений и экспериментально определяемых параметров, характеризующих природу мигранта. В связи с этим показательны данные, полученные для 1,2-сдвигов изостерных мигрантов — *мета*- и *пара*-замещенных фенильных групп. На примере перегруппировок 9-(X-фенил)-9,10-диметилфенантрониевых (**58a–g**),¹²⁴ 1-(X-фенил)-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевых (**56a–d**)^{120, 121} и 1-(X-фенил)-1,2-диметилаценафтиленониевых (**57a–f**)^{122, 123} ионов продемонстрирована выполнимость соотношений $\lg(k_X/k_H) = \rho\sigma_X^\ddagger$, причем, судя по абсолютным величинам $\rho_{-50^\circ\text{C}}^\ddagger$ (–4.5, –4.47 и –6.64 соответственно), ряды относительной миграционной способности даже в случае структурно-однотипных мигрантов — замещенных фенильных групп — не являются универсальными. Аналогичные зависимости справедливы и для невырожденных перегруппировок 1-(X-фенил)-2-гидроксис-1,3,4,5,6-пентаметилбензолониевых ионов (**81a–f**) ($\rho_{-50^\circ\text{C}}^\ddagger = -3.37$),¹⁸¹ а также для 1,2-сдвигов групп XC₆H₄CH₂ в 1-(X-бензил)-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевых ($\rho_{-50^\circ\text{C}}^\ddagger = -4.42$)¹¹³ и 9-(X-бензил)-9,10-диметилфенантрониевых ($\rho_{-50^\circ\text{C}}^\ddagger = -1.08$)¹¹⁵ катионах. В работах^{115, 120} поведение

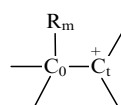
констант чувствительности $\rho^\ddagger$ для 1,2-сдвигов групп XC₆H₄ и XC₆H₄CH₂ в зависимости от строения остова проанализировано в рамках модели О'Феррелла – Дженкса.



X = H (a), *p*-Me (b), *p*-MeO (c), *p*-CF₃ (d), *m*-CF₃ (e), *p*-Cl (f)

Сопоставление параметров селективности ($\rho^\ddagger$) и активности ($\lg k(\text{Ph})$) для перегруппировок ионов **56a–d**, **57a–f**, **58a–g** и **81a–f** показывает, что принцип «активность – селективность» (ср.^{161–164}) не выполняется даже в случае изостерных мигрантов XC₆H₄.¹¹³ Можно ожидать, что антибатная зависимость между активностью и селективностью будет наблюдаться, если варьируется только какой-либо один фактор, влияющий на скорость реакции (например, индукционный или резонансный эффект)²² (ср.¹⁶⁴). Сопоставление значений свободной энергии активации 1,2-сдвига групп CH₂R (R = H, Me, Cl) в арениониевых ионах с величинами химического сдвига карбокатионного центра указывает на соблюдение принципа «активность – селективность» в случае σ -мигрантов, миграционная способность которых для ионов с фиксированным остовом, по-видимому, определяется в основном индукционным влиянием заместителя R.¹¹¹ Группы XC₆H₄CH₂ в ряду мигрантов типа CH₂R ведут себя аномально, что проявляется в пересечении линий, соответствующих группам *p*-ClC₆H₄CH₂, PhCH₂ и MeCH₂, в области экспериментально достижимых значений δC^+ и $\Delta G^\ddagger$.¹¹⁵ Несоблюдение принципа «активность – селективность» в этом случае, как и для групп XC₆H₄, может быть связано с одновременным проявлением как индукционного, так и резонансного эффекта заместителей R (или X), соотношение вкладов которых, по-видимому, изменяется при варьировании параметра активности.^{113, 115}

Значительно более сложная проблема возникает при разработке подходов к количественному описанию миграционной способности неоднотипных мигрантов (ср.^{140–143}). Первый шаг в этом направлении был сделан авторами работы¹⁸². Они предположили, что свободную энергию активации 1,2-сдвига неоднотипных мигрантов в катионных



σ -комплексах можно представить как сумму двух составляющих, одна из которых (E_1) отражает затраты энергии на удлинение связи C₀–R_m и деформацию валентного угла C_t–C₀–R_m при достижении переходного состояния, а другая (E_2) — выигрыш в энергии при взаимодействии мигранта с карбокатионным центром.

$$\Delta G^\ddagger = a + b_1 E_1 + c_1 E_2. \quad (6)$$

В качестве параметров, характеризующих энергии E_1 и E_2 , были предложены соответственно энергия разрыва связи C–R_m в соединениях CH₃R_m ($E_b(\text{CH}_3\text{R}_m)$) (или силовая постоянная деформационного колебания фрагмента C_t–C₀–R_m (K_{def})) и сродство к протону соединений CH₃R_m (PA). Более логичным было бы использовать сродство последних к катиону CH₃⁺, однако эти данные весьма ограничены. Учитывая, что заряд карбокатионного центра (q^+)

[†] Отметим, что поведение мигрантов C₆F₅S и C₆F₅Se в аналогичных перегруппировках не подчиняется правилу «активность – селективность».¹⁶⁵

Таблица 5. Параметры корреляций типа (10) для 1,2-сдвигов мигрантов R_m в 1- R_m -2-гидрокси-1,3,4,5,6-пентаметилбензолониевых и 1- R_m -1,2-диметилаценафтиленониевых ионах при 25°C

Ионы	Параметр					
	D	a	b	d	r	s
81a–f, 82a–c	E_b	14.5	0.312	–0.121	0.98	0.3
81a–f, 82a–c	K_{def}	31.0	16.6	–0.142	0.96	0.5
38, 43, 57a–f, 73, 76	E_b	20.7	0.406	–0.268	0.97	1.1
26b, 38, 43, 57a–f, 73	K_{def}	43.4	30.4	–0.358	0.92	1.3

линейно связан с величинами химических сдвигов атомов C_t ,¹³⁸ в рамках такой упрощенной модели получаем

$$\Delta G^\ddagger(R_m) = a + bD + cq_t^+ [d + ePA(CH_3R_m)], \quad (7)$$

где $D = E_b(CH_3R_m)$ или K_{def} ; $q_t^+ = f + g\delta C^+$.

Сопоставление величин свободной энергии активации 1,2-сдвига мигрантов в 1- R_m -1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевых, 9- R_m -9,10-диметилфенантрониевых, 9- R_m -9,10-диметилпиренониевых и 2- R_m -1,2,3,4-тетраметилнафталинониевых ионах ($R_m = Me, Et, XC_6H_4, Cl, Br$, см. табл. 2–4) с соответствующими величинами $E_b(CH_3R_m)$, $PA(CH_3R_m)$ и δC^+ (CH_3) приводит к следующему корреляционному соотношению:[†]

$$\Delta G_{25^\circ C}^\ddagger = 0.9 + 0.329E_b - 0.00129PA(\delta C^+ - 130), \quad (8)$$

$$r = 0.987, s = 0.7, n = 29.$$

Зависимости (8) не подчиняются значения свободной энергии активации 1,2-сдвигов атома водорода. Возможно, это связано с повышенной легкостью деформации фрагмента C_t-C_0-H по сравнению с другими, которая приводит к возрастанию миграционной способности атома водорода и, по-видимому, отражает хорошо известную склонность этого атома к образованию мостиковых структур (ср.^{183–187}). Однако при использовании для характеристики параметра E_t силовой постоянной деформационного колебания фрагмента $C_t-C_0-R_m$ корреляционная зависимость имеет более общий вид:

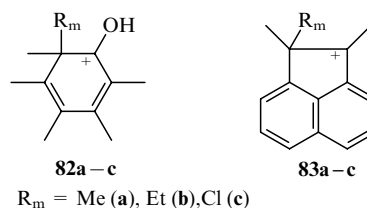
$$\Delta G_{25^\circ C}^\ddagger = 17.1 + 14.5K_{def} - 0.00127PA(\delta C^+ - 130), \quad (9)$$

$$r = 0.963, s = 0.7, n = 33.$$

В ряду катионных σ -комплексов с фиксированным остовом ($q_t^+ \approx \text{const}$, $\delta C^+ \approx \text{const}$) соотношения (8) и (9) трансформируются в более простые зависимости:

$$\Delta G^\ddagger = a + bD + dPA. \quad (10)$$

Это дает возможность проверки их применимости для количественного описания невырожденных перегруппировок арениониевых ионов, а также перегруппировок карбокатионов, отличающихся от арениониевых типом остова. Сопоставление величин свободной энергии активации 1,2-сдвига мигрантов в 1- R_m -2-гидрокси-1,3,4,5,6-пентаметилбензолониевых (**81**, **82**)^{181, 188, 189} и 1- R_m -1,2-диметилаценафтиленониевых ионах (**83**) с соответствующими параметрами $E(CH_3R_m)$, K_{def} , PA приводит к корреляционным соотношениям, характеристики которых представлены в табл. 5.^{100, 190} Рассчитанные по соотношениям типа (7) и (10) свободные энергии активации вырожденных и невырожденных 1,2-сдвигов мигрантов R_m в арениониевых ионах, а также в 1- R_m -1,2-диметилаценафтиленониевых катионах хорошо согла-



суются с экспериментальными данными: расхождение в значениях $\Delta G^\ddagger$, как правило, не превышает 1 ккал·моль^{–1} при диапазоне их изменений ~20 ккал·моль^{–1} (см.¹⁰⁰).

3. Влияние среды на скорость вырожденных σ , σ -перегруппировок

При сопоставлении данных о перегруппировках катионных σ -комплексов в рамках структурно-кинетических соотношений весьма важным является вопрос о влиянии среды на скорость 1,2-сдвига. Наиболее широко влияние жидкой среды (растворителя и противоиона) было изучено на примере 1,2-сдвига метильной группы в гептаметилбензолониевом ионе (**35**). Оказалось, что константы скорости перегруппировки этого иона практически одинаковы в следующих средах: HSO_3F ,¹⁹¹ HSO_3Cl ,^{90, 191} H_2SO_4 ,^{91, 191, 192} CF_3COOH ,⁹² $HCOOH$,¹⁹¹ HSO_3F-SbF_5 (9:1),¹⁹¹ 20%-ный раствор SO_3 в HSO_3F ,¹⁹² CH_2Cl_2 (анион — $AlCl_4^-$),^{93, 191} $C(SO_2F)_3$,¹⁹³ $SOCl_2$ (анион — $SbCl_6^-$),^{94, 95} $PhNO_2$ (анион — $AlCl_4^-$),¹⁹¹ C_6F_6 (анион — $Al_2Cl_7^-$),²¹ $PhNO_2$ (анион — Ph_4B^-).²¹ То же заключение можно сделать при рассмотрении перегруппировок 9,9,10-триметилфенантрониевого (**39a**),^{101, 102, 104, 194, 195} 3,6,9,9,10-пентаметилфенантрониевого (**39c**)^{102, 193} и 1,1,2-триметилаценафтиленониевого (**38**)⁸⁵ ионов. Не отмечено существенного влияния среды на скорость 1,2-сдвига атома водорода в 1-Н-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевом (**21**),^{21, 76, 78} 9-Н-3,6,9,10-тетраметилфенантрониевом (**27c**),⁷⁸ 2-Н-1,2,3,4-тетраметилбифениленониевом (**24a**),⁸² 1-Н-1,2-диметилаценафтиленониевом (**26b**),^{84, 85} 2,3-диметил-2-норборнильном (**11a**),⁶⁵ 1-Н-1,2-диметил-3,4,5,6-тетра-Х-бензолониевых ($X = Cl, F$) (**22b, c**),⁸⁰ 1-Н-1,2,3,4-тетраметилнафталинониевом (**23**),⁸¹ 2-метил-2-бутильном,^{21, 152, 196–198} 4-Р-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентенильных ($R = H, Me$)^{21, 199} ионах. Аналогично крайне малая чувствительность скорости перегруппировки к изменению среды установлена для 1,2-сдвигов групп XC_6H_4 в 1-фенил-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевом (**56a**),¹¹⁸ 9-фенил-9,10-диметилфенантрониевом (**58a**),^{124, 125} 9,9,10-три-(n -Х-фенил)фенантрониевых²⁰⁰ ионах, а также для 1,2-сдвигов атомов галогена в 1-хлор-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевом (**71a**)¹³⁴ и 1-бром-1,2-диметилаценафтиленониевом (**76**)¹³⁷ катионах (см. табл. 4). Скорость 1,2-сдвига группы $AlCl_3^-$ в ионе **62** также практически не изменяется при переходе от CH_2Cl_2 к $CHCl_2CHCl_2$.¹²⁶

Отсутствие влияния среды на скорость 1,2-сдвигов в рассмотренных выше π -делокализованных карбокатионах, по-видимому, объясняется тем, что положение «центра тяжести» положительного заряда на катионе мало изменяется при переходе от основного состояния к переходному.²¹

Как и следовало ожидать, в случае мигрантов, склонных к специфической сольватации, влияние среды на скорость перегруппировки становится существенным. Так, например, скорость вырожденной перегруппировки 1-нитро-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевого иона (**64a**) в системе $HSO_3F-SbF_5-SO_2ClF$, осуществляющейся посредством 1,2-сдвига нитрогруппы, уменьшается при увеличении концентрации SbF_5 .¹²⁹ Подобный эффект наблюдается для групп OH ,¹³⁰ OMe ,¹³² $Alk-OCO$ ²⁰¹ (ср.²⁰²). По-видимому, в этих случаях вследствие специфического взаимодействия мигранта с кислотной средой возрастает величина положи-

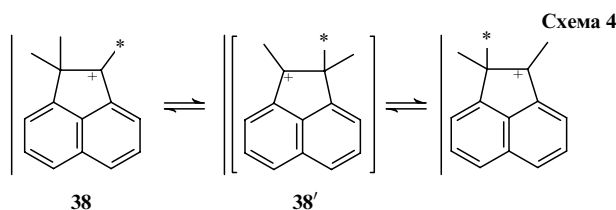
[†] В качестве значений δC^+ взяты величины химических сдвигов соответствующих ионов со стандартным мигрантом — Me -группой.

