

Нитрозониевые комплексы органических соединений. Строение и реакционная способность

Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383)234–4752

Обобщены и систематизированы данные о строении и реакционной способности нитрозониевых комплексов органических соединений. Продемонстрировано структурное многообразие нитрозониевых комплексов, обусловленное особенностями электронного строения катиона NO^+ , и рассмотрены реакции с их участием.

Библиография — 172 ссылки.

Оглавление

I. Введение	241
II. Комплексы катиона нитрозония с алканами	241
III. Комплексы катиона нитрозония с олефинами	242
IV. Нитрозониевые комплексы ароматических соединений	245
V. Комплексы катиона нитрозония с азотсодержащими органическими соединениями	254
VI. Комплексы катиона нитрозония с органическими соединениями, содержащими элементы VI группы	255
VII. Нитрозониевые комплексы галогенсодержащих органических соединений	259

I. Введение

Нитрозониевые комплексы органических соединений интенсивно изучают на протяжении многих лет. Неослабевающий интерес к таким комплексам обусловлен тем, что они являются интермедиатами ряда органических реакций, в том числе нитрозирования ароматических соединений,¹ нитрозогалогенирования олефинов^{2–4} и др.⁵ В последнее время этот интерес усилился в связи с открытием уникальной роли молекулы NO в биохимических процессах.^{6–15} Предполагается, что катион нитрозония и некоторые молекулы, являющиеся его источником, вовлекаются в процесс нейротоксического и нейрозащитного действия оксида азота^{16,17} (ср.^{18–20})[†], а также участвуют в сшивке ДНК.^{21,22}

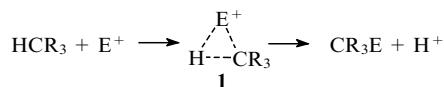
Исследование строения и реакционной способности нитрозониевых комплексов важно для понимания роли катиона NO^+ в самых разнообразных химических процессах — от ионосферных^{23,24} до биохимических,^{9,16–19} которые приво-

дят к образованию органических соединений различных классов.

В настоящем обзоре проанализированы и систематизированы литературные данные за последние 10–15 лет по строению и реакционной способности нитрозониевых комплексов. Более ранние работы цитируются, если это необходимо для понимания сути проблемы и для выявления новых тенденций в рассматриваемой области.

II. Комплексы катиона нитрозония с алканами

Реакции электрофильного замещения в алифатическом ряду составляют основу одного из методов функционализации алканов.^{25–27} Наряду с такими сильными электрофилами, как H^+ и Alk^+ , в реакции электрофильного алифатического замещения могут вступать и слабые электрофилы, в частности NO^+ . Нитрозониевые соли реагируют с адамантаном в присутствии HF , кислорода и нитрилов с образованием 1-фторадамантана,²⁸ 1-нитроадамантана²⁹ и *N*-(1-адамантил)амидов³⁰ соответственно. Обычно полагают, что в реакциях электрофильного алифатического замещения атака электрофила E^+ осуществляется по связи $\text{C}-\text{H}$ и приводит к интермедиату типа **1** с двухэлектронным трехцентровым связыванием атомов E , H и C ($3\text{X}-2\text{e}$ -интермедиат)^{25–27} (ср.³¹).



[†] Здесь и далее читателю предлагаются для сравнения работы, в которых могут быть представлены данные, лишь косвенно связанные с рассматриваемым вопросом или противоположные по своей сути.

Г.И.Бородкин. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории изучения механизмов органических реакций НИОХ СО РАН. Телефон: (383)234–4386, e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

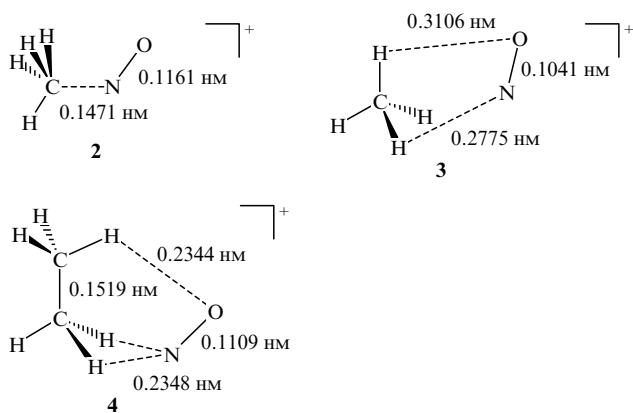
Область научных интересов: химия карбокатионов и ионевых ионов, молекулярные перегруппировки, физическая органическая химия.

В.Г.Шубин. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (383)234–2651, e-mail: vshubin@nioch.nsc.ru

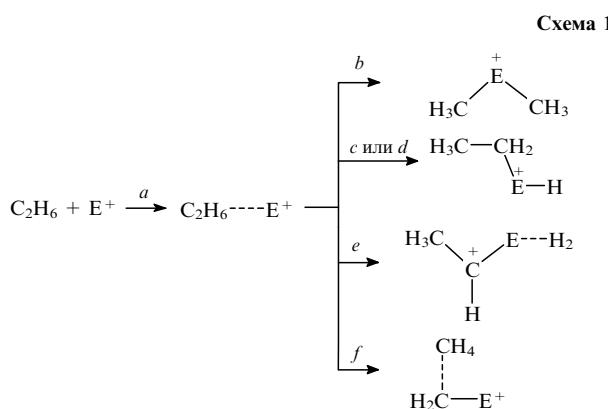
Область научных интересов: теоретические и прикладные аспекты тонкого органического синтеза, катионные комплексы органических соединений, органические реакции в упорядоченных средах.

Дата поступления 10 ноября 2000 г.

На примере реакций катиона NO^+ с метаном и этаном методом *ab initio* весьма высокого уровня показано,^{32,33} что механизм взаимодействия катиона нитрозония с алканами может отличаться от приведенного выше. Так, катион NO^+ атакует молекулу метана по атому углерода с образованием комплекса **2**, предшественником которого является нестабильный комплекс **3** ($\Delta H_0 = -15.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, где ΔH_0 — относительная энергия комплекса с учетом энергии нулевого колебания; данные расчета методом MP4SDTQ/6-31+G(dp)/MP2/6-31+G(dp)+ZPVE//MP2/6-31+G(dp)). Альтернативный путь, включающий атаку катиона NO^+ по связи C—H, менее выгоден (на 60.2 кДж·моль⁻¹).



Аналогично в случае этана первоначально образуется неустойчивый комплекс **4** ($\Delta H_0 = -16.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, данные расчета методом CISD+Q/TZP+//MP2/6-31G(dp)+ZPVE(MP2/6-31G(d))), в котором связывание катиона NO^+ и молекулы этана осуществляется благодаря поляризационному и электростатическому взаимодействиям.³³ Дальнейшие превращения этого комплекса показаны на схеме 1.



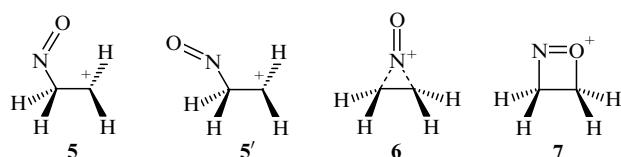
a) $\Delta H_0 = -17.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; b) внедрение E^+ по связи C—C, $\Delta H_0 = -118.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; c) внедрение E^+ по связи C—H, $\Delta H_0 = -84.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; d) отщепление H^- , присоединение EH, $\Delta H_0 = -84.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; e) потеря H_2 , $\Delta H_0 = 119.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; f) потеря CH_4 , $\Delta H_0 = 39.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Хотя атака катиона NO^+ по связи C—C термодинамически благоприятна (см. схему 1), авторы работы³³ считают, что атака по атомам C (с образованием комплекса типа **2**) и H кинетически более выгодна. Отщепление молекулы H_2 также маловероятно, поскольку этот путь термодинамически невыгоден ($\Delta H_0 = 119.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Переходные состояния этих реакций выявить не удалось. Активационные барьеры реакций отщепления метана и гидрид-иона, ведущих к образованию нитрозометана и нитрозэтана, близки и составляют 140.2 и 130.1 кДж·моль⁻¹ соответственно.

III. Комpleксы катиона нитрозония с олефинами

В ряде работ комплексы олефин— NO^+ предложены в качестве интермедиатов в реакциях олефинов с нитрозилгалогенидами^{2–4} и солями типа $[\text{NO}]^+\text{X}^-$ (см.^{34–37}). Эти реакции играют важную роль в синтезе галогенитрозо- и галогенитроорганических,^{1–4,38} N,O-гетероциклических^{34–36,39} и ряда других органических соединений.^{37,40–42}

Квантово-химическими методами MINDO/3 и UMINDO/3 рассчитаны энергетические профили реакции фторнитрозирования этилена.⁴³ Подход катиона NO^+ под углом к плоскости симметрии молекулы этилена с атакой по атому углерода ведет к образованию σ -комплекса **5** и объясняется сильным π_{σ} — π_{σ} -взаимодействием вакантной $e(\pi^*)$ -МО катиона NO^+ и ВЗМО этилена.



Согласно расчетам методом MINDO/3 изомерная форма **5'** менее выгодна, чем структура **5** ($\Delta H_f = 22.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, где ΔH_f — энталпия образования комплекса). Открытый катион **5** перегруппировывается в изомерные циклические структуры **6** и **7**, причем энергии активации (E_a) этого процесса невысоки ($E_a = 5.0$ и $14.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно). Наиболее устойчивым среди структур **5–7** является π -комплекс **6**.

Метод *ab initio* (базис STO-3G) предсказывает, что самой стабильной должна быть структура оксазетиля **7**.⁴³ Более строгие квантово-химические расчеты методом *ab initio* (MP4/6-31G+D) также указывают на большую устойчивость структуры **7** (табл. 1).⁴⁴ Наряду с π -комплексом типа **6**, в котором группа NO сближена с этиленовым фрагментом (расстояние от атома N до связи C—C (*d*) составляет 0.1272 нм), обнаружен более выгодный (в рамках метода MP4) «рыхлый» π -комплекс **9**. В последнем значение *d* существенно больше (0.1978 нм), а группа NO находится под углом к плоскости, включающей атомы C, C, N (рис. 1, см. табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные методом *ab initio* относительные энергии (E_{rel} , кДж·моль⁻¹) структур **7–10**.⁴⁴

Струк- тура	Базис	E_{rel} , ^a рассчитанная методом				
		HF	MP2	MP3	MP4	CCD + ST(4)
7	STO-3G	-335.6	—	—	—	—
	6-31G	-77.4	76.6	-36.8	43.1	—
	6-31G+D	-75.3	-16.3	-75.7	-33.1	—
8	STO-3G	-223.8	—	—	—	—
	6-31G	-89.1	31.0	-79.5	17.6	5.0
	6-31G+D	-35.1	-15.9	-60.7	-11.7	-13.8
9	STO-3G	-132.6	—	—	—	—
	6-31G	-65.7	-10.5	-76.1	-31.8	-38.1
	6-31G+D	-30.1	-41.4	-61.9	-49.4	-50.2
10	STO-3G	-139.7	—	—	—	—
	6-31G	-49.4	59.4	-27.2	22.2	13.4
	6-31G+D	5.4	33.1	-2.9	7.9	6.7

^a Суммарная энергия молекулы C_2H_4 и катиона NO^+ принята равной нулю.

Таблица 2. Энталпии образования (ΔH_f), полные (E_{tot}) и относительные энергии (E_{rel}) структур 11–13, 15, 17, 18.⁴⁵

Параметр	11		12		13		15	17	18
	MINDO/3	STO-3G	MINDO/3	STO-3G	MINDO/3	STO-3G	MINDO/3		
ΔH_f , кДж·моль ⁻¹	1036.0	—	1016.3	—	1044.7	—	885.8	931.4	681.6
E_{tot} , а.е. ^a	—	—	-279.1292	—	-279.1439	—	-279.0593	—	—
E_{rel} , кДж·моль ⁻¹	354.4	38.6	334.7	0	363.1	222.1	204.2	249.8	0

^a 1 а.е. = 2625.5 кДж·моль⁻¹.

σ -Комплекс 10 значительно менее устойчив по сравнению с π -комплексами 8, 9 (см. табл. 1, рис. 1), причем длина связи C–N в катионе 10 необычно большая, что указывает на слабое связывание атомов C и N⁴⁴ (ср. ^{37, 43}).

Методами MINDO/3 и *ab initio* (базис STO-3G) рассчитаны структурные и энергетические характеристики комплексов катиона нитрозония с циклобутадиеном.⁴⁵ Качественный анализ орбитальных взаимодействий выявил пять структур, в которых имеются аттрактивные орбитальные взаимодействия π – π (p_{σ} – p_{σ} -типа) между катионом NO⁺ и циклом. В комплексах 11, 12 нитрозогруппа располагается параллельно плоскости углеродного цикла над его центром и над одной из двойных связей соответственно.

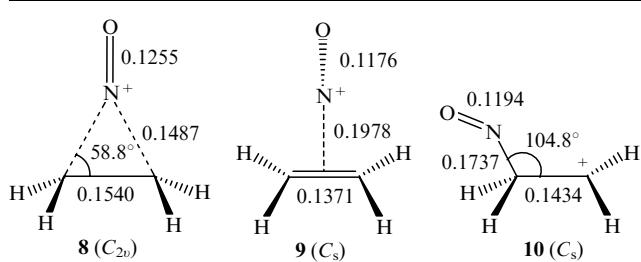
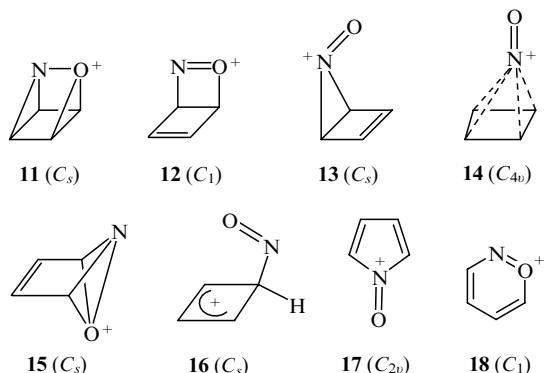


Рис. 1. Геометрические параметры π -комплексов 8, 9 и σ -комплекса 10, рассчитанные методом *ab initio* (базис STO-3G).⁴⁴ Длины связей даны в нанометрах, в скобках указан тип симметрии.

В структурах 13–15 группа NO ориентирована в плоскости, перпендикулярной плоскости цикла, причем в изомерах 13, 15 осуществляется взаимодействие орбиталей нитрозогруппы с π -орбиталью одной из двойных связей, а в пирамидальной структуре 14 — со всеми π -орбиталью цикла. В табл. 2 приведены энергетические характеристики катионов 11–13, 15, 17, 18. Согласно расчетам методом MINDO/3 наиболее стабильным является азапирилиевый кation 18.

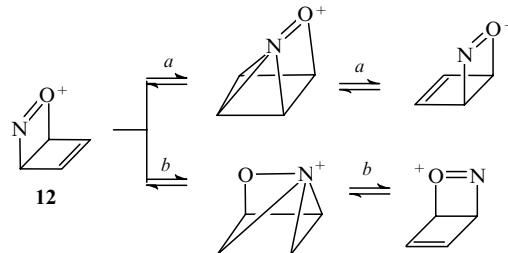


Метод *ab initio* (базис STO-3G) в ряду структур 11–13 предсказывает большую устойчивость катиона 12. Для пирами-

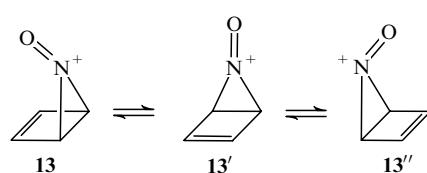
dalной структуры 14 не обнаружен минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ);[‡] она безбарьерно переходит в структуру 13, которая является единственной η^n -структурой ($n = 1–4$), отвечающей локальному минимуму. σ -Комплексу 16 также не соответствует минимум на ППЭ, и авторы работы⁴⁵ считают, что попытки генерировать нитрозоцикlobутенильный катион в газовой фазе или слабосольватирующем растворителе не приведут к успеху.

