

Низкотемпературная функционализация алканов и циклоалканов под действием «классических» и «неклассических» (суперкислотных) комплексов Фриделя – Крафтса

И.С.Ахрем, А.В.Орликов, М.Е.Вольпин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

Обобщены результаты исследований по прямой функционализации активированных алканов и циклоалканов под действием «классических» комплексов Фриделя–Крафтса — эквимольных комплексов ацилгалогенидов с галогенидами алюминия и аналогичных систем с меньшим или несколько большим количеством галогенида алюминия. Суммированы исследования последнего десятилетия по функционализации насыщенных углеводородов, не содержащих третичных атомов углерода, под действием апротонных органических суперкислот $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$. Рассмотрены реакции алканов с солями ацилия в суперкислотных средах. Проанализирована литература, относящаяся к строению комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ и $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$ и природе активных комплексов в реакциях аренов с солями ацилия и комплексами $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ в кислотных и органических средах и в реакциях алканов с солями ацилия в протонных суперкислотах и с суперкислотными комплексами $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$ в апротонных растворителях. Рассмотрены перспективы синтеза органических соединений из алканов и циклоалканов под действием комплексов ацилгалогенидов с галогенидами алюминия.

Библиография — 128 ссылок.

Оглавление

I. Введение	920
II. Функционализация изоалканов и активированных циклоалканов под действием эквимольных комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ и родственных систем	922
III. Функционализация алканов и циклоалканов под действием апротонных органических суперкислотных комплексов $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$	925
IV. Реакции солей ацилия с насыщенными углеводородами в среде протонных суперкислот	929
V. Природа активных комплексов в системах ацилгалогенидов с галогенидами алюминия	930
VI. Заключение	934

I. Введение

Алканы и циклоалканы, являясь основными компонентами природного газа и нефти, остаются в настоящее время наиболее перспективным исходным сырьем для синтеза

органических соединений. Несмотря на принципиальную возможность прямой функционализации алканов и циклоалканов и некоторые примеры селективных реакций такого рода, только незначительная часть насыщенных углеводородов используется в настоящее время в органическом синтезе. Поэтому слова Менделеева о том, что нефть не топливо, топить можно и ассигнациями, актуальны и сегодня.

Основные трудности в осуществлении селективной одностадийной функционализации алканов (циклоалканов) заключаются в инертности этого класса соединений и в повышенной реакционной способности продукта превращения алкана по сравнению с исходным углеводородом.

Начало 70-х годов явилось новым этапом в химии алканов. В это время начали успешно развиваться два нетрадиционных подхода, давшие импульс новой «низкотемпературной» химии алканов. (Низкотемпературные катализаторы превращений алканов имеют несомненные преимущества перед катализаторами, активными при повышенных температурах, поскольку позволяют вести процессы с большей селективностью и работать в термодинамически более благоприятной области.¹⁾ Была открыта активация связей C—H алканов, включая метан, под действием комплексов переходных металлов в растворах.^{2–4} За два с половиной десятилетия описан широкий круг комплексов

И.С.Ахрем. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории комплексных металлоорганических катализаторов ИНЭОС РАН. Телефон (095) 135 – 9329. Область научных интересов: активация инертных связей Si—C, C—C и C—H в алкилсиланах и насыщенных углеводородах, апротонные суперкислоты, функционализация алканов и циклоалканов, катализ.

А.В.Орликов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: активация инертных связей C—C и C—H насыщенных углеводородов, апротонные суперкислоты, функционализация алканов и циклоалканов, катализ.

М.Е.Вольпин. Доктор химических наук, академик, директор ИНЭОС РАН. Область научных интересов: фиксация молекулярного азота и диоксида углерода, активация алканов, суперкислоты, катализ, комплексы переходных металлов, химиотерапия рака, фуллерены.

Дата поступления 15 апреля 1996 г.

переходных металлов, а также производные лантанидов и актинидов, активирующих алканы, создан научный фундамент металлокомплексной активации σ -связей C—H, разработаны реакции превращения алканов и циклоалканов в их производные (олефины, продукты окисления, карбонильные соединения и др.). Весьма перспективным оказался «биомиметический» подход, в основе которого лежит разработка активирующих систем, аналогичных действующим в живой природе металлоферментам.

Примерно в то же время, когда были описаны первые комплексы переходных металлов, активирующие алканы, была открыта активация насыщенных углеводородов под действием протонных суперкислот.^{5–7} При использовании этих систем впервые стало возможным проведение в мягких условиях с высокими скоростями и хорошими выходами таких реакций алканов, как крекинг, изомеризация, алкилирование и др.; показана принципиальная возможность прямой функционализации неактивированных циклоалканов и алканов, включая метан, в среде протонных суперкислот и описаны некоторые примеры селективных реакций.

Крупным достижением в химии алканов явилось установление механизма активации σ -связей под действием протонных суперкислот, доказательство существования гипервалентного углерода и двухэлектронного трехцентрового ($2e-3e$) переходного состояния. Были генерированы и экспериментально изучены интермедиаты этих реакций: соединения пяти- и шестикоординационного углерода — ионы карбония, а также ранее постулированные алкильные ионы карбения.^{5–7} В результате этих исследований прежние умозрительные представления о механизме электрофильной активации алканов были существенно углублены и обрели надежную научную основу. Присуждение в 1994 г. Нобелевской премии по химии Г.Ола за пионерские исследования по активации алканов под действием протонных суперкислот — это одновременно признание и фундаментального вклада ученого в химию алканов,⁷ и актуальности этой области в настоящее время.

Среди новых подходов к химии алканов, успешно развиваемых в последние два десятилетия, следует назвать газофазные реакции алканов с ионами металлов^{8–17} и с атомами или малыми кластерами металлов.^{17–28} Первые дали ценную информацию о механизмах активации связей C—H и C—C и энергиях связей M—H и M—C. Работы по реакциям алканов с атомами и малыми кластерами металлов привели к созданию новых активных гетерогенных катализаторов^{17, 18} и к прямому синтезу металлоорганических соединений непосредственно из алканов.^{26, 27}

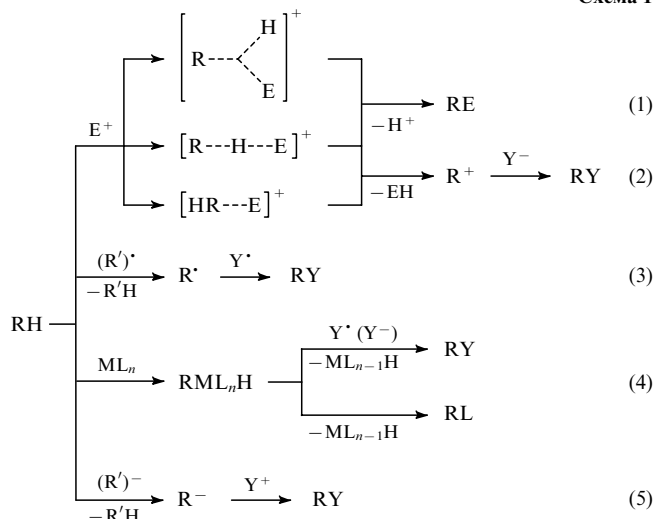
Традиционная область газофазных реакций алканов на гетерогенных катализаторах, которой по-прежнему принадлежит лидирующая роль в промышленных процессах, также существенно революционизировалась. Огромный прогресс произошел в изучении структуры гетерогенных катализаторов и механизмов реакций с их участием, включая промышленные процессы, а также в создании катализаторов нового поколения.^{20–34} Разработка новых катализаторов окисления алканов на основе полиоксометаллатов («неорганического порфирина»), сочетающих преимущества гомогенных систем (селективность и управляемость процессом, см. гл. VIII в работе²) с основополагающим для промышленности достоинством гетерогенных катализаторов (стабильность), может служить иллюстрацией плодотворности применения различных подходов для решения общей проблемы.

В последнее время появились работы, в которых описываются селективные радикальные реакции функционализации алканов. В качестве примера можно привести реакцию фотоиндуцируемого переноса электрона (SET — single electron transfer) с использованием фотохимического окислителя (например, тетрацианобензола), генерирующего катион-

радикал из насыщенного углеводорода. Последующее экзотермическое превращение алкильного катион-радикала в алкильный радикал, присоединяющийся к радикалу окислителя, приводит к образованию функционализированного алкана.³⁵ Несколько раньше Крабтри (см., например, гл. III в работе²) предложил другой путь генерирования алкильного радикала из алкана с использованием фотовозбужденного атома ртути. Образующиеся в этой реакции алкильные радикалы могут вступать в реакции кросс-сочетания с другими радикалами, генерируемыми в системе. Например, из циклогексана и метанола наряду с продуктами димеризации радикалов — $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$ и $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ — образуется продукт кросс-сочетания $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$. По мнению Крабтри, предложенный подход весьма перспективен для практики, поскольку позволяет проводить большое число каталитических циклов, что выгодно отличает «ртутный» метод от метода дегидрирования алканов под действием фосфиновых комплексов переходных металлов, легко дезактивирующихся в процессе реакций. К сожалению, системы $\text{Hg}/h\nu$ или $\text{Hg}/h\nu/\text{H}_2$ малоэффективны в реакциях превращения метана и других алканов с прочными связями C—H.

Простейшие направления функционализации алканов представлены на схеме 1. Очевидно, что одни и те же типы соединений могут реагировать по разным механизмам. Например, комплексы металлов могут действовать как электрофилы или как радикалы, либо реагировать по механизму окислительного присоединения.

Схема 1



Реакции электрофильной функционализации (1) и промотируемой электрофилом нуклеофильной функционализации (2), инициируемые электрофилом,^{5, 6} а также радикальный (3) и металлокомплексный (4) механизмы замещения водорода в насыщенном углеводороде^{2–4} были доказаны, и лишь реакцию (5) до сих пор не удалось реализовать. Однако поскольку изотопный H/D обмен в насыщенных углеводородах, включая метан, под действием сильных нуклеофилов хорошо известен,^{36–39} то такой путь функционализации представляется возможным, хотя он вряд ли будет играть заметную роль в химии алканов из-за сложности подбора реагентов для осуществления необратимой функционализации.

Из сказанного выше можно заключить, что в последние 20–25 лет химия алканов бурно развивалась. По данным², число публикаций, посвященных проблемам активации алканов и их каталитическим реакциям, увеличивается экспоненциально, удваиваясь каждые 3–4 года. Успехи, достигнутые в этой области, приближают решение проблемы синтеза органических соединений из алканов и циклоалканов.

Настоящий обзор посвящен функционализации алканов и циклоалканов под действием комплексов ацилгалогенидов с галогенидами алюминия.

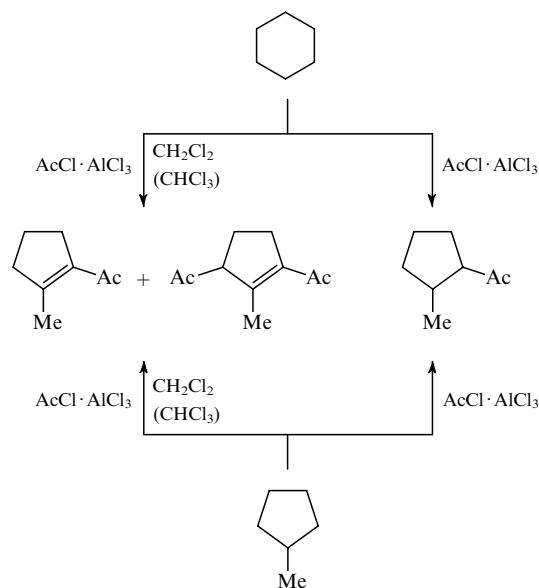
Исследования по превращениям насыщенных углеводородов под действием эквимолярных комплексов Фриделя–Крафтва велись в течение 65 лет. Казалось, что описанные в литературе реакции функционализации активированных предельных углеводородов представляют сугубо академический интерес. Однако недавно было показано, что ацилирование активированных циклоалканов под действием этих систем в ряде случаев может представить интерес и для органического синтеза.