тельного заряда на мигранте, что приводит к снижению скорости перегруппировки.

В свете рассмотренных выше данных большой интерес представляет проблема регулирования скоростей 1,2-сдвига мигрантов с помощью перехода к упорядоченным средам. Первые попытки в этом направлении были сделаны в работе²⁰³ на примере перегруппировки 1,1-диметил-2-этилаценафтиленониевого иона в 1,2-диметил-1-этилаценафтиленониевый катион (**43**). Однако оказалось, что скорость этой перегруппировки практически не меняется при переходе от жидкого к замороженному раствору в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Позже методом ЯМР ^{13}C CPMAS также было показано,²⁰⁴ что скорость гидридных сдвигов в норборнильном и 2-бутильном катионах почти не чувствительна к изменению фазового состояния растворов в SbF_5 (ср.²⁰⁵).

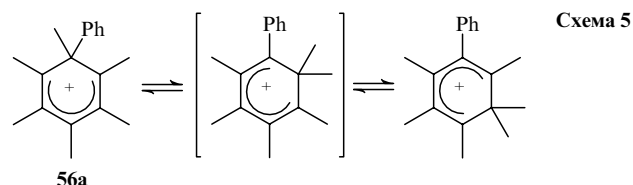
Первые сведения о значительном влиянии упорядоченной среды на скорость 1,2-сдвига в катионных σ -комплексах были получены при изучении кристаллического тетрахлоралюмината гептаметилбензолониевого иона.⁹³ Оказалось, что значения кинетических параметров (E_a , $\lg A$) 1,2-сдвига метильной группы в этом ионе существенно ниже для кристаллического состояния, чем для раствора (см. табл. 2), причем при -77°C наблюдается изокINETическая точка, а при более высоких температурах константы скорости перегруппировки выше в случае жидкой фазы. Варьирование противоионов в кристаллических солях гептаметилбензолониевого катиона (AlCl_4^- , BF_4^- , BPh_4^- , SbCl_6^-) приводит к существенному изменению как кинетических параметров (см. табл. 2), так и скорости 1,2-сдвига метильной группы.⁹⁵ Неожиданным оказалось то, что для соли указанного иона со SbCl_6^- при переходе от раствора к кристаллическому состоянию наблюдается ускорение внутримолекулярной перегруппировки (см. табл. 2).^{94, 95} Последнее, а также обнаруженное в других случаях снижение энергии активации, по-видимому, обусловлено кулоновским взаимодействием противоионов окружения с перегруппировывающимся ионом, в частности, стабилизирующим взаимодействием близлежащего аниона с метильной группой, несущей частичный положительный заряд в переходном состоянии.^{93, 95} В пользу этого свидетельствует наличие линейной корреляционной зависимости между логарифмами отношения констант скорости 1,2-сдвига Me- и Ph-мигрантов в ионах **35**, **56a** в кристаллической фазе и в растворе со значениями разности энергий кулоновского взаимодействия перегруппировывающегося иона в основном и переходном состояниях с окружением.⁹⁵ Сильное торможение карбокатионных перегруппировок при переходе от раствора к кристаллическому состоянию обнаружено в случае тетрахлоралюминатов 1-фенил-1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевого иона¹¹⁹ (**56a**, см. табл. 2).

Рассмотренные выше перегруппировки 1- R_m -1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолониевых ионов ($\text{R}_m = \text{Me}, \text{Ph}$) в кристаллическом состоянии являются вырожденными как по структуре иона, так и по окружению, т.е. перегруппировывающийся ион после каждого акта миграции группы R_m сохраняет свои топохимические свойства.²⁰⁶ Такие перегруппировки можно квалифицировать как «топовырожденные». При изучении кристаллического тетрахлоралюмината 1,1,2-триметилаценафтиленониевого иона (**38**)⁹⁹ методом меченых атомов обнаружена твердофазная карбокатионная перегруппировка другого типа — вырожденная по структуре иона, но невырожденная по окружению («топоневырожденная» перегруппировка).



пировка). 1,2-Сдвиг метильной группы в этом ионе приводит к структуре, формально идентичной исходной (схема 4)[†], однако структура кристаллической ячейки нарушается. Скорость перегруппировки иона **38** в кристаллическом состоянии существенно меньше, чем в растворе (см. табл. 2), что, очевидно, обусловлено несоответствием структуры иона **38'** кристаллической ячейке.

Можно было ожидать, что аналогичные эффекты торможения будут проявляться и в случае карбокатионных перегруппировок, невырожденных как по строению иона, так и по окружению. Действительно, невырожденная перегруппировка иона **56a**, осуществляющаяся посредством 1,2-сдвига метильной группы в растворе (схема 5)¹¹⁸ в кристаллическом состоянии не протекает в заметной степени даже в очень жестких условиях (70°C , 2 ч).¹¹⁹



Следовательно, при переходе от раствора к кристаллическому состоянию возрастает селективность процесса (увеличивается отношение $k^{\text{Ph}}/k^{\text{Me}}$).

Любопытно, что в случае перегруппировки тетрахлоралюмината гептаметилбензолониевого иона, нанесенного на Al_2O_3 , аррениусовские параметры являются «промежуточными» между таковыми для раствора и кристаллической фазы (см. табл. 2).⁹⁶ Большее по сравнению с кристаллическим состоянием значение $\lg A$ может свидетельствовать об относительно высокой подвижности этого иона на поверхности Al_2O_3 . По аналогии с кристалло-вырожденной перегруппировкой указанного иона снижение энергии активации по сравнению с величиной E_a для раствора может быть обусловлено электростатическим взаимодействием частичного положительного заряда мигранта с нуклеофильными центрами оксида алюминия и анионами AlCl_4^- .

Полученные результаты показывают, что переход к упорядоченным или «частично упорядоченным» средам является эффективным инструментом управления перегруппировками катионных σ -комплексов.

4. Стереохимические аспекты катионных σ , σ -перегруппировок

Одним из важных аспектов теории сигматронных перегруппировок, протекающих посредством 1,2-сдвига алкильных и подобных им групп, является стереохимия мигранта. В случае 1,2-сдвига группы $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ супра-способом[‡] (см.^{207, 208}) конфигурация у атома C, связанного с группами R^1 , R^2 , R^3 , может либо сохраняться (схема 6, путь a), либо обращаться (путь b).

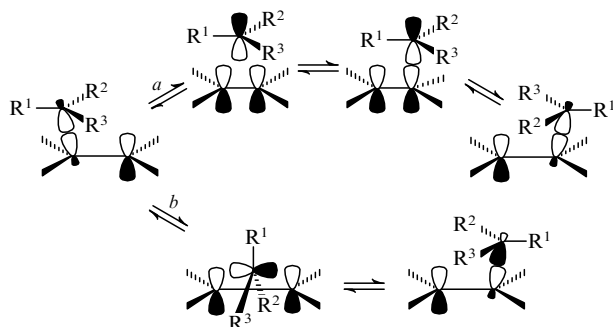
Стереохимия тетрагонального мигранта при 1,2-сдвиге в «долгоживущих» карбокатионах впервые была изучена на примере 1- CH_2R -1,2-диметилаценафтиленониевых ($\text{R} = \text{Me}$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$) ионов;^{107, 114} при этом использовали подход, основанный на явлении диастереотопии метиленовых протонов и применении метода динамического ЯМР.⁵² Сопоставление констант скорости перегруппировки, определенных по изменению формы сигналов групп CH_3 и CH_2R , показало, что они

[†] Вертикальная черта на схеме 4 условно обозначает неодинаковое окружение ионов **38** и **38'** в кристалле.

[‡] Антараповерхностные 1,2-сдвиги, особенно в циклических системах, представляются крайне маловероятными.^{153, 207} При изучении вырожденной перегруппировки 4,5,9,9,10-пентаметилфенантрониевого иона установлено, что 1,2-сдвиг метильной группы осуществляется супра-способом.¹⁰³

практически совпадают. Это свидетельствует о сохранении конфигурации метиленового атома С при 1,2-сдвиге групп C_2H_5 и $p-ClC_6H_4CH_2$ в ионах **43**, **52** и согласуется с теорией перициклических реакций.^{207, 208}

Схема 6



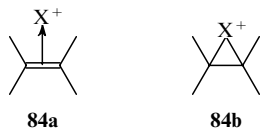
Позже аналогичные данные были получены и для иона другого структурного типа — 9-(3',5'-дихлорбензил)-3,6,9,10-тетраметилфенантропинового катиона (**53e**).¹¹⁶ Если предположить, что 1,2-сдвиги в указанных ионах являются одностадийными процессами, то эти результаты можно рассматривать как экспериментальное подтверждение постулата С.Миллера²⁰⁹ о стереоспецифичности элементарного акта химической реакции.¹⁰⁷

Сохранение конфигурации у мигрирующего центра, как в случае «долгоживущих» карбокатионов, наблюдается также в пинаколиновой²¹⁰ и других катионоидных перегруппировках,^{211–213} ключевой стадией которых является 1,2-сдвиг мигранта к карбониевому центру.

Интересно отметить, что 1,2-сдвиг метильной группы в 1,1,2,3,4-пентаметилциклобутенильном катионе (**34a**) не осуществляется даже в очень жестких условиях ($\Delta G^\ddagger > 27.5$ ккал·моль⁻¹).^{88, 89} Хотя согласно теории перициклических реакций такой сдвиг разрешен как супраповерхностный с обращением конфигурации мигранта.

IV. σ, π -Перегруппировки

Склонность катионных σ -комплексов к перегруппировкам, обусловленная их «внутренней неустойчивостью», тесно связана с их тенденцией к образованию в некоторых случаях многоцентровых связей мигрант–остов. Вследствие больших отклонений валентных углов от нормальных значений образующиеся π -комплексы являются весьма напряженными структурами, и классические представления о природе химической связи недостаточно полно характеризуют особенно эти электронного строения²¹⁴ (ср.³⁵).

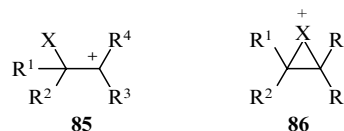


Впервые такие структуры были описаны М.Дьюаром³⁴ в рамках метода молекулярных орбиталей. В работах^{35, 139} рассмотрена эволюция представлений в области теории π -комплексов. Согласно современным воззрениям, в зависимости от соотношения прямого ($\pi-p$) и обратного (π^*-p) донирования следует различать сильные и слабые π -комплексы.³⁵ Для сильных π -комплексов (**84a**) вклад прямого донирования преобладает, тогда как в случае слабого π -комплекса (**84b**) эти вклады сопоставимы.³⁵ При увеличении электроотрицательности фрагмента X роль обратного донирования должна уменьшаться.^{35, 214} Все это необходимо учитывать при рассмотрении относительной устойчивости σ - и π -комплексов.

Согласно Дьюару и Догерти,¹³⁹ изменение энергии при переходе от σ - к π -комплексу определяется следующим соотношением:

$$\Delta E = (E_{C-X} - E_\pi) + (E_{C-C} - E_{C=C}),$$

где E_{C-X} , E_{C-C} и $E_{C=C}$ — энергии соответствующих связей; E_π — энергия связи между апикальной группой и остовом в π -комплексе. Хотя прочности связей C—X в σ - и π -комплексах должны изменяться симбатно, связь C—X прочнее в σ -комплексе, и изменение величины E_{C-X} должно быть больше, чем E_π . Поэтому, чем прочнее связь C—X, тем относительно более устойчивым будет σ -комплекс. Кроме того, при переходе от σ -комплекса к π -комплексу можно ожидать возрастания положительного заряда на фрагменте X.¹³⁹ Следовательно, такой переход должен быть затруднен для электроотрицательных групп или атомов X (ср.³⁵). И наконец, в том случае, когда X имеет несвязанные p - или d -электроны, в π -комплексе возможна обратная координация. Взаимодействие между занятой АО фрагмента X и разрыхляющей π -МО будет тем больше, чем ближе друг к другу по энергии они расположены. Эти представления в основном качественно подтверждаются расчетными и экспериментальными данными по относительной устойчивости σ - и π -комплексов **85** и **86** (табл. 6).