Расчеты методом MINDO/3 структуры 12 предсказывают, что нитрозогруппа может перемещаться параллельно плоскости циклобутадиенового кольца (схема 2, путь *a*) либо вращаться относительно связи C–O (схема 2, путь *b*).⁴⁵

Схема 2



Для η^2 -изомера 13 выявлена перегруппировка карусельного типа $13 \rightleftharpoons 13' \rightleftharpoons 13''$ с низким энергетическим барьером ($E_a = 46.9$ кДж·моль⁻¹), в которой переходным состоянием является катион 16.⁴⁵

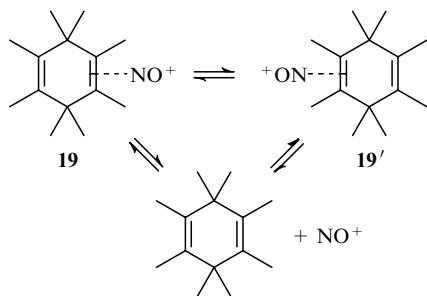


Заметим, что приведенные выше реакции топомеризации структур 12 (см. схему 2) и 13 представляют, по-видимому, лишь теоретический интерес, так как эти комплексы кинетически неустойчивы и с весьма низкими энергетическими барьерами превращаются в структуры 18 и 17 ($E_a = 14.2$ и 16.7 кДж·моль⁻¹ соответственно).⁴⁵

До недавнего времени экспериментальные данные о π -комплексах олефинов с катионом нитрозония в литературе отсутствовали. Попытки синтеза комплексов этого типа взаимодействием [NO]⁺[BF₄]⁻ с этиленом и с 2,3-диметилбут-2-еном не привели к успеху, так как в первом случае реакция не идет, а во втором — получаются исключительно полимерные продукты.⁴⁷ Авторы работы⁴⁷ считали, что при взаимодействии [NO]⁺[BF₄]⁻ с адамантилиденадамантаном образуется либо динамический σ -комплекс, либо π -комплекс, однако выбор между этими структурами они сделать не смогли. Первые надежные данные о синтезе комплекса типа олефин–NO⁺ представлены в работе⁴⁸. Методами

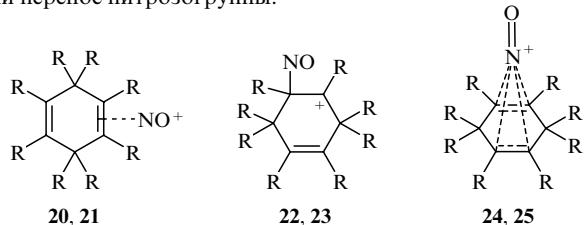
[‡] Расчеты *ab initio* с учетом электронной корреляции (MP2/6-31G* + ZPE) также показали, что структура 14 не соответствует минимуму на ППЭ.⁴⁶

спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al с использованием изотопного возмущения установлено, что полученный комплекс 1,2,3,3,4,5,6,6-октаметилциклогекса-1,4-диена с катионом NO^+ является π -комплексом η^2 -типа (структура 19).^{48,49} Оказалось, что даже при низких температурах ($-80 \div -90^\circ\text{C}$) этот комплекс претерпевает быструю в шкале времени ЯМР вырожденную π, π -перегруппировку $19 \rightleftharpoons 19'$ (в системе $\text{SO}_2-\text{SO}_2\text{ClF}-\text{CD}_2\text{Cl}_2$), причем скорость внутримолекулярного переноса группы NO^+ в данном случае выше скорости межмолекулярного переноса.



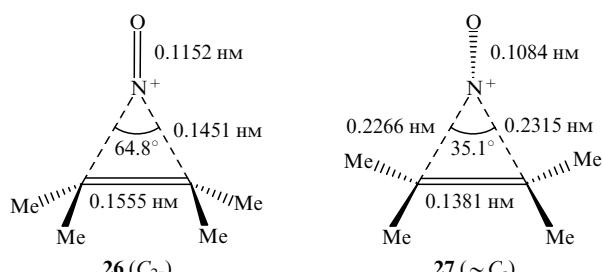
При переходе от системы $\text{SO}_2-\text{SO}_2\text{ClF}-\text{CD}_2\text{Cl}_2$ к системе $\text{SO}_2-\text{CD}_2\text{Cl}_2$ скорость межмолекулярной перегруппировки возрастает.^{48,49}

Квантово-химические расчеты комплексов катиона нитрозония с циклогекса-1,4-диеном и 1,2,3,3,4,5,6,6-октаметилциклогекса-1,4-диеном методами MINDO/3 и MNDO/PM3 указывают на большую устойчивость π -комплексов η^2 -типа (20, 21) по сравнению с соответствующими σ -комплексами (22, 23) и π -комплексами η^4 -типа (24, 25),^{48,49} через образование которых, очевидно, осуществляется внутримолекулярный перенос нитрозогруппы.



$R = \text{H}$ (20, 22, 24), Me (21, 23, 25).

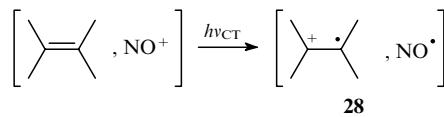
Как отмечено выше, по данным квантово-химических расчетов методом *ab initio* возможно существование двух типов комплексов молекулы этилена с катионом NO^+ (8 и 9), различающихся по своей геометрии и прежде всего по степени сближения атома азота со связью $\text{C}=\text{C}$ ($d = 0.1272$ и 0.1978 нм соответственно).⁴⁴ Методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием изотопного возмущения, а также методами *ab initio* (базис 6-31G*) и IGLO проведен детальный анализ структуры комплекса 2,3-диметилбут-2-ена с катионом нитрозония.⁵⁰ Как и для изомеров этилен- NO^+ , расчеты предсказывают существование комплексов двух типов — симметрии C_{2v} (26) и симметрии, близкой к C_s (27), в которых атом N находится на расстоянии 0.1225 и 0.2183 нм от связи $\text{C}=\text{C}$ соответственно.



Энергии связывания катиона нитрозония с 2,3-диметилбут-2-еном для комплексов 26 и 27 составляют 93.7 и 117.6 кДж·моль $^{-1}$ соответственно, что указывает на большую устойчивость комплекса 27. Экспериментально полученные значения химических сдвигов для атомов C(2) и C(3) (190.2 м.д.) существенно ближе к рассчитанному методом IGLO(DZ) для комплекса 27 (δ_C 183.4 и 189.8 м.д.), чем для комплекса 26 (δ_C 67.2 м.д.). Эквивалентность атомов C(2) и C(3), а также атомов углерода метильных групп, наблюдаемая по спектру ЯМР ^{13}C комплекса 27, объясняется инверсией у атома азота или вращением группы NO вокруг оси, проходящей через атом азота и перпендикулярной связи C(2)-C(3), а также высокой скоростью миграции этой группы.⁵⁰

Изучены комплексы различных олефинов с солями $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$, а также другими источниками катиона нитрозония ($\text{RONO}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{NOCl}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{N}_2\text{O}_4-\text{SbF}_5$).⁵¹ В случае 2,3-диметилбут-2-ена, 2,3,4-триметилпент-2-ена и адамантилиденадаманта методом электронной спектроскопии при низких температурах обнаружены полосы переноса заряда. Другие олефины, такие как 2,5-диметилгекс-2-ен, 2,4,4-триметилпент-2-ен, 1-метилциклогексен, циклогексен, 2,3,3-триметилбут-1-ен, норборнен, 3,3-диметилбут-1-ен, гекс-1-ен, с указанными солями дают слабоокрашенные растворы или вообще не дают окрашенных растворов, отвечающих образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ). Такие отличия в поведении полностью замещенных по связи $\text{C}=\text{C}$ и частично замещенных олефинов авторы работы⁵¹ объясняют различиями в потенциалах окисления (E_{ox}) этих олефинов. Так, потенциал окисления 2,3-диметилбут-2-ена и 2,3,4-триметилпент-2-ена ($E_{\text{ox}} = 1.6$ В) существенно меньше, чем 2-метилбут-2-ена и бут-2-ена ($E_{\text{ox}} \approx 2.0$ и 2.4 В соответственно). Образованием КПЗ объясняется термическое и фотохимическое поведение комплексов олефин- NO^+ .

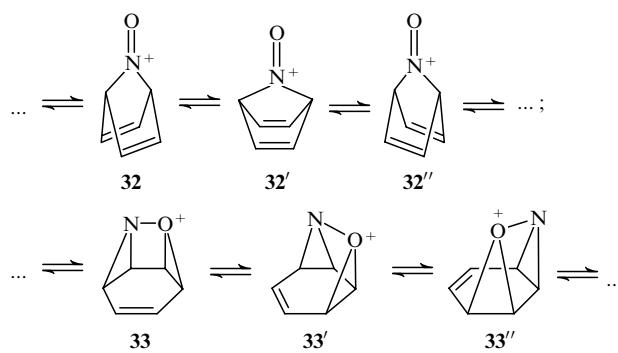
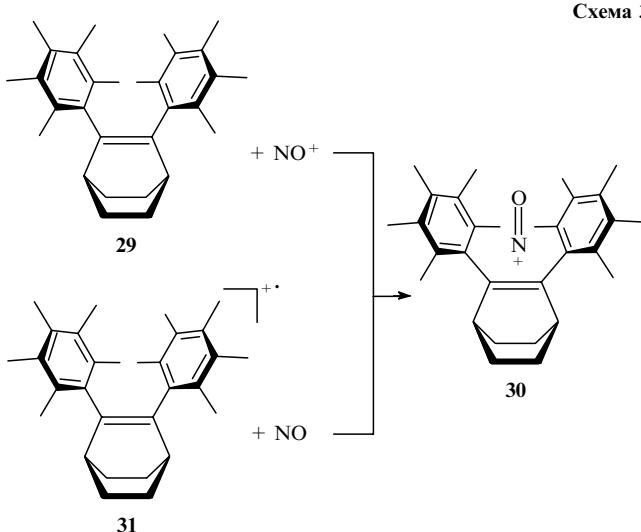
Фотохимическая активация этих комплексов приводит к генерированию соответствующих катион-радикалов. Так, при облучении на частоте, отвечающей полосе переноса заряда (v_{CT}), 2,3-диметилбут-2-ена и N_2O_4 в матрице при 75 К образуется пара типа 28.



Последующее взаимодействие катион-радикала 2,3-диметилбут-2-ена с оксидом азота приводит к 1-нитрозо-2,3-диметилбут-2-ил-катиону, который реагирует с анионом NO_3^- с образованием нитрозонитрата.^{51,52}

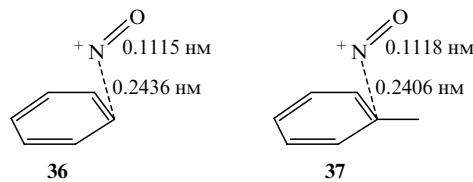
Реакцией 1,2-бис(пентаметилфенил)бицикло[2.2.2]окт-2-ена (29) с катионом нитрозония в CH_2Cl_2 при 25°C получен π -комплекс 30. Отличительной чертой последнего является то, что группа NO в нем может взаимодействовать как с двойной связью, так и ароматическими кольцами (схема 3).⁵³

Электрохимическое окисление олефина 29 дает соответствующий катион-радикал 31, взаимодействие которого с газообразным оксидом азота приводит к тому же π -комплексу 30 (ср. 54). Рентгеноструктурный анализ π -комплекса 30 (противоион SbCl_6^-) свидетельствует о наличии нековалентного связывания катиона NO^+ с ароматическими циклами (среднее расстояние до плоскости колец составляет ~ 0.25 нм) и двойной связью, причем большая часть положительного заряда локализуется на ароматических и олефиновых атомах углерода.⁵³ Длина связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ (0.137 нм) в комплексе 30 больше, чем в соединении-предшественнике 29 (0.133 нм) и практически совпадает с приведенными выше длинами связей $\text{C}=\text{C}$ в комплексах 9, 27, рассчитанными методом *ab initio*. Тесное связывание группы NO^+ с ненасы-



Расчеты более высокого уровня (*ab initio*, MP2/6-31G + D)⁴⁴ дают для центрально-симметричной структуры **34** значение ΔH_f (относительно системы $C_6H_6 - NO^+$), равное $-189.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к экспериментально наблюдаемой для газовой фазы^{44, 64} величине $-172 \pm 21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Соответствующий σ -комплекс значительно менее устойчив ($\Delta H_f = -23.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Методом *ab initio* [B3LYP/6-31G(d)] выявлен стабильный π -комплекс **36** симметрии C_1 , его энергия образования из бензола и катиона NO^+ составляет $-220.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁸⁹). Кроме того, расчеты дают локальные минимумы для π -комплексов **32** и **33**, относительные энергии которых на 163 и 201 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно меньше, чем для π -комплекса **36**.



Согласно расчетам π -комплекс толуола и катиона NO^+ (37) более устойчив, чем π -комплекс **36** ($\Delta E_{\text{rel}} = 17.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), причем вычисленная для катиона **37** частота валентного колебания группы NO (2087 см^{-1}) ниже, чем для комплекса **36** (2110 см^{-1}), что указывает на больший перенос электронной плотности с ароматического кольца на группу NO в катионе **37**.⁸⁹

Первые экспериментальные данные об образовании π -комплексов типа $ArH - NO^+$ получены при исследовании методом электронной спектроскопии комплексов бензола и его производных с катионом нитрозония.^{58, 59} Вскоре после этого опубликованы работы^{60, 61}, посвященные изучению π -комплексов катиона NO^+ с соединениями бензольного ряда. В дальнейшем для исследования катионных π -комплексов наряду с электронной и ИК-спектроскопией был применен метод спектроскопии ЯМР. В табл. 3–5 приведены полученные к настоящему времени спектральные данные для нитрозониевых π -комплексов бензола и его производных. Образование π -комплексов приводит к характерным изменениям, в частности к сдвигу сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C в слабое поле (см. табл. 3, 4), появлению полос переноса заряда в электронных спектрах и снижению частоты валентного колебания группы NO в комплексах по сравнению с таковой в солях $[NO]^+X^-$ (см. табл. 5). Все указанные изменения обусловлены, очевидно, переносом электронной плотности с ароматической части комплекса на нитрозогруппу.

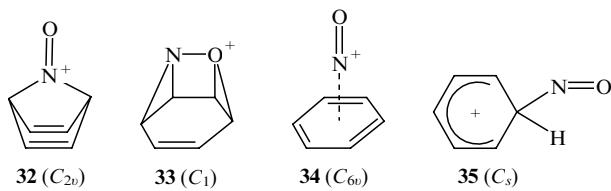
Для оценки степени переноса электронной плотности можно использовать данные спектроскопии ЯМР ^{13}C . Известно, что между значениями химических сдвигов δp^2 -гибридизованных атомов углерода заряженных π -электронных систем и величинами π -зарядов на этих атомах

щенной системой в комплексе **30** согласуется с очень высоким значением константы его образования ($> 3 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁵³

IV. Нитрозониевые комплексы ароматических соединений

Комплексы катиона нитрозония с моноциклическими ароматическими соединениями к настоящему времени исследованы довольно подробно.^{44, 55–90} Эти комплексы привлекают внимание химиков-органиков прежде всего в связи с тем, что они являются аналогами интермедиатов таких важных реакций, как диазотирование, С-нитровирование и нитрование через нитровирование ароматических соединений^{1, 90–95} (ср.⁹⁶). Кроме того, известно, что катион NO^+ катализирует реакции бромирования производных анилина⁹⁷ и протонного обмена в ионе *N,N*-диметиланилина,⁹⁸ что связывают с образованием соответствующих комплексов арен– NO^+ .

Реакция нитровирования бензола исследована квантово-химическими методами.⁷⁰ Так, методом MINDO/3 рассчитан путь реакции электрофильного замещения атома водорода в бензольном кольце на катион NO^+ . Первоначально происходит перенос электрона с граничной орбитали молекулы бензола на π^* -орбиталя катиона нитрозония с формированием π -комплексов **32** и **33**, энталпия образования которых составляет 1017.1 и 959.0 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.



В согласии с правилом электронного счета для пирамидальных структур^{99–101} π -комплекс **34** симметрии C_{6v} неустойчив ($\Delta H_f = 1031.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и соответствует вершине холма ППЭ. Структуре σ -комплекса **35** ($\Delta H_f = 928.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) отвечает неглубокий минимум на ППЭ ($8.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), что указывает на невозможность его экспериментальной фиксации.

Для π -комплексов **32** и **33** расчеты обнаруживают шестикратно-вырожденную перегруппировку с низким энергетическим барьером ($E_a < 12.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), обусловленную «переключением» связи C–N в комплексе **32** и «скользжением» нитрозогруппы над плоскостью цикла в структуре **33**:

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР ^1H π -комплексов бензола и его производных с катионом нитрозония (мольное соотношение $\text{ArH} : [\text{NO}]^+ \text{X}^- = 1 : 1$).