Открытие «суперкислотных» свойств комплексов $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ выявило новые перспективы в химии алканов.⁴⁰ Комплексы $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$, названные нами апротонными органическими суперкислотами (АОС), оказались исключительно реакционноспособными по отношению к *n*-алканам и неактивированным циклоалканам в мягких условиях,⁴¹ что резко отличает их от неактивных к этим субстратам эквимолярных комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$. По активности в инициировании превращений алканов и циклоалканов АОС превосходят не только известные системы на основе галогенидов алюминия, но и сильнее протонные суперкислоты. В присутствии АОС осуществлена функционализация линейных алканов и неактивированных циклоалканов, включая и реакции алканов нового типа. Существенно также и то, что хотя АОС легко инициируют превращения алканов и циклоалканов, сопровождающиеся расщеплением связей C—C, в определенных условиях процессы фрагментации можно подавить и провести селективную одностадийную функционализацию насыщенных углеводородов.

II. Функционализация изоалканов и активированных циклоалканов под действием эквимолярных комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ и родственных систем

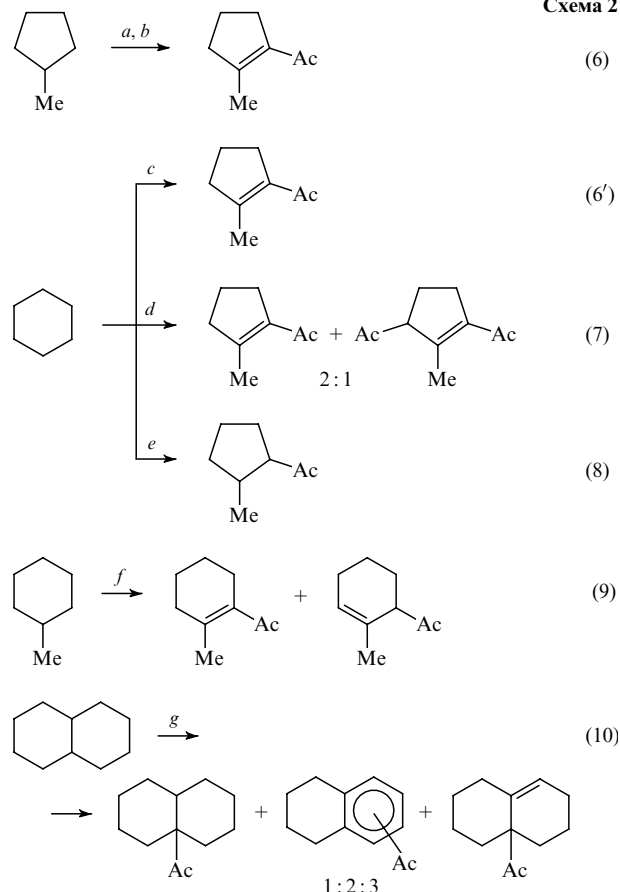
Открытие в конце прошлого века Фриделем и Крафтом активирующего действия хлористого алюминия на галогенангидриды кислот явилось началом плодотворного применения комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ в органической химии и, по существу, началом катализа в органическом синтезе. Однако применение комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ долгое время ограничивалось лишь ненасыщенными соединениями и производными ароматического ряда.^{42–45} Использование этих комплексов для превращений алканов и циклоалканов оказалось далеко не столь успешным. Первые исследования в этой области были начаты Нениеску, Зелинским, Хопффом и др.^{46–53} еще в 1930-х годах. Обсуждение результатов этих исследований можно найти в монографиях^{42, 43} и в обзоре⁵⁴.

В ранних работах опыты проводились лишь на качественном уровне. Так, было найдено, что при перемешивании циклопентана, хлористого ацетила и хлорида алюминия, взятых в молярном отношении 3 : 1 : 1.1, в течение двух дней образуется ацетилциклопентан.⁴⁷ Если вместо циклопентана взять метилциклопентан, то при соотношении реагентов 5 : 1 : 1.2 через 3 дня наблюдалось образование 2-метилацетилциклопентана.⁴⁶ Позднее реакции циклогексана, метилциклопентана, метилциклогексана и декалина в присутствии $\text{AcCl} \cdot n\text{AlCl}_3$ ($n = 0.8–1.5$) были изучены подробно различными авторами. Было показано, что из циклогексана и метилциклопентана в среде самого углеводорода образуется соответствующий насыщенный кетон, а в растворителе (CH_2Cl_2 , CHCl_3) — α, β -ненасыщенный кетон или diketон циклопентанового ряда.^{55–64}



На схеме 2 приведены реакции ацелирования метилциклопентана, циклогексана, метилциклогексана и декалина и условия их проведения.^{55–58}

Схема 2



a) $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$, 20°C, 5 ч (выход 27%);⁵⁵

b) $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$, 40°C, 2 ч (выход 50%);⁵⁶

c) $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$, 60°C, 5 ч, 20°C, 12 ч (выход 36%);⁵⁷

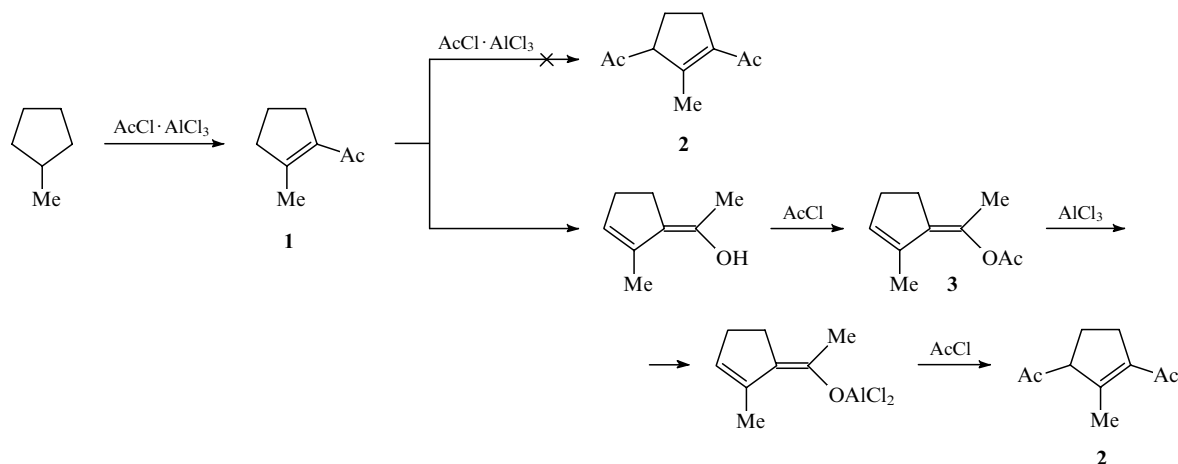
d) $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$, 40°C, 24 ч + 20°C, 18 ч (выход 58%);⁵⁶

e) $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$, 20°C, 17 ч (выход 30%);⁵⁸

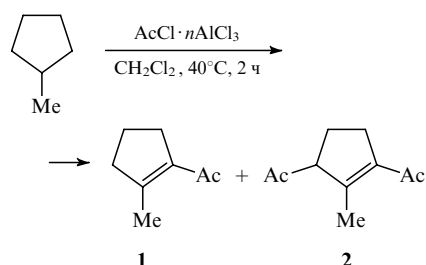
f) $\text{AcCl} \cdot 0.8\text{AlCl}_3$, 60°C, 70 ч (общий выход 13%);⁵⁸

g) $\text{AcCl} \cdot 1.5\text{AlCl}_3$, 20°C, 48 ч (общий выход 71%);⁵⁹

Схема 3



Проведенное в последнее время тщательное изучение ацелирования метилциклопентана позволило увеличить суммарный выход моно- **1** и диацелированного **2** продуктов до 65–70%.⁶⁴



Соотношение продуктов **1** и **2** зависит от отношения $[\text{AcCl}]:[\text{AlCl}_3]$. При отношении 2:1.5 выход **2** составляет 50%.

Хотя точный механизм образования дикетона **2** неизвестен, авторы приводят ряд доводов в пользу того, что он образуется с участием енольного производного **3**, а не путем прямого ацилирования непредельного кетона **1** (схема 3).

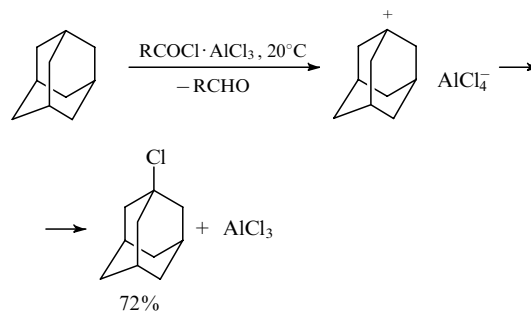
Со схемой 3 согласуется тот факт, что при действии на енол **3** AlCl_3 или TiCl_4 количественно образуется дикетон **2**. Напротив, ацилирование **1** приводит в основном к тяжелым продуктам с очень низким содержанием в них дикетона **2**.⁶⁴

Ацелирование метилциклогексана и декалина происходит с сохранением структуры исходного циклоалкана.

В противоположность реакциям (6)–(9) (см. схему 2), ацелирование декалина (реакция (10)) проводят с заметным

избытком хлорида алюминия. И хотя реакция не является селективной, общий выход ацилированных продуктов весьма высок. Уменьшение количества хлористого алюминия в системе $\text{AcCl} \cdot n\text{AlCl}_3$ до $n < 1$ и понижение температуры резко меняет направление реакции. Вместо продуктов ацилирования декалина образуется виниловый эфир **4**.⁶³ Показано, что в реакцию вступает только *цис*-декалин, *транс*-изомер неактивен. Предполагаемая схема превращения *цис*-декалина в виниловый эфир **4** включает образование 9,10-дегидродекалина, который затем ацилируется, давая третичный карбокатион. Последний претерпевает аксиальный сдвиг, циклизацию и, в конце концов, после элиминирования HCl превращается в виниловый эфир **4**.^{63, 64}

При действии систем $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ на циклические углеводороды, не склонные к образованию олефинов, вместо продуктов ацилирования образуются продукты галогенирования.⁶⁵ Так, адамантан под действием $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ превращается в 1-хлорадамантан.



$[\text{AdH}]:[\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3] = 1:1$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ($\text{R} \neq \text{Ph}$).

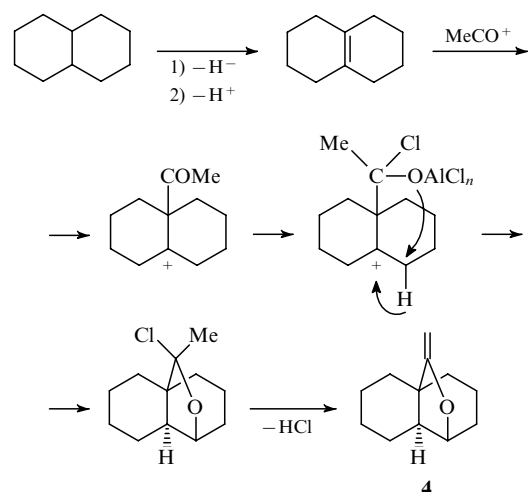
При 50°C и молярном отношении $[\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3]:[\text{AdH}] = 6:1$ вместо 1-хлорадамантана с хорошим выходом образуется дихлорадамантан.⁶⁵

Единственным превращением линейных и разветвленных алканов, которое наблюдалось в ранних работах, было их ацилирование, приводящее преимущественно к насыщенным и в меньшей степени к ненасыщенным кетонам.^{47, 55, 66–69} Выходы продуктов ацилирования крайне малы даже при длительном нагревании компонентов.



$n = 4–6$.

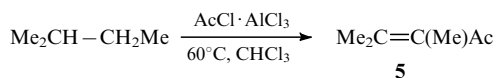
При комнатной температуре *n*-бутан не взаимодействует с $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Однако если перемешивать смесь *n*-бутана и $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ (молярное отношение 3:1) в течение 15 ч при



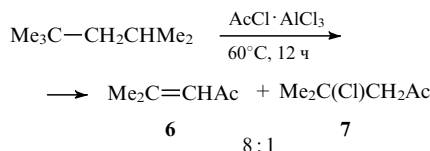
$[\text{RH}]:[\text{AcCl}]:[\text{AlCl}_3] = 1:2.4:1.5$; CH_2Cl_2 , 10°C, 10 ч (выход 46%).