Как видно из данных табл. 6, стабилизации π -комплекса способствуют группы X, центральный атом которых является элементом третьего и более высоких периодов, имеет меньшую электроотрицательность и образует относительно менее прочные связи C—X.²¹⁵ В зависимости от выбранного квантовохимического приближения значения ΔE в ряде случаев сильно различаются. Несколько лучше передается порядок относительной устойчивости σ - и π -комплексов.

Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные об относительной устойчивости катионных σ - и π -комплексов весьма ограничены и получены в основном для газовой фазы. Большой интерес представляет построение «химической шкалы» относительной устойчивости σ - и π -комплексов на основании данных о перегруппировках «долгоживущих» карбокатионов, осуществляющихся посредством 1,2-сдвига. При 1,2-сдвиге мигрант проходит, очевидно, через состояние π -связанности, и если различия между переходным состоянием и π -комплексом невелики (ср.^{44, 218}), то величины $\Delta G_{1,2}^\ddagger$ должны отражать относительную устойчивость σ - и π -комплексов. Для построения указанной выше «химической шкалы», которая по смыслу является кинетической, использовано соотношение (8), полученное для вырожденных перегруппировок аренониевых ионов при экстраполяции величин δC^+ в область карбокатионов алифатического ряда. Найденные таким образом значения $\Delta E_{\sigma, \pi}$ согласуются с экспериментальными данными и результатами квантовохимических расчетов относительной устойчивости σ - и π -комплексов (см. табл. 6). Отрицательные значения $\Delta E_{\sigma, \pi}$ указывают на большую устойчивость π -комплексов по сравнению с σ -комплексами в случае алифатических систем. Действительно, устойчивые циклические катионы **86** ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$) с $X^+ = RS^+, ^{222}RO^+, ^{223}Ph^+, ^{224}I^+, Br^+, Cl^{+2}$ зафиксированы экспериментально.

Аналогичная шкала с использованием соотношения типа (10) и 1-R-1,2-диметилаценафтиленовых ионов в качестве модельных предложена в работе²²⁵.

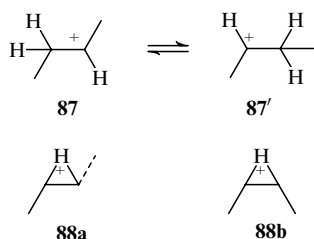
На относительную устойчивость σ - и π -комплексов **85** и **86** существенное влияние оказывают заместители R^1-R^4 у базальных атомов C(1), C(2). Как видно из данных табл. 6, по мере увеличения числа метильных групп у этих атомов

Таблица 6. Относительные энергии изомерных σ - и π -комплексов **85**, **86**

X	R ¹ , R ³	R ² , R ⁴	ΔE , ккал · моль ^{−1}				$\Delta E_{\sigma,\pi}$ (25°С) ^e	
			MINDO/3 ^a	MNDO ^b	<i>ab initio</i> ^c (базис)	CEPA ^d		Эксперимент ⁴⁷
H	H	H	−8.00	15.0	7.3 (4-31G)	−7.33		
Me	H	H	−5.91	15.8	0.4 (4-31G)	−11.03 (∼ −7.9)	∼ −8	−2.3
Ph	H	H			−35.4			−7.2
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	H	H						−9.6
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	H						−7.4
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	H	H						−4.9
F	H	H	−31.14	18.7	11.4 (4-31G)	−1.41		2.8
Cl	H	H	−29.28	−5.6	−9.2 (4-31G) −14.6 (6-31G**) −27.2 (MP2/6-31G**)	−30.00		−8.6
Br	H	H			−30.1 (STO-3G)			−13.8
I	H	H			−37.0 (STO-3G)			−20.0
OH	H	H	−24.1	−5.0	−9.1 (4-31G)	−22.1	−20	−11.1
SH	H	H	−40.1	−16.7	−20.1 (4-31G)	−48.3	(< −5.3)	−17.5
NH ₂	H	H		−31.9	−42.6 (4-31G)		−43	−21.5
PH ₂	H	H		−12.1				−9.4
CN	H	H			−1.0 (STO-3G) 9.4 (4-31G) 9.6 (DZP)			
SiH ₃	H	H		5.8	−9			
H	Me	H	−5.1					
H	Me	Me	1.2					

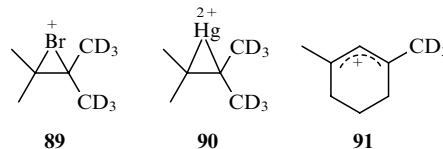
^a См. 17, 171, 217. ^b См. 35, 217, 218. ^c См. 6, 35, 174, 219–221. ^d См. 171, 217. ^e Рассчитано по уравнению (8) с использованием значения $\delta C^+ = 309.2$, полученного из данных для катиона *i*-Pr⁺ с учетом инкремента, отражающего замену метильной группы на атом водорода.¹³⁸ Значение для X = H не приведено, так как уравнение (8) в этом случае не выполняется. Величины E_b и PA взяты из работ^{182, 215, 216}.

относительная устойчивость σ -комплексов **85** возрастает. Ранее отмечалось, что 2,3-диметил-2-бутильный катион **3a** является открытым ионом, претерпевающим очень быструю вырожденную перегруппировку (см. табл. 1). Как показали оценки для газовой фазы, в случае этильного катиона равновесие *A* (см. схему 1) смещено в сторону π -комплекса ($\Delta G^\circ = 0.8 \pm 0.1$ ккал · моль⁻¹).²²⁶ С этим согласуются результаты расчетов методом *ab initio* весьма высокого уровня.¹⁷⁰ Аналогичную ситуацию можно было ожидать и в случае 2-бутильного катиона (**87**). Действительно, в спектре ЯМР ¹³C иона **87** наблюдается сигнал с химическим сдвигом δ 173.4 м.д.,²⁵ соответствующий атомам C(2), C(3), причем обменное уширение указанного сигнала не обнаружено вплоть до -140°C.⁵⁴ Это дает верхнюю границу значений свободной энергии активации в случае протекания гипотетической перегруппировки посредством 1,2-гидридного сдвига, равную 2.4 ккал · моль⁻¹ (см.⁵⁴).



Применение метода ЯМР ¹³C CPMAS позволило получить спектр 2-бутильного катиона в твердом состоянии, причем вплоть до -190°C не удалось обнаружить статическую структуру.²²⁷ С учетом того, что скорость внутримолекулярных сигматропных процессов в карбокатионах обычно уменьшается при переходе от жидкой фазы к твердой (ср.²⁰⁵), величина $\Delta G^\ddagger$ этой перегруппировки для раствора, очевидно, должна быть значительно ниже 2.4 ккал · моль⁻¹. Оцененное на основании данных для 2-пропил- и 2-метил-2-бутильного катионов значение усредненного в результате равновесия

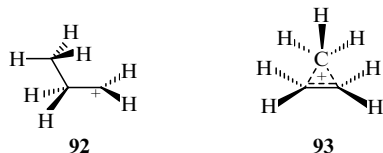
87 $\rightleftharpoons$ **87'** химического сдвига $(320 + 57.5)/2 = 189$ м.д. отличается от наблюдаемого (173.4 м.д.).²⁵ Это можно объяснить вовлечением в равновесие мостиковых структур **88a, b** наряду с σ -комплексами **87**, **87'** (σ, π -перегруппировка). С этим предположением согласуется относительно малая величина изотопного возмущения при замене одного атома водорода в метильной группе на дейтерий ($\delta_{-111^\circ C} = 11$ м.д.) по сравнению с аналогичным значением (22.5 м.д.), полученным для равновесия 2,3-диметил-2-бутильных катионов.²²⁸ Тем не менее наблюдаемая величина δ для 2-бутильного катиона существенно превышает зафиксированную в случае «изотопного возмущения резонанса»^{17, 147, 229} для структур **89**, **90**²³⁰ и **91**¹⁸⁵ (1.81, 3.08 и 0.3 м.д. соответственно), содержащих большее число «возмущающих» атомов дейтерия. По оценке Эдварда,¹⁴⁸ основанной на данных по изотопному возмущению, энергия π -комплекса **88** ниже по сравнению с σ -комплексом **87** на 0.29–0.77 ккал · моль⁻¹.



Введение более электронодонорных групп в осто́в карбокатионов типа **85** способствует увеличению устойчивости σ -комплексов по сравнению с π -комплексом **86**. Иллюстрацией этого могут служить данные табл. 1 и 2.

Согласно кинетической шкале относительной устойчивости σ - и π -комплексов, метильная группа обладает умеренной склонностью к образованию мостиковых структур (см. табл. 6), поэтому для систем со слабой делокализацией положительного заряда в осто́ве можно было бы ожидать присутствия заметных количеств π -комплексов в равновесии с σ -комплексом. Одной из таких систем являются катионы общей формулы $C_3H_7^+$. По данным детальных расчетов *ab initio* в базисе STO-3G с уточнением в базисе STO-4-31G,

различия в энергии 1-пропильного катиона (**92**) и соответствующей ему мостиковой структуры **93** незначительны (< 1 ккал·моль⁻¹), причем открытая структура имеет искаженную геометрию с необычной величиной угла C—C—C (83.4°), благоприятствующую переходу в мостиковый ион ²³¹ (ср. ²³²).



Более поздние и строгие расчеты методом *ab initio* с учетом электронной корреляции (СТНФ-метод), а также экспериментальные данные для газовой фазы указывают на большую устойчивость π -комплекса **93** по сравнению с σ -комплексом **92** (см. табл. 6). Для растворов экспериментальные данные об относительной устойчивости рассматриваемых σ - и π -комплексов отсутствуют. Однако результаты изучения изотопного распределения метки в (1,1,1-D₃)-, (2-D)- и (2-¹³C)-обогащенных изопропильных катионах^{233, 234} свидетельствуют в пользу их легкого взаимопревращения в соответствии со схемой 7.



Схема 7

Как отмечалось выше, 2,3,3-триметил-2-бутильный катион претерпевает очень быструю вырожденную перегруппировку ($\Delta G_{-136^\circ\text{C}}^\ddagger = 3.8$ ккал·моль⁻¹),⁵⁴ причем, согласно данным по изотопному возмущению, относительная доля находящегося в равновесии с ним π -комплекса (схема 8) невелика.²⁴

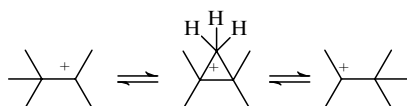


Схема 8

В случае 2-метил-2-бутильного катиона (**94**) можно ожидать, что ситуация будет промежуточной между рассмотренными выше для 1-пропильного и 2,3,3-триметил-2-бутильного катионов. Действительно, ион **94** претерпевает вырожденную перегруппировку посредством 1,2-Н- и 1,2-метильного сдвигов (схема 9) с энергией активации, равной 15.3 ± 0.2 ккал·моль⁻¹.¹⁹⁶

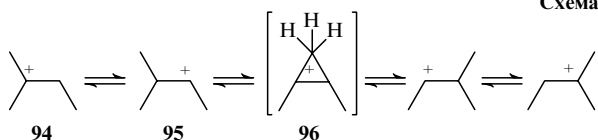
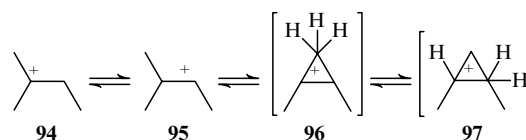


Схема 9

Если учесть различия в энергии между третичным (**94**) и вторичным (**95**) ионами (10–11 ккал·моль⁻¹),^{27, 235} то процесс 1,2-сдвига метильной группы должен осуществляться с энергией активации < 5 ккал·моль⁻¹, что можно рассматривать как верхнюю границу относительной устойчивости σ - и π -комплексов **95** и **96**. В пользу того, что π -комплекс **96** является интермедиатом, а не переходным состоянием, свидетельствуют следующие данные. При температуре $> 100^\circ\text{C}$ в ионе **94** наряду с упомянутой выше перегруппировкой наблюдается «перепутывание» протонов групп CH₃ и CH₂ ($E_a = 18.8 \pm 1$ ккал·моль⁻¹).²³⁶ Поскольку механизм, включающий образование первичных ионов, характеризуется более высоким энергетическим барьером (~ 30 ккал·моль⁻¹, ср.²⁴), эта перегруппировка, очевидно, протекает с образованием интермедиатов **96** и **97** (схема 10).²³⁶

Схема 10



В полициклических карбокатионах особая пространственная конфигурация фрагментов может приводить к увеличению стабильности π -комплексов относительно σ -комплексов даже при наличии апикальных групп с малой склонностью к образованию многоцентровых электронодефицитных связей. Примером этого могут служить системы норборнанового ряда, в частности 2-норборнильный катион, являющийся уже в течение более 30 лет центральным объектом изучения в ряду неклассических карбокатионов.^{1, 7, 23, 27} Как показали исследования,²³⁷ в газовой фазе 2-норборнильный катион термодинамически более устойчив, чем вторичные алифатические ионы (ср.^{238, 239}). Хотя многочисленные квантовохимические расчеты дают для этого катиона весьма противоречивые результаты (см. ссылки в работе²⁴⁰), однако наиболее строгие из них (*ab initio* 4-21P* с учетом электронной корреляции)²⁴⁰ свидетельствуют в пользу π -комплекса. Совокупность данных (спектры ЯМР ¹H, ¹³C, теплоты образования, эффекты увеличения электронного запроса и изотопное возмущение), полученных для этого иона, генерированного в конденсированных средах в условиях «долгой жизни», указывают на его π -комплексную (неклассическую) природу.²³

Эта точка зрения была подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹³C CPMAS для замороженного (5 K) раствора 2-норборнильного катиона.²⁴¹ Попытка интерпретировать их с привлечением представлений о двухъямном потенциале и туннелировании тяжелого атома²⁴² (ср.²⁴³) оказалась несостоятельной²⁴⁴, так как даже при 5 K в спектре ЯМР ¹³C норборнильного иона отсутствует ожидаемое расщепление соответствующих сигналов, а при повышении температуры не наблюдается их уширения.[†]

Введение метильных групп к атомам C(1), C(2) должно, очевидно, способствовать увеличению доли σ -комплекса в равновесии с π -комплексом. Данные по изотопному возмущению для ионов **98b**, **99b** (R = CD₃) согласуются с этим предположением.¹⁴⁷ С учетом информации, полученной из спектров ЯМР ¹H и ¹³C (см.²⁴⁵), можно заключить, что взаимопревращение ионов **98**, **98'** протекает либо по схеме 11, либо по схеме 12, включающей взаимные переходы несимметричных π -комплексов **100** и **100'**.