Соединение	Соль	Растворитель	Химические сдвиги (δ_{H} , м.д.) ^a		Ссылки
			CH ₃	H _{аром}	
Бензол	NOAlCl ₄	SO ₂		8.03 (0.62)	72
	NOGaCl ₄	SO ₂		7.75 (0.34)	72
	NOHSO ₄	H ₂ SO ₄		7.89	64
	C _M ^b	C _M ^c		7.49 (0.11)	78
	NOPF ₆	SO ₂		> 7.34	73
	NOSbCl ₆	SO ₂		7.81	73
	NOTiCl ₄	SO ₂		7.60 (0.19)	72
	NOAlCl ₄	SO ₂	2.67 (0.37)	7.92 (0.72)	72
	C _M ^b	C _M ^c	2.52 (0.14)	7.57 (0.31)	78
	NOPF ₆	SO ₂	2.42 (0.12)	7.38, 7.45	73
Толуол	NOSbCl ₆	SO ₂	2.78 (0.48)	8.05 (0.85)	73
	NOSbCl ₆ (см. ^d)	SO ₂	2.47 (0.17)	7.46 (0.26)	73
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	2.56 (0.26)	7.65, 7.74	72
	NOTaCl ₆	SO ₂	2.57	7.70 – 7.82	74
	NOAlCl ₄	SO ₂	2.63 (0.35)	7.81 (0.70)	72
	NONbCl ₆	SO ₂	2.57	7.67	74
	NONbF ₆	SO ₂	2.45	7.43	74
<i>n</i> -Ксиол	NOPF ₆	SO ₂	2.55 (0.27)	7.63 (0.52)	73
	NOSbCl ₆	SO ₂	2.58 (0.30)	7.67 (0.56)	73
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	2.67 (0.39)	7.83 (0.72)	72
	NOTaCl ₆	SO ₂	2.44	7.40	74
	NOTiCl ₆	SO ₂	2.38 (0.10)	7.30 (0.19)	72
	NOAlCl ₄	SO ₂	2.58 (0.35)	7.58 (0.77)	72
	C _M ^b	C _M ^c	2.52 (0.24)	7.49 (0.66)	78
	NONbCl ₆	SO ₂	2.52	7.44	74
	NONbF ₆	SO ₂	2.41	7.18	74
	NOPF ₆	SO ₂	2.52 (0.29)	7.45 (0.64)	73
Мезитилен	NOPF ₆	CD ₃ NO ₂	2.51	7.50	76
	(NO) ₂ SnCl ₆	SO ₂	2.42 (0.19)	7.21 (0.40)	72
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	2.60 (0.37)	7.57 (0.76)	72
	NOTaCl ₆	SO ₂	2.58	7.57	74
	NOTaF ₆	SO ₂	2.51	7.40	74
	C _M ^b	C _M ^c	2.48 (0.30)	7.67 (0.78)	78
	NOPF ₆	CD ₃ NO ₂ (см. ^c)	2.37 (0.19)	7.42 (0.54)	62
	NOPF ₆	CD ₃ NO ₂	2.43	7.56	76
	NOSbCl ₆	SO ₂	1.47 (0.17)	7.89, 7.96, 8.05	73
	Pентаметилбензол	C _M ^b	2.44 (0.28), 2.46 (0.26)	7.66 (0.87)	78
Гексаметилбензол	NOPF ₆	CD ₃ NO ₂ (см. ^c)	2.38 (0.20), 2.44 (0.23)	7.52 (0.71)	62
	NOPF ₆ (см. ^d)	CD ₃ NO ₂ (см. ^c)	2.27 (0.09), 2.31 (0.10)	7.1 (0.29)	62
	NOPF ₆	CD ₃ NO ₂	2.44, 2.51	7.66	76
	NOAlCl ₄	SO ₂	2.48 (0.33)		72
	NOAsF ₆	SO ₂	2.39 (0.24)		73
	NOBF ₄	SO ₂	2.42 (0.27)		72
	(NO) ₂ GeCl ₂ F ₄	SO ₂	2.45 (0.30)		72
	(NO) ₂ GeF ₆	SO ₂	2.32 (0.17)		72
	NOMoCl ₆	SO ₂	2.21		74
	NOMoF ₆	SO ₂	2.40		74
<i>tert</i> -Бутилбензол	NOMo ₂ O ₂ F ₉	SO ₂	2.46		74
	NONbCl ₆	SO ₂	2.49		74
	NONbF ₆	SO ₂	2.46		74
	NOPF ₆	SO ₂	2.47 (0.32)		73
	NOPF ₆	CD ₃ CN	2.48 (0.30)		78
	NOPF ₆	CD ₃ CN	2.48		76
	NOSbCl ₆	SO ₂	2.47 (0.32)		73
	NOSbF ₆	SO ₂	2.48 (0.33)		73
	(NO) ₂ SiF ₆	SO ₂	2.42 (0.27)		72
	(NO) ₂ SnCl ₆	SO ₂	2.49 (0.34)		72
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	2.50 (0.35)		72
	NOTaCl ₆	SO ₂	2.48		74
	NOTaF ₆	SO ₂	2.47		74
	(NO) ₂ TiCl ₆	SO ₂	2.50 (0.35)		72

Таблица 3 (окончание).

Соединение	Соль	Растворитель	Химические сдвиги (δ_H , м.д.) ^a		Ссылки
			CH ₃	H _{аром}	
Гексаметилбензол	(NO) ₂ TiF ₆	SO ₂	2.48 (0.33)		72
	NOUF ₆	SO ₂	2.34		74
	NOUF ₇	SO ₂	2.47		74
	NOWCl ₇	SO ₂	2.46		74
	NOW ₂ O ₂ F ₉	SO ₂	2.42		74
Хлорбензол	NOGaCl ₄	SO ₂		7.38	72

^a В скобках приведена разность значений химических сдвигов сигналов протонов для π -комплекса и его предшественника. ^b В качестве соли использовали NOBF₄ или NOPF₆. ^c В качестве растворителя использовали CD₃CN или CD₃NO₂. ^d Мольное соотношение реагентов ArH : [NO]⁺X⁻ составляло 2 : 1. ^e Температура реакции — 35°C, в остальных случаях температура не указана.

Таблица 4. Параметры спектров ЯМР¹³C π -комплексов бензола и его производных с катионом нитрозония (мольное соотношение ArH : [NO]⁺X⁻ = 1 : 1).

Соединение	Соль	Растворитель	Химические сдвиги (δ_C , м.д.) ^a		Ссылки
			CH ₃	C _{аром}	
Бензол	NOAlCl ₄	SO ₂		137.1 (7.9)	72
	C _M ^b	C _M ^c		131.0 (1.2)	78
	NOGaCl ₄	SO ₂		134.8 (5.6)	72
	NOPF ₆	SO ₂		> 129.1	73
	NOTiCl ₄	SO ₂		132.2 (3.0)	72
Толуол	NOSbCl ₆	SO ₂		136.7 (7.5)	73
	C _M ^b	C _M ^c	21.7 (0)	132.5 (4.8), 135.1 (5.1), 136.1 (5.7), 147.6 (8.0)	78
	NOPF ₆	SO ₂	20.9 (0.1)	128.4, 131.3, 132.1, 142.0	73
	NOSbCl ₆ (см. ^d)	SO ₂	20.8	129.8, 132.6, 133.2, 144.3	73
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	21.3 (0.5)	132.6, 135.1, 136.0	72
<i>n</i> -Ксиол	NOTaCl ₆	SO ₂	21.4	133.7, 136.1, 137.0, 149.3	74
	NOPF ₆	SO ₂	20.7	137.6, 147.6	73
	NONbF ₆	SO ₂	20.6	135.0 ^e	74
	NOSbCl ₆	SO ₂	20.8	137.8, 148.0	73
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	21.1	139.9, 151.1	72
Мезитилен	NOTaF ₆	SO ₂	20.6	134.3, 142.5	74
	NOAlCl ₄	SO ₂	C _M ^f	139.1 ^e	72
	C _M ^b	C _M ^c	21.6 (0.1)	137.8 (9.6), 151.8 (12.5)	78
	NOPF ₆	SO ₂	20.9	137.1, 151.1	73
	NONbF ₆	SO ₂	20.7	132.9, 145.5	74
Дурол	NOTaCl ₆	SO ₂	21.2	138.9, 153.4	74
	NOTaF ₆	SO ₂	20.9	136.1, 149.8	74
	(NO) ₂ TiCl ₆	SO ₂	20.9	135.2 (4.7) ^e	72
	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂ (см. ^g)	19.8	142.0, 150.3	71
	C _M ^b	C _M ^c	19.7 (0.4)	142.9 (10.6), 151.3 (16.2),	78
<i>trans</i> -Бутилбензол	NOAlCl ₄	C _M ^{g,h}	20.1	148.3, 154.5	71
	NOSbCl ₆	SO ₂	30.5, 36.5	134.3, 134.8, 136.9, 163.5	73
	C _M ^b	C _M ^c	21.1 (0.3), 17.3 (0.9), 16.9 (0.8)	141.5 (11.3), 151.0 (17.4), 151.5 (17.0), 152.8 (16.7)	78
Гексаметилбензол	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂ (см. ^g)	17.5	147.7	71
	NOAlCl ₄	SO ₂	17.3 (1.6)	149.9 (18.9)	72
	NOAlCl ₄	C _M ^{g,h}	18.6	142.1	71
	NOAsF ₆	SO ₂	17.1 (1.4)	149.1 (18.1)	73
	(NO) ₂ GeF ₆	SO ₂	16.7 (1.0)	142.1 (11.1)	72
	NOMoCl ₆	SO ₂	16.5	131.7	74
	NOMoF ₆	SO ₂	17.1 (1.4)	147.9 (16.9)	74
	NOM ₂ O ₂ F ₉	SO ₂	17.1 (1.4)	148.6 (17.6)	74
	NONbF ₆	SO ₂	17.1 (1.4)	148.1 (17.1)	74
	NOPF ₆	SO ₂	17.1 (1.4)	149.8 (18.8)	73
	NOPF ₆	CD ₃ NO ₂	17.9 (0.9)	150.8 (17.6)	78
	NOSbCl ₆	SO ₂	18.2 (2.5)	150.2 (19.2)	73
	NOSbCl ₆	C _M ^h	20.5	151.9	78

Таблица 4 (окончание).

Соединение	Соль	Растворитель	Химические сдвиги (δ_C , м.д.) ^a		Ссылки
			CH ₃	C _{аром}	
Гексаметилбензол	NOSbF ₆	SO ₂	17.1 (1.4)	150.1 (19.1)	73
	(NO) ₂ SiF ₆	SO ₂	16.9 (1.2)	144.6 (13.6)	72
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	SO ₂	17.3 (1.6)	150.2 (19.2)	72
	NOTaCl ₆	SO ₂	17.5 (1.8)	150.3 (19.3)	74
	NOTaF ₆	SO ₂	17.2 (1.5)	149.8 (18.8)	74
	(NO) ₂ TiCl ₆	SO ₂	17.3 (1.6)	150.2 (19.2)	72
	(NO) ₂ TiF ₆	SO ₂	17.1 (1.4)	148.8 (17.8)	72
	NOUF ₆	SO ₂	17.2 (1.5)	143.7 (12.7)	74
	NOUF ₇	SO ₂	17.3 (1.6)	149.5 (18.5)	74
	NOWCl ₇	SO ₂	17.7 (2.0)	150.5 (19.5)	74
	NOW ₂ O ₂ F ₉	SO ₂	17.4 (1.7)	146.9 (15.9)	74

^a В скобках приведена разность значений химических сдвигов сигналов атомов углерода для π -комплекса и его предшественника. ^b В качестве соли использовали NOBF₄ или NOPF₆. ^c В качестве растворителя использовали CD₃CN или CD₃NO₂. ^d Мольное соотношение реагентов ArH:[NO]⁺X⁻ составляло 2:1. ^e Дано значение химического сдвига только для фрагмента CH. ^f Значение не приведено. ^g Температура реакции — 20°C, в остальных случаях температура не указана. ^h Для кристаллической формы.

Таблица 5. Параметры ИК- (ν_{NO}) и электронных спектров поглощения (λ_{max}) π -комплексов бензола и его производных с катионом нитрозония (мольное соотношение ArH:[NO]⁺X⁻ = 1:1).

Соединение	Реагент	Растворитель	ν_{NO} , см ⁻¹	λ_{max} , нм (ε)	Ссылки
Бензол	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	335	72
	NOHSO ₄	H ₂ SO ₄	—	332 (18 000)	64
	NOBF ₄	MeCN	—	346 (780), 460 (60)	76, 78
	NOGaCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	335	72
	NOPF ₆	MeNO ₂	2075	—	78
	NOSbCl ₆	—	—	344	73
	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	338 (11 000)	72
	NOBF ₄	MeCN	—	342 (400)	76, 78
	NOPF ₆	MeNO ₂	2037	—	78
	NOSbCl ₆	MeNO ₂	2030	—	78
Толуол	NOSbCl ₆	—	—	340 (10 600)	73
	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	340 (5300) ^a	73
	NOBF ₄	MeCN	—	338 (2200), 500 (180)	78
	NOPF ₆	MeNO ₂	2000	—	78
	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	340	72
	NOBF ₄	MeCN	—	336 (1300), 520 (81)	78
	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	496 ^b	83
	N ₂ O ₄	CH ₂ Cl ₂	1964 ^c	—	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	CH ₂ Cl ₂	—	506 ^b	83
	NOPF ₆	MeNO ₂	1998	—	78
<i>o</i> -Ксиол	NONbF ₆	C _m ^d	1810	—	74
	NOTaF ₆	C _m ^d	1810	—	74
	NOTaF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	274, 446	74
	NOSbCl ₆	CH ₂ Cl ₂	—	340 (10 000)	73
	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	343	72
	NOBF ₄	MeCN	—	345 (2080)	76
	NOBF ₄	MeCN	—	345 (2100)	78
	NOBF ₄	MeNO ₂	2000–1950	—	62
	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	486 ^b	83
	N ₂ O ₄	CH ₂ Cl ₂	1948 ^c	—	83
<i>n</i> -Ксиол	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	C _m ^e	1954	—	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	CH ₂ Cl ₂	—	493 ^b	83
	NONbF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	386	74
	NOPF ₆	CH ₂ Cl ₂	1967	335	76
	NOPF ₆	MeNO ₂	1975	—	78
	NOPF ₆	C _m ^f	2016	—	76
	NOSbCl ₆	MeNO ₂	1964	—	78
	(NO) ₂ SiF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	390	72
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	CH ₂ Cl ₂	—	391	72
	NOTaF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	388	74
Мезитилен	(NO) ₂ TiCl ₆	CH ₂ Cl ₂	—	285	72

Таблица 5 (продолжение).

Соединение	Реагент	Растворитель	ν_{NO} , см ⁻¹	λ_{max} , нм (ε)	Ссылки
<i>трем</i> -Бутилбензол	NOBF ₄	MeCN	—	340 (270), 460 (52)	78
	NOSbCl ₆	—	—	339 (5000)	73
	(NO) ₂ SnCl ₆	CH ₂ Cl ₂	—	360	72
1,3,5-Три- <i>трем</i> -бутилбензол	NOBF ₄	MeCN	—	349 (1730)	76
	NOBF ₄	MeCN	—	349 (1700)	78
	NOPF ₆	MeNO ₂	1964	—	78
Дурол	NOBF ₄	MeCN	—	336 (1100), 520 (40)	78
	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	486 ^b	83
	N ₂ O ₄	CH ₂ Cl ₂	1948 ^c	—	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	Cm. ^e	1880	—	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	CH ₂ Cl ₂	—	489 ^b	83
	NOPF ₆	MeNO ₂	1933	—	62, 78
	NOPF ₆	CH ₂ Cl ₂	1929	335, ~500	76
	NOPF ₆	MeCN	1930	—	62
	NOPF ₆	MeNO ₂	1930	—	62
	NOPF ₆	MeCN или MeNO ₂	—	335	62
	NOPF ₆	Cm. ^f	1986	—	76
Пентаметилбензол	NOBF ₄	MeCN	—	337 (2400)	76, 78
	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	491 ^b	83
	N ₂ O ₄	CH ₂ Cl ₂	1896 ^c	—	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	CH ₂ Cl ₂	—	490 ^b	83
	NOPF ₆	MeCN или MeNO ₂	—	340	62
	NOPF ₆	CH ₂ Cl ₂	1904	—	76
	NOPF ₆	MeCN	1900	—	62
	NOPF ₆	MeNO ₂	1900	—	62
	NOPF ₆	MeNO ₂	1907	—	78
	NOPF ₆	Cm. ^f	1927	—	76
Гексаметилбензол	NOAlCl ₄	Cm. ^d	1853	—	71
	NOAlCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	334 (10 000)	72
	NOAsF ₆	—	—	334 (47 000)	73
	NOBF ₄	MeCN	—	337 (3000)	76
	NOBF ₄	MeCN	—	337 (3100)	78
	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	325 (7300), 499 ^b	72, 83
	(NO) ₂ GeF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	338 (7100)	72
	NOFeCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	325, 360	74
	NOMo ₂ O ₂ F ₉	CH ₂ Cl ₂	—	323	74
	NOMo ₂ O ₂ F ₉	Cm. ^d	1870	—	74
	NOMoF ₆	Cm. ^d	1780	—	74
	N ₂ O ₄	CH ₂ Cl ₂	1862 ^c	495 ^b	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	Cm. ^e	1850	—	83
	N ₂ O ₄ (SbCl ₆)	CH ₂ Cl ₂	—	499 ^b	83
	NOPF ₆	CH ₂ Cl ₂	1880	337, ~500	76
	NOPF ₆	—	—	275 ^g	73
	NOPF ₆	MeNO ₂	1885	—	78
	NOPF ₆	Cm. ^f	1899	—	76
	NONbF ₆	Cm. ^d	1850	—	74
	NONbF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	330	74
	NOSbCl ₆	Cm. ^d	1849	—	73
	NOSbCl ₆	—	—	334 (8100)	73
	NOSbCl ₆	MeNO ₂	1885	—	78
	NOSbF ₆	Cm. ^d	1850	—	73
	NOSbF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	330	55
	NOSbF ₆	—	—	272	73
	(NO) ₂ SiF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	338	72
	(NO) ₂ SnCl ₆	CH ₂ Cl ₂	—	336	72
	(NO) ₂ SnCl ₄ F ₂	CH ₂ Cl ₂	—	336	72
	NOTaCl ₆	CH ₂ Cl ₂	—	332	74
	NOTaF ₆	Cm. ^d	1800	—	74
	NOTaF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	334	74
	NOTiCl ₆	CH ₂ Cl ₂	—	310	72
	(NO) ₂ TiCl ₄ F ₂	CH ₂ Cl ₂	—	340	72
	(NO) ₂ TiF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	326	72
	NOUF ₆	Cm. ^d	1880	—	74
	NOUF ₆	CH ₂ Cl ₂	—	320	74
	NOUF ₇	Cm. ^d	1870	—	74

Таблица 5 (окончание).