60°C без растворителя, то удается зафиксировать образование $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{Ac}$ с очень низким выходом. Тот же продукт образуется из изобутана.⁶⁶

Пентан и гексан можно ацетилировать, перемешивая алканы с $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ в течение длительного времени без растворителя при комнатной температуре. Так, при взаимодействии *n*-пентана с $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ в течение 8 ч качественно обнаружено образование смеси $\text{Me}_2\text{CHCH}(\text{Me})\text{Ac}$ и $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{Ac}$.⁶⁷ В аналогичных условиях из *n*-гексана образуется $\text{Me}_2\text{CHCH}(\text{Et})\text{Ac}$ и $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{Ac}$. Приведенные в работе⁴⁷ косвенные данные позволяют считать, что выход $\text{Me}_2\text{CHCH}(\text{Et})\text{Ac}$ не превышает 5% в расчете на AcCl . Японские исследователи⁵⁵ изучали взаимодействие изопентана с $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ при нагревании в присутствии растворителя при соотношении $[\text{RH}]:[\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3] = 1:1$. В этих условиях наблюдалось образование только непредельного кетона **5**, выход которого не превышал 6%.⁵⁵

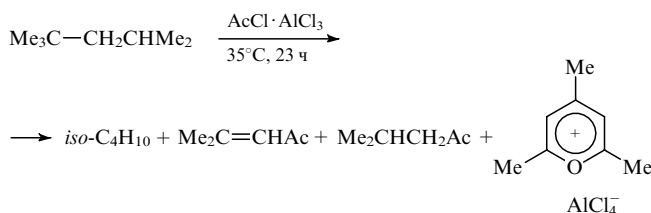


Длительное нагревание легко подвергающегося крекингу изооктана с комплексом $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ приводит к непредельному кетону **6** и продукту его дальнейшего хлорирования **7**,⁶⁹ причем конверсия исходного углеводорода не превышает 37%.



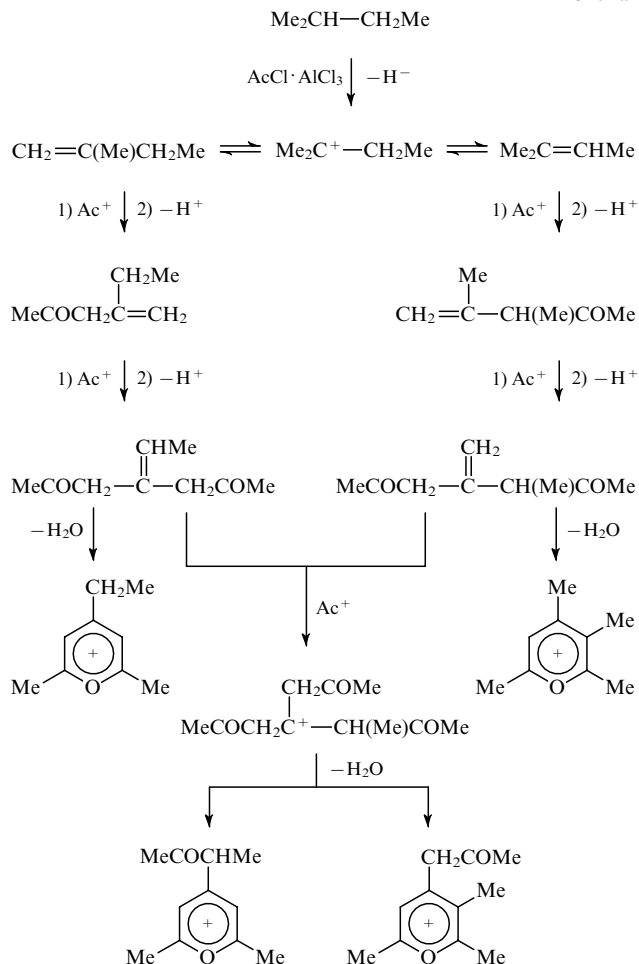
Другой интересный путь превращения алканов с третичным атомом углерода под действием систем $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ (обычно используется избыток AcCl) описан французскими исследователями.^{70, 71} Было найдено, что наряду с продуктами моноацилирования изоалканов (2-метилбутана, 2- и 3-метилпентанов и 2,3-диметилбутана) промежуточно образуются ди- и триацилированные соединения, которые в условиях реакции превращаются в смесь солей пирилия, а после обработки NH_4OH — в смесь солей пиридиния. Превращение изопентана в смесь четырех солей пирилия иллюстрирует схема 4.⁷⁰

Синтез пирилевых солей проводят при 25–53°C в течение 5–23 ч без растворителя или в растворе CHCl_3 . Выходы продуктов сильно зависят от условий реакции и не превышают 20–25%.⁷⁰ При действии систем $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$) на легко подвергающийся крекингу 2,2,4-триметилпентан образуются изобутан, насыщенный и ненасыщенный кетоны изобутанового ряда и соли 2,6-диалкилпирилия — продукта превращения диацелированного изобутилена.⁷¹



Смеси солей пирилия, полученные из изопентана и изогексана, также содержат в качестве побочного продукта 2,4,6-триметилпирилевую соль — продукт превращения изобутилена, образующегося из этих алканов в результате крекинга. Увеличение содержания хлористого алюминия в

Схема 4

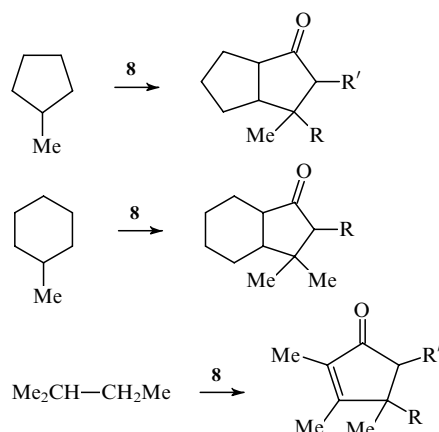


системах $\text{RCOCl} \cdot n\text{AlCl}_3$ ($n > 1$) резко снижает выход пирилевых солей из изоалканов. Аналогичная реакция с *n*-алканами не происходит ни при каких соотношениях AcCl и AlCl_3 .^{70, 71}

Используя алкеноилхлориды для ацилирования метилциклопентана, метилциклогексана и 2-метилбутана в присутствии $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$, авторы работы⁶⁴ синтезировали пенталены, гидринденоны и циклопентеноны с выходами до 60%, исходя из насыщенных углеводов.

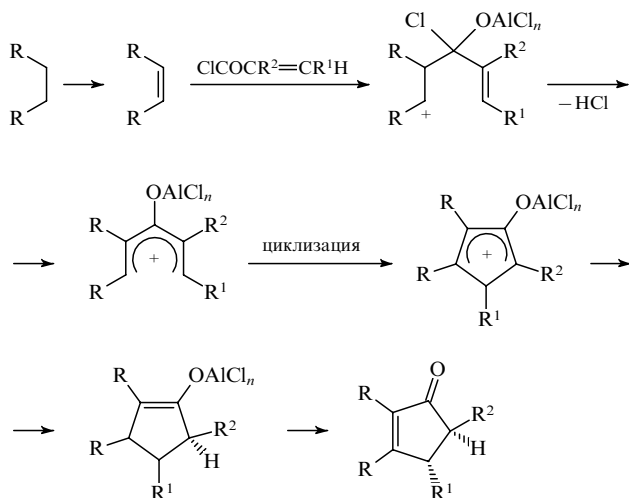
На схеме 5 представлены примеры таких реакций, где в качестве ацилирующих агентов используются хлорангидриды α, β -ненасыщенных кислот общей формулы $\text{RCH}=\text{CR}'\text{COCl}$ (**8**). Реакции проводят в присутствии AlCl_3 (иногда комплекса $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$).

Схема 5



Авторы⁶⁴ предполагают, что эти реакции протекают путем ацилирования генерированного *in situ* олефина с последующей циклизацией (схема 6).⁶⁴

Схема 6



Так, через 60 лет после проведения первых реакций ацилирования циклоалканов они начинают приобретать синтетический интерес.

Таким образом, классические комплексы Фриделя–Крафтса $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ могут быть применены для функционализации и в особенности для ацилирования изоалканов и циклоалканов, способных генерировать третичные карбокатионы. Однако примеры сколько-нибудь успешного использования эквимольных комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ для функционализации линейных алканов и циклоалканов, не содержащих третичных атомов углерода, отсутствуют.

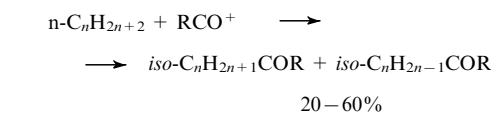
III. Функционализация алканов и циклоалканов под действием апротонных органических суперкислотных комплексов $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$

1. Комплексы $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ как источники функциональных групп

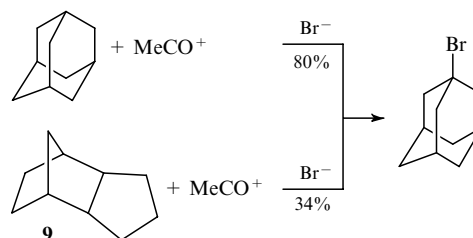
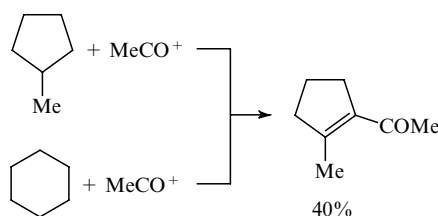
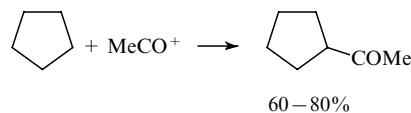
Открытие суперкислотных свойств комплексов $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ выявило новые возможности низкотемпературной функционализации насыщенных углеводородов, включая линейные алканы и неактивированные циклоалканы.^{40, 41} В этом случае возможны два направления функционализации. Первое — это электрофильная функционализация, приводящая к введению в молекулу алкана или циклоалкана группы RCO (см. схему 1, направление (1), $\text{E}^+ = \text{RCO}^+$). Второе направление — нуклеофильная функционализация, инициируемая электрофилом, приводящая к введению атома галогена в молекулу насыщенного углеводорода (см. схему 1, направление (2), $\text{Y}^- = \text{Hal}^-$ из $\text{Al}_2\text{Hal}_7^-$). Оба эти направления функционализации были реализованы (см. реакции ацилирования, дегидроацилирования и бромирования, приведенные ниже).^{40, 41, 72} В ряде случаев выходы продуктов достаточно высоки и реакции идут с хорошей селективностью.

На схеме 7 приведены примеры функционализации алканов и циклоалканов под действием суперкислотных комплексов $\text{RCO}^+ \text{Al}_2\text{Hal}_7^-$ (1–2 ч, 20°C).

Схема 7



$n = 4-6$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}$.



Последний пример — превращение трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана (9) в 1-бромадамантан включает две последовательные реакции: изомеризацию и бромирование.

2. Функционализация с участием других реагентов

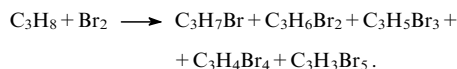
При функционализации насыщенных углеводородов с участием других реагентов комплексы $\text{RCO}^+ \text{Al}_2\text{X}_7^-$ действуют либо как промоторы, либо как инициаторы и реагенты одновременно.

а. Ионное бромирование под действием Br_2

Ионное бромирование насыщенных углеводородов под действием молекулярного брома в присутствии кислотных катализаторов или без них было осуществлено для узкого ряда углеводородов, таких как полиэдрические или напряженные циклоалканы.^{73, 74} Ионное бромирование *n*-алканов до появления работы⁷⁵ не было описано, а число таких примеров для изоалканов и циклоалканов было крайне ограничено.^{76, 77} Так, описано бромирование изоалканов C_4 и C_5 , а также циклогексана в присутствии AgSbF_6 с образованием монобромидов с выходом 2–27% в расчете на AgSbF_6 , причем реакции осложняются полибромированием.⁷⁶ Ионное бромирование изоалканов в протонной суперкислоте $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ также приводит к монобромидам с низкими выходами, побочно образуются полибромиды и продукты фрагментации углеводородов.⁷⁷

В противоположность другим электрофильным реагентам, АОС эффективно катализируют ионное бромирование *n*-алканов $\text{C}_3 - \text{C}_7$, цикlopentана, циклогексана, триметилenorборнана 9 и других циклоалканов при действии молекулярного брома в темноте в области температур от -20 до 20°C .^{75, 78} Можно подобрать условия, при которых исключительно или преимущественно образуются монобромиды с

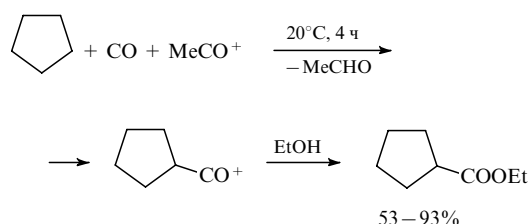
реакции, катализируемой комплексом $\text{Br}_3^+ \text{Al}_2\text{Br}_7^-$. Увеличение количества Br_2 в исходной смеси и продолжительности реакции позволяют осуществить полибромирование алканов, например пропана.