Схема 11

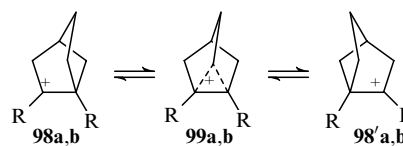
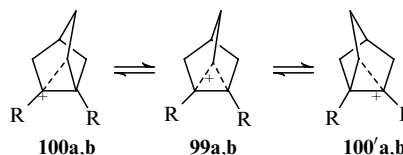


Схема 12



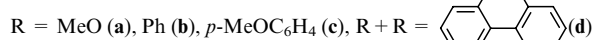
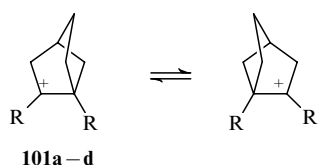
R = Me (a), CD₃ (b)

В пользу последней схемы свидетельствуют результаты рентгеноструктурного исследования,²⁴⁶ согласно которым 1,2,4,7-тетраметил-2-норборнильный катион является несимметричным мостиковым ионом с длинами связей C(1)—C(6)

[†] Недавно представления о структуре 2-норборнильного катиона как неклассического были подвергнуты критике.²⁸

и C(2)–C(6), равными 1.74 и 2.09 Å соответственно. Учитывая, что рассматриваемые механизмы различаются между собой лишь деталями строения исходных взаимопревращающихся катионов **98**, **100**, выбор между ними в настоящее время представляется затруднительным.

Введение к атомам C(1), C(2) более электронодонорных групп, чем метильные, способствует увеличению устойчивости σ -комплексов по сравнению с π -комплексами. Так, в работе²⁴⁷ было установлено, что 1,2-диметокси-2-норборнильный катион **101a** является классическим и претерпевает быструю вырожденную перегруппировку в соответствии со схемой 13.

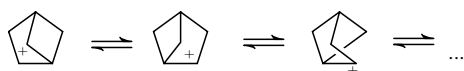


Аналогичная ситуация наблюдается для ионов **101b–d** с π -электронной делокализацией в остоле.^{248–251}

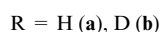
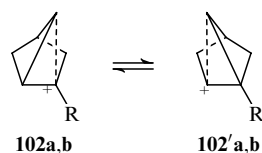
Интересно сопоставить свойства 1,2-R-2-норборнильных ионов и их ближайших низших гомологов — 1,2-R-2-бицикло[2.1.1]гексильных катионов. Укорочение апикальной группы на одно звено может привести к изменению относительных долей σ - и π -комплексов в равновесной смеси. Представления о строении родоначальника ряда этих ионов — 2-бицикло[2.1.1]гексильного катиона — менялись с течением времени и в настоящий момент еще не сформировались окончательно. Так, американские исследователи,²⁵² изучая методом ПМР строение этого иона в условиях «долгой жизни», объяснили полученные результаты в рамках предположения о наличии «сверхбыстрого» равновесия неклассических ионов (π -комплексов).



Расчеты методом MINDO/3 подтвердили мостиковую природу иона.²⁵³ В то же время анализ спектров ЯМР ¹³C 2-бицикло[2.1.1]гексильных катионов,²⁵⁴ а также 2-арил-2-бицикло[2.1.1]гексильных ионов²⁵⁵ (метод увеличения электронного запроса) позволил предположить существование равновесия, при котором основной вклад в усреднение соответствующих сигналов в спектрах ЯМР вносят взаимопревращающиеся σ -комплексы:



Попытку внести ясность, решив вопрос о строении 2-бицикло[2.1.1]гексильного иона, предприняли Т.Соренсен с сотр.²⁵⁶ По их мнению, этот ион проявляет свойства, промежуточные между свойствами классических (σ -комплексы) и неклассических (π -комплексы) ионов, т.е. является несимметричным неклассическим ионом (несимметричным π -комплексом), претерпевающим вырожденную перегруппировку:



Малая величина изотопного возмущения в D-аналоге иона **102b** ($\delta_{-115^\circ\text{C}} = 1.18$ м.д.)¹⁴⁷ не противоречит этому заключению.

Введение метильных групп в положения 1 и 2 резко уменьшает π -комплексный характер иона, о чем свидетельствует довольно большая величина изотопного возмущения при замене одной из этих групп на CD₃ ($\delta_{-100^\circ\text{C}} = 36.5$ м.д.,²⁵⁶ т.е. имеет промежуточное значение между наблюдаемыми для 1,2-диметил-2-норборнильного²⁵⁷ и 1,2-диметилциклопентильного катионов).^{25, 257} Таким образом, 1,2-диметил-2-бицикло[2.1.1]гексильный катион является σ -комплексом, претерпевающим очень быструю вырожденную перегруппировку ($\Delta G^\ddagger < 2.8$ ккал·моль⁻¹), причем относительная доля изомерного ему π -комплекса в равновесии, по-видимому, невелика.

Согласно кинетической шкале относительной устойчивости σ - и π -комплексов (см. табл. 6), фенильная группа проявляет большую склонность к образованию мостиковых структур, чем алкильные группы. Полученные к настоящему времени экспериментальные данные не противоречат этому заключению. Так, в результате ионизации 2-хлорэтилбензола в сверхкислотах образуется π -комплекс **103** (X = R¹ = R² = R³ = R⁴ = H).^{224, 258} Расчеты методом *ab initio* (STO-3G) указывают на большую устойчивость этого комплекса по сравнению с β -фенилэтильным катионом¹⁷² (ср.^{259, 260}).

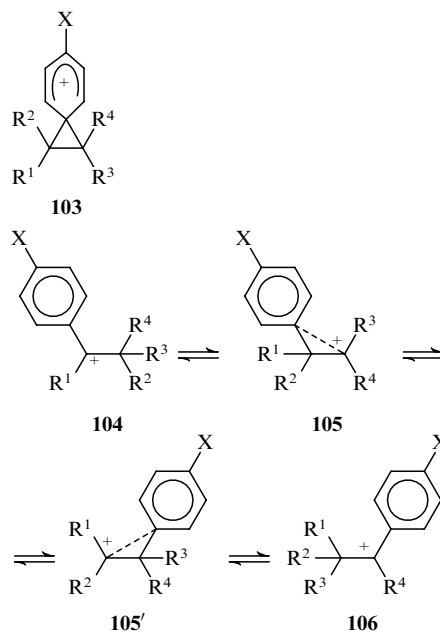


Схема 14

Оценка относительной доли σ - и π -комплексов на моделях **103**, **104** (схема 14) осложнена наличием изомерных ионов бензильного типа (**106**). Так, в результате ионизации 2-хлор-3-(*n*-метоксифенил)бутана в системе HF–SbF₅–SO₂ClF при –78°C образуется исключительно 2-(*n*-метоксифенил)-2-бутильный катион.²⁶¹ Аналогичная картина наблюдается и в случае 2-хлор-3-фенилбутана.²⁶¹ Согласно интерпретации Ола с сотр.,²⁶¹ в ходе ионизации 2-хлор-3-фенил-2,3-диметилбутана в этих условиях образуется равновесная смесь иона бензильного типа (**104**) и асимметричных π -мостиковых катионов **105** и **105'**, претерпевающих быструю вырожденную перегруппировку (см. схему 14) ($\Delta G^\ddagger < 5$ ккал·моль⁻¹). Подобно этому ионы с заместителями X = CF₃, Me (R¹ = R² = R³ = R⁴ = Me) рассматриваются как асимметричные π -мостиковые структуры **105**, **105'**, находящиеся в быстром равновесии с изомерами **104**.²⁶¹ (ср.²⁶²). Наличие более электронодонорных заместителей X в фенильном кольце (X = MeO) приводит к образованию в кислотной системе SbF₅–SO₂ClF иона **104** бензильного типа (X = MeO, R¹ = R² = R³ = R⁴ = Me).²⁶¹

Среди рассмотренных выше превращений ионов **103**–**106** особый интерес представляет «сверхбыстрое» взаимопревращение ионов **105** $\rightleftharpoons$ **105'**. Возможность взаимодействия ароматического кольца с карбокатионным центром показана при изучении донорно-акцепторного взаимодействия в 9-(*n*-X-фенил)-9,10-диметилфенантрениевых (**58**),²⁶³ а также 2,7- и 3,6-замещенных 9-фенил-9,10-диметилфенантрениевых²⁶⁴ ионах. Однако энергия такого превращения для основного состояния, очевидно, невелика, о чем свидетельствуют малая чувствительность химических сдвигов атома С (карбокатионного центра) к эффектам заместителей X группы XC_6H_4 ,²⁶⁵ а также совпадение значений свободной энергии активации барьеров вращения групп XC_6H_4 для заместителей с различным характером электронного влияния ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{CF}_3$; $\Delta G_{-100^\circ\text{C}}^\ddagger = 8.5 \pm 0.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).²⁶³ Данные о том, что химические сдвиги атома С карбокатионного центра в 2,7- и 3,6-ди-Y-9-*R*-9,10-диметилфенантрениевых ионах ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) близки, а разница между ними приблизительно постоянна (3–4 м.д.), тоже согласуются с этим предположением.^{102, 264} (ср.²⁶⁶).

Несмотря на слабую степень донорно-акцепторного взаимодействия в основном состоянии, упомянутые выше вырожденные перегруппировки ионов типа **107** (схема 15) формально также можно отнести к взаимопревращению асимметричных π -комплексов.

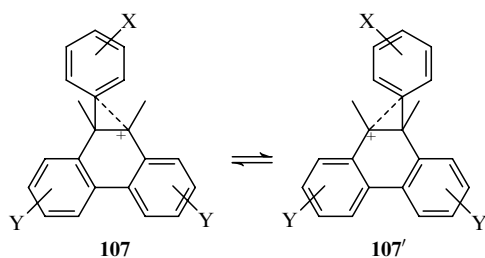


Схема 15

Логично предположить, что вследствие увеличения положительного заряда на карбокатионном центре при переходе от ионов фенантренового ряда **107** к катионам β -арилэтильного типа **105** степень донорно-акцепторного взаимодействия в основном состоянии будет возрастать. С этим согласуются данные расчетов *ab initio*, в соответствии с которыми 3-фенил-2,3-диметил-2-бутильный катион имеет сильно искаженную геометрию с необычно малым расстоянием $\text{C}(2) - \text{C}_{\text{ipso}}$ ($1.925 \text{ \AA}$).¹⁷⁸

Согласно кинетической шкале относительной устойчивости σ - и π -комплексов (см. табл. 6), мигранты ЕН с элементами Е шестой группы (схема 16) проявляют весьма большую склонность к образованию мостиковых структур. В газовой фазе π -комплексы **108a,b** более устойчивы, чем изомерные им σ -комплексы **109a,b**, что подтверждается данными квантовохимических расчетов (см. табл. 6).