Соединение	Реагент	Растворитель	ν_{NO} , см ⁻¹	λ_{max} , нм (ε)	Ссылки
Гексаметилензол	NOUF ₇	CH ₂ Cl ₂	—	325	74
	NOWCl ₇	CH ₂ Cl ₂	—	358	74
	NOW ₂ O ₂ F ₉	См. ^d	1878	—	74
Гексаэтилензол	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	511 ^b	83
	NOPF ₆	MeNO ₂	1900	—	78
	N ₂ O ₄	CH ₂ Cl ₂	—	516 ^b	83
1,3-Динеопентил-2,4,5,6-тетраметилензол	NOPF ₆	MeNO ₂	1884	—	78
1,4-Динеопентил-2,3,5,6-тетраметилензол	NOPF ₆	MeNO ₂	1884	—	78
Анизол	NOBF ₄	MeCN	—	344 (1000), 480 (635) ^h	84
Хлорбензол	NOBF ₄	MeCN	—	343 (110), 500 (6.4)	78
	NOGaCl ₄	CH ₂ Cl ₂	—	290 ^g	72
2-Метиланизол	NOBF ₄	MeCN	—	346, 477 ^h	84
4-Метиланизол	NOBF ₄	MeCN	—	346 (980), 506 (370) ^h	84
	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	334	78
3,5-Диметиланизол	NOBF ₄	MeCN	—	355, 488 ^h	84
2-Броманизол	NOBF ₄	MeCN	—	353, 463 ^h	84
4-Броманизол	NOBF ₄	MeCN	—	340 (470), 500 (100) ^h	84
1,4-Диметоксибензол	NOBF ₄	CH ₂ Cl ₂	—	366 ^c	85

^a Мольное соотношение ArH : [NO]⁺X⁻ составляло 2 : 1. ^b Приведено значение λ_{max} только для длинноволновой полосы (при -78°C). ^c При -78°C. ^d В таблетках KBr. ^e Порошок соли в минеральном масле. ^f Спектры кристаллической формы. ^g Плечо. ^h При -40°C.

наблюдается линейная корреляция.^{102, 103} Полагая, что степень переноса электронной плотности на нитрозогруппу в π-комплексе зависит от потенциала ионизации ароматического субстрата (I_p), можно ожидать, что существует взаимосвязь положительных π-зарядов (q_{π}^+) с потенциалами ионизации ароматического донора.⁷⁸ Действительно, в случае нитрозониевых π-комплексов бензола и алкилбензолов⁷⁸ для этих величин наблюдается линейная корреляционная зависимость (рис. 2), из которой видно, что повышение донорной способности ароматического субстрата приводит к увеличению степени переноса заряда.

Показано,⁷⁸ что для оценки степени переноса заряда в π-комплексах можно использовать ИК-спектроскопию. Так, для бензола и его производных обнаружена линейная корреляция между потенциалами ионизации ароматического субстрата и степенью электронного переноса (Z), определяемой по следующей формуле:

$$Z = (\nu_{\text{NO}^+}^2 - \nu_{\pi}^2) / (\nu_{\text{NO}^+}^2 - \nu_{\text{NO}}^2),$$

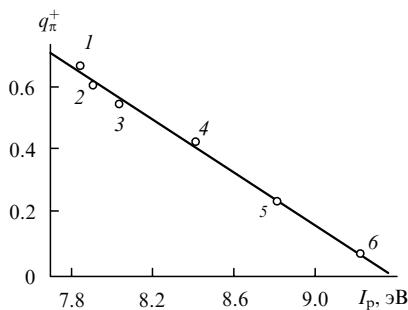


Рис. 2. Корреляция между значениями положительного π-заряда (q_{π}^+) на ароматическом фрагменте нитрозониевых комплексов бензола и алкилбензолов и потенциалами ионизации (I_p) ароматических доноров:⁷⁸ 1 — гексаметилензол, 2 — пентаметилензол, 3 — дурол, 4 — мезитилен, 5 — толуол, 6 — бензол ($r = -0.998$). При расчете величин q_{π}^+ разности значений химических сдвигов комплексов и их предшественников взяты из работы⁷⁸, при этом принято, что на единицу π-заряда приходится 160 м.д.

где ν_{NO^+} , ν_{π} и ν_{NO} — частоты валентного колебания группы NO в катионе NO⁺, π-комплексе и оксиде азота (рис. 3).⁷⁸

Наиболее надежную информацию о строении катионных комплексов дает рентгеноструктурный анализ. Первые данные о строении нитрозониевых комплексов ароматических соединений, полученные^{68, 69} для комплекса гексаметилензола с катионом NO⁺, показали, что традиционное представление (ср. ^{61, 64}) о π-комплексах ароматических соединений с электрофильными агентами как о высокосимметричных системах должно быть пересмотрено.¹⁰⁴ Согласно данным рентгеноструктурного исследования,^{68, 71} в этом комплексе нормаль к плоскости остова, проходящая через атом азота группы NO, смещена от центра ароматического кольца и нитрозогруппа расположена под углом ~50° (структура **38**), причем атом азота удален от цикла на довольно большое расстояние (0.21 нм).

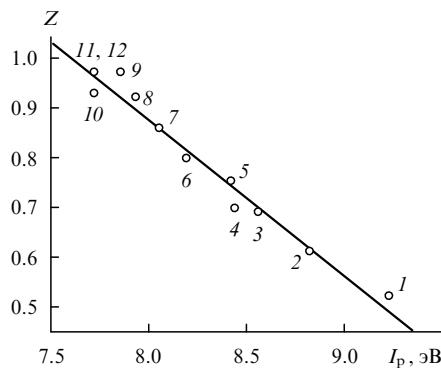
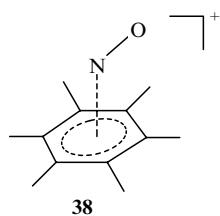
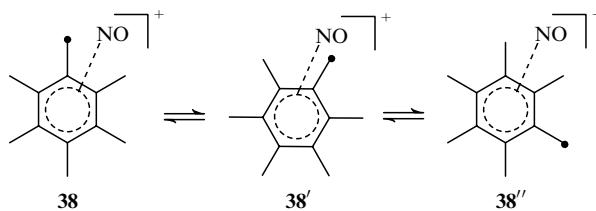


Рис. 3. Корреляция между степенью электронного переноса (Z) в нитрозониевых комплексах бензола и алкилбензолов и потенциалами ионизации (I_p) ароматических доноров: 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — 1,2-диметилензол, 4 — 1,4-диметилензол, 5 — 1,3,5-триметилензол, 6 — 1,3,5-три(трет-бутил)бензол, 7 — 1,2,4,5-тетраметилензол, 8 — пентаметилензол, 9 — гексаметилензол, 10 — гексаэтилензол, 11 — 1,4-ди(неопентил)-2,4,5,6-тетраметилензол, 12 — 1,3-ди(неопентил)-2,3,5,6-тетраметилензол ($r = -0.987$).⁷⁸



Аналогичное строение имеют нитрозониевые комплексы толуола,⁷³ мезитилена,⁷⁸ дурола,⁷¹ гексаметилензала,⁸⁸ 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана,⁸¹ 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-додекагидро-1,4;5,8;9,12-триэтанотрифенилена⁸⁸ и октаметил-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена.¹⁰⁵ Сопоставляя приведенные выше данные о структурах и геометрических параметрах нитрозониевых комплексов аренов и олефинов, можно отметить определенное сходство — угловое расположение группы NO к плоскости остова, а также близкие значения расстояний от атома азота до этой плоскости.

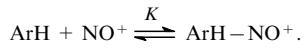
Согласно результатам расчета методом CNDO/2 с использованием реальной геометрии комплекса гексаметилензала с катионом нитрозония, величины положительного заряда на однотипных атомах углерода ароматического цикла и метильных групп существенно различаются.⁷¹ Тем не менее в спектрах ЯМР ¹³C, записанных как для жидкой (раствор в HSO₃F-SO₂ClF, -130°C),⁷⁵ так и для твердой фазы,⁷¹ наблюдаются два довольно узких синглета, что можно объяснить протеканием быстрой в шкале времени ЯМР π,π-перегруппировки.



Механизм этой перегруппировки заключается в перемещении группы NO над плоскостью кольца или во вращении этого кольца вокруг его «нормали» с последовательным «переключением» связей C_{аром}-N, причем для комплекса в кристаллическом состоянии последний вариант более вероятен.^{71,75} Результаты исследования изотопных эффектов дейтерия, проявляющихся в спектрах ЯМР ¹³C π-комплексов соединений C₆(CD₃)_m(CH₃)_{6-m} с катионом нитрозония, не противоречат заключению о их быстрой π,π-перегруппировке в растворе.⁸⁰ Для кристаллического комплекса методом релаксационной спектроскопии ЯМР определены кинетические параметры этой перегруппировки ($E_a = 42.7 \pm 2.5$ кДж·моль⁻¹, lgA = 13.9 ± 0.3).⁷⁵

По данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C аналогичная π,π-перегруппировка, по-видимому, осуществляется и в случае нитрозониевых комплексов бензола,^{72,73,78} алкилбензолов,^{62,72-74,76,78} хлорбензола,⁷² анизола,⁸⁷ 2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,2;3,4;5,6-три(цикlopента)бензола,¹⁰⁶ [2.2]пара-циклофана¹⁰⁷ и триптицина.¹⁰⁷

Для установления вклада межмолекулярного и внутримолекулярного механизмов перегруппировок нитрозониевых комплексов важным является вопрос о влиянии строения ароматического субстрата на константу образования этих комплексов (K):



Количественные данные о величинах K для π-комплексов бензола и его производных получены^{76,78,81,84,88} на основании обработки электронных спектров поглощения методом

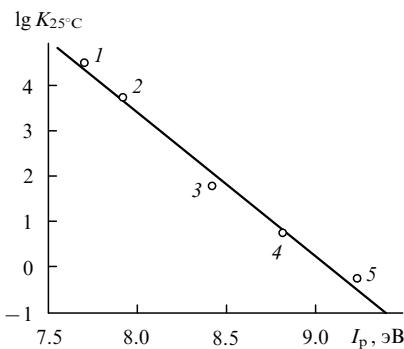
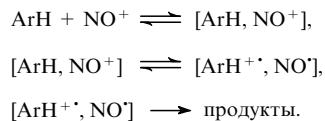


Рис. 4. Зависимость логарифмов констант образования комплексов ArH-NO⁺ (lg K) при 25°C в MeCN (анион BF₄⁻) от потенциалов ионизации (I_p) ароматических доноров: 1 — гексаметилензал, 2 — пентаметилензал, 3 — мезитилен, 4 — толуол, 5 — бензол ($r = -0.995$).⁷⁶

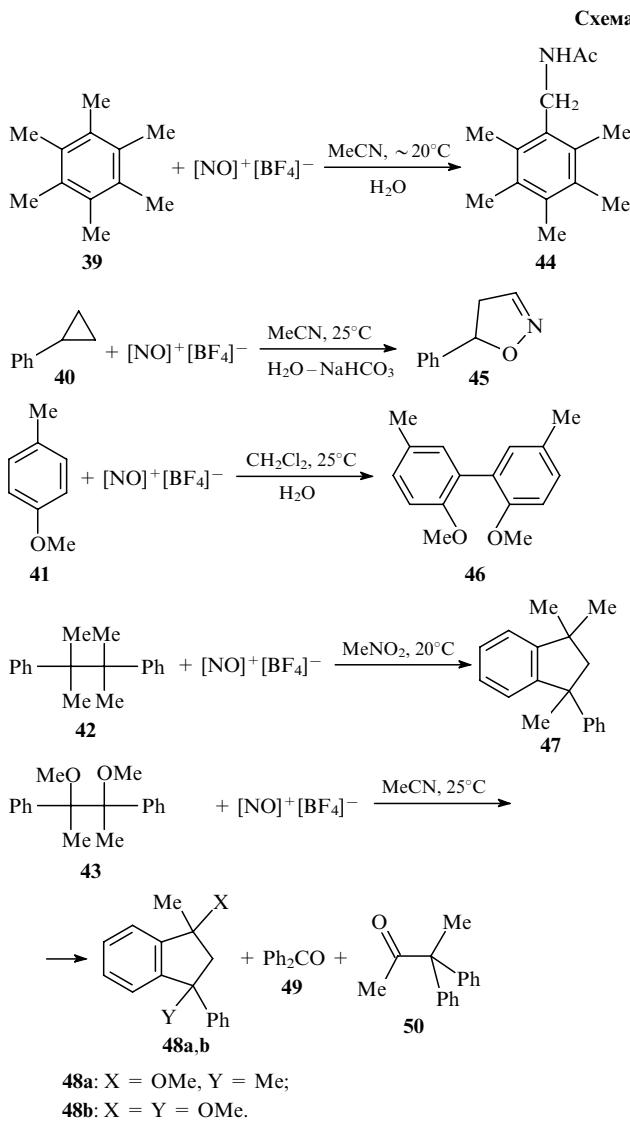
Бенеши-Хилдебранда. Установлена линейная корреляция⁷⁶ между логарифмами констант образования π-комплексов и потенциалами ионизации соответствующих ароматических углеводородов (рис. 4). Точка, соответствующая 1,3,5-три(*трет*-бутил)бензолу, отклоняется от приведенной на рис. 4 зависимости,⁷⁶ что обусловлено, очевидно, стерическим ингибированием донорно-акцепторного взаимодействия ароматического субстрата с катионом нитрозония (ср.⁸⁸).

Высокая степень переноса заряда в основном состоянии нитрозониевых комплексов ароматических соединений, содержащих донорные заместители, хорошо согласуется с химическим поведением этих комплексов. Ключевой стадией их реакций является одноэлектронный перенос с ароматического донора на группу NO⁺ с образованием катион-радикала, претерпевающего дальнейшие превращения:



Эта общая схема может быть проиллюстрирована превращениями ароматических соединений **39–43** в продукты **44–50** (схема 4), в которых на начальной стадии генерируются, очевидно, π-комpleksы типа ArH-NO⁺ (ср.^{78,81}).

Совокупность представленных выше расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что при взаимодействии катиона нитрозония с моноциклическими ароматическими соединениями обычно образуется π-комплекс, а не σ-комплекс. В связи с этим представляют интерес данные работы⁶³, в которой на основании изучения кинетики реакции нитрозодеиодирования 4-иоданизола методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) сделано заключение об образовании σ-комплекса — 1-иод-4-метокси-1-нитрозобензолногенного иона (ср.⁹¹). Недавно этим методом с применением фемтосекундной лазерной техники при низких температурах зафиксированы σ-комплексы катиона нитрозония с бензолом, мезитиленом, гексаметилензалом и другими ароматическими соединениями.⁹⁰ Однако известно, что ЭСП дает менее надежную информацию о строении катионных комплексов ароматических соединений, чем метод спектроскопии ЯМР.¹⁰³ Более достоверные данные спектроскопии ЯМР указывают на то, что в реакции анизола⁸⁷ и гексаметилензала⁸⁰ с

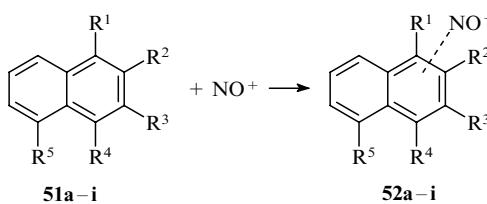


$[NO]^+ [AlCl_4]^-$ в системе $\text{SO}_2 - CD_2\text{Cl}_2$ при низких температурах образуются π -комpleksы (ср.^{68, 71–76}).