Общий выход полибромпропанов является количественным в расчете на Br_2 .

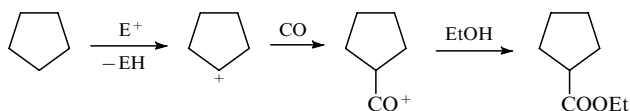
б. Карбонилирование циклопентана

Ацетилбромид в присутствии избытка AlBr_3 ($\text{AlBr}_3 : \text{MeCOBr} > 1.8$) инициирует карбонилирование циклопентана под действием CO .⁷⁹ Реакция протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении и приводит после обработки реакционной смеси спиртом к соответствующему эфиру.

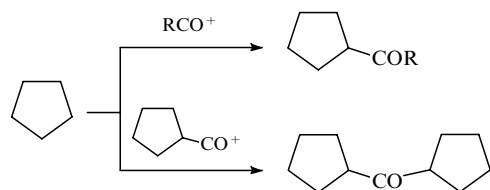


Селективность реакции — 90–99%, выход эфира в зависимости от содержания AlBr_3 колеблется от 53 до 93%. В качестве побочных продуктов образуются дициклопентилкетон и ацетилциклопентан. Эквимольный комплекс $\text{AcBr} \cdot \text{AlBr}_3$ инертен в этих условиях.

Предполагаемый механизм аналогичен механизму известной реакции Хаафа – Коха,⁸⁰ включающей генерирование карбокатиона из циклоалкана под действием электрофила с последующим присоединением молекулы CO , приводящим к образованию ацилий-катиона.



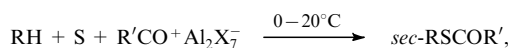
Побочные реакции:



Существенно, что в присутствии АОС для алканов и циклоалканов были осуществлены реакции нового типа (см. разделы III.2.в и III.2.г).

в. Синтез RSCOR'

Соединения RSCOR' были синтезированы из алканов (циклоалканов) RH , элементарной серы и комплексов $\text{R}'\text{COX} \cdot 2\text{AlX}_3$ с выходами 29–60% в расчете на серу (табл. 3).⁸¹



$\text{RH} = \text{C}_3\text{H}_8, \text{n-C}_4\text{H}_{10}, \text{n-C}_5\text{H}_{12}, \text{cyclo-C}_5\text{H}_{10}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{12};$

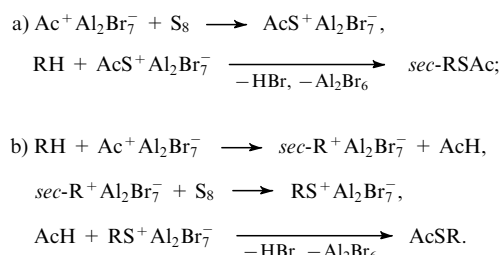
$\text{R}'\text{CO}^+ = \text{MeCO}^+, \text{PrCO}^+, \text{PhCO}^+.$

Таблица 3. Одностадийный синтез сераорганических соединений RSCOR' из алканов (циклоалканов), элементарной серы и комплексов $\text{R}'\text{COCl} \cdot 2\text{AlBr}_3$ (по результатам работы⁸¹).

RH	R'	T, °C	t, ч	RSCOR'	Выход в расчете на S, %
C_3H_8	Me	20	2	Pr^iSCOMe	47
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	Me	0	2.5	Bu^iSCOMe	29
$\text{cyclo-C}_5\text{H}_{10}$	Me	0	2	$\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SCOMe}$	45
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$	Me	0	4	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{SCOMe}$	60
	Pr	0	4	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{SCOPr}$	52
	Ph	0	4	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{SCOPh}$	34

В реакциях с циклоалканами в небольших количествах образуются соответствующие дициклоалкилсульфиды R_2S ($\text{R} = \text{cyclo-C}_5\text{H}_9, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$). Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 9.

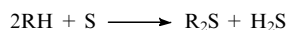
Схема 9



Углеводороды с третичным атомом углерода (изобутан, метилциклогексан, адамантан), обычно более реакционноспособные, чем n -алканы и незамещенные циклоалканы, в изученных условиях или вовсе не образуют сераорганических соединений, или образуют их с низкими выходами.

В присутствии Al_2Br_6 или эквимольного комплекса $\text{MeCOBr} \cdot \text{AlBr}_3$ образования сераорганических соединений из алканов и серы не происходит, что согласуется с литературными данными об инертности алканов по отношению к сере при низких температурах. При повышенных температурах реакции алканов с серой неселективны и малоэффективны.^{82, 83}

Для сравнения отметим, что сульфуризация алканов (циклоалканов) под действием элементарной серы в среде $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, приводящая к соответствующим (или изомерным) дисульфидам, происходит при длительном нагревании компонентов при высокой температуре.⁸⁴

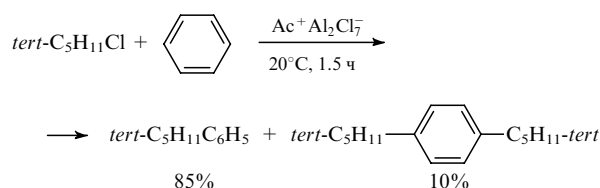


RH	T, °C	t, ч	Продукт реакции	Выход, % на прореагировавшую серу
$\text{cyclo-C}_5\text{H}_{10}$	150	12	$(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_2\text{S}$	46
C_3H_8	150	62	Pr_2S (смесь изомеров)	47
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	125	10	Bu_2^iS	33

г. Алкилирование ароматических углеводородов алканами (циклоалканами) в присутствии комплексов $\text{RCO}^+ \text{Al}_2\text{X}_7^-$

Способность суперкислотных комплексов $\text{RCO}^+ \text{Al}_2\text{X}_7^-$ ацилировать в мягких условиях не только ненасыщенные соединения,⁸⁵ но и парафины,^{40, 41, 72} казалось бы, не позволяет проалкилировать ароматические углеводороды в их

присутствии. Однако оказалось, что в присутствии алкилгалогенидов ацилирующая способность этих комплексов подавляется и они действуют как катализаторы алкилирования, например, бензола.⁸⁶

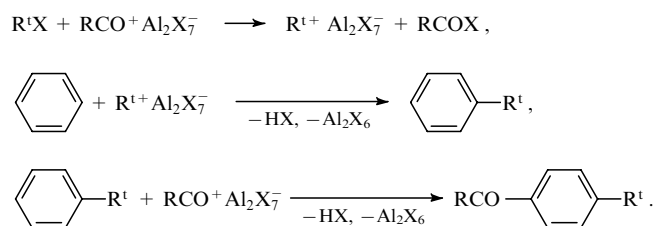


$$[\text{C}_6\text{H}_6]:[\text{tert-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}]:[\text{Ac}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-] = 180:36:1.$$

В качестве побочных продуктов образуются алкилированные ароматические кетоны $\text{tert-C}_5\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{COMe}$. Выход алкилированных ароматических кетонов можно увеличить до 57% (в расчете на $\text{Ac}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$) при молярном соотношении компонентов 5:15:1. Реакция заканчивается за 5 мин при 20°C.

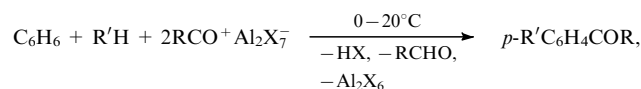
Алкилацирование бензола алкилгалогенидом, вероятно, включает генерирование иона карбеня, который алкилирует бензол. Далее происходит ацилирование алкилированного бензола (схема 10).

Схема 10



Поскольку парафины в присутствии комплексов $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$ могут служить источником ионов карбеня, то они могут быть с успехом использованы вместо алкилгалогенидов в качестве алкилирующих агентов для ароматических углеводородов.^{86,87} Продуктами реакции являются алкилированные ароматические кетоны (схема 10). Односта-

дийное алкилацирование бензола изоалканами и *n*-алканами в присутствии комплексов $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$ протекает при 0–20°C. Выход продуктов алкилацирования достигает 65–87% (табл. 4). При этом выходы продуктов конкурирующей реакции — неалкилированных ароматических кетонов — невысоки (3–20%). При использовании в качестве алкилирующих агентов изобутана и *n*-бутана выходы соответствующих кетонов обычно несколько уменьшаются (до 68%).

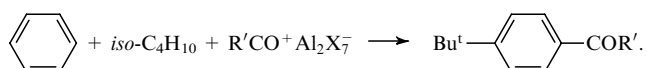


$\text{R}' = \text{Bu}^i, \text{Bu}^n, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, 2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_7, \text{cyclo-C}_5\text{H}_8\text{Me};$

$\text{R} = \text{Me, Pr, Ph}; \text{X} = \text{Cl, Br}.$

Реакции алкилацирования могут быть проведены с хорошими выходами только с использованием избытка «алкилирующей» системы ($\text{R}'\text{H} + \text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$) при молярном соотношении реагентов $[\text{R}'\text{H}]:[\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-]:[\text{C}_6\text{H}_6] = (10 \div 15):(3 \div 12):1$ и лишь при тщательном выполнении методики эксперимента.^{86,87}

Ацилалкилирование бензола изобутаном протекает региоселективно с образованием пара-изомеров соответствующих кетонов.



Реакция бензола с изопентаном приводит к равным количествам пара-замещенных кетонов, различающихся строением пентильной группы.

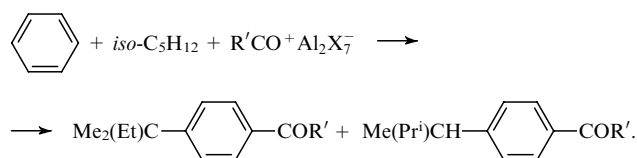
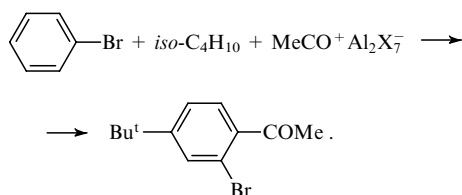


Таблица 4. Одностадийное алкилацирование бензола и бромбензола алканами (циклоалканами) и комплексами $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$.

№ опыта	R'H	RCO ⁺ Al ₂ X ₇ ⁻		[RCO ⁺ Al ₂ X ₇ ⁻]: :[PhY]	T, °C	t, мин	Выход продуктов в расчете на ArH, %	
		R	X				R'C ₆ H ₃ (Y)COR	YC ₆ H ₄ COR
Алкилацирование бензола								
1	iso-C ₄ H ₁₀	Me	Cl	12:1	0	30	62	35
2	iso-C ₄ H ₁₀	Me	Cl	12:1	20	40	68	32
3	iso-C ₄ H ₁₀	Me	Br	6:1	0	30	48	41
4	iso-C ₄ H ₁₀	Pr	Br	6:1	0	30	54	23
5	iso-C ₄ H ₁₀	Ph	Cl	6:1	0	30	35	18
6	iso-C ₅ H ₁₂	Me	Br	6:1	20	5	87	3
7	iso-C ₅ H ₁₂	Me	Br	3:1	20	5	65	12
8	iso-C ₅ H ₁₂	Me	Cl	6:1	20	5	81	20
9	iso-C ₅ H ₁₂	Me	Br	6:1	20	5	73	3
10	iso-C ₆ H ₁₄	Me	Cl	6:1	20	5	82	18
11	cyclo-C ₅ H ₉ Me	Me	Cl	6:1	20	5	58	11
Алкилацирование бромбензола								
12	iso-C ₄ H ₁₀	Me	Br	6:1	0	60	82	4
13	iso-C ₄ H ₁₀	Me	Cl	6:1	0	60	79	22
14	iso-C ₅ H ₁₂	Me	Cl	6:1	0	20	74	следы
15	n-C ₄ H ₁₀ ^a	Me	Cl	6:1	0	30	40	5

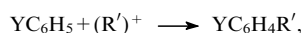
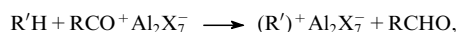
^a Исходный алкан предварительно выдерживали в течение 3 ч с каталитическим количеством $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$.