В сверхкислых системах при низких температурах генерирован ряд π -комплексов **108b**–**e**. Показано, что кислородсодержащие комплексы **108c,e** при повышении температуры превращаются в соответствующие протонированные альдегиды, вероятно, через изомерные σ -комплексы **109c,e**.²⁶⁷ π -Комплексы **108f,g** с симметричным расположением заместителей $\text{R}^1 - \text{R}^4$ выделить в индивидуальном виде в этих условиях не удалось из-за быстрого перехода их в соответствующие протонированные кетоны.²⁶⁷ Это косвенно указывает на легкость взаимопревращения σ - и π -комплексов: **108f,g** $\rightleftharpoons$ **109f,g**. Аналогичные сероцентрированные π -комплексы **108**, по-видимому, более устойчивы по сравнению с изомерными им σ -комплексами (ср.^{267, 268}). Об этом, в частности, свидетельствуют данные о неизменности спектров ПМР растворов солей π -комплексов **108h,j,k** и **108i** в интервалах температур от -50 до -80°C и от 20 до -110°C соответственно.²⁶⁸

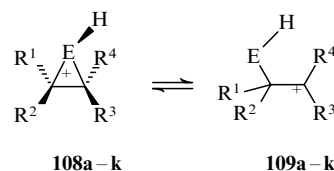


Схема 16

	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	O	H	H	H	H
b	S	H	H	H	H
c	O	H	H	H	Me
d	S	H	H	H	Me
e	O	H	H	Me	Me
f	O	H	Me	Me	H
g	O	Me	Me	Me	Me
h	S	Me	Me	Me	Me
i	S	H	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu
j	S	<i>t</i> -Bu	H	H	<i>t</i> -Bu
k	S	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H

Сведения о взаимопревращении эписульфониевых ионов и изомерных им σ -комплексов крайне ограничены (ср.^{269, 270}). Так, при выдерживании растворов π -комплексов **110a** или **112a** в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение ~ 1 ч авторы работы²⁷¹ обнаружили их взаимопревращение, протекающее, очевидно, через стадию раскрытия мостика и образования σ -комплекса **111a** в качестве интермедиата (π, σ -перегруппировка) (схема 17).

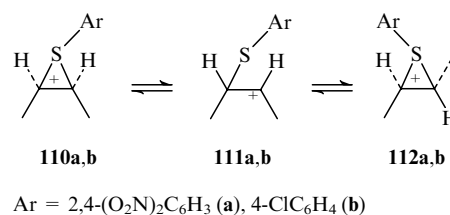


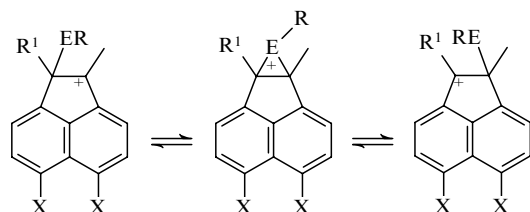
Схема 17

Раскрытие эписульфониевого цикла осуществляется труднее для групп ArS с менее электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце. Так, в случае $\text{Ar} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ для обнаружения взаимопревращения, показанного на схеме 17, необходимо более длительное выдерживание раствора при комнатной температуре (до 24 ч). Это, по-видимому, обусловлено увеличением относительной устойчивости π -комплекса по сравнению с σ -комплексом при уменьшении электроноакцепторной способности групп Ar .

Уникальный случай взаимопревращения эписульфониевого иона **113f** и изомерных ему σ -комплексов **114f**, **115f** обнаружен авторами работы²⁷² (схема 18).

Чрезвычайно высокая скорость взаимопревращения ионов **113f** $\rightleftharpoons$ **115f** даже при -120°C ($k_{114f \rightarrow 113f} \geq 10^8 \text{ с}^{-1}$)²⁷³ указывает на легкость раскрытия эписульфониевого цикла в соответствующих π -комплексах. Аналогичная σ, π -перегруппировка обнаружена для селеноцентрированных ионов при -80°C : **113n** $\rightleftharpoons$ **115n** ($k \geq 10^7 \text{ с}^{-1}$).²⁷⁴ На равновесие σ - и π -комплексов **113** $\rightleftharpoons$ **115** оказывает сильное влияние природа заместителей R , R^1 , X и элемента E .^{273–275} Анализ этих данных, а также приведенных в литературе для 1-OR-1,2-диметилаценафтиленовых ионов,¹³⁰ позволил авторам работ^{273–275} сделать следующие выводы: доля катионных π -комплексов **113** в равновесии (см. схему 18) возрастает при усилении электронодонорного характера заместителей R , R^1 , увеличении атомного номера центрального элемента и уменьшении электронодонорного влияния заместителей X . На примере взаимопревращения ионов **113f** $\rightleftharpoons$ **115f** показано, что равновесие катионных σ - и π -комплексов с π -электронной делокализацией в остоле иона слабо чувствительно к эффектам среды.^{275, 276}

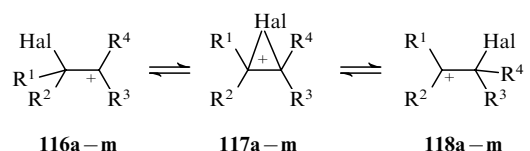
Схема 18



	E	R	R ¹	X
a	S	Me	Me	H
b	S	Me	CD ₃	H
c	S	Ph	Me	H
d	S	Ph	CD ₃	H
e	S	Ph	CH ₂ Cl	H
f	S	C ₆ F ₅	Me	H
g	S	C ₆ F ₅	CD ₃	H
h	S	C ₆ F ₅	CH ₂ Cl	H
i	S	C ₆ F ₅	Me	Br
j	S	C ₆ F ₅	Me	Me
k	S	C ₆ F ₅	CH ₂ D	Me
l	Se	Ph	Me	H
m	Se	Ph	CD ₃	H
n	Se	C ₆ F ₅	Me	H
o	Se	C ₆ F ₅	CD ₃	H
p	Se	Ph	CH ₂ Cl	H
q	Se	C ₆ F ₅	CH ₂ Cl	H
r	Se	C ₆ F ₅	Me	Me
s	Se	C ₆ F ₅	CH ₂ D	Me

Согласно кинетической шкале относительной устойчивости σ - и π -комплексов (см. табл. 6), склонность к образованию мостиковых ионов в случае галогеноцентрированных комплексов **116–118** (схема 19) должна возрастать в следующем ряду: F < Cl < Br < I.

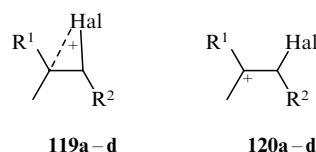
Схема 19



	Hal	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Cl	H	H	H	H
b	Cl	Me	Me	Me	Me
c	Br	H	H	H	H
d	Br	Me	H	H	H
e	Br	Me	Me	H	H
f	Br	Me	H	Me	H
g	Br	H	Me	Me	H
h	Br	Me	Me	Me	H
i	Br	Me	Me	Me	Me
j	I	H	H	H	H
k	I	Me	H	Me	H
l	I	H	Me	Me	H
m	I	Me	Me	Me	Me

Это подтверждается результатами квантовохимических расчетов (см. табл. 6), а также данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C для ионов **116–118**.² В общем виде влияние заместителей R¹–R⁴ на равновесия комплексов **116–118** рассмотрено в монографии². Значительная часть спектральных данных может быть объяснена в рамках предположения о существовании в системе статических σ - и π -комплексов, однако некоторые случаи не вписываются в эти представления. Так, большие различия в химических сдвигах атомов C(1), C(2) для 1-метил-, 1,1-диметилэтиленбромониевых ионов трудно объяснить наличием симметричного π -комплекса типа **117**. По мнению авторов работы², это указывает либо на образование несимметричных π -комплексов **119a,b**,

либо на быстрое взаимопревращение данных π -комплексов и соответствующих σ -комплексов **120a,b**.

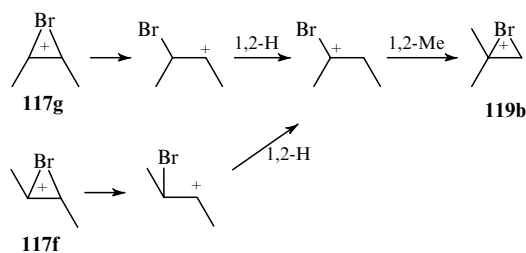


	Hal	R ¹	R ²
a	Br	H	H
b	Br	Me	H
c	Br	Me	Me
d	Cl	Me	H

В пользу последнего свидетельствует существенная зависимость химических сдвигов атомов C(1), C(2) для 1,1-диметилэтиленбромониевого иона от температуры.² Аналогичное взаимопревращение асимметричного π -комплекса и σ -комплекса предположено в случае Hal = Br, R¹ = R² = Me (**119c** $\rightleftharpoons$ **120c**). Интересно отметить, что при Hal = Cl, R¹ = Me, R² = H более устойчивым является σ -комплекс **120d**, а не изомерный ему π -комплекс.²

Для симметрично замещенных галогенониевых ионов наиболее вероятными структурами представляются либо статические симметричные π -комплексы типа **117**, либо σ -комплексы **116**, **118**, находящиеся в динамическом равновесии друг с другом. Судя по спектрам ЯМР ¹H и ¹³C, *цис*- и *транс*-2,3-диметилэтиленбромониевые ионы, образующиеся при действии SbF₅ на *мезо*- или *d,l*-дибромбутаны в SO₂, не претерпевают быстрого в шкале времени ЯМР взаимопревращения. Это позволило Ола с сотр.² отнести их к π -комплексам. Подобная ситуация наблюдается и для 1,2-диметилэтилендиодониевого иона, причем отношение *цис*:*транс* зависит от соединения-предшественника, используемого для генерирования геометрических изомеров ионов в сверхкислой среде.² Тем не менее π -комплексы **117g** и **117f** при –40°C медленно превращаются в комплекс **119b**, вероятно, в соответствии со схемой 20 (см.²).

Схема 20



Это указывает на легкость раскрытия бромониевого цикла в подобных комплексах.

Анализ спектров ЯМР ¹³C тетраметилэтиленбромониевого иона привел Ола с сотр.² к заключению о несоответствии их π -комплексу типа **117** или быстрому взаимопревращению σ -комплексов **116** $\rightleftharpoons$ **118**. Наиболее вероятным является взаимопревращение обеих форм комплексов согласно схеме 19 (см.^{2,277}). Однако, судя по малой величине изотопного возмущения (δ = 1.81 м.д.),²³⁰ доля σ -комплексов **116**, **118**, находящихся в равновесии с π -комплексом **117**, очень мала.

V. π , π -Перегруппировки

Карбокатионы часто рассматривают как связующее звено между органической и металлоорганической химией.^{45, 278, 279} Характерными объектами исследования последней являются π -комплексы с многоцентровой связью металл–лиганд. Подобные связи встречаются и в карбокатионах. Примером могут служить «долгоживущие» пирамидальные карбока-

тионы (π -комплексы), в которых координационное число атомов углерода достигает 5 и более. Эти π -комплексы формально могут рассматриваться как результат взаимодействия фрагмента $:CR^+$ с антиароматическими и другими четырехэлектронными системами (схема 21).²⁷⁹

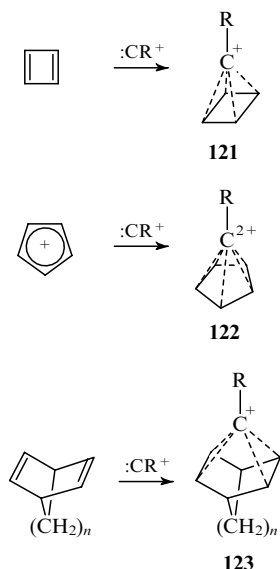


Схема 21

Основным требованием при формальном построении таких систем из фрагментов является подобие по симметрии МО этих фрагментов.⁴⁵ Если четырехэлектронная компонента диена не симметрична, то более устойчивы не пирамидальные катионы, а неклассические ионы типа **124a–c** (схема 22).^{278, 279}

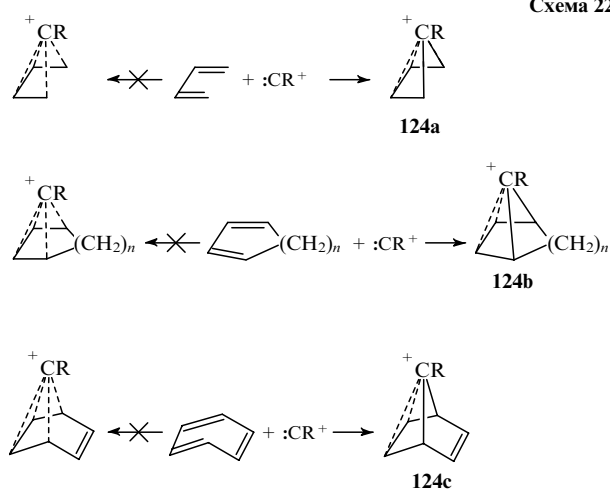


Схема 22

Среди последнего набора π -комплексов наиболее интересными представляются системы типа **124c**, поскольку в них возможно «переключение» связывания фрагмента CR^+ с одной двойной связью на другую (π, π -перегруппировка типа «качели»^{23, 280}) в соответствии со схемой 23.

Апикальный атом в структурах **126** имеет 10 электронов, два из которых находятся на разрыхляющей МО, что приводит к дестабилизации этой структуры.⁴⁵ Согласно расчетам методом MINDO/2,²⁸¹ симметричная структура **126a** соответствует переходному состоянию, а не промежуточному соединению, причем энергетический барьер π, π -перегруппировки $125a \rightleftharpoons 125'a$ довольно высок (26 ккал·моль⁻¹). Теоретические данные подтверждаются экспериментально^{280, 282} (ср.²⁸³).