Катион нитрозония является сильным окислителем^{108, 109} (ср.^{55, 56}), и его взаимодействие с би- и полициклическими аренами, имеющими, как правило, низкие потенциалы ионизации,¹¹⁰ обычно приводит к соответствующим катион-радикалам или продуктам их реакций.^{55, 78, 109} Так, при $\sim 20^\circ\text{C}$ нафталин реагирует с нитрозониевыми солями в трифтормукусной кислоте с образованием первоначально мономерного катион-радикала, затем димерного и, наконец, смеси углеводородов $C_{10}\text{H}_7 - (\text{C}_{10}\text{H}_6)_m - \text{C}_{10}\text{H}_7$.^{109, 111, 112} По всей вероятности, стадии одноэлектронного переноса с ароматического субстрата на катион NO^+ предшествует формирование π -комплекса $\text{ArH} - \text{NO}^+$. Несмотря на важность сведений о строении и реакционной способности комплексов нитрозониевого катиона с полициклическими ароматическими соединениями, генерировать их долгое время не удавалось.^{61, 76, 113–117}

Первые данные об образовании нитрозониевых π -комплексов конденсированных аренов были получены для производных нафтилина,^{113, 114} флуорена¹¹³ и аценафтилена¹¹⁴ (ср.^{55, 76}). Взаимодействием $[NO]^+ [AlCl_4]^-$ с метилнафтали-

нами 51a–i в SO_2 при низких температурах (от -70 до -80°C) синтезированы катионные π -комплексы 52a–i.^{115, 116}

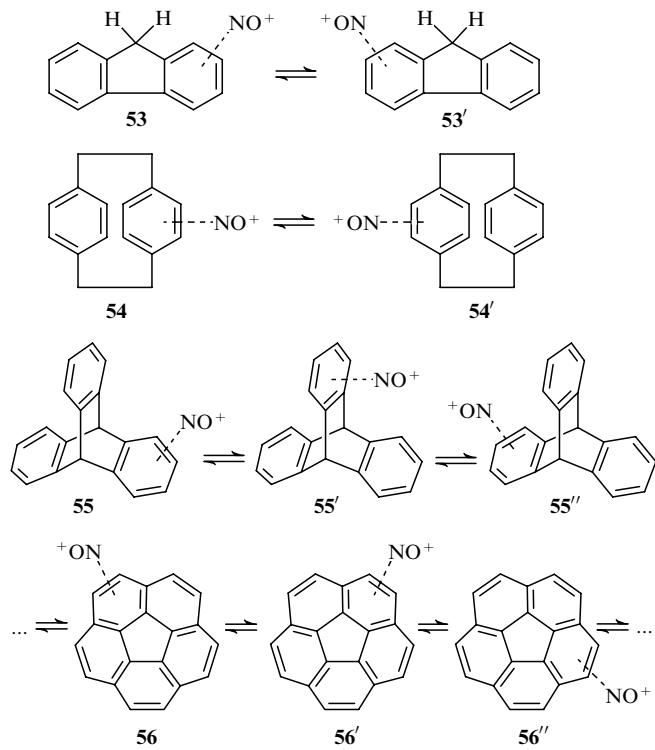


Соединения 51, 52	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	H	H	H	H	H
b	Me	H	H	H	H
c	H	Me	H	H	H
d	Me	Me	H	H	H
e	Me	H	Me	H	H
f	Me	H	H	Me	H
g	Me	H	H	H	Me
h	H	H	H	Me	Me
i	H	Me	Me	H	H

Строение комплексов подтверждено данными спектроскопии ЯМР¹H, ¹³C, ¹⁵N с применением метода изотопного возмущения.¹¹⁶ Эквивалентность метильных групп π -комплексов 52f–i, наблюдавшуюся по спектрам ЯМР¹H, авторы работы¹¹⁶ объясняют протеканием быстрой в шкале времени ЯМР внутри- и(или) межмолекулярной миграции группы NO из одного ароматического кольца в другое.

Аналогичные перегруппировки осуществляются, очевидно, и для комплексов катиона нитрозония с флуореном (53),¹¹³ [2.2]парациклофаном (54),¹⁰⁷ триптиценом (55)¹⁰⁷ и кораннуленом (56)¹¹⁸ (схема 5).

Схема 5

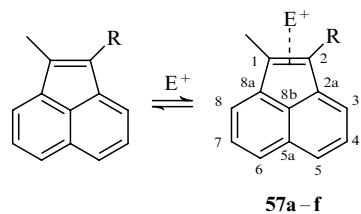


В отличие от нитрозониевых комплексов 52–56, комплексы 1-R-2-метилаценафтилена ($R = \text{Me}, \text{CH}_2\text{D}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Br}$) с катионом нитрозония 57a–d не проявляют динамических свойств.¹¹⁷

Таблица 6. Параметры спектров ЯМР ^{13}C (δ_{C} , м.д.) комплексов **57a–f**^{117,119} и величины q_{π}^+ на атомах C(3)–C(8b).

Комплекс	Система или растворитель	Температура, °C	$\delta_{\text{C}(1)}, \delta_{\text{C}(2)}$ (см. ^a)	$\Delta \sum \delta_{\text{C}(3)-\text{C}(8b)}$ ^b	q_{π}^+ (см. ^c)
57a	$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2$	-70	170.8	33.9	0.21
		-40	171.3	35.4	0.22
57c	$\text{SO}_2-\text{SO}_2\text{ClF}$	-95	153.6, 168.0	—	—
57d	SO_2	-80	150.6, 166.4	41.6	0.26
57e	CD_2Cl_2	-80	80.8	10.1	0.06
57f	$\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$	-50	98.3	17.4	0.11

^a Химические сдвиги даны относительно Me_4Si , внутренний стандарт — CD_2Cl_2 (δ 52.9 м.д.). ^b Приведена разность суммарных значений химических сдвигов сигналов атомов C(3)–C(8b) в спектрах π -комплекса и его предшественника. ^c При расчете принято, что на единицу π -заряда приходится 160 м.д.¹⁰²



Соединение 57	E	R
a	NO	Me
b	NO	CH_2D
c	NO	CH_2Cl
d	NO	Br
e	MeS	Me
f	PhS	Me

В пользу этого свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N , а также результаты, полученные методом изотопного возмущения.¹¹⁷ Более слабопольное положение сигналов атомов C(1), C(2) π -комплексов **57a,e,f** по сравнению с таковыми для их аналогов — эписульфониевых ионов **57e,f**¹¹⁹ (табл. 6) — авторы работы¹¹⁷ рассматривают как свидетельство предпочтительной локализации группы NO по связи C(1)–C(2), причем предполагается, что гибридизация атомов C(1), C(2) близка к sp^2 -типу.

Как и в случае комплексов катиона нитрозонации с моноциклическими ароматическими соединениями, имеющими донорные заместители,⁷⁸ для комплексов производных аценафтилена и нафталина наблюдается значительный перенос электронной плотности с ароматического фрагмента на

группу NO^+ (табл. 7, см. табл. 6), причем в комплексах **52a–i** степень переноса возрастает с увеличением числа метильных групп в цикле.^{116,117} Кроме того, судя по разности суммарных значений химических сдвигов сигналов атомов C(1)–C(4) и C(5)–C(8) в спектрах ЯМР ^{13}C π -комплекса и его предшественника, положительный заряд локализуется преимущественно на метилированном ароматическом кольце. Интересно отметить, что в случае нитрозониевых комплексов нафталина и его производных между величинами суммарного положительного π -заряда на остове (q_{π}^+) и потенциалами окисления соединений-предшественников ($E_{1/2}$) наблюдается приближенная линейная корреляция (рис. 5, см. табл. 7). Как и следовало ожидать, уменьшение потенциала окисления ароматического углеводорода ведет к возрастанию положительного π -заряда на ароматическом фрагменте π -комплекса **52**.

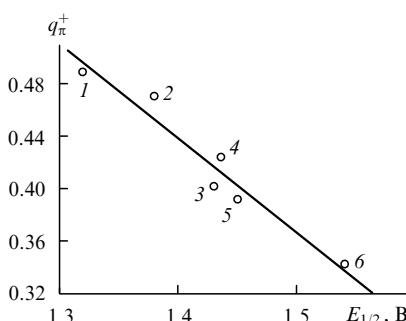
Как упоминалось выше, при комнатной температуре катион нитрозонации окисляет нафталин до соответствующего катиона-радикала.^{109,111,112} В случае метилнафталинов подобный процесс протекает при низких температурах. При повышении температуры от -60 или -70°C до -30 или -50°C в спектрах ЯМР ^1H комплексов **52a–i** наблюдается уширение сигналов (вплоть до их «исчезновения»), которое авторы работы¹¹⁶ объясняют одноэлектронным переносом между ароматическим остовом комплекса и группой NO.

Одним из возможных путей превращения возникающих катион-радикалов является их димеризация.¹¹⁶ Действительно, после выдерживания растворов комплексов **52b,d,e,h** при -20 ÷ -30°C в течение 1–2 ч и обработки их водой с выходом ~20% выделены 4,4'-диметилбифенил, 3,3',4,4'-

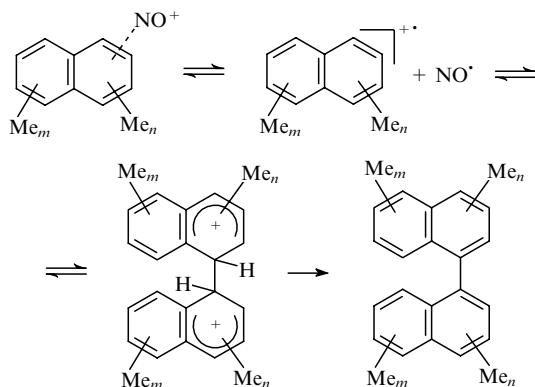
Таблица 7. Параметры спектров ЯМР ^{13}C комплексов **52a–i** (SO_2 , -70°C)¹¹⁶ и значения потенциалов окисления их предшественников **51a–c, e–i**.

Соединение 51	$\Delta \sum \delta_{\text{C}(1)-\text{C}(4)} / \Delta \sum \delta_{\text{C}(5)-\text{C}(8)}$ ^a	$q_{\pi}^+(\text{C}(1)-\text{C}(8a))$ ^b	$E_{1/2}, \text{B}$ ^c
a	25.2 / 25.2	0.34	1.54
b	44.9 / 16.2	0.40	1.43
c	40.6 / 18.6	0.39	1.45
d	60.9 / 19.7	0.54	—
e	56.2 / 16.9	0.47	1.38
f	60.8 / 15.6	0.49	1.32
g	36.2 / 36.2 ^d	0.49	1.43
h	32.7 / 32.7 ^e	0.42	1.30
i	47.2 / 16.8	0.42	1.44

^a Приведено отношение разностей суммарных значений химических сдвигов сигналов атомов C(1)–C(4) и C(5)–C(8) в спектрах комплексов **52a–i** и их предшественников. ^b При расчете принято, что на единицу π -заряда приходится 160 м.д.¹⁰² ^c Данные взяты из работы¹²⁰. ^d При -75°C. ^e При -80°C.

Рис. 5. Корреляция между величинами q_{π}^+ π -комплексов **52a–c,e,f,i** и потенциалами окисления ($E_{1/2}$) их предшественников **51a–c,e,f,i**:¹²⁰ 1 — 1,4-диметилнафталин, 2 — 1,3-диметилнафталин, 3 — 1-метилнафталин, 4 — 2,3-диметилнафталин, 5 — 2-метилнафталин, 6 — нафталин ($r = -0.970$). Данные для π -комплексов **52g,h** не включены в обработку, так как для них величины q_{π}^+ получены на основании спектров ЯМР ^{13}C , измеренных при других температурах.

тетраметилбинафтил, 2,2',4,4'-тетраметилбинафтил и 4,4',5,5'-тетраметилбинафтил соответственно. Аналогичные реакции протекают и в случае 2-метил-, 1-этил-, 2-этил-, 1,6-диметил-, 2,3-диметил-, 2,6-диметил-, 2,7-диметил-, 1-метокси-, 2-метокси-, 1-бром- и 2-гидроксинафталинов (выходы димерных продуктов составляют 25–95%).^{121, 122}



$m = 0, 1; n = 0-2$.

V. Комплексы катиона нитрозония с азотсодержащими органическими соединениями

В ряде работ высказано предположение, что комплексы катиона нитрозония с аминами и N-гетероциклическими соединениями являются интермедиатами в реакциях диазотирования,¹ нитрозирования амидов¹ и N-гетероциклических соединений,^{123, 124} образования^{1, 125} и денитрозирования¹²⁶ нитрозаминов и в других реакциях с участием катиона нитрозония.^{1, 127–130}

Согласно результатам квантово-химических расчетов,^{131–133} а также экспериментальным данным для газовой фазы,^{66, 134} N-основания имеют высокое сродство к катиону NO^+ . Так, расчеты методом *ab initio* (HF/6-31 + G(d)) дают величину энергии связывания катиона NO^+ с молекулой метиламина, равную 127.7 кДж·моль⁻¹ (ср.¹³³). Методом ион-циклotronного резонанса и кинетическим методом, основанным на изучении фрагментации димеров $\text{L}^1(\text{NO}^+) \text{L}^2$, получены данные об энергиях связывания (E_b) катиона NO^+ с нитрилами, а также с пиридином и его производными¹³⁴ (табл. 8). При сопоставлении величин E_b для алкилнитрилов RCN с σ^* -константами Тафта заместителей¹³⁵ выявлена линейная корреляционная зависимость (рис. 6), и, следовательно, основным фактором, определяющим устойчивость комплексов $\text{RCN}-\text{NO}^+$, является индукционное влияние заместителей R (ср.⁶⁶).

Для пиридина и его производных $\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$ наблюдается линейная корреляция величин E_b ¹³⁴ с σ -константами заместителей X¹³⁵ (рис. 7), что указывает на существенную роль

Таблица 8. Энергии связывания (E_b) катиона NO^+ с N-основаниями.¹³⁴

Соединение	E_b , кДж·моль ⁻¹	Соединение	E_b , кДж·моль ⁻¹
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	82.0	PhCN	121.3
MeCN	110.5	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ CN	123.4
EtCN	115.5	3-FC ₆ H ₄ N	156.1
Pr ⁿ CN	117.2	4-ClC ₆ H ₄ N	162.3
Pr ⁱ CN	118.8	C ₅ H ₅ N	167.8
Bu ^t CN	121.3	3-MeC ₆ H ₄ N	172.0

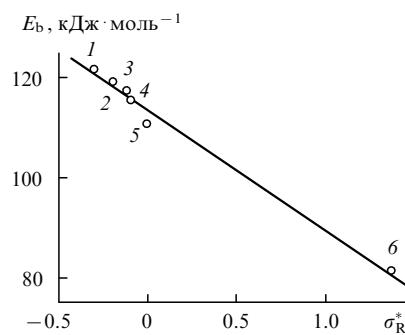


Рис. 6. Зависимость энергий связывания (E_b) катиона NO^+ с нитрилами RCN (см.¹³⁴) от σ^* -констант заместителей R (σ_R^*)¹³⁵ при R = Bu^t (1), Prⁱ (2), Prⁿ (3), Et (4), Me (5) и при RCN = CH₂(CN)₂ (6) ($r = -0.995$).

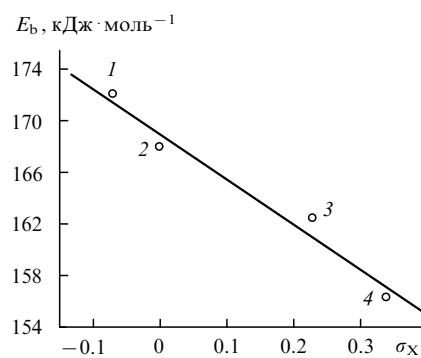
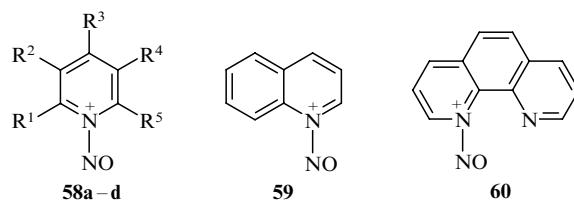


Рис. 7. Корреляция между энергиями связывания (E_b) катиона NO^+ с соединениями $\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$ (см.¹³⁴) и σ -константами заместителей X (σ_X)¹³⁵ при X = 3-Me (1), H (2), 4-Cl (3), 3-F (4) ($r = -0.984$).