Алкилацилирование бромбензола протекает с большей селективностью, чем бензола (см. табл. 4), при этом выход соответствующего кетона достигает 74–82%. Реакция с изобутаном приводит к единственному изомеру — 2-бром-4-*mpem*-бутилацетофенону.⁸⁶

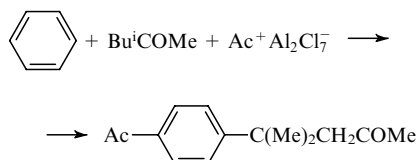


Вероятно, *n*-(*mpem*-бутил)бромбензол, образующийся первоначально в присутствии сильной апротонной суперкислоты изомеризуется в более стабильный *m*-изомер. Ацилирование последнего в пара-положение по отношению к бутильной группе приводит к наблюдаемому продукту. Активированные арены (толуол, нафталин и *m*-ксилол) также образуют продукты алкилацилирования, но их выходы не превышают 10% от выходов продуктов прямого ацилирования аренов. В то же время арены, содержащие сильные электроноакцепторные группы (нитробензол, ацетофенон), не изменяются в условиях реакции. Это обстоятельство позволяет предположить, что вначале происходит алкилирование аренов, а затем ацилирование алкилированного арена. По-видимому, в том случае, когда ароматическое соединение активировано для электрофильной атаки, ацилирование и алкилирование протекают с соизмеримыми скоростями. Поэтому в присутствии избытка ацилирующего агента ацилирование становится доминирующим процессом. Различие между скоростями ацилирования и алкилирования становится больше при переходе от активированных ароматических соединений к бензолу и особенно к бромбензолу, пассивированному к действию электрофилов. Поэтому в этих случаях алкилирование становится доминирующей реакцией или даже единственным направлением реакции.

Схема алкилацилирования под действием алканов (или циклоалканов), вероятно, аналогична схеме 10 и отличается от нее только отсутствием стадии регенерации катиона ацилия.⁸⁶



Мы наблюдали также реакционную способность «алканового» типа при взаимодействии Bu^tCOMe с бензолом, приводящем к соответствующему продукту алкилацилирования бензола с выходом 40%.⁸⁶

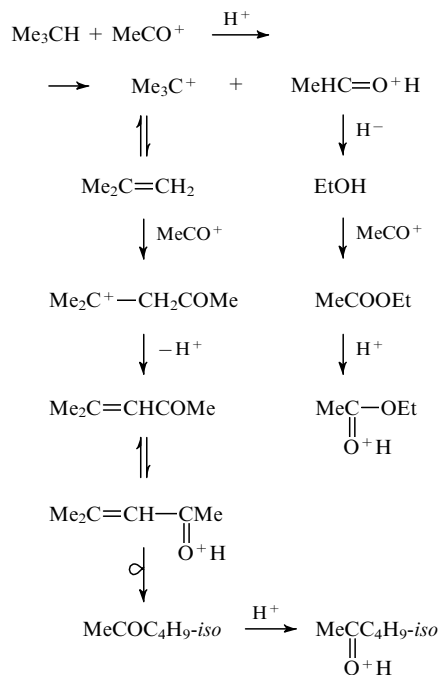


IV. Реакции солей ацилия с насыщенными углеводородами в среде протонных суперкислот

Впервые реакции насыщенных углеводородов с солью ацилия в среде протонных суперкислот наблюдали Брауэр и Киффен.⁸⁸ Они показали, что ион ацилия в системах $\text{HF}-\text{BF}_3$ и $\text{HF}-\text{SbF}_5$ отрывает гидрид-ион от третичного атома углерода в изобутане, изопентане и метилциклопентане при 25°C. В реакции с изобутаном конверсия соли

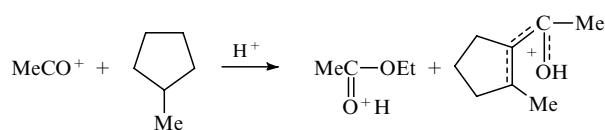
ацилия за 12 ч составляет 90%. Продуктом превращения соли ацилия является протонированный этилацетат, образующийся, по мнению авторов,⁸⁸ в результате взаимодействия MeCO^+ с этиловым спиртом — продуктом восстановления MeCO^+ изоалканом. Первоначальным продуктом превращения изобутана является протонированная окись мезитила (схема 11). Константа скорости второго порядка этой реакции равна $3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Схема 11

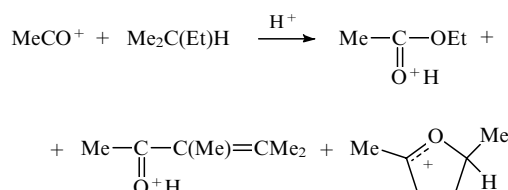


При увеличении продолжительности реакции свыше 12 ч происходит восстановление окиси мезитила изобутаном, приводящее к образованию протонированного метилизобутилкетона.

Метилциклопентан реагирует с MeCO^+ в среде протонной кислоты аналогично, давая протонированные 2-метил-1-ацетилциклопент-1-ен и этилацетат.

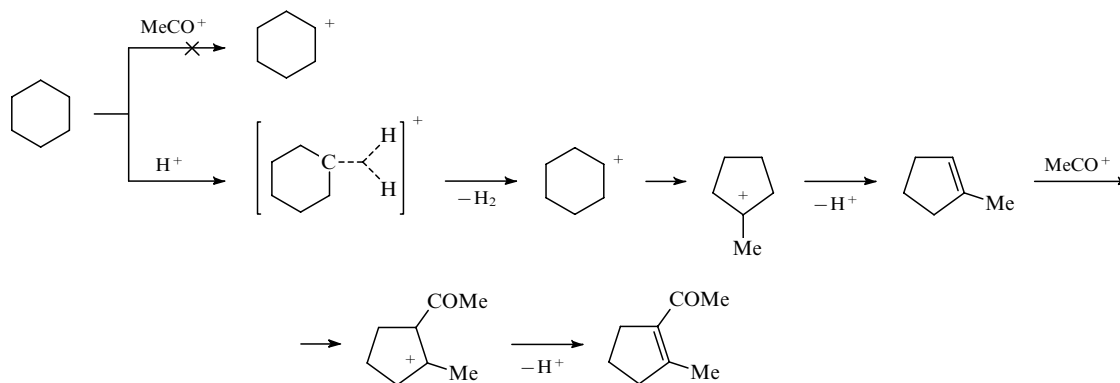


В реакции с изопентаном образуется более сложная смесь продуктов.



При действии на циклогексан MeCO^+ в избытке $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ с выходом 44% образуется α,β -непредельный кетон — 2-метил-1-ацетилциклопент-1-ен.⁸⁹ Авторы предполагают, что дегидрирование циклогексана обусловлено не реакцией гидридного переноса на катион MeCO^+ , а генерированием карбокатиона при действии на циклоалкан суперкислоты $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$.^{90,91} Роль MeCO^+ при этом сводится лишь к ацилированию олефина, находящегося в равновесии с ионом карбеня (схема 12).

Схема 12



Следует отметить, что с *n*-алканами в тех же условиях реакция гидридного переноса практически не идет. Так, при 72-часовом контакте бутана с раствором $\text{MeCO}^+\text{BF}_4^-$ в $\text{HF}-\text{BF}_3$ реакция проходила не более, чем на 1%, и константа скорости, по оценкам авторов⁸⁸, не превышала $2 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Превращений *n*-алканов при комнатной температуре не наблюдалось и при действии MeCO^+ в избытке $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$.⁸⁹

V. Природа активных комплексов в системах ацилгалогенидов с галогенидами алюминия

Вероятно, ключевой стадией реакций функционализации алканов и циклоалканов является отщепление гидрид-иона от насыщенного углеводорода под действием суперэлектрофила, приводящее к образованию карбокатиона. Этот процесс может включать одну или несколько стадий и протекать или по классической схеме Ола (уравнения (1) и (2) на схеме 1),⁹² или по какому-то другому механизму.

Благодаря исследованиям эквимольных систем $\text{RCOX}-\text{MX}_n$, начатым еще в начале века и получившим наиболее значительное развитие в 60–70-х годах, структура этих систем в твердом состоянии и в растворе хорошо известна (см., например, обзоры^{44, 93, 94} и монографии^{43–45, 93–96}).

В твердом виде комплексы $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ ($\text{R} = \text{Alk}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) существуют в виде ионных солей ацилия или донорно-акцепторных комплексов.⁹⁴ Структуры $\text{MeCO}^+\text{AlCl}_4^-$ (см.⁹⁷) и $\text{RC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ ($\text{R} = \text{Et}$,⁹⁸ Ph ,⁹⁹ *o*- и *p*- MeC_6H_4 (см.¹⁰⁰)) были установлены рентгеноструктурным методом. В ионном комплексе $\text{MeCO}^+\text{AlCl}_4^-$ катионный фрагмент MeCO^+ имеет линейное строение, отвечающее *sp*-гибридизации карбонильного атома углерода. Угол $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ близок к 180° , а связь $\text{C}-\text{O}$ заметно сокращена по сравнению со связью $\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{O}$ в кетонах и галогенацилах и даже в молекуле CO . Структура фрагмента AlCl_4^- близка к тетраэдрической.

Рентгеноструктурные данные дают ценную информацию и о распределении электронной плотности в катионах ацилия. Показано, что положительный заряд в катионе ацилия $\text{C}(2)\text{H}_3\text{C}(1)\text{O}^+$ локализован в основном на атоме $\text{C}(1)$ и атомах водорода при атоме $\text{C}(2)$, но не на атоме кислорода. Так, величины внутримолекулярных контактов между несвязанными атомами $\text{C}(1) \cdots \text{Cl}$, $\text{C}(2)\text{H}_3 \cdots \text{Cl}$ почти всегда меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов. В то же время расстояния $\text{Cl} \cdots \text{O}$ превосходят сумму ковалентных радиусов Cl и O . Данные квантово-химических

расчетов,¹⁰¹ проведенных методом *ab initio* ЛКАО МО ССП, полностью подтвердили этот вывод. Квантово-химический расчет хорошо согласуется с экспериментальными значениями длин связей и углов, приведенных на схеме 13.

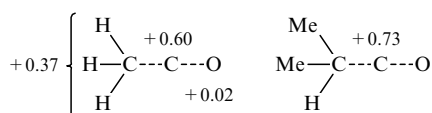
Распределение электронной плотности в ионе MeCO^+ , полученное на основании кристаллографического определения структуры $\text{MeCO}^+\text{SbF}_6^-$ в работе¹⁰², нам кажется менее вероятным,⁹⁴ так как, согласно этим данным, заряд атома водорода ($+0.07$) в MeCO^+ близок к заряду атома водорода в этане, что противоречит ряду других исследований, свидетельствующих о значительном положительном заряде на атомах водорода в катионе ацилия.

По данным рентгеноструктурных исследований, в неионных комплексах $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ кислота Льюиса координирована по электронной паре атома кислорода ацилгалогенида. Это следует из наличия связей $\text{Al}-\text{O}$ в этих соединениях. Длины связей $\text{Al}-\text{O}$ лежат в интервале $1.820-1.847 \text{ \AA}$ и лишь немного превышают длины связей $\text{Al}-\text{O}$ в таких устойчивых соединениях, как алюмосиликаты ($1.79 \text{ \AA}$). Комплексообразование по кислороду приводит к удлинению связи $\text{C}-\text{O}$ ($1.21-1.24 \text{ \AA}$) по сравнению с величиной $1.17 \text{ \AA}$ в некоординированных RCOX .¹⁰³ Существенно, что длины связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ в донорно-акцепторных комплексах отличаются большим постоянством, что свидетельствует, вероятно, об их близкой прочности в различных комплексах. Напротив, длины связей $\text{C}-\text{C}$ в донорно-акцепторных комплексах алифатического и ароматического рядов заметно различаются. Так, длина связи $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ в комплексе $\text{EtC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ близка к длине классической $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ -связи, а связь $\text{Ar}-\text{C}$ в комплексах типа $\text{ArC}(\text{X})=\text{O} \rightarrow \text{AlX}_3$ укорочена по сравнению со связью $\text{Ar}-\text{C}$ в некоординированной молекуле $\text{ArC}(\text{X})=\text{O}$.⁹⁴ Особенностью геометрии донорно-акцепторных комплексов $\text{RC}(\text{X})\text{O} \rightarrow \text{AlX}_3$ является значительное увеличение валентных углов по сравнению со значением 120° , характерным для *sp*²-гибридизованного атома углерода. Искажение углов авторы работы¹⁰⁴ связывают со стерическими эффектами, наблюдаемыми при упаковке молекул в кристалле. Фрагмент $\text{O}-\text{AlCl}_3$ имеет геометрию несколько искаженного тетраэдра.⁹⁴

Комплекс $\text{AcBr} \cdot \text{AlBr}_3$ при 77 K , по данным ЯКР ^{81}Br (см.¹⁰⁵), представляет собой ионную соль ацетилия. Этот же комплекс, полученный в растворе CH_2Br_2 при 77 K , является ионной солью $\text{MeCO}^+[\text{AlBr}_4-\text{CH}_2\text{Br}_2]^-$.