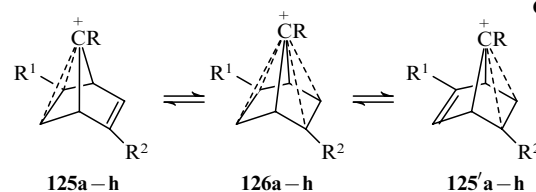


Схема 23

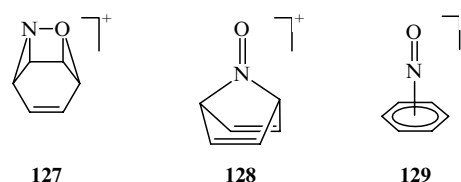
	R	R ¹	R ²
a	H	H	H
b	Me	H	H
c	Ph	H	H
d	HC=CH ₂	H	H
e	OH	H	H
f	OMe	H	H
g	H	Me	H
h	H	H	Me

Кинетическое изучение перегруппировки π -комплекса **125a** (см. схему 23) методом меченых атомов позволило установить нижний предел значения свободной энергии активации (≥ 19.6 ккал·моль⁻¹).²⁸⁰ Высокий барьер π, π -перегруппировки характерен и для π -комплексов **125g** и **125h** (> 22.1 и > 16.6 ккал·моль⁻¹ соответственно).²⁸⁰ Введение метильной группы в положение 7 (π -комплекс **125b**) способствует уменьшению свободной энергии активации ($\Delta G_{-14^\circ C}^\ddagger = 12.4$ ккал·моль⁻¹),²⁸⁰ что обусловлено, очевидно, большим стабилизирующим эффектом этой группы в переходном состоянии типа **126** по сравнению с основным. Такое различие, скорее всего, вызвано большей долей положительного заряда на атоме C(7) симметричной структуры **126** вследствие упомянутой выше неэквивалентности одновременного взаимодействия двух двойных связей с этим атомом.

В случае $R^1 = R^2 = H$ и $R = Ph$ или $CH=CH_2$ самым вероятным является быстрое взаимопревращение π -комплексов $125 \rightleftharpoons 125'$ ($\Delta G^\ddagger < 5.2$ и < 8.2 ккал·моль⁻¹ соответственно), тогда как наличие в положении 7 более электронодонорного заместителя — метоксигруппы — приводит, по-видимому, к образованию симметричного π -комплекса **126f**.^{280, 284} Последнее согласуется с результатами изучения основности 7-замещенных норборненовых производных, которые показали, что введение группы OH в положение семь 7-норборн-2-енильного катиона «снимает» неперпендикулярное взаимодействие карбокатионного центра с двойной связью.²⁸⁵

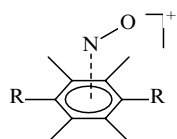
Проводя параллель между свойствами карбокатионов и металлоорганических соединений, обратимся к перегруппировкам, заключающимся в перемещении π -связанного фрагмента над циклической или открытой сопряженной системой. Такие перегруппировки весьма характерны для металлоорганических соединений (см., например,²⁸⁶), однако сведения о подобных перегруппировках π -комплексов обычных (немаллоцентрированных) электрофильных агентов с ненасыщенными соединениями весьма ограничены.

В работе²⁸⁷ приведены результаты расчетов методом MINDO/3 структуры комплексов одного из классических электрофильных агентов — нитрозоний-катиона — с бензолом, свидетельствующие о том, что π -комплексам **127** и **128** отвечают минимумы на поверхности потенциальной энергии, тогда как центральносимметричному π -комплексу **129** соответствует вершина холма (ср., однако, работу²⁸⁸).



Симметрия π -комплексов **127** и **128** оказалась значительно ниже, чем ожидаемая для газовой фазы и раствора.^{289, 290} В последнем случае ввиду изохронности протонов ароматического кольца в спектре ПМР комплексу была приписана структура центральносимметричного π -комплекса **129**. Хотя π -комплексы **127** и **128** имеют значительно более низкую симметрию, чем эффективная C_{6v} -симметрия, фиксируемая методом ЯМР, это противоречие снимается квантовохимическими расчетами, согласно которым комплексы типа **127** и **128** могут подвергаться быстрой вырожденной перегруппировке (с барьером < 3 ккал·моль⁻¹) посредством «скольжения» группы NO над плоскостью ароматического цикла с «переключением» связей C—N.²⁸⁷

Проведенное недавно рентгеноструктурное исследование π -комплексов дурола²⁹¹ и гексаметилбензола²⁹¹ (ср.²⁹²) с нитрозоний-катионом (анион — $AlCl_4^-$) показало, что традиционное представление (ср.^{289, 290}) о π -комплексах ароматических соединений с электрофильными агентами как о высокосимметричных системах должно быть существенно пересмотрено.⁴⁷ Оказалось, что в этих комплексах группа NO смещена от центра ароматического кольца (в сторону двух (2 η) или трех (3 η) атомов углерода) и расположена под углом $\sim 50^\circ$ к его плоскости.



R = H (**130**), Me (**131**)

Согласно данным расчета методом CNDO/2 с использованием реальной геометрии комплекса **131**, величины положительного заряда на базальных атомах C ароматического цикла (а также метильных группах) существенно различаются.²⁹¹ Несмотря на это, в спектрах ЯМР ¹³C, записанных как для жидкой (HSO_3F-SO_2ClF , $-130^\circ C$),²⁹³ так и для твердой фазы (CPMAS-спектры),²⁹¹ наблюдаются лишь два довольно узких синглета. Это можно объяснить протеканием быстрой в шкале времени ЯМР вырожденной π , π -перегруппировки комплекса по типу «скольжения» группы NO над плоскостью кольца или вращением этого кольца вокруг его «нормали» с «переключением» связей $C_{аром}-N$, причем в кристаллическом состоянии последний механизм более вероятен.

В работе²⁹³ методом релаксационной спектроскопии ЯМР исследован поликристаллический образец тетрагидроалюмината комплекса **131** и определены кинетические параметры этой перегруппировки ($E_a = 10.2 \pm 0.6$ ккал·моль⁻¹, $lgA = 13.9 \pm 0.1$). Согласно расчетам атомных взаимодействий, для кристаллического состояния с большей легкостью должно происходить вращение гексаметилбензольного цикла ($E_a < 1$ ккал·моль⁻¹), а не группы NO, плотно «зажатой» окружением (20 и 150 ккал·моль⁻¹ в зависимости от направления вращения).

Судя по спектрам ЯМР, аналогичные перегруппировки по механизму «скольжения» группы NO⁺ над ароматическим кольцом, по-видимому, реализуются и в случае комплексов нитрозоний-катиона с другими алкилзамещенными бензола^{292, 294} (ср.²⁹⁵), флуореном,²⁹⁶ метилзамещенными нафталина.^{297, 298}

VI. О возможности 2- σ , π -перегруппировок

Пирамидальные катионы типа **133** формально могут быть образованы в результате перегруппировки катионов **132** (схема 24), заключающейся в разрыве двух σ -связей с образованием сопряженной циклической π -системы, взаимодействующей с апикальным фрагментом $:CR^+$ (2- σ , π -перегруппировка) (ср.²⁶).

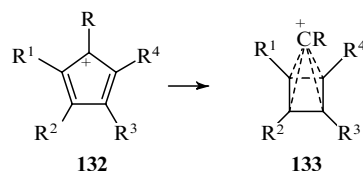


Схема 24

Возможность протекания таких перегруппировок была проверена экспериментально²⁹⁹ на примере замещенных флуоренильных катионов **134** (схема 25).

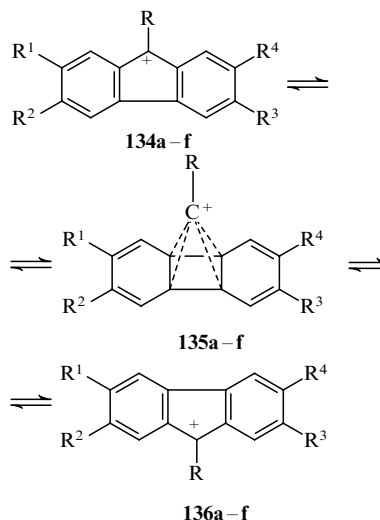


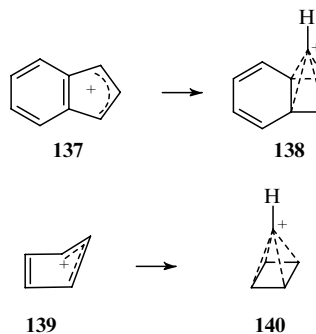
Схема 25

	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Me	D	H	H	H
b	Me	H	D	H	H
c	Me	H	Me	H	H
d	Me	Me	H	H	Me
e	Me	H	Me	Me	H
f	Me	Me	H	Me	H

Оказалось, что ион **134a**, генерированный в системе HSO_3F-SO_2ClF , не превращается в катион **136b** при $-78^\circ C$. Аналогично 2- σ , π -перегруппировка в соответствии со схемой 25 не протекает и в случае метилзамещенных флуоренильных ионов **134c–f** вплоть до $25^\circ C$.

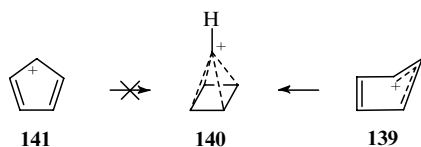
Ранее было показано, что 9-метил- и 9-этилфлуоренильные катионы являются статическими в шкале времени ПМР вплоть до $-10^\circ C$.¹⁹⁴

Возможность протекания вырожденной перегруппировки по схеме 25 для флуоренильного катиона была изучена методом MINDO/3.²⁹⁹ Оказалось, что энергия пирамидальной структуры типа **135** на 73.0 ккал·моль⁻¹ больше, чем у флуоренильного иона. Однако «снятие» бензанилирования приводит к уменьшению барьера.



Катион	137	138	139	140
ΔH_f , ккал·моль ⁻¹	247.8	296.9	255.3	269.7
	$\Delta\Delta H_f = 49.1$		$\Delta\Delta H_f = 14.4$	

Электронная структура флуоренильных ионов **134** не соответствует иону **139**, а, скорее, отвечает структуре **141**.²⁹⁹



Заметим, что термическая перегруппировка **139**→**140** разрешена по симметрии, тогда как превращение **141**→**140** запрещено.²⁹⁹

* * *

Таким образом, к настоящему времени наиболее исследованными являются катионные σ, σ -перегруппировки. Относительно малоизученными остаются σ, π - и π, π -перегруппировки. Это отражает общее отставание химии «долгоживущих» π -комплексов обычных электрофильных агентов с ненасыщенными системами от химии σ -комплексов. Между тем число работ, связанных с исследованием строения и динамики π -комплексов, стремительно растет. Это обусловлено необходимостью расширения и углубления теоретических представлений о процессах, протекающих с участием катионных π -комплексов, а также использования знаний об их свойствах для разработки подходов к управлению органическими реакциями.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 93-03-47159) и Международного научного фонда (грант N NQO 000).