не только индукционного, но и резонансного влияния заместителей.

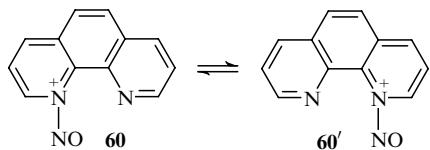
В работе¹³⁶ методами ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие соли $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ с пиридином в полярных растворителях (MeCN, MeNO₂, SO₂ и сульфонане). Совокупность полученных данных свидетельствует об образовании *n*-комплекса C₅H₅N–NO⁺ (ср.^{76, 82, 137}), причем даже в условиях термического разложения соли [C₅H₅N–NO]⁺[BF₄]⁻ не наблюдается переноса группы NO от атома азота к атому углерода цикла.¹³⁶

Взаимодействием пиридина и его производных, а также хинолина и 1,10-фенантролина с [NO]⁺[BF₄]⁻ в (CD₃)₂SO при 20°C или с [NO]⁺[AlCl₄]⁻ в SO₂ при –60°C генерированы комплексы **58a–d**, **59** и **60**, строение которых подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.^{138, 139}

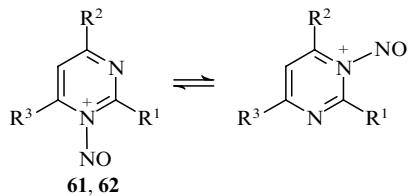


Соединение 58	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	H	H	H	H	H
b	H	Me	H	H	H
c	H	H	CHO	H	H
d	Me	H	Me	H	Me

В случае комплекса **60** спектры ЯМР ^1H и ^{13}C указывают на протекание быстрой в шкале времени ЯМР вырожденной перегруппировки, осуществляющейся посредством внутри- (или) межмолекулярного переноса группы NO.

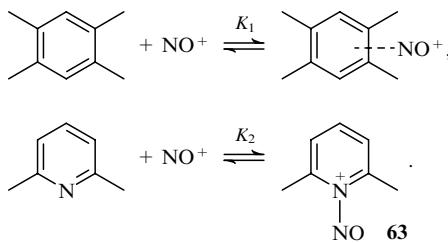


Аналогичную перегруппировку претерпевают и нитрозониевые комплексы производных пиридинина (**61**, **62**), причем этот процесс не замораживается даже при -70°C .¹⁴⁰



61: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$; **62:** $\text{R}^1 = \text{PhO}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$.

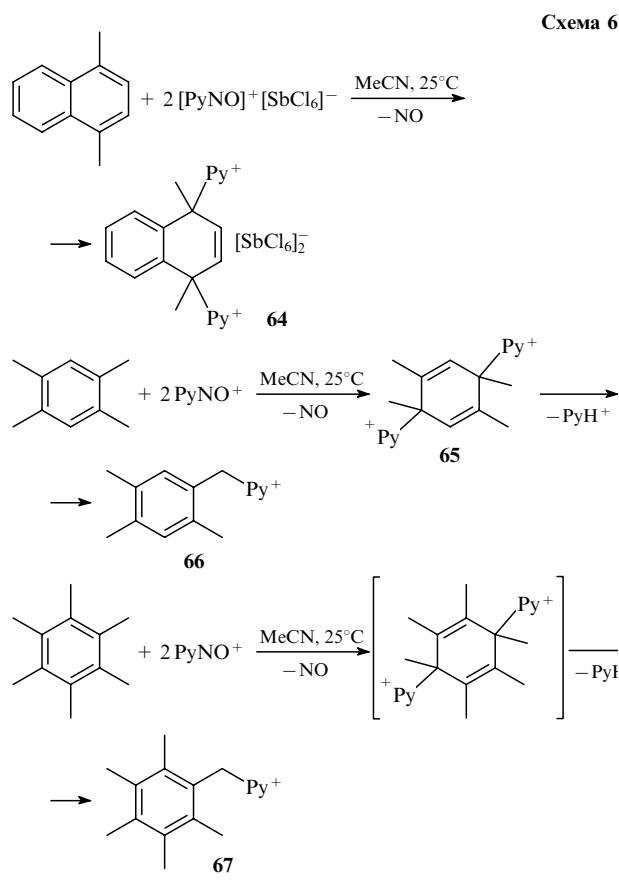
Согласно экспериментальным данным для газовой фазы, производные пиридина и алкилбензолов обладают близким сродством к катиону NO^+ (см.¹³⁴). Константа комплексообразования 2,6-диметилпиридина с катионом нитрозона в MeCN определена конкурентным методом.⁸² При постепенном добавлении 2,6-диметилпиридина к раствору комплекса дурола с $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ в ацетонитриле интенсивность полосы переноса заряда комплекса дурол- NO^+ монотонно уменьшается, а интенсивность соответствующей полосы нитрозониевого комплекса 2,6-диметилпиридина возрастает, что обусловлено протеканием следующих реакций:



Используя найденную ранее величину константы равновесия реакции дурола с катионом NO^+ ($K_1 = 450 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), авторы работы⁸² определили значение K_2 для реакции NO^+ с 2,6-диметилпиридином ($K_2 = (3 \pm 2) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). При электрохимическом восстановлении комплекса **63** получено несколько иное значение: $K_2 \approx 500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Такое различие констант, определенных разными методами, частично обусловлено солевыми эффектами.⁸²

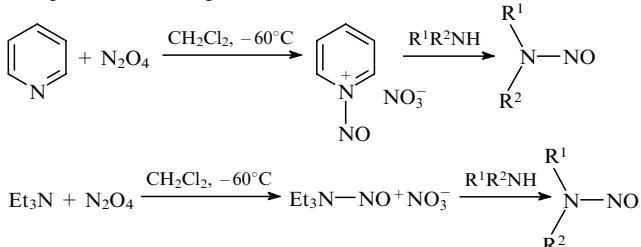
Интенсивно окрашенные растворы комплексов ароматических соединений с $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ - \text{NO}$ (PyNO^+) в ацетонитриле обесцвечиваются в темноте при комнатной температуре в присутствии алкилпроизводных бензола и нафталина, причем скорость этого процесса уменьшается в следующем ряду: 1,4-диметилнафталин > гексаметилбензол > дурол $\gg n$ -ксиол > толуол.⁸² Химические превращения, ответственные за обесцвечивание растворов комплексов под действием 1,4-диметилнафталина, дурола и гексаметилбензола, представлены на схеме 6.⁸²

Строение комплексов **64–67** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , а для комплекса **65** (анион SbCl_6^-) — дополнительно методом рентгеноструктурного анализа. Интересно, что в реакции дурола с солью $[\text{PyNO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ образуется исключительно *транс*-аддукт **65**, тогда как



при использовании соли $[\text{PyNO}]^+[\text{BF}_4]^-$ получена эквимольная смесь *транс*- и *цикло*-аддуктов.⁸²

Описана¹³⁷ реакция N-нитрозирования вторичных аминов комплексами, синтезированными взаимодействием N_2O_4 с пиридином или триэтиламином.



Известна аналогичная реакция N-нитрозирования аминокислот, содержащих вторичную аминогруппу, под действием смеси нитрозонийтетрафторбората с пиридином¹⁴¹ (ср.¹²⁷). По-видимому, активным нитрозирующим агентом в этой реакции является комплекс $[\text{PyNO}]^+[\text{BF}_4]^-$ (см.¹⁴¹).

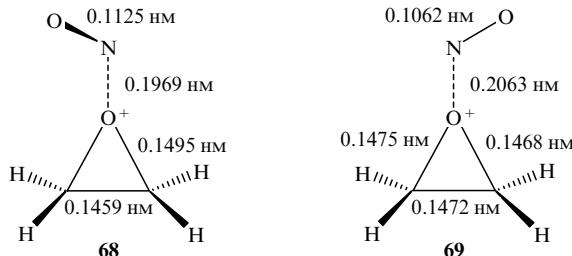
VI. Комплексы катиона нитрозона с органическими соединениями, содержащими элементы VI группы

Комpleксы катиона нитрозона с соединениями типа R^1ER^2 , $\text{R}^1\text{R}^2\text{C} = \text{E}$ (E — элемент VI группы) рассматривались в качестве интермедиатов многих жидкофазных реакций O-оснований (спиртов,^{1, 142, 143} кетонов^{144–146} и др.^{1, 92–94}) и S-оснований (реакция десульфофорирования тиоэфиров,¹⁴⁷ превращение тиооктонов и тиоамидов в кетоны и амиды кислот соответственно¹⁴⁸ и др.^{149–151}).

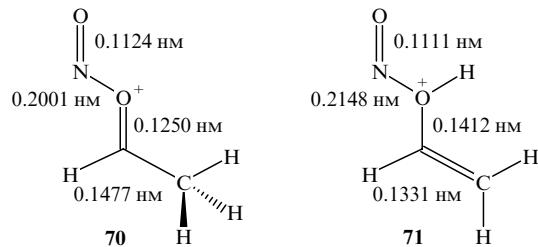
Согласно результатам квантово-химических расчетов^{133, 152–154} а также экспериментальным данным для газовой фазы, полученным с помощью ион-циклотронного

резонанса^{66, 134} и кинетическим методом,¹³⁴ О-основания имают довольно высокое сродство к катиону NO^+ .

Расчеты, основанные на термохимических данных, показали, что энергия нитрозониевого комплекса этиленоксида (**68**) на 112.5 кДж·моль⁻¹ ниже энергии исходных реагентов.¹⁵²



В рамках метода *ab initio* (SCF/MP2) плоский аналог этого комплекса (**69**) несколько менее энергетически выгоден ($\Delta E_{\text{rel}} = 15.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и является переходной структурой между двумя эквивалентными формами **68**. Согласно расчетам методом *ab initio* (MP2/6-31+G*), энергия нитрозониевого комплекса ацетальдегида (**70**), изомерного структуре **68**, на 115.5 кДж·моль⁻¹ ниже, чем у исходных реагентов, тогда как нитрозониевый комплекс енольной формы ацетальдегида (**71**) энергетически менее выгоден, чем комплекс **70** ($\Delta E_{\text{rel}} = 105.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).¹⁵²



Аналогично расчеты методом *ab initio* (HF/6-31+G(d)¹³³ и G2¹⁵⁴) дают довольно высокие значения сродства катиона NO^+ к метанолу (97.3 и 105.9 кДж·моль⁻¹ соответственно).

Вычисленные методом *ab initio* энергии связывания катиона NO^+ с ацетальдегидом и метанолом очень близки к экспериментально найденным значениям для газовой фазы (табл. 9).¹³⁴

В работе⁶⁶ проведена обработка данных по энергиям связывания катиона NO^+ с О-основаниями в рамках уравнения Тафта. Внутри каждого класса соединений (MeCOR,

Таблица 9. Энергии связывания (E_b) катиона NO^+ с О-основаниями.¹³⁴

Соединение	E_b , кДж·моль ⁻¹	Соединение	E_b , кДж·моль ⁻¹
H_2O	77.4	MeCHO	115.5
MeOH	97.5	Me_2CO	130.1
CH_2O	112.5	MeCO_2Et	131.4
MeONO_2	86.6	MeCOEt	134.3
EtONO_2	95.0	Et_2CO	136.8
Pr^iONO_2	101.7	Pr^iCOMe	138.1
MeNO_2	104.2	Bu^iCOMe	140.2
EtNO_2	112.5	Bu^i_2CO	141.0
Pr^nNO_2	115.9	Pr^i_2CO	142.3
Pr^iNO_2	118.0	PhCOMe	146.9
Bu^nNO_2	116.7	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CO}$	152.7
Bu^iNO_2	123.4	Ph_2CO	160.2
$\text{MeCOC(OMe)}_2\text{Me}$	154.8	$(\text{PhCH}_2)_2\text{CO}$	165.3
MeCO_2Bu^i	141.0		

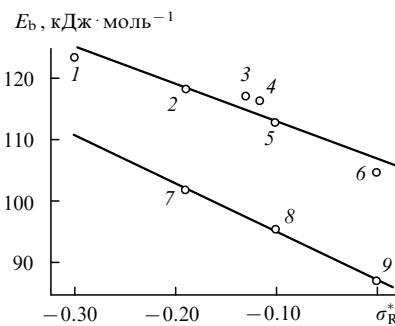


Рис. 8. Корреляция между энергиями связывания (E_b) катиона NO^+ с соединениями RNO_2 (1–6) и RONO_2 (см.¹³⁴) (7–9) и σ^* -константами заместителей R (σ_R^*)¹³⁵ при R = Bu^i (1), Pr^i (2, 7), Bu^n (3), Pr^n (4), Et (5, 8), Me (6, 9) ($r = -0.955$ и -0.999 соответственно).

где R = H, Me, Et; ROAc или RCHO, где R = Me, Et, Prⁿ; ROH, где R = Me, Et, Prⁱ) наблюдается линейная корреляционная зависимость. Аналогичные зависимости выполняются и для соединений типа RONO_2 и RNO_2 (рис. 8).

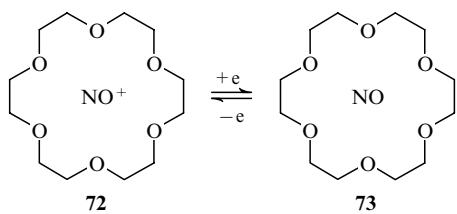
Как отмечено выше, нитрозониевые комплексы О-оснований постулировались для многих жидкофазных реакций, однако данные о генерировании этих комплексов в растворе немногочисленны.^{77, 155–159}

Так, методами ЯМР¹H, ИК-спектроскопии и кондуктометрии изучено взаимодействие солей $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ с 18-краун-6-, 15-краун-5- и 12-краун-4-эфирами в хлористом метилене, ацетонитриле и нитрометане.¹⁵⁵ В реакции 18-краун-6-эфира с $[\text{NO}]^+\text{X}^-$ образуется комплекс состава 1:1, а 12-краун-4-эфир дает комплекс 2:1. В случае 15-краун-5-эфира стехиометрия 1:1 наблюдается при проведении реакции в MeCN и MeNO_2 и 2:1 — в CH_2Cl_2 . Добавление соли $[\text{NO}]^+\text{X}^-$ к раствору комплекса всегда приводит к сдвигу сигнала краун-эфира в спектре ЯМР¹H в слабое поле, причем наблюдается один узкий синглет, что обусловлено быстрым в шкале времени ЯМР обменом между свободной и связанной в комплексе молекулой краун-эфира. При добавлении солей $[\text{NO}]^+\text{X}^-$ к растворам 18-краун-6-, 15-краун-5- и 12-краун-4-эфиров в CH_2Cl_2 и MeCN появляются новые полосы поглощения в ИК-спектрах — при 1850–1852 и 1876 cm^{-1} соответственно, что указывает на ковалентное связывание катиона NO^+ с краун-эфиром.¹⁵⁵ Заметим, что положение полос в ИК-спектрах практически не зависит от природы противоиона.¹⁵⁵

Методами ЯМР¹H и ¹³C, ИК-спектроскопии и спектроскопии КР изучено взаимодействие 18-краун-6-эфира с катионом NO^+ (противоион BF_4^-).¹⁵⁶ В спектрах ЯМР¹H и ¹³C комплекса состава 1:1 наблюдаются синглеты при 3.67 и 70.327 м.д. соответственно, причем химический сдвиг сигнала ¹³C при переходе от свободного 18-краун-6-эфира к связанному в комплексе меняется мало (0.428 м.д.). В ИК-спектре соли [18-краун-6-эфир– $\text{NO}^+][\text{BF}_4]^-$ (в гексахлорбутадиене) присутствует полоса поглощения группы NO при 2274 cm^{-1} , положение которой существенно отличается от приведенных выше для этого комплекса значений частот в CH_2Cl_2 и MeCN. Аналогичные данные получены в работе¹⁵⁷. Частота 2250 cm^{-1} в ИК-спектре раствора комплекса [18-краун-6-эфир– $\text{NO}^+][\text{BF}_4]^-$ в CH_2Cl_2 , а также полоса переноса заряда этого комплекса ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$) были предложены для обнаружения примеси соли $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ в образце $[\text{NO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ (см.⁷⁷). Методом спектроскопии КР исследован поликристаллический образец, приготовленный взаимодействием N_2O_4 с 18-краун-6-эфиром.¹⁵⁸ В спектре КР соли [18-краун-6-эфир– $\text{NO}^+][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]_2$ наблюдается интенсивная полоса при 2270 cm^{-1} , относящаяся к валентному

колебанию группы NO^+ , связанной с краун-эфиrom. Авторы работ^{156–158} не комментируют указанные выше различия в частоте валентного колебания группы NO. По-видимому, они обусловлены изменением типа связывания катиона NO^+ с 18-краун-6-эфиром.