Системы $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ были изучены в широком диапазоне растворителей (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, PhNO_2 , MeNO_2 , SO_2 , HF , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и др.) с помощью ИК, Раман и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al спектров.^{41, 94, 106–109} Совокупность данных свидетельствует о том, что во всех перечисленных растворителях, кроме сильных протонных кислот (ситуация с состоянием этих систем в SO_2 является менее определенной⁹⁴), эти системы существуют исключительно в форме донорно-акцепторных комплексов.

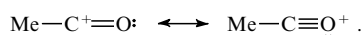
Схема 13



1. Ацилирование аренов

Начиная с открытия Фриделем и Крафтсом в 1877 г. ацилирования ароматических углеводородов,¹¹⁰ катализируемого AlCl_3 , механизм этой реакции интенсивно изучался как в их работах, так и в работах многих других исследователей. Современные представления о природе активной частицы и доводы в пользу излагаемой концепции таковы.¹¹¹

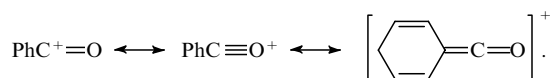
Катион ацилия является относительно слабым электрофилом из-за резонансной стабилизации карбокатионного центра электронными парами атома кислорода.



В связи с этим представляется маловероятным, чтобы бензол и другие неактивированные арены реагировали с катионом ацилия и тем более с еще менее реакционноспособным донорно-акцепторным комплексом. Действительно, изучение влияния кислотности среды на скорость ацилирования и бензоилирования бензола, толуола и хлорбензола под действием $\text{MeCO}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{PhCO}^+\text{SbF}_6^-$ приводит к выводу о том, что в кислой среде основной реагирующей частицей является протонированный ацилий $\text{MeC}^+=\text{O}^+\text{H}$ или $\text{PhC}^+=\text{O}^+\text{H}$.¹¹¹ Так, в среде CF_3COOH ($H_0 = -2.7$) из бензола и $\text{MeCO}^+\text{SbF}_6^-$ при 5°C даже за 12 ч образуется менее 10% ацетофенона, а хлорбензол в этих условиях за 24 ч не реагирует совсем. Скорость ацилирования увеличивается в 10 и более раз при переходе от растворителя с $H_0 = -12$ (смесь $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) к растворителю с $H_0 = -14$ ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).¹¹¹ Данные ЯМР свидетельствуют, что при $H_0 = -12$ содержание иона MeCO^+ в комплексе составляет 60%, а при $H_0 = -14$ — увеличивается до 75%. Расчеты показывают, что если бы активной частицей был катион ацилия, то при изменении кислотности среды от -12 до -14 скорость ацилирования увеличилась бы менее чем в 2 раза.

В отличие от бензола и хлорбензола, более реакционноспособный толуол при 0°C в CF_3COOH образует за 12 ч продукт ацилирования с выходом 55%. Однако соотношение изомеров, образующихся при ацилировании толуола в CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, сильно отличается, что свидетельствует о различии механизмов реакции в средах разной кислотности. Напротив, в средах с $H_0 = -10$ и -18 изомерный состав продуктов ацилирования толуола одинаков. Предполагается, что толуол, являясь активированным ареном, в среде с низкой кислотностью способен ацилироваться ионом MeCO^+ . Образующаяся в ходе реакции сильная кислота HSbF_6X также может катализировать последующие реакции. В более кислой среде основным направлением ацилирования толуола становится реакция с участием протонированного катиона ацилия.

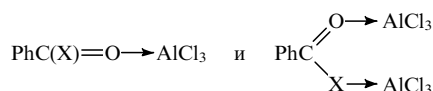
Бензоилирование аренов под действием $\text{PhCO}^+\text{SbF}_6^-$ подчиняется тем же закономерностям. Характерно, что увеличение скоростей бензоилирования происходит при более высокой кислотности, чем $H_0 = -14$, хотя спектральные исследования доказывают, что при $H_0 = -14$ система существует исключительно в форме ионной соли $\text{PhCO}^+\text{SbF}_6^-$ (см.¹¹¹). Необходимость использования при бензоилировании сред с большей кислотностью, чем при ацилировании, по мнению авторов работы¹¹¹, объясняется меньшей реакционной способностью ароилкатионов ArCO^+ по сравнению с катионами ацилия AlkCO^+ из-за вклада кетеноподобных структур.



Высказывалось также предположение о важной роли частиц, образованных при участии двух молекул акцептора,

в реакциях ацилирования аренов в органических средах. Впервые такую гипотезу высказал Жилле для объяснения активирующего влияния AlCl_3 на синтез кетонов из аренов и комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$.¹¹² Гипотеза Жилле вскоре получила экспериментальное подтверждение.

Изучение кинетики бензоилирования ароматических углеводородов при катализе AlCl_3 (см.¹¹³) привело к сложному уравнению скорости реакции, которое лучше всего согласуется с участием двух типов комплексов.



Основываясь на изучении кинетики ацилирования аренов ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 в растворах дихлорэтана, *o*-дихлорбензола или в избытке ацетилхлорида, те же авторы пришли к заключению об участии в реакции трех типов комплексов $\text{MeCO}^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{MeC(Cl)=O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ и $\text{Cl}_3\text{Al} \leftarrow \text{ClC(Me)=O} \rightarrow \text{AlCl}_3$.¹¹³

Напротив, другие авторы,¹¹⁴ также изучавшие ацилирование бензола комплексами $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ в дихлорэтано, показали, что эта реакция может быть описана более простым уравнением

$$v = k[\text{ArH}][\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3].$$

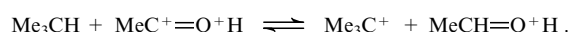
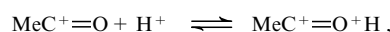
В работе¹¹⁵ было показано, что реакция бензоилирования аренов ацилгалогенидами в присутствии AlBr_3 при соотношении $[\text{AlBr}_3]:[\text{PhCOBr}]$, равном 1 и 1.5, имеет второй порядок. Дальнейшее увеличение количества AlBr_3 приводит к изменению механизма реакции. Скорость реакции описывается уравнением третьего порядка. Ниже приведены значения констант бензоилирования (k) в растворе трихлорбензола.

$[\text{AlBr}_3]:[\text{PhCOBr}]$	1	1.5	2	2.5	3
$k, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0.4	6.0	128	225	327

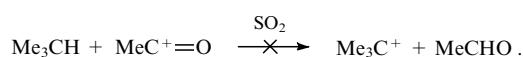
Из приведенных данных видно, что при переходе от системы $\text{PhCOBr} \cdot \text{AlBr}_3$ к системе $\text{PhCOBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$ константа скорости бензоилирования увеличивается в 320 раз. При дальнейшем увеличении количества AlBr_3 наблюдается небольшой плавный рост константы скорости. Авторы¹¹⁵ не смогли дать объяснение наблюдаемому эффекту и лишь констатировали, что электрофильность систем $\text{PhCOBr} \cdot n\text{AlBr}_3$ при $n = 2$ существенно выше, чем при $n = 1$.

2. Природа активных частиц в реакциях активированных алканов с солями ацилия в среде протонных суперкислот

В полном согласии с рассмотренными выше данными о протонированном катионе ацилия, ответственном за ацилирование аренов в кислотных средах, находятся результаты по реакциям изобутана с катионом ацетилия. Брауэр и Киффен⁸⁸ сообщили о переносе гидрид-иона от изобутана к катиону ацетилия, генерируемому из уксусной кислоты в среде $\text{HF} - \text{BF}_3$.



В то же время Ола с сотр.¹¹⁶ показал, что с солью ацетилия в таких апротонных растворителях, как SO_2 , SO_2ClF , AsF_3 и CH_2Cl_2 , эта реакция не протекает.

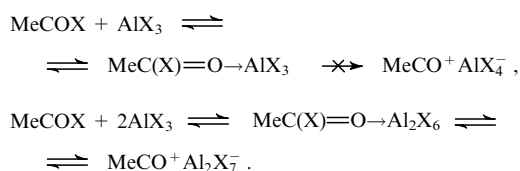


В согласии с представлениями о важной роли протонированного ацетилия находятся результаты расчетов, показывающие, что отрыв гидрид-иона от изобутана катионом ацетилия в газовой фазе требует 8.5 ккал·моль⁻¹. Обнаружить протонированный дикатион ацилия методом ПМР не удалось, однако в ИК-спектре катиона ацетилия в среде протонной суперкислоты наблюдается сдвиг частоты карбонильной группы. Расчеты показывают, что структуре [MeC—OH]²⁺ соответствует глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии.¹¹⁷ Следует отметить, что дикатион C₂H₄O²⁺ наблюдали также в газовой фазе методом масс-спектрометрии.¹¹⁸

3. Природа активных частиц, генерируемых в апротонных органических суперкислотах RCOX·2AlX₃ и ответственных за их активность в реакциях с алканами

Для того чтобы понять причину высокой активности комплексов RCOX·2AlX₃, столь отличной от активности соответствующих эквимольных комплексов RCOX·AlX₃, нами было изучено строение обоих типов комплексов в твердом состоянии и в растворе CH₂X₂ с применением ЯКР ⁸¹Br, ЯМР (твердофазного и в растворах) на ядрах ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ¹⁷O, ИК- и Раман-спектроскопии.^{41, 105, 109} Установлено, что в твердом состоянии и те и другие комплексы представляют собой ионные соли ацилия, различающиеся лишь строением анионов: MeCO⁺Al₂X₇⁻ для MeCOX·2AlX₃ и MeCO⁺AlX₄⁻ для MeCOX·AlX₃. Этот вывод противоречит предположению Бертолуччи, приписавшему изолированному комплексу AcCl·2AlCl₃ строение (Ac...AlCl₃)⁺AlCl₄⁻.¹¹⁹

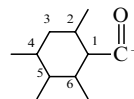
В растворе CH₂X₂ первые представляют собой равновесную смесь солей ацилия MeCO⁺Al₂X₇⁻ и донорно-акцепторных комплексов MeC(X)=O→Al₂X₆, в то время как вторые существуют исключительно в виде координационных комплексов MeCO(X)=O→AlX₃.



Таким образом, лишь активные в реакциях с алканами комплексы RCOX·2AlX₃ (R = Alk) способны эффективно генерировать катионы ацилия в малополярных растворах, и в этом их принципиальное отличие от соответствующих эквимольных комплексов. Сравнение двух пар комплексов MesCO⁺Al₂Br₇⁻ и MesCO⁺AlBr₄⁻ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂), с одной стороны, и Ac⁺Sb₂F₁₁⁻ и Ac⁺SbF₆⁻ в SO₂, с другой,

Таблица 6. Спектры ЯМР ¹³C солей MesCO⁺X⁻ с анионами X⁻ = AlBr₄⁻ и X⁻ = Al₂Br₇⁻ (δ, м.д.).¹²⁰

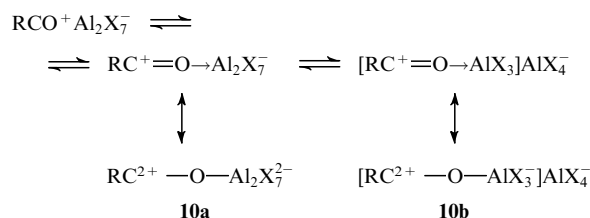
δ, м.д.		Отнесение
X ⁻ = AlBr ₄ ⁻	X ⁻ = Al ₂ Br ₇ ⁻	
21.4	21.7	C(2)–CH ₃
23.7	24.2	C(4)–CH ₃
85.3	84.6	C(1)
153.7	153.9	C(2)
130.9	131.5	C(3)
162.1	163.1	C(4)
159.2	159.7	CO



Примечание. В спектрах ЯМР ²⁷Al комплексов MesCO⁺AlBr₄⁻ и MesCO⁺Al₂Br₇⁻ соответствующие сдвиги ядер ²⁷Al равны 79.4 (Δ = 12 Гц) и 93.0 м.д. (Δ = 930 Гц).