Литература

1. *Carbonium Ions. V.1–5.* (Eds G.A.Olah, P.von R.Schleyer). Wiley, New York, 1968-1976
2. G.A.Olah. *Halonium Ions*. Wiley, New York, 1975
3. *Современные проблемы химии карбониевых ионов.* (Под ред. В.А.Коптюга). Наука, Новосибирск, 1975
4. T.S.Sorensen, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 257 (1976)
5. T.S.Sorensen, A.Rauk. In *Pericyclic Reactions. V.2.* (Eds A.P.Marchand, R.E.Lehr). Academic Press, New York, 1977. P.1
6. W.J.Hehre. In *Methods of Electronic Structure Theory*. (Ed. H.F.Schaefer III). Plenum, London, 1977. P.277
7. H.C.Brown. *The Nonclassical Ion Problem*. Plenum, New York, 1977
8. D.Bethell. In *Reactive Intermediates. V.1.* (Eds M.Jones, R.A.Moss). Wiley, New York, 1978. P.117
9. W.Kirmse. In *Topics in Current Chemistry. V.80.* Springer-Verlag, Berlin, 1979. P.125
10. H.C.Brown. In *Topics in Current Chemistry. V.80.* Springer-Verlag, Berlin, 1979. P.1
11. G.A.Olah. In *Topics in Current Chemistry. V.80.* Springer-Verlag, Berlin, 1979. P.19
12. H.Hogeveen, E.M.G.A. van Kruchten. In *Topics in Current Chemistry. V.80.* Springer-Verlag, Berlin, 1979. P.89
13. R.D.Bowen, D.H.Williams, H.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 451 (1979)
14. R.D.Bowen, D.H.Williams. In *Rearrangements in Ground and Excited States. V.1.* (Ed. P.de Mayo). Academic Press, New York, 1980. P.55
15. В.А.Коптюг, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **16**, 1977 (1980)
16. В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 18 (1980)
17. M.Saunders, J.Chandraskhar, P.von R.Schleyer. In *Rearrangements in Ground and Excited States. V.1.* (Ed. P.de Mayo). Academic Press, New York, 1980. P.1
18. D.M.Brouwer. In *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*. (Eds R.Prins, G.C.A.Schuit). Alphen aan den Rijn, Sijthoff, 1980. P.137
19. R.F.Childs. *Tetrahedron*, **38**, 567 (1982)
20. В.А.Коптюг. *Аренониевые ионы. Строение и реакционная способность*. Наука, Новосибирск, 1983
21. V.G.Shubin. In *Topics in Current Chemistry. V.116/117.* Springer-Verlag, Berlin, 1984. P.267
22. Г.И.Бородин, В.Г.Шубин. В кн. *Вопросы физической органической химии. Вып.2.* Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1984. С. 3
23. В.А.Бархаш. *Неклассические карбокатионы*. Наука, Новосибирск, 1984
24. P.Ahlberg, G.Jonsäll, C.Engdahl. In *Advances in Physical Organic Chemistry. V.19.* Academic Press, New York, 1983. P.223
25. P.Vogel. *Carbocation Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1985
26. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley-Interscience, New York, 1985
27. E.M.Arnett, T.C.Hofelich, G.W.Schrive. In *Reactive Intermediates. V.3.* (Eds M.Jones, R.A.Moss). Wiley, New York, 1985. P.189
28. G.M.Kramer, C.G.Scouten. In *Advances in Carbocation Chemistry. V.1.* JAI Press Inc., New York, 1989. P.93
29. J.K.Kochi. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 409 (1990)
30. M.Saunders, H.A.Jiménez-Vázquez. *Chem. Rev.*, **91**, 375 (1991)
31. G.A.Olah, V.P.Reddy, G.K.S.Prakash. *Chem. Rev.*, **92**, 69 (1992)
32. J.E.McMurry, T.Lectka. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 47 (1992)
33. В.А.Коптюг, В.А.Бархаш, В.Д.Штейнгарц, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **29**, 423 (1993)
34. M.J.S.Dewar. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 71 (1951)
35. M.J.S.Dewar, G.P.Ford. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 783 (1979)
36. G.A.Olah. *Carbocations and Electrophilic Reactions*. Wiley, New York, 1973
37. G.A.Olah, R.Malhotra, S.C.Narang. *Nitration. Methods and Mechanisms*. VCH Publ., Inc., New York, 1989
38. R.M.Roberts, A.A.Khalaf. *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1984
39. В.А.Коптюг. *Изомеризация ароматических соединений*. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1963
40. П.Якобс. *Карбонийонная активность цеолитов*. Химия, Москва, 1983
41. Ю.М.Жоров. *Изомеризация углеводов*. Химия и технология. Химия, Москва, 1983
42. P.B.D. de la Mare, R.Bolton. *Electrophilic Addition to Unsaturated Systems*. Elsevier, Amsterdam, 1982
43. B.Capon, S.P.McManus. *Neighboring Group Participation. V.1.* Plenum, New York, 1976
44. Г.М.Жидомиров, А.А.Багатурьянц, И.А.Абронин. *Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций*. Химия, Москва, 1979
45. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Неклассические структуры органических соединений*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов-на-Дону, 1985
46. В.А.Коптюг. *Rev. Roum. Chim.*, **34**, 169 (1989)
47. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. Химия, Москва, 1986
48. K.Lammertsma, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7935 (1990)
49. A.O.Cohen, R.A.Marcus. *J. Phys. Chem.*, **72**, 4249 (1968)
50. R.A.Marcus. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7224 (1969)
51. E.S.Lewis, C.C.Shen, R.A.M.O'Ferrall. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1084 (1981)
52. J.Sandström. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1982
53. *Isotope Effects in Chemical Reactions*. (Eds C.J.Collins, N.S.Bowman). Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1970
54. M.Saunders, M.R.Kates. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7082 (1978)
55. G.A.Olah, P.W.Westerman, J.Nishimura. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3548 (1974)
56. В.Ф.Локтев, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **12** (5), 135 (1978)
57. J.S.Starl, J.D.Roberts. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8018 (1978)
58. G.A.Olah, D.J.Donovan, G.K.S.Prakash. *Tetrahedron Lett.*, 4779 (1978)
59. G.A.Olah, J.Lukas. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 933 (1968)
60. D.M.Brouwer, H.Hogeveen. In *Progress in Physical Organic Chemistry. V. 9.* Wiley, New York, 1972. P.179
61. G.A.Olah, A.M.White, J.R.DeMember, A.Commeyras, C.Y.Lui. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4627 (1970)
62. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, W.-D.Fessner, T.Kobayashi, L.A.Paquette. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8599 (1988)

63. R.Haseltine, E.Huang, K.Ranganayakulu, T.S.Sorensen, N.Wong. *Can. J. Chem.*, **53**, 1876 (1975)
64. M.Saunders, P.von R.Schleyer, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5680 (1964)
65. A.J.Jones, E.Huang, R.Haseltine, T.Sorensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1133 (1975)
66. L.Huang, K.Ranganayakulu, T.S.Sorensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1936 (1973)
67. R.P.Haseltine, T.S.Sorensen. *Can. J. Chem.*, **53**, 1067 (1975)
68. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, J.G.Shih, V.V.Krishnamurthy, G.D.Mateescu, G.Liang, G.Sipos, V.Buss, T.M.Gund, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2764 (1985)
69. L.A.Paquette, G.DeLucca, K.Ohkata, J.C.Gallucci. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1015 (1985)
70. G.A.Olah, J.S.Staral, G.Liang. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6233 (1974)
71. T.J.Katz, E.H.Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1600 (1964)
72. G.A.Olah, R.H.Schlosberg, D.P.Kelly, G.D.Mateescu. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2546 (1970)
73. G.A.Olah, R.H.Schlosberg, R.D.Porter, Y.K.Mo, D.P.Kelly, G.D.Mateescu. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2034 (1972)
74. G.A.Olah, Y.K.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9241 (1972)
75. G.A.Olah, Y.K.Mo. *J. Org. Chem.*, **38**, 353 (1973)
76. D.M.Brouwer, C.MacLean, E.L.Mackog. *Discuss. Faraday Soc.*, 121 (1965)
77. Н.В.Бодоев, В.И.Маматюк, А.П.Крысин, В.А.Коптюг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1199 (1978)
78. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **14**, 989 (1978)
79. В.Ф.Локтев, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **5** (2), 104 (1985)
80. В.Ф.Локтев, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2** (1), 108 (1981)
81. С.В.Морозов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **16**, 2103 (1980)
82. С.В.Морозов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **17**, 154 (1981)
83. С.В.Морозов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 204 (1983)
84. G.A.Olah, G.Liang, P.Westerman. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3698 (1973)
85. В.А.Бушмелев, М.М.Шакиров, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **13**, 2161 (1977)
86. В.Ф.Локтев, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 696 (1986)
87. R.Haseltine, E.Huang, K.Ranganayakulu, T.S.Sorensen. *Can. J. Chem.*, **53**, 1056 (1975)
88. В.А.Коптюг, И.А.Шлейдер, И.С.Исаев, Л.В.Васильева, А.И.Резвухин. *Журн. орг. химии*, **7**, 1089 (1971)
89. И.А.Шлейдер. Дисс. канд. хим. наук. НИОХ, Новосибирск, 1972
90. В.А.Коптюг, В.Г.Шубин, А.И.Резвухин, Д.В.Корчагина, В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков. *Докл. АН СССР*, **171**, 1109 (1966)
91. M.Saunders. In *Magnetic Resonance in Biological Systems*. (Eds A.Ehrenberg, B.G.Malmström, T.Vännard). Pergamon Press, Oxford, 1967, P.90
92. Б.Г.Дерендяев, В.И.Маматюк, В.А.Коптюг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 972 (1971)
93. G.I.Borodkin, S.M.Nagy, V.I.Mamatyuk, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1533 (1983)
94. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 952 (1987)
95. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, Ю.В.Гатилов, М.М.Шакиров, Т.В.Рыбалова, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **28**, 1806 (1992)
96. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 133 (1989)
97. С.В.Морозов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **15**, 770 (1979)
98. С.В.Морозов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **19**, 1011 (1983)
99. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, Ю.В.Гатилов, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **280**, 881 (1985)
100. Г.И.Бородкин. Дис. д-ра хим. наук. НИОХ, Новосибирск, 1992
101. В.Г.Шубин, Д.В.Корчагина, А.И.Резвухин, В.А.Коптюг. *Докл. АН СССР*, **179**, 119 (1968)
102. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **12**, 1297 (1976)
103. В.А.Бушмелев, М.М.Шакиров, Б.Г.Дерендяев, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **15**, 1934 (1979)
104. Д.В.Корчагина, Б.Г.Дерендяев, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **12**, 384 (1976)
105. Д.В.Корчагина, Б.Г.Дерендяев, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 441 (1971)
106. В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **4** (2), 131 (1976)
107. Г.И.Бородкин, Е.Б.Панова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **19**, 114 (1983)
108. Г.И.Бородкин, Е.Б.Панова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. В кн. *Химия карбокатионов*. Новосибирск, 1979. С.84
109. С.А.Осадчий, В.А.Дробыш, М.М.Шакиров, В.А.Маматюк, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **24**, 267 (1988)
110. В.Г.Шубин, А.А.Табакская, Б.Г.Дерендяев, В.А.Коптюг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2417 (1968)
111. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2254 (1990)
112. Л.И.Сазонова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **13**, 2456 (1977)
113. Г.И.Бородкин, Е.Б.Панова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **18**, 2312 (1982)
114. G.I.Borodkin, Ye.V.Panova, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 354 (1979)
115. Г.И.Бородкин, Е.Б.Беликова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **27**, 2508 (1991)
116. Г.И.Бородкин, Е.Б.Беликова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **25**, 1831 (1989)
117. M.C.Grossel, M.J.Perkins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1334 (1976)
118. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **13**, 2152 (1977)
119. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, В.И.Маматюк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **20**, 552 (1984)
120. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **27**, 455 (1991)
121. Г.И.Бородкин, Л.М.Плетнева, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **15**, 652 (1979)
122. Г.И.Бородкин, В.А.Бушмелев, Ш.М.Наги, М.И.Руднев, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **27**, 468 (1991)
123. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **17**, 202 (1981)
124. В.Г.Шубин, Д.В.Корчагина, Б.Г.Дерендяев, Г.И.Бородкин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **9**, 1041 (1973)
125. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **14**, 321 (1978)
126. P.V.J.Driessen, H.Hogveen. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1193 (1978)
127. G.A.Olah, H.C.Lin, Y.K.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3667 (1972)
128. В.И.Маматюк, Б.Г.Дерендяев, А.Н.Децина, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **10**, 2487 (1974)
129. В.Ф.Локтев, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **14** (6), 86 (1980)
130. А.В.Чикинев, М.М.Шакиров, В.А.Бушмелев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 815 (1988)
131. Л.М.Мозуленко, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **8**, 2152 (1972)
132. А.В.Чикинев, В.А.Бушмелев, В.Г.Шубин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1315 (1992)
133. А.В.Чикинев, В.А.Бушмелев, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **22**, 1454 (1986)
134. В.Ф.Локтев, Д.В.Корчагина, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **12** (5), 146 (1978)
135. В.Ф.Локтев, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2** (1), 112 (1981)
136. А.Н.Децина, В.И.Маматюк, Б.Г.Дерендяев, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **12**, 610 (1976)
137. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **22**, 330 (1986)
138. J.V.Stothers. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1972
139. М.Дьюар, Р.Догерти. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*. Мир, Москва, 1977
140. В.Д.Сутула, В.А.Коптюг. *Докл. АН СССР*, **247**, 1424 (1979)