Методом циклической вольтамперометрии исследован комплекс 18-краун-6-эфира с $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ в MeCN.⁷⁷ На основании значений потенциалов окисления и восстановления оценена константа комплексообразования ($K > 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Восстановление комплекса **72** протекает с образованием соединения **73**, при окислении которого только часть молекул NO превращается в катион NO^+ и его комплекс с краун-эфиром.



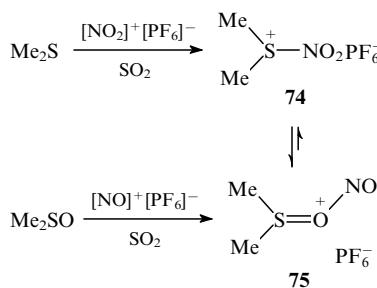
Потенциал обратимого восстановления комплекса **72** в MeCN ($E_{\text{red}} \approx 0.9 \text{ В}$) меньше величин E_{red} , найденных для комплекса гексаметилбензола с катионом NO^+ ($E_{\text{red}} = 1.02 \text{ В}$) и для NO^+ ($E_{\text{red}} = 1.28 \text{ В}$).⁷⁷

Связывание $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ в комплекс с 18-краун-6-эфиром существенно изменяет реакционную способность катиона нитрозония.¹⁵⁶ Так, комплекс [18-краун-6-эфир– $\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ не реагирует с бензамидом в MeCN при низкой температуре, тогда как в отсутствие краун-эфира при действии $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ амид быстро превращается в кислоту.¹⁵⁶

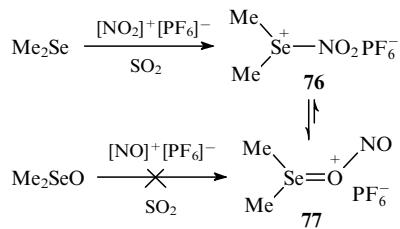
Катион нитрозония энергично взаимодействует с кетонами в газовой фазе (см. табл. 9),^{66, 134} давая комплексы $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{ONO}]^+$. Аналогичные комплексы образуются и при взаимодействии катиона NO^+ с соединениями типа $\text{ArN}=\text{O}$, $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$ в жидкой фазе.^{93, 94, 159}

Кинетические исследования механизма реакции нитрозирования ароматических соединений свидетельствуют об образовании комплексов типа $[\text{ArNO–NO}]^+$, в которых катион нитрозония связан с атомом кислорода группы NO в молекуле ArNO .^{92–94} Константы комплексообразования катиона NO^+ с 4-нитрозотолуолом и 1,3-диметил-4-нитробензолом в трифтормускусной кислоте составляют 58000 и 38000 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.⁹³

Методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N показано,¹⁵⁹ что при действии $[\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ на диметилсульфоксид в SO_2 или $[\text{NO}_2]^+[\text{PF}_6]^-$ на диметилсульфид в SO_2 при низких температурах образуется нитрозониевый комплекс **75** (находящийся в равновесии с комплексом **74**).

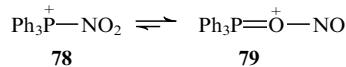


Аналогично в реакции $[\text{NO}_2]^+[\text{PF}_6]^-$ с диметилселенидом в SO_2 при -78°C наряду с комплексом **76** получен нитрозониевый комплекс **77**.¹⁵⁹

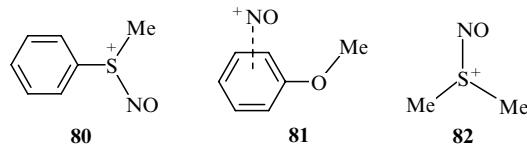


Однако все попытки генерировать комплекс **77** действием $[\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ на диметилселеноксид не привели к успеху, так как последний легко подвергается фрагментации по Пуммереру.¹⁵⁹

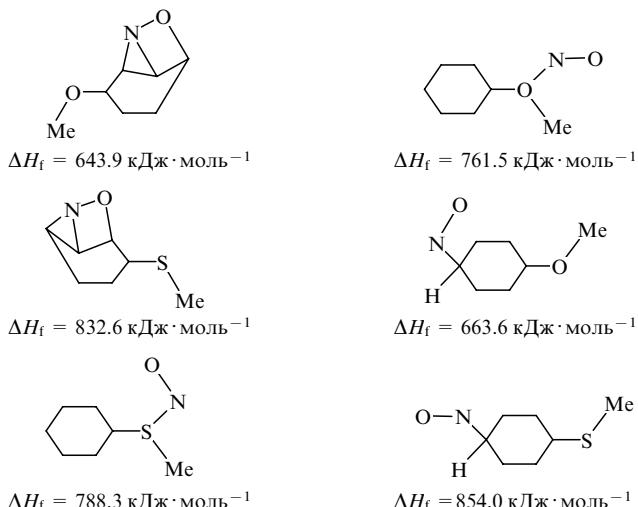
Амбидентная реакционная способность катиона NO_2^+ (конкурентное O- или N-взаимодействие) проявляется и в его реакциях с трифенилfosфином, причем, как и в случае S- и Se-аналогов, равновесие **78** \rightleftharpoons **79** сдвинуто в сторону нитритофосфониевого комплекса **79**.¹⁵⁹



Использование теории возмущений для изучения взаимодействия катиона NO^+ с O- и S-анионами показало, что катион нитрозония является мягкой кислотой¹⁶⁰ (ср.¹⁶¹) и согласно концепции Пирсона¹⁶² должен давать с S-основаниями более прочные комплексы, чем с O-основаниями. Иллюстрацией этого может служить тот факт, что при взаимодействии тиоанизола с $[\text{NO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ в системе $\text{SO}_2-\text{CD}_2\text{Cl}_2$ при -70°C образуется n -комплекс (**80**), тогда как в случае анизола в этих условиях реакция по атому кислорода не осуществляется, а продуктом является π -комплекс **81**.⁸⁷



Строение этих комплексов подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N . О n -комплексном характере катиона **80** свидетельствует, в частности, близость значений химических сдвигов в спектре ЯМР ^{15}N этого комплекса и $\text{Me}_2\text{S}^+-\text{NO}$ (**82**) ($\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2$, $\delta(-70^\circ\text{C})$ 291.6 и 258.6 м.д. соответственно).⁸⁷ Квантово-химические расчеты методом MINDO/3 подтверждают большую устойчивость n -комплекса в случае тиоанизола и π -комплекса в случае анизола среди n -, π - и σ -комплексов.⁸⁷



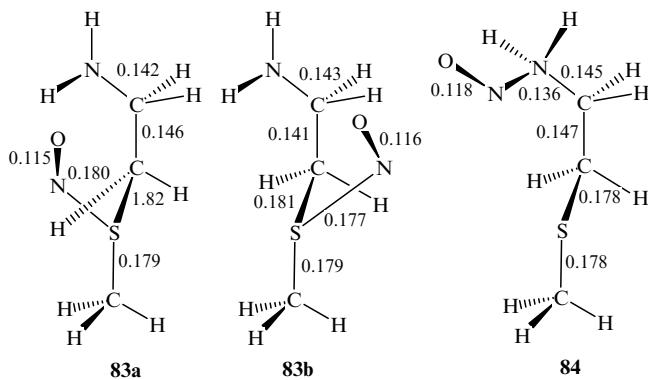


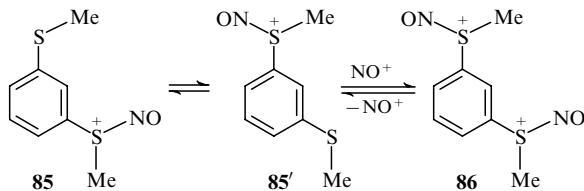
Рис. 9. Геометрические параметры *n*-комплексов 83 a , b и 84, рассчитанные методами CNDO и INDO.¹⁶⁴ Длины связей даны в нанометрах.

Авторы работы⁸⁷ объясняют предпочтительность связывания катиона NO^+ по атому серы, а не по атому кислорода в соединениях PhEMe ($E = \text{O}, \text{S}$) меньшей электроотрицательностью атома S и большим p,π -сопряжением между ароматическим фрагментом и группой MeO по сравнению с группой MeS . Высказано предположение,¹⁶³ что большая предпочтительность связывания катиона нитрозония по атому S в случае тиоанизола обусловлена тем, что ВЗМО последнего имеет наибольший коэффициент на атоме серы.

Квантово-химическими методами CNDO, INDO и *ab initio* (базис 4-31G) изучено взаимодействие 2-(метилтио)этиламина с катионом NO^+ (см.¹⁶⁴). Оптимизированные методами CNDO и INDO структуры комплексов 83 a , b , 84 приведены на рис. 9. Анализ в рамках теории возмущений показал, что катион NO^+ проявляет свойства мягкой кислоты, т.е. предпочтительно связывается по атому серы, а не по атому азота, причем энергия *n*-комплекса 84 на 50 кДж·моль⁻¹ больше энергии устойчивого *cis*-комплекса 83 a .¹⁶⁴

Взаимодействием 1,3-диметилтиобензола с $[\text{NO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ в системе $\text{SO}_2-\text{CD}_2\text{Cl}_2$ при -70°C генерирован *n*-комплекс 85, претерпевающий быструю в шкале времени ЯМР вырожденную перегруппировку (схема 7).¹⁶⁵

Схема 7



Строение комплекса подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N . Как и следовало ожидать, химический сдвиг сигнала ^{15}N для комплекса 85 ($\delta_{\text{N}} 267.1$ м.д. относительно MeNO_2 , -70°C) близок к таковому для комплекса катиона нитрозония с тиоанизолом ($\delta_{\text{N}} 291.6$ м.д. относительно MeNO_2 , -70°C).⁸⁷ Изменение соотношения 1,3-диметилтиобензол : $[\text{NO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ от 1:1 до 1:2 приводит к сдвигу сигналов протонов ароматического цикла, метильных групп, а также атомов C(2), C(4), C(5), C(6) в слабое поле, что обусловлено, очевидно, смещением равновесия $85' \rightleftharpoons 86$ (см. схему 7) в сторону дикатиона 86. Дальнейшее увеличение количества соли (до 1:5) не влияет на положение указанных выше сигналов.

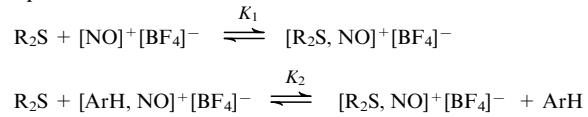
Методом электронной спектроскопии изучены комплексы диалкил-, алкиларил- и диарилсульфидов с $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ и N_2O_4 в CH_2Cl_2 .⁸⁶ При низких температурах обнаружены полосы переноса заряда, положение которых слабо зависит от природы противоиона (NO_3^- или BF_4^-) (табл. 10). Показано, что при низкотемпературном облучении комплексов $[\text{R}^1\text{R}^2\text{SNO}]^+[\text{NO}_3]^-$ на частоте, соответствую-

Таблица 10. Параметры электронных спектров поглощения (λ_{CT} , нм) нитрозониевых комплексов соединений $\text{R}^1\text{R}^2\text{E}$ ($E = \text{S}, \text{Se}$) в CH_2Cl_2 при -78°C .^{86,166}

R^1	R^2	$\lambda_{\text{CT}} (\text{E} = \text{S})$		$\lambda_{\text{CT}} (\text{E} = \text{Se})$	
		A	B	A	B
Me	Me	390	393	—	—
Bu^n	Bu^n	400	400	—	—
Me	PhCH_2	406	406	426	424
Me	Bu^t	396	400	—	—
	$(\text{CH}_2)_4$	387	386	—	—
Bu^t	$\text{Me}(\text{CH}_2)_{17}$	—	408	—	—
Me	Ph	502	500	494	498
Et	Ph	500	500	—	—
Pr^i	Ph	494	494	500	496
Me	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	510	512	—	—
Me	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4$	514	514	—	—
Me	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$	542	542	—	—
Me	$p\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4$	514	517	—	—
PhCH_2	PhCH_2	—	—	452	444
Ph	PhCH_2	506	—	508	506
Ph	Ph	558	563	—	—

Примечание. А — комплекс с солью $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$, В — комплекс с N_2O_4 .

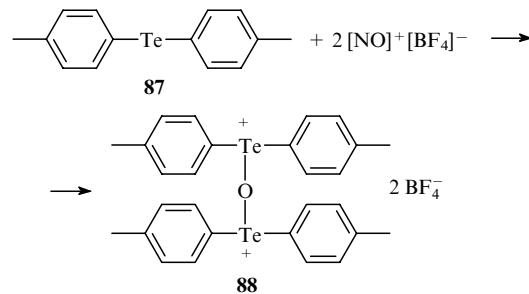
вующей полосе переноса заряда, образуются сульф-оксиды. Конкурентным методом были оценены значения констант комплексообразования (K_1 и K_2) для диалкил- и алкиларилсульфидов.



Константа комплексообразования (K_1) Bu_2^nS в CH_2Cl_2 при -78°C близка к таковой для гексаметилензола ($K_1 \approx 3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹), тогда как этилфенилсульфид обладает несколько меньшим сродством к катиону NO^+ ($K_1 \leq 3 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹).

Аналогично при действии $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ или N_2O_4 в CH_2Cl_2 при -78°C на диалкил- и алкиларилселениды образуются нитрозониевые комплексы $\text{R}^1\text{R}^2\text{SeNO}^+$ (см. табл. 10).¹⁶⁶ Как видно из этой таблицы, полосы переноса заряда нитрозониевых комплексов $\text{R}^1\text{R}^2\text{S}$ и $\text{R}^1\text{R}^2\text{Se}$ располагаются довольно близко друг к другу. В результате облучения при низкой температуре комплекса $[\text{PhMeSeNO}]^+[\text{NO}_3]^-$ на частоте ν_{CT} получен соответствующий селеноксид PhSe(O)Me .¹⁶⁶

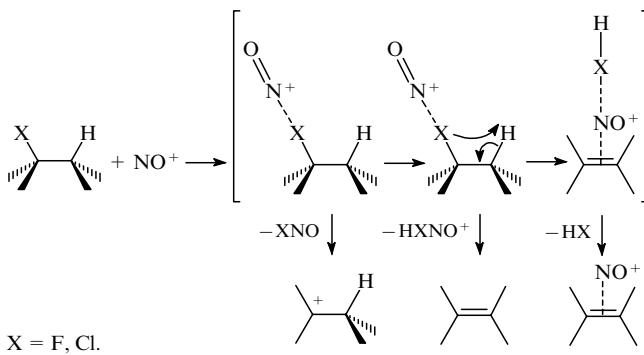
В отличие от S- и Se-содержащих ароматических соединений, при действии солей нитрозония на диарилтеллуриды нитрозониевые комплексы не образуются.¹⁶⁷ Так, обработка бис(4-метилфенил)теллурида (87) солью $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ в $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{MeCN}$ при -40°C в атмосфере аргона приводит к дикатиону 88.



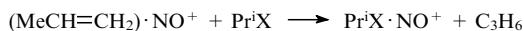
Установлено происхождение атома кислорода дикатиона 88 из нитрозониевой соли.¹⁶⁷

VII. Нитрозониевые комплексы галогенсодержащих органических соединений

Взаимодействие катиона нитрозония с органическими галогенопроизводными RX в газовой фазе ведет к генерированию химически активных частиц, которые могут диссоциировать с образованием карбениевых ионов, нитрозилгалогенидов и нитрозониевых комплексов алканов.¹⁶⁸



Последние реагируют с алкилгалогенидами с образованием галогеннитрозониевых комплексов. Так, в случае Pr^iCl и Pr^iF реакция протекает следующим образом:¹⁶⁸



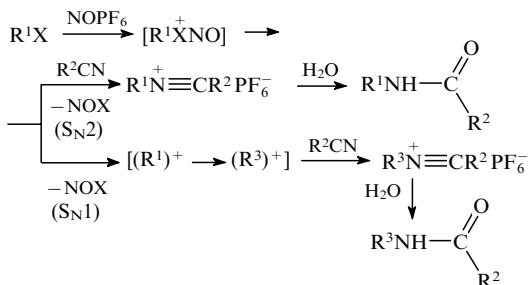
$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$.

Предполагается, что аналогичные ион-молекулярные реакции протекают при взаимодействии колебательно-возбужденного катиона NO^+ с различными алкилгалогенидами (см. работу¹⁶⁹ и ссылки в ней).