показало, что лишь ацилиевые соли с димерным анионом активны в реакциях с алканами в мягких условиях (табл. 5).¹²⁰

Очень близкое сходство спектров ЯМР ¹H и ¹³C активных и неактивных комплексов состава RCOX·nAlX₃ (n = 1, 2), отличающихся лишь строением аниона (табл. 6), дало основание предположить, что не сами соли ацилия ответственны за суперкислотные свойства систем RCOX·2AlX₃. Было высказано предположение, что в растворах солей ацилия с димерными анионами Al₂X₇⁻ в равновесии с солями ацилия присутствуют также более электрофильные ионные комплексы, представляющие собой катионные комплексы ацилия типа **10a** или **10b**, в которых катион дополнительно координирован с кислотой Льюиса.^{41, 94, 120}



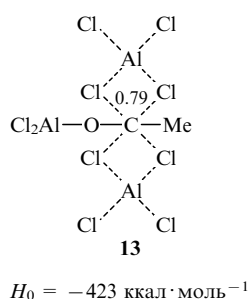
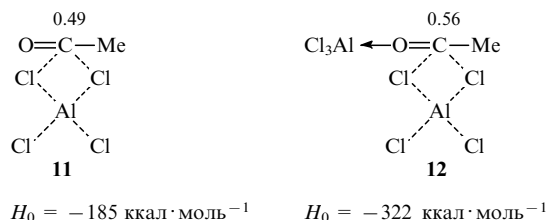
Очевидно, что дополнительная координация должна приводить к более электрофильному катиону, который в предельной форме может быть представлен в виде дикатиона ацилия. Трудность экспериментального обнаружения таких частиц, вероятно, обусловлена очень низкой их концентрацией.

Таблица 5. Сравнение активностей солей ацилия с мономерным и димерным анионами в реакциях крекинга *n*-алканов и изомеризации триметилнорборнана **9** (по результатам работы¹²⁰).

Углеводород (RH)	Соль ацилия (A)	[RH]:[A]	t, ч	Конверсия RH, %	Продукты (выход в расчете на RH, масс.%)
n-C ₈ H ₁₈	Ac ⁺ SbF ₆ ⁻	1:1	3.0	0	—
n-C ₈ H ₁₈	Ac ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	1:1	3.0	100	<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ (31) + олигомер (59)
n-C ₈ H ₁₈	Ac ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	1:1	1.0	100	<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ (36) + олигомер (56)
n-C ₁₂ H ₂₆ ^a	Ac ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	1:1	2.0	85	см. ^b
n-C ₈ H ₁₈ ^c	MesCO ⁺ AlBr ₄ ⁻	1:4	0.5	0	—
n-C ₈ H ₁₈ ^c	MesCO ⁺ Al ₂ Br ₇ ⁻	1:4	0.5	100	см. ^b
n-C ₁₂ H ₂₆ ^c	MesCO ⁺ AlBr ₄ ⁻	1:2	0.5	0	—
n-C ₁₂ H ₂₆ ^c	MesCO ⁺ Al ₂ Br ₇ ⁻	1:2	0.5	100	см. ^b
9	MesCO ⁺ AlBr ₄ ⁻	1:10	5.0	0	—
9	MesCO ⁺ Al ₂ Br ₇ ⁻	1:10	5.0	37	адамантан (37)
9	MesCO ⁺ Al ₂ Br ₇ ⁻	1:10	8.0	86	адамантан (54)

^a В SO₂. ^b Не определяли. ^c В CH₂Br₂.

Полуэмпирические квантово-химические расчеты, проведенные методом МПДП, позволили получить информацию относительно комплексов, которые могут генерироваться в системах $\text{MeCOCl} \cdot n\text{AlCl}_3$ ($n = 1-3$). Наиболее важный вывод, который следует из расчета, заключается в том, что в системах, содержащих избыток хлорида алюминия ($n = 2$ и 3), в принципе, возможно образование комплексов **12** и **13** с большим положительным зарядом на карбонильном атоме углерода, чем у катиона ацетилия **11**.¹²¹

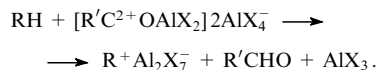


В комплексе **12**, который можно рассматривать как постулированный ранее в качестве ключевого катион ацетилия с донорно-акцепторной связью $\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ (**10b**) (электронная плотность всех атомов фрагмента « $\text{MeC}=\text{O}$ » сильно понижена по сравнению с некоординированным катионом **11**), положительный заряд на карбонильном атоме углерода равен $+0.56$. Особый интерес представляет структура **13**, которой также соответствует локальный минимум на поверхности потенциальной энергии. Комплекс **13** может рассматриваться как система, включающая дикатион

$\text{Cl}_2\text{Al}-\text{OC}^{2+}\text{Me}$ и два аниона AlCl_4^- . В этом комплексе заряд на атоме углерода достигает рекордного значения $+0.79$.

В табл. 7 приведены энтальпии реакций, характеризующие относительную стабильность комплексов $\text{MeCOCl} \cdot n\text{AlCl}_3$. Как следует из приведенных в таблице данных, реакции (1) и (2), приводящие к образованию заряженных частиц, являются сильно эндотермическими. Образование полярного комплекса **11** требует меньшей энергии, чем образование разделенных ионов. Следует учитывать, что полученные данные относятся к газовой фазе, а в растворах энергия образования ионов может быть существенно ниже вследствие сольватации и агломерации. Действительно, существование солей ацетилия в растворах доказано, хотя расчетные данные для реакций (1) и (3) показывают, что их образование требует больших затрат энергии ($110.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Образование донорно-акцепторных комплексов 1:1 и 1:2 происходит либо с выделением энергии, либо с поглощением небольшой энергии. Существенно, что образование комплекса **12** (и даже дикатионного комплекса **13**) по реакции ацетилхлорида с AlCl_3 (но не с Al_2Cl_6) является энергетически выгодным, в отличие от образования ацетилиевого комплекса **11**.

Таким образом, комплексы **12** и **13** могут рассматриваться в качестве наиболее вероятных ключевых суперэлектрофилов, ответственных за высокую активность ацилгалогенидов (в присутствии избытка галогенидов алюминия) по отношению к алканам. По-видимому, роль комплекса **13** становится заметной лишь при значительном избытке галогенида алюминия в реакционной среде. Стадии генерирования ионов карбения из алканов под действием $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ могут быть представлены следующим образом:



В настоящее время идея относительно участия дикатионов и даже мультисвязанных положительных ионов в органических реакциях становится все более и более популярной.^{117, 121}

Таблица 7. Энтальпии (ΔH) реакций, характеризующие стабильность комплексов $\text{MeCOCl} \cdot n\text{AlCl}_3$ (по результатам работы¹²¹).

Номер реакции	Реакция	ΔH , ккал $\cdot$ моль $^{-1}$
(1)	$\text{MeCOCl} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{O}=\text{C}^+\text{Me} + \text{AlCl}_4^-$	110.5
(2)	$\text{MeC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{MeC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_2^+ + \text{AlCl}_4^-$	98.3
(3)	$\text{MeCOCl} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow (\text{MeC}^+\text{O})\text{AlCl}_4^-$ 11	35.7
(4)	$\text{MeC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{MeC}(\text{Cl})\text{OAlCl}_2$	24.9
(5)	$\text{MeCOCl} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{MeC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$	-7.5
(6)	$\text{MeCOCl} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{MeC}(\text{O})\text{Cl} \rightarrow \text{AlCl}_3$	5.4
(7)	$\text{MeCOCl} + \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{MeC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6$	-2.9
(8)	$\text{MeCOCl} + \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow [\text{MeC}=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3]^+ \text{AlCl}_4^-$ 12	-4.4
(9)	$\text{MeCOCl} + \frac{3}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow [\text{MeC}^{2+} \text{OAlCl}_2] 2\text{AlCl}_4^-$ 13	75.4
(10)	$\text{MeCOCl} + 3\text{AlCl}_3 \longrightarrow [\text{MeC}^{2+} \text{OAlCl}_2] 2\text{AlCl}_4^-$ 13	-2.3

VI. Заключение

Принимая во внимание высокие выходы, хорошую селективность и легкость одностадийных реакций функционализации, а также доступность как исходных компонентов, так и комплексов $\text{RCOX} \cdot n\text{AlX}_3$ (которые получаются простым смешением ацилгалогенидов с галогенидами алюминия), можно предположить, что рассмотренные реакции представляют интерес в качестве лабораторных методов синтеза органических соединений из алканов и циклоалканов.

«Классические» комплексы Фриделя–Крафтса могут найти применение для функционализации активированных насыщенных углеводородов. Суперкислотные комплексы $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ существенно расширяют возможности прямой функционализации парафинов и позволяют осуществлять селективные и эффективные превращения линейных алканов и простых циклоалканов в функциональные производные.

Вывод о ключевой роли частиц диканионного типа в реакциях алканов с комплексами $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ стимулировал поиск новых суперэлектрофильных комплексов, более доступных и удобных в работе, чем комплексы на основе ацилгалогенидов, и открывающих широкие возможности для реакций функционализаций новых типов. Испытание ряда систем, в которых принципиально возможно генерирование частиц диканионного типа, привело в последнее время к новым весьма перспективным для функционализации алканов апротонным суперкислотам.^{123–128} Возможно, что по крайней мере для низших алканов и циклоалканов, сравнительно стабильных к крекингу, одностадийный синтез органических соединений непосредственно из насыщенных углеводородов станет реальностью в ближайшем будущем. Следующая важная и сложная задача — разработка новых суперкислот, не содержащих галогениды алюминия. Преимущества таких систем очевидны. В этом случае легче решать задачу регенерации катализаторов, а также экологические проблемы.

Успехи в создании гомогенных апротонных суперкислот представляются очень важными также для разработки твердых суперкислот нового поколения, играющих определяющую роль в химии алканов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33255) и Международного научного фонда (грант MRA 000). Огромную моральную и практическую поддержку при написании этого обзора нам оказал проф. Ю.Т.Стручков, которому, к великому сожалению, мы не успели выразить свою благодарность; она — в наших сердцах.