141. В.Д.Сутула. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 103 (1982)
142. В.Д.Сутула. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 107 (1982)
143. В.Д.Сутула. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **9** (4), 123 (1983)
144. Г.И.Бородкин, И.К.Коробейничева, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **12**, 2381 (1976)
145. С.В.Морозов, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **25**, 889 (1989)
146. Ю.В.Гатилов, Т.В.Рыбалова, В.А.Бархаш, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **27**, 1129 (1991)
147. M.Saunders, M.R.Kates, K.B.Wiberg, W.Pratt. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8072 (1977)
148. W.G.Edward. *Dissertation Abstracts Int.*, **45**, N.4 (1984)
149. J.Chandrasekhar, P.von R.Schleyer. *Tetrahedron Lett.*, 4057 (1979)
150. P.von R.Schleyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 529 (1969)
151. D.M.Brouwer, H.Hogeveen. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 211 (1970)
152. D.M.Brouwer, H.Hogeveen. In *Progress Physical in Organic Chemistry. V. 9*. Wiley, New York, 1972. P.179
153. В.А.Бушмелев, М.М.Шакиров, Д.М.Браувер, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **15**, 1579 (1979)
154. Л.Гаммет. *Основы физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
155. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **12**, 2033 (1976)
156. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **21**, 1809 (1985)
157. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2622 (1985)
158. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **19**, 1004 (1983)
159. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **23**, 1610 (1987)
160. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2797 (1985)
161. A.Pross. In *Advances in Physical Organic Chemistry. V.14*. (Eds V.Gold, D.Bethell). Academic Press, London, 1977. P.69
162. D.J.McLennan. *Tetrahedron*, **34**, 2331 (1978)
163. C.D.Johnson. *Tetrahedron*, **36**, 3461 (1980)
164. А.С.Днепровский, В.С.Караван. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 78 (1980)
165. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2465 (1990)
166. M.Stiles, R.P.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1497 (1959)
167. О.А.Реутов, А.С.Гудкова. *Rev. Roum. Chim.*, **20**, 1443 (1975)
168. *Квантовохимические методы расчета молекул*. (Под ред. Ю.А.Устынюка). Химия, Москва, 1980
169. H.-J.Köhler, H.Lischka. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3479 (1979)
170. K.Raghavachari, R.A.Whiteside, J.A.Pople, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5649 (1981)
171. H.Lischka, H.-J.Köhler. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5297 (1978)
172. W.J.Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5919 (1972)
173. A.C.Hopkinson, M.H.Lien, K.Yates, I.G.Csizmadia. *Theor. Chim. Acta*, **44**, 385 (1977)
174. A.C.Hopkinson, M.H.Lien, I.G.Csizmadia, K.Yates. *Theor. Chim. Acta*, **55**, 1 (1980)
175. F.Bernardi, W.J.Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3078 (1973)
176. P.von R.Schleyer, J.W. de M.Carneiro, W.Koch, K.Raghavachari. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5475 (1989)
177. C.Eaborn, F.Feichtmayr, M.Horn, J.N.Murrell. *J. Organomet. Chem.*, **77**, 39 (1974)
178. S.Yamabe, T.Tanaka. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1388 (1986)
179. Ю.А.Борисов, Р.М.Курбанбаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1213 (1993)
180. C.F.Rodriguez, D.K.Bohme, A.C.Hopkinson. *J. Org. Chem.*, **58**, 3344 (1993)
181. Р.Н.Березина, Л.Е.Угрюмова, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **18**, 592 (1982)
182. Г.И.Бородкин, В.А.Коптюг, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **255**, 587 (1980)
183. R.P.Kirchen, T.S.Sorensen, K.Wagstaff. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6761 (1978)
184. R.P.Kirchen, T.S.Sorensen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 769 (1978)
185. R.P.Kirchen, K.Ranganayakulu, A.Rauk, B.P.Singh, T.S.Sorensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 588 (1981)
186. R.P.Kirchen, N.Okazawa, K.Ranganayakulu, A.Rauk, T.S.Sorensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 597 (1981)
187. R.P.Kirchen, T.S.Sorensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3240 (1979)
188. Р.Н.Березина, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **16**, 371 (1980)
189. Р.Н.Березина, С.Н.Акимова, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 144 (1981)
190. Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 998 (1985)
191. М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, А.И.Резвухин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **9** (4), 155 (1974)
192. R.F.Childs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 946 (1969)
193. Е.Б.Беликова, Г.И.Бородкин, Т.И.Савина, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин, Ю.Л.Ягупольский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1231 (1991)
194. Д.В.Корчагина, Б.Г.Дерендяев, В.Г.Шубин, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **7**, 2582 (1971)
195. H.Volz, G.Zimmermann, B.Schelberger. *Tetrahedron Lett.*, 2429 (1970)
196. M.Saunders, E.L.Hagen. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2436 (1968)
197. D.M.Brouwer. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 210 (1968)
198. D.M.Brouwer, E.L.Mackor. *Proc. Chem. Soc.*, 147 (1964)
199. D.M.Brouwer, J.A.van Doorn. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 333 (1970)
200. В.Ф.Локтев, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2** (1), 83 (1977)
201. D.Berner, H.Dahn, P.Vogel. *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2538 (1980)
202. В.Г.Шубин, Д.В.Корчагина, Г.И.Бородкин, Б.Г.Дерендяев, В.А.Коптюг. *Журн. орг. химии*, **9**, 1031 (1973)
203. Г.И.Бородкин, Е.Б.Панова, В.Г.Шубин. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии низких температур*. Изд-во МГУ, Москва, 1979. С.68
204. J.R.Lyerla, C.S.Yannoni, C.A.Fyfe. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 208 (1982)
205. P.C.Myhre, J.D.Kruger, B.L.Hammond, S.M.Lok, C.S.Yannoni, V.Macho, H.H.Limbach, H.M.Vieth. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6079 (1984)
206. Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. В кн. *Химия низких температур и криохимическая технология. Т.2*. Изд-во МГУ, Москва, 1990. С.49
207. Р.Вудворд, Р.Хоффман. *Сохранение орбитальной симметрии*. Мир, Москва, 1971
208. Т.Джилкрист, Р.Сторр. *Органические реакции и орбитальная симметрия*. Мир, Москва, 1976
209. S.I.Miller. In *Advances in Physical Organic Chemistry. V.6*. (Ed. V.Gold). Academic Press, New York, 1968. P.185
210. J.J.Beggs, M.B.Meyers. *J. Chem. Soc. B*, 930 (1970)
211. W.Kirmse, W.Gruber. *Chem. Ber.*, **106**, 1365 (1973)
212. W.Kirmse, W.Gruber, J.Knist. *Chem. Ber.*, **106**, 1376 (1973)
213. T.Shono, K.Fujita, S.Kumai. *Tetrahedron Lett.*, 3123 (1973)
214. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Успехи химии*, **51**, 586 (1982)
215. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1974
216. R.Walder, J.L.Franklin. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **36**, 85 (1980)
217. H.Lischka, H.-J.Köhler. *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 326 (1979)
218. M.J.S.Dewar, G.P.Ford. *J. Mol. Struct.*, **51**, 281 (1979)
219. C.H.Reynolds. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1533 (1990)
220. J.Suqian, L.Ruczhuang. *Int. J. Quantum Chem.*, **25**, 699 (1984)
221. D.A.Dixon, R.A.Eades, R.Frey, P.G.Gassman, M.L.Hendewerk, M.N.Paddon-Row, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3885 (1984)
222. E.F.Peruzzi, I.C.Paul. In *The Chemistry of the Sulphonium Group. Pt 1*. (Eds C.J.M.Stirling, S.Patai). Wiley, New York, 1981. P.15
223. R.D.Bowen, D.H.Williams, H.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 451 (1979)
224. G.A.Olah, R.J.Spear, D.A.Forsyth. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6284 (1976)
225. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **27**, 889 (1991)
226. J.K.Terlouw, H.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 805 (1987)
227. P.C.Myhre, C.S.Yannoni. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 230 (1981)
228. M.Saunders, G.W.Cline. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3955 (1990)
229. M.Saunders, M.R.Kates. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8071 (1977)

230. K.L.Servis, R.L.Domenick. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7186 (1985)
231. L.Radom, J.A.Pople, V.Buss, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 311 (1972)
232. S.H.Al-Khowaiter, C.A.Wellington. *Tetrahedron*, **33**, 2843 (1977)
233. M.Saunders, P.Vogel, E.L.Hagen, J.Rosenfeld. *Acc. Chem. Res.*, **6**, 53 (1973)
234. M.Saunders, A.P.Hewett, O.Kronja. *Croat. Chem. Acta*, **65**, 673 (1992)
235. E.M.Arnett, T.C.Hofelich. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2889 (1983)
236. M.Saunders, J.Rosenfeld. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7756 (1969)
237. J.J.Solomon, F.H.Field. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1567 (1976)
238. D.Fărcasiu. *J. Org. Chem.*, **46**, 223 (1981)
239. P.von R.Schleyer, J.Chandrasekhar. *J. Org. Chem.*, **46**, 225 (1981)
240. K.Raghavachari, R.C.Haddon, P.von R.Schleyer, H.F.Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5915 (1983)
241. C.S.Yannoni, V.Macho, P.C.Myhre. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7380 (1982)
242. M.J.S.Dewar, K.M.Merz. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5634 (1986)
243. F.K.Fong. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7638 (1974)
244. M.Saunders, C.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4401 (1987)
245. G.A.Olah, J.R. DeMember, C.Y.Lui, R.D.Porter. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1442 (1971)
246. T.Laube. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 560 (1987)
247. A.Nickon, Y.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6861 (1969)
248. G.A.Olah, G.Liang. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 195 (1974)
249. P.von R.Schleyer, D.C.Kleinfelter, H.G.Richey. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 479 (1963)
250. R.M.Cooper, M.C.Grossel, M.J.Perkins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 594 (1972)
251. M.C.Grossel, M.J.Perkins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1334 (1976)
252. G.Seybold, P.Vogel, M.Saunders, K.B.Wiberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2045 (1973)
253. M.J.S.Dewar, R.C.Haddon, A.Komornicki, H.Rzepa. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 377 (1977)
254. G.A.Olah, G.Liang, S.P.Jindal. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2508 (1976)
255. G.A.Olah, A.L.Berrier, M.Arvanaghi, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1122 (1981)
256. L.R.Schmitz, T.S.Sorensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1645 (1980)
257. M.Saunders, L.Telkowski, M.R.Kates. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8070 (1977)
258. G.A.Olah, R.D.Porter. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6877 (1971)
259. W.W.Schoeller, G.E.Schenck. *Tetrahedron*, **29**, 425 (1973)
260. E.I.Snyder. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7529 (1970)
261. G.A.Olah, R.J.Spear, D.A.Forsyth. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2615 (1977)
262. Ч.Ланселот, Д.Крам, П.ф.Р.Шлейер. В кн. *Карбониевые ионы*, Мир, Москва, 1976. С.427
263. G.I.Borodkin, D.V.Korchagina, B.G.Derendjaev, V.G.Shubin. *Tetrahedron Lett.*, 539 (1973)
264. Г.И.Бородкин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **14**, 374 (1978)
265. А.И.Резвухин, Д.В.Корчагина, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1253 (1976)
266. G.K.S.Prakash, P.S.Iyer. *Rev. Chem. Int.*, **9**, 65 (1988)
267. G.A.Olah, P.J.Szilagy. *J. Org. Chem.*, **36**, 1121 (1971)
268. P.Raynolds, S.Zonnebelt, S.Bakker, R.M.Kellogg. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3146 (1974)
269. G.Capozzi, G.Modena. In *Studies in Organic Chemistry. V.19. Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances*. (Eds F.Bernardi, I.G.Czizmadia, A.Manghi). Elsevier, Amsterdam, 1985. P.246
270. D.C.Dittmer, B.H.Patwardhan. In *The Chemistry of Sulphonium Group*. (Eds C.J.M.Stirling, S.Patai). Wiley, New York, 1981. P.387
271. Э.А.Воробьева, М.З.Кример, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2743 (1976)
272. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **22**, 663 (1986)
273. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 785 (1990)
274. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, Ю.В.Гатилов, Т.В.Рыбалова, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 1163 (1990)
275. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Металлоорг. химия*, **3**, 1017 (1990)
276. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1057 (1993)
277. G.A.Olah, P.W.Westerman, E.G.Melby, Y.K.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3565 (1974)
278. H.Hogveen, P.W.Kwant. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 413 (1975)
279. H.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 991 (1981)
280. R.K.Lustgarten, M.Brookhart, S.Winstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2347 (1972)
281. M.J.S.Dewar, W.W.Schoeller. *Tetrahedron*, **27**, 4401 (1971)
282. P.R.Story, M.Saunders. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4876 (1962)
283. P.R.Story, L.C.Snyder, D.C.Douglass, E.W.Anderson, R.L.Kornegay. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3630 (1963)
284. R.K.Lustgarten, M.Brookhart, S.Winstein. *Tetrahedron Lett.*, 141 (1971)
285. R.Houriet, T.Schwitzgubel, P.-A.Carrupt, P.Vogel. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 37 (1986)
286. В.Е.Манн. *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 167 (1986)
287. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, И.А.Юдилевич, М.Е.Клецкий. *Журн. орг. химии*, **21**, 926 (1985)
288. K.Raghavachari, W.D.Reents, R.C.Haddon. *J. Comput. Chem.*, **7**, 265 (1986)
289. Z.J.Allan, J.Podstata, D.Šnobl, J.Jarkovský. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 1449 (1967)
290. W.D.Reents, B.S.Freiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 271 (1980)
291. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, Ю.В.Гатилов, В.И.Маматюк, И.Л.Мудраковский, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **288**, 1364 (1986)
292. S.Brownstein, E.Gabe, F.Lee, A.Piotrowski. *Can. J. Chem.*, **64**, 1661 (1986)
293. А.Е.Мефёд, Ш.М.Наги, Г.И.Бородкин, В.И.Маматюк, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **297**, 133 (1987)
294. E.Hunziker, J.R.Penton, H.Zollinger. *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2043 (1971)
295. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2104 (1992)
296. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, В.Г.Шубин. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. молодых ученых «Современные проблемы органического синтеза»*. ИрИОХ, Иркутск, 1988. С.141
297. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 206 (1989)
298. G.I.Borodkin, I.R.Elanov, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 153 (1993)
299. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, G.Liang, P.W.Westerman, K.Kunde, J.Chandrasekhar, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4485 (1980)

REARRANGEMENTS OF CATIONIC ORGANIC σ - AND π -COMPLEXES

G.I.Borodkin, V.G.Shubin

*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division of Russian Academy of Sciences
9, prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383-2)35-4752*

Structure – reactivity and stereochemical relationships in rearrangements of cationic σ - and π -complexes of unsaturated organic compounds with electrophilic reagents containing no metal atoms are reviewed. The media as well as aggregation state effects on the rearrangements are discussed. Bibliography — 299 references.

Received 14th February 1995