Литература

1. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. (Ed. C.N.Satterfield). McGraw-Hill, New York, 1984
2. *Активация и каталитические реакции алканов*. (Под ред. К.Хилла). Мир, Москва, 1992
3. *New J. Chem.*, **10/11**, 13 (1989)
4. *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*. (Ed. A.E.Shilov). Reidel, Dordrecht, 1985
5. G.A.Olah, G.K.S. Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley-Interscience, New York, 1985
6. G.A.Olah, G.K.S. Prakash. In *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes. Ch.13*. (Eds S.Patai, Z.Rapport). Wiley-Interscience, Chichester, 1992. P.609
7. G.A.Olah. *Nobel Lecture. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13/14**, 1393 (1995)
8. J.Allison, R.B. Freas, D.P.Ridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1332 (1979)
9. R.B.Freas, D.P.Ridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7129 (1980)
10. B.S.Larsen, D.P.Ridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1912 (1984)
11. P.B.Armentrout, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1736 (1980); **103**, 784, 6628 (1981)
12. R.D.Radecki, J.Allison. *Organometallics*, **5**, 4110 (1986)
13. R.Georgiadis, E.R.Fisher, P.B.Armentrout. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4251 (1989)
14. S.W.Buchner, B.S.Freiser. *Polyhedron*, **7**, 1583 (1988)
15. K.Eller, H.Schwarz. *Chem. Rev.*, **91**, 1121 (1991)
16. K.Eller. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 93 (1993)
17. И.С. Ахрем, М.Е.Вольпин. *Успехи химии*, **59**, 1906 (1990)
18. S.C.Davis, K.J.Klabunde. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5973 (1978)
19. R.J.Remick, T.A.Asunta, P.S.Skell. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1320 (1979)
20. S.C.Davis, S.J.Severson, K.J.Klabunde. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3024 (1981)
21. G.Vitulli. *J. Organomet. Chem.*, **239**, 23 (1982)
22. K.Matsuo, K.Klabunde. *J. Catal.*, **73**, 216 (1982)
23. K.J.Klabunde, Y.Imizu. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2721 (1984)
24. I.S.Akhrem, S.V.Reznichenko, N.M.Chistovalova, V.V.Grushin, M.E.Vol'pin. *Catal. Lett.*, **20**, 275 (1993)
25. П.Галлезо. *Тез. докл. V Междунар. симпозиума по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т.3. Ч.2. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1986*
26. J.A.Bandy, G.M.Cloke, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 240 (1984); 355 (1985)
27. M.L.H.Green, G.Parker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1467 (1984)
28. S.Davis, K.J.Klabunde. *Chem. Rev.*, **82**, 153 (1982)
29. *Characterisation of Catalysts*. (Eds J.M.Thomas, R.M.Lambert). Wiley-Interscience, Chichester, 1980
30. G.A.Somorjai. *Science*, **201**, 489 (1978)
31. S.C.Davis, F.Zaera, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **77**, 439 (1982)
32. J.M.Thomas. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1517 (1988)
33. J.R.Engstrom, D.W.Goodman, W.H.Weinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8305 (1988)
34. G.A.Somorjai. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1499 (1988)
35. M.Mella, M.Freccero, A.Albini. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 41 (1995)
36. А.И.Шатенштейн. *Успехи физических наук*, **1**, 153 (1963)
37. M.Ichikawa, K.Kawase, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 177 (1972)
38. С.М.Юнусов, М.А.Илатовская, С.Румель, М.Герман, Е.И.Мысов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1214 (1989)
39. М.А.Илатовская, С.Румель, Ю.В.Исаев, С.М.Юнусов, В.Д.Лененко, М.Герман, М.Варен, Ю.Н.Новиков, В.Б.Шур. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1935 (1991)
40. I.S.Akhrem, A.V.Orlinkov, E.I.Mysov, M.E.Vol'pin. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3891 (1981)
41. M.Vol'pin, I.Akhrem, A.Orlinkov. *New J. Chem.*, **13**, 771 (1989)
42. *Friedel-Crafts and Related Reactions. Vol.1*. (Ed. G.A.Olah). Wiley-Interscience, New York, 1963
43. *Friedel-Crafts and Related Reactions. Vol.3*. (Ed. G.A.Olah). Wiley-Interscience, New York, 1964
44. P.H.Gore. *Chem. Rev.*, **55**, 229 (1955)
45. S.Patai. In *The Chemistry of Acyl Halides. Chs 4, 8*. Wiley-Interscience, London, 1972. P.547
46. C.D.Nenitzescu, C.N.Ionescu. *Ann. Chim.*, **491**, 189 (1931)
47. C.D.Nenitzescu, I.P.Cantuniary. *Chem. Ber.*, **65**, 807, 1449 (1932)
48. C.D.Nenitzescu, I.P.Cantuniary. *Ann. Chim.*, **510**, 269 (1934)
49. F. Unger. *Chem. Ber.*, **65**, 467 (1932)
50. N.D.Zelinsky, E.M.Tarasova. *Ann. Chim.*, **508**, 113 (1934)
51. N.D.Zelinsky, E.M.Tarasova. *Chem. Ber.*, **65**, 1249 (1932)
52. C.D.Nenitzescu, E.Cioranescu, I.P.Cantuniary. *Chem. Ber.*, **70**, 277 (1937)
53. H.Hoppff. *Chem. Ber.*, **65**, 482 (1932)
54. С.Д.Ненишеску. *Успехи химии*, **27**, 399 (1957)
55. I.Tabushi, K.Fujita, R.Oda. *Tetrahedron Lett.*, 5455 (1968)
56. R.Pardo, M.Santelli. *Tetrahedron Lett.*, 3843 (1981)
57. I.Tabushi, K.Fujita, R.Oda. *Tetrahedron Lett.*, 4247 (1968)
58. L.Otwos, H.Tudos, L.Radics. *Chem. Ind.*, **18**, 597 (1970)
59. G.Baddeley, F.Wrench. *J. Chem. Soc.*, 1324 (1959)
60. G.Baddeley, B.G.Heaton, J.W.Rurburn. *J. Chem. Soc.*, 4713 (1960)
61. K.E.Hardling, K.S.Clement, J.C.Gilbert, R.Wiechman. *J. Org. Chem.*, **49**, 2049 (1984)
62. H.-Y. Ha, K.-P. Park. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 411; 2049 (1988)
63. M.S.Ahmad, G.Baddeley, B.G.Heaton, J.M.Rasburn. *Proc. Chem. Soc.*, 395 (1959)
64. C.Morel-Fourrier, J.-P. Dulcere, M.Santelli. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8062 (1991)

65. I.Tabushi, J.Hamuro, R.Oda. *Nippon Kagaku Zasshi*, **89**, 794 (1968)
66. H.Hopff, C.D.Nenitzescu, D.A.Isacescu, I.P.Cantuniary. *Chem. Ber.*, **69**, 2244 (1936)
67. C.D.Nenitzescu, I.Chicos. *Chem. Ber.*, **68**, 1584 (1935)
68. H.Pines, N.E.Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4417 (1954)
69. I.Tabushi, K.Fujita, R.Oda, M.Tsubo. *Tetrahedron Lett.*, 2581 (1969)
70. M.Arnaud, A.Pedra, C.Roussel, J.Metzger. *J. Org. Chem.*, **44**, 2972 (1979)
71. M.Arnaud, A.Pedra, C.Roussel. *Heterocycles*, **20**, 761 (1983)
72. И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, Л.В.Афанасьева, М.Е.Вольпин. Докл. АН СССР, **298**, 107 (1988)
73. H.Stetter, G.Wulff. *Chem. Ber.*, **93**, 1366 (1966)
74. N.C.Deno, D.N.Lincoln. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5357 (1966)
75. А.В.Орлинков, И.С.Ахрем, Л.В.Афанасьева, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 2185 (1988)
76. G.A.Olah, P.Schilling. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7680 (1973)
77. Y.Halpern. *Isr. J. Chem.*, **13**, 99 (1975)
78. И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, С.В.Витт, Л.В.Афанасьева, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 2028 (1989)
79. I.S.Akhrem, S.Z.Bernadyuk, M.E.Vol'pin. *Mendeleev Commun.*, 188 (1993)
80. H.Koch, W.Naaf. *Angew. Chem.*, **72**, 628 (1960)
81. А.В.Орлинков, И.С.Ахрем, Л.В.Афанасьева, С.В.Витт, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 105 (1991)
82. H.Hopff, R.Roggero, G.Valkanias. *Rev. Chim. (Bucharest)*, **7**, 921 (1962); *Chem. Abstr.*, **61**, 4201 (1964)
83. Пат. 783037 Великобритания (1957)
84. G.A.Olah, Q.Wang, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3697 (1990)
85. А.И.Несмелов, А.В.Орлинков, В.Б.Мурачев, И.С.Ахрем, В.С.Бырихин, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 2233 (1988)
86. И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, С.В.Витт, Л.А.Афанасьева, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1253 (1993)
87. I.Akhrem, A.Orlinkov, M.Vol'pin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 257 (1993)
88. D.N.Brouwer, A.A.Kiffen. *Recl. Trav. Chem., Pays-Bas*, **92**, 689 (1973)
89. J.Bertram, J.-P.Coleman, M.Fleischmann, D.Pletcher. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 374 (1973)
90. G.A.Olah, Y.Halpern, J.Shen, Y.K.Мо. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4960 (1973)
91. G.A.Olah, J.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1251 (1971)
92. P.R.Schreiner, P.v.R.Schleyer, H.F.Schaefer, III. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9659 (1993)
93. B.Chevrier, R.Weiss. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 1 (1974)
94. А.В.Орлинков, И.С.Ахрем, М.Е.Вольпин. Успехи химии, **60**, 1049 (1991)
95. B.Chevrier, A.M.White. *Carbonium Ions. Vol.5*. Wiley-Interscience, New York, 1976. P.2049
96. D.Seyferth. *Organometallic Chemical Reviews. Library 9*. Elsevier, Amsterdam, 1980. P.19
97. J.M.Carpentier, R.Weiss. *Acta Crystallogr., Sect.B*, **28**, 1421 (1972)
98. J.M.Carpentier, R.Weiss. *Acta Crystallogr., Sect.B*, **28**, 1437 (1972)
99. S.E.Rasmussem, N.C.Broth. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1351 (1966)
100. B.Chevrier, J.M.Carpentier, R.Weiss. *Acta Crystallogr., Sect.B*, **28**, 2659 (1972)
101. D.R.Yarkony, H.F.Schaefer. *J. Chem. Phys.*, **63**, 4317 (1975)
102. F.P.Boer. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6706 (1968)
103. А.Гордон, Р.Форд. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976
104. B.Chevrier, J.M.Carpentier, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5718 (1972)
105. И.Ю.Амиантов, Т.Л.Хоцянова, И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, М.Е.Вольпин. Журн. структ. химии, **25**, 46 (1984)
106. G.A.Olah, M.E.Moffatt, S.J.Kuhn. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2198 (1964)
107. J.Wilinsky, R.Kurland. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2233 (1978)
108. S.Brownstein, B.Glavincevsky. *J. Org. Chem.*, **47**, 1005 (1982)
109. И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, В.И.Бахмутов, П.В.Петровский, Э.Г.Липмаа, М.Е.Вольпин. Докл. АН СССР, **284**, 627 (1985)
110. C.Friedel, J.M.Crafts. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **84**, 1392 (1877)
111. Y.Sato, M.Yato, P.Ohwada, S.Saito, K.Shudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3037 (1995)
112. G.Gillet. *Ind. Chem. Belg.*, **3**, 235 (1962)
113. R.Coriu, M.Dore, R.Thomassin. *Tetrahedron*, **28**, 5819 (1971)
114. A.Kawasaki, G.Ogata. *Tetrahedron*, **28**, 217 (1972)
115. H.C.Brown, G.Marino. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3303 (1959)
116. G.A.Olah, A.Germain, H.C.Lin, D.A.Forsyth. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2928 (1975)
117. G.A.Olah. *Angew. Chem.*, **32**, 775 (1993)
118. W.Koch, G.Frenking, H.Schwarz, F.Maquin, D.Stahl. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Process.*, **63**, 59 (1985)
119. A.Bertoluzza. *Estrada dai Rend. Accad. Naz. dei XI, Ser. IV, Vol.XX*. Rome, 1969; quoted by *J. Chem. Soc. A*, 366 (1969)
120. И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, В.И.Бахмутов, Л.В.Афанасьева, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 2490 (1990)
121. И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, И.С.Ахрем, А.В.Орлинков, М.Е.Вольпин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 854 (1993)
122. T.Ohwada, N.Yamagata, K.Shudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1364 (1991)
123. I.Akhrem, A.Orlinkov, M.Vol'pin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 671 (1993)
124. S.Z.Bernadyuk, M.E.Vol'pin. *Mendeleev Commun.*, 183 (1994)
125. I.Akhrem, L.Afanas'eva, A.Orlinkov, M.Vol'pin. *Mendeleev Commun.*, 131 (1994)
126. I.S.Akhrem, A.V.Orlinkov, L.V.Afanas'eva, E.T.Mysov, M.E.Vol'pin. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 9365 (1995)
127. A.Orlinkov, I.Akhrem, S.Vitt, M.Vol'pin. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3363 (1996)
128. I.Akhrem, S.Gudima, M.Vol'pin. *Chem. Eur. J.*, **2**, 812 (1996)

LOW-TEMPERATURE FUNCTIONALISATION OF ALKANES AND CYCLOALKANES BY CLASSICAL AND NON-CLASSICAL (SUPERACIDIC) FRIEDEL – CRAFTS COMPLEXES

I.S.Akhrem, A.V.Orlinkov, **M.E.Vol'pin**

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135 – 5085

This review includes discussion of the functionalisation of isoalkanes and cycloalkanes with tertiary carbon atoms under the action of classical Friedel – Crafts $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ complexes and related systems with a small excess of AlCl_3 . The studies of the last decade on functionalisation of saturated hydrocarbons including linear alkanes and non-branching cycloalkanes under the action of super-electrophilic systems of the novel types, viz. aprotic organic superacids $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$, are summarised. The literature, concerning the structure of $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ and $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$ complexes, the nature of active species in reactions of arene with acylium salts and $\text{RCOX} \cdot \text{AlCl}_3$ complexes in acidic and organic media as well as in alkane reactions with acylium salts in protic superacids and $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlCl}_3$ aprotic superacids in organic solvents, are analysed. The prospects for synthesis of organic compounds from alkanes and cycloalkanes under the action of complexes of acylhalides with aluminium halides are considered.

Bibliography — 128 references.

Received 15th April 1996