С использованием ион-циклотронного резонанса и кинетического метода получены данные об энергиях связывания катиона NO^+ с алкилхлоридами RCl ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr}^i$; $E_b = 77.4, 82.0, 89.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно).¹³⁴ Сопоставление величин E_b для алкилхлоридов с σ^* -константами Тафта¹³⁵ дает следующую корреляционную зависимость:

$$E_b = (76.8 \pm 1.3) - (63.4 \pm 10.7) \sigma^*, r = -0.986, s = 1.4.$$

Насколько нам известно, данные о генерировании «долгоживущих» нитрозониевых комплексов галогенсодержащих органических соединений в растворе отсутствуют. Однако подобные комплексы могут участвовать в различных реакциях алкил- и арилгалогенидов с солями катиона нитрозония.^{170, 171} Так, предложен¹⁷⁰ новый метод получения амидов взаимодействием алкил- или арилгалогенидов с нитрилами в присутствии солей $[\text{NO}]^+\text{X}^-$. Предполагаемый механизм включает образование нитрозониевого n -комплекса за счет неподеленных электронных пар атома галогена с последующим нуклеофильным замещением ($\text{S}_{\text{N}1}$ - или $\text{S}_{\text{N}2}$ -типа) группы XNO^+ нитрилом.¹⁷⁰



$\text{R}^1 = \text{Alk, ArCR}^2\text{R}^3$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Pr, Ph, PhCH}_2$;

$(\text{R}^3)^+$ — изомер $(\text{R}^1)^+$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br}$.

Аналогичные данные приведены в работе¹⁷².

* * *

Таким образом, к настоящему времени благодаря широкому использованию современных физических и квантовохимических методов исследования накоплены обширные данные о строении и реакционной способности нитрозониевых комплексов органических соединений разных классов. Нами сделана попытка дать обобщенное представление о состоянии исследований в этой области на современном этапе. Необходимость такого обобщения диктуется быстрым расширением фронта работ, направленных на углубление теоретических представлений о процессах, которые протекают с участием нитрозониевых комплексов и включают как классические органические, так и биохимические реакции.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32878).

Литература

- D.L.H.Williams. *Nitrosation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988
- П.П.Кадзяускас, Н.С.Зефиров. Успехи химии, **37**, 1243 (1968)
- P.B.D.de la Mare, R.Bolton. *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*. Elsevier, Amsterdam, 1982. Р. 247
- Л.Физер, М.Физер. *Реагенты для органического синтеза. Т. II*. Мир, Москва, 1970. С. 447
- G.A.Olah, K.K.Laali, Q.Wang, G.K.S.Prakash. *Onium Ions*. Wiley, New York, 1998. Р. 40
- E.Culotta, D.E.Koshland. *Science*, **258**, 1862 (1992)
- A.R.Butler, D.L.H.Williams. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 233 (1993)
- M.Fontecave, J.-L.Pierre. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **131**, 620 (1994)
- В.П.Реутов. В кн. Успехи биологической химии. Т. 35. (Под ред. Б.Ф.Поглазова). Изд-во ОНТИ ПНЦ РАН, Пущино, 1995. С. 189
- A.R.Butler. *Chem. Ind.*, 828 (1995)
- J.S.Stamler, M.Feischl. In *Methods in Nitric Oxide Research*. (Eds M.Feischl, J.S.Stamler). Wiley, Chichester, 1996. Р. 19
- F.Murad. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1857 (1999)
- R.F.Furchtgott. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1871 (1999)
- L.J.Ignarro. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1883 (1999)
- R.P.Patel, J.McAndrew, H.Sellak, C.R.White, H.Jo, B.A.Freeman, V.M.Darley-Umar. *Biochim. Biophys. Acta*, **1411**, 385 (1999)
- S.A.Lipton, Y.-B.Choi, Z.-H.Pan, S.Z.Lei, H.-S.V.Chen, N.J.Sucher, J.Loscalzo, D.J.Singel, J.S.Stamler. *Nature (London)*, **364**, 626 (1993)
- J.S.Stamler, D.J.Singel, J.Loscalzo. *Science*, **258**, 1898 (1992)
- A.R.Butler, F.W.Flitney, D.L.H.Williams. *Trends Pharmacol. Sci.*, **16**, 18 (1995)
- M.A.de Groot, T.Testerman, Y.Xu, G.Stauffer, F.C.Fang. *Science*, **272**, 414 (1996)
- M.N.Hughes. *Biochim. Biophys. Acta*, **1411**, 263 (1999)
- J.J.Kirchner, S.T.Sigurdsson, P.B.Hopkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4021 (1992)
- A.H.Elcock, P.D.Lyne, A.J.Mulholland, A.Nandra, W.G.Richards. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4706 (1995)
- P.Mack, J.M.Dyke, T.G.Wright. *Chem. Phys.*, **218**, 243 (1997)
- L.Angel, A.J.Stace. *J. Phys. Chem., A*, **102**, 3037 (1998)
- G.A.Olah, O.Farooq, G.K.S.Prakash. In *Activation and Functionalization of Alkanes*. (Ed. C.L.Hill). Wiley, New York, 1989. Р. 27
- G.A.Olah, G.K.S.Prakash, R.E.Williams, L.D.Field, K.Wade. *Hypercarbon Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1987
- G.A.Olah, G.K.S.Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley-Interscience, New York, 1985
- G.A.Olah, J.G.Shih, B.P.Singh, B.G.B.Gupta. *J. Org. Chem.*, **48**, 3356 (1983)
- G.A.Olah, P.Ramaiah, C.B.Rao, G.Sandford, R.Golam, N.O.Trivedi, J.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7246 (1993)
- G.A.Olah, B.G.B.Gupta. *J. Org. Chem.*, **45**, 3532 (1980)
- A.A.Fokin, P.A.Gunchenko, S.A.Peleshanko, P. von R.Schleyer, P.R.Schreiner. *Eur. J. Org. Chem.*, 855 (1999)

32. P.R.Schreiner, P. von R.Schleyer, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9659 (1993)
33. P.R.Schreiner, P. von R.Schleyer, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 453 (1995)
34. M.L.Scheinbaum, M.B.Dines. *Tetrahedron Lett.*, 2205 (1971)
35. G.H.Lee, J.M.Lee, W.B.Jeong, K.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4437 (1988)
36. R.L.Danheiser, D.A.Becker. *Heterocycles*, **25**, 277 (1987)
37. H.O.Bertrand, J.L.Burgot. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **97**, 103 (1994)
38. А.В.Панкратов. *Химия фторидов азота*. Химия, Москва, 1973
39. Q.B.Broxterman, H.Hogewege, R.F.Kingma, F. van Bolhuis. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5722 (1985)
40. G.A.Olah, G.Salem, J.S.Staral, T.-L.Ho. *J. Org. Chem.*, **43**, 173 (1978)
41. В.С.Савостин, И.И.Крылов, А.П.Кутепов, А.И.Рапкин, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1851 (1990)
42. R.Chang, K.Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16**, 475 (1995)
43. Р.М.Миняев, М.Е.Клецкий, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2508 (1987)
44. K.Raghavachari, W.D.Reents Jr., R.C.Haddon. *J. Comput. Chem.*, **7**, 265 (1986)
45. В.И.Минкин, И.А.Юдилевич, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **23**, 717 (1987)
46. M.N.Glukhovtsev, P. von R.Schleyer, N.J.R. van E.Hommes, V.I.Minkin. *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 529 (1993)
47. G.A.Olah, P.Schilling, P.W.Westerman, H.C.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3581 (1974)
48. G.I.Borodkin, I.R.Elanov, V.A.Podryvanov, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12863 (1995)
49. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **33**, 363 (1997)
50. G.I.Borodkin, I.R.Elanov, A.M.Genaev, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *Mendeleev Commun.*, 83 (1999)
51. E.Bosch, J.K.Kochi. *Res. Chem. Intermed.*, **22**, 209 (1996)
52. F.Blatter, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1178 (1993)
53. R.Rathore, S.V.Lindeman, J.K.Kochi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1585 (1998)
54. S.Sankararaman, W.Lau, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **396** (1991)
55. J.K.Kochi. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 409 (1990)
56. J.K.Kochi. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 39 (1992)
57. Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **36**, 479 (2000)
58. D.Dimitrov, F.Fratev. *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **16**, 729 (1963)
59. D.Dimitrov, F.Fratev. *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **16**, 825 (1963)
60. Z.J.Allan, J.Podstata, D.Šnobl, J.Jarkovský. *Tetrahedron Lett.*, 3565 (1965)
61. Z.J.Allan, J.Podstata, D.Šnobl, J.Jarkovský. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 1449 (1967)
62. E.Hunziker, J.R.Penton, H.Zollinger. *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2043 (1971)
63. A.R.Butler, A.P.Sanderson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1671 (1974)
64. W.D.Reents Jr., B.S.Freiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 271 (1980)
65. R.Wolfschütz, H.Schwarz. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **33**, 291 (1980)
66. W.D.Reents Jr., B.S.Freiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2791 (1981).
67. J.A.Stone, D.E.Splinter, S.Y.Kong. *Can. J. Chem.*, **60**, 910 (1982)
68. В.И.Маматюк, А.Н.Деница, Ш.М.Наги, Ю.В.Гатилов, Г.И.Бородкин, И.Л.Мудраковский. В кн. III Всесоюз. совещ. «Спектроскопия координационных соединений». (Тез. докл.). Краснодар, 1984. С. 55
69. S.Brownstein, E.Gabe, F.Lee, L.Tan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1566 (1984)
70. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, И.А.Юдилевич, М.Е.Клецкий. *Журн. орг. химии*, **21**, 926 (1985)
71. Г.И.Бородкин, Ш.М.Наги, Ю.В.Гатилов, В.И.Маматюк, И.Л.Мудраковский, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **288**, 1364 (1986)
72. S.Brownstein, A.Morrison, L.K.Tan. *Can. J. Chem.*, **64**, 265 (1986)
73. S.Brownstein, E.Gabe, F.Lee, A.Piotrowski. *Can. J. Chem.*, **64**, 1661 (1986)
74. S.Brownstein, E.Gabe, B.Irish, F.Lee, B.Louie, A.Piotrowski. *Can. J. Chem.*, **65**, 445 (1987)
75. А.Е.Мефёд, Ш.М.Наги, Г.И.Бородкин, В.И.Маматюк, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **297**, 133 (1987)
76. E.K.Kim, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **54**, 1692 (1989)
77. K.Y.Lee, D.J.Kuchynka, J.K.Kochi. *Inorg. Chem.*, **29**, 4196 (1990)
78. E.K.Kim, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4962 (1991)
79. T.M.Bockman, Z.J.Karpinski, S.Sankararaman, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1970 (1992)
80. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2104 (1992)
81. E.K.Kim, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **58**, 786 (1993)
82. K.Y.Lee, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 237 (1994)
83. E.Bosch, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **59**, 3314 (1994)
84. E.Bosch, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **59**, 5573 (1994)
85. R.Rathore, E.Bosch, J.K.Kochi. *Tetrahedron*, **50**, 6727 (1994)
86. E.Bosch, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **60**, 3172 (1995)
87. G.I.Borodkin, V.A.Podryvanov, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1029 (1995)
88. R.Rathore, S.V.Lindeman, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9393 (1997)
89. S.Skokov, R.A.Wheeler. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4261 (1999)
90. S.M.Hubig, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8279 (2000)
91. A.R.Butler, A.P.Sanderson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 989 (1972)
92. В.Л.Лобачев, О.Б.Савченко, Е.С.Рудаков. *Кинетика и катализ*, **32**, 17 (1991)
93. J.H.Atherton, R.B.Moodie, D.R.Noble. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 699 (1999)
94. J.H.Atherton, R.B.Moodie, D.R.Noble. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 229 (2000)
95. М.В.Горелик, В.И.Ломзакова, Е.А.Хамидова, В.Я.Штейман, М.Г.Кузнецова. *Журн. орг. химии*, **31**, 408 (1995)
96. L.R.Dix, R.B.Moodie. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1097 (1986)
97. М.В.Горелик, В.И.Ломзакова, Е.А.Хамидова, В.Я.Штейман, М.Г.Кузнецова, А.М.Андреевский. *Журн. орг. химии*, **31**, 553 (1995)
98. D.J.Mills, J.H.Ridd. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 637 (1980)
99. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **15**, 1569 (1979)
100. Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **20**, 897 (1984)
101. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Неклассические структуры органических соединений*. Изд-во Рост. ун-та, Ростов-на-Дону, 1985
102. J.B.Stothers. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1972
103. В.А.Коптиг. *Аренониевые ионы. Строение и реакционная способность*. Наука, Новосибирск, 1983
104. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. Химия, Москва, 1986
105. R.Rathore, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **63**, 8630 (1998)
106. В.Ф.Локтев, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2276 (1987)
107. G.I.Borodkin, I.R.Elanov, V.G.Shubin. In *Book of Abstracts of the 13th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry*. Inchon, 1996. P. 243
108. L.Eberson, F.Radner. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 53 (1987)
109. А.С.Морковник. *Успехи химии*, **57**, 254 (1988)
110. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1974
111. А.С.Морковник, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **55**, 692 (1985)
112. А.С.Морковник, Н.М.Добаева, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **59**, 921 (1989)
113. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, В.Г.Шубин. В кн. *Современные проблемы органического синтеза. (Тез. докл. Всесоюз. конф. молодых ученых)*. Иркутск, 1988. С. 141
114. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. В кн. *Тез. докл. четвертой Всесоюз. конф. по химии низких температур*. Москва, 1988. С. 119

115. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 206 (1989)
116. G.I.Borodkin, I.R.Elanov, M.M.Shakirov, V.G.Shubin. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 153 (1993)
117. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **27**, 889 (1991)
118. G.I.Borodkin, I.R.Elanov, P.-C.Cheng, L.T.Scott, V.G.Shubin. In *Book of Abstracts of the Sixth European Symposium on Organic Reactivity*. Louvain-la-Neuve, 1997. Р. 98
119. Г.И.Бородкин, Е.И.Черняк, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 785 (1990)
120. Н.В.Васильева, В.Ф.Стариченко, В.А.Коптиог. *Журн. орг. химии*, **23**, 1020 (1987)
121. F.Radner. *J. Org. Chem.*, **53**, 702 (1988)
122. M.Tanaka, H.Nakashima, M.Fujiwara, H.Ando, Y.Souma. *J. Org. Chem.*, **61**, 788 (1996)
123. A.Castro, E.Iglesias, J.R.Leis, M.E.Peña, J.V.Tato, D.L.H.Williams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1165 (1986)
124. R.N.Loeppky, W.Cui. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1845 (1998)
125. R.N.Loeppky, Y.T.Bao, J.Bae, L.Yu, G.Shevlin. In *Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds. Chemistry and Biochemistry*. (Eds R.N.Loeppky, C.J.Michejda). American Chemical Society, Washington, DC, 1994. Р. 52
126. D.L.H.Williams. In *Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds. Chemistry and Biochemistry*. (Eds R.N.Loeppky, C.J.Michejda). American Chemical Society, Washington, DC, 1994. Р. 66
127. M.A.Freitas, R.A.J.O'Hair, J.A.R.Schmidt, S.E.Tichy, B.E.Plashko, T.D.Williams. *J. Mass Spectrom.*, **31**, 1086 (1996)
128. А.С.Морковник, Л.Н.Диваева, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **58**, 2174 (1988)
129. C.York, G.K.S.Prakash, Q.Wang, G.A.Olah. *Synlett*, 425 (1994)
130. H.Cai, J.C.Fishbein. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1826 (1999)
131. S.A.Kulkarni, S.S.Pundlik. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 143 (1995)
132. M.Aschi, F.Grandinetti. *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 98 (1997)
133. L.L.Torday, M.B.Santillán, G.M.Ciuffo, E.A.Jáuregui, J.Pataricza, J.G.Papp, I.G.Csizmadia. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **465**, 69 (1999)
134. F.Cacace, G.de Petris, F.Pepi. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 3507 (1997)
135. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. *Корреляционный анализ в органической химии*. Изд-во Рост. ун-та, Ростов-на-Дону, 1966
136. G.A.Olah, J.A.Olah, N.A.Overchuk. *J. Org. Chem.*, **30**, 3373 (1965)
137. Н.Н.Махова, Г.А.Карпов, А.Н.Михайлов, А.Е.Бова, Л.И.Хмельницкий, С.С.Новиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 226 (1978)
138. G.I.Borodkin, V.G.Shubin, R.V.Andreev. In *Book of Abstracts of the International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms*. Ascona, 1998. Р. 38
139. Р.В.Андреев, Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. В кн. *Молодежная научная школа по органической химии. (Тез. докл.)*. Екатеринбург, 1999. С. 65
140. G.I.Borodkin, R.V.Andreev, I.R.Elanov, V.G.Shubin. In *Book of Abstracts of the 7th European Symposium on Organic Reactivity*. Ulm, 1999. Р. 136
141. H.T.Nagasawa, P.S.Fraser, D.L.Yuzon. *J. Med. Chem.*, **16**, 583 (1973)
142. M.J.Crookes, D.L.H.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571 (1988)
143. G.A.Olah, P.Ramaiah. *J. Org. Chem.*, **58**, 4639 (1993)
144. J.R.Leis, M.E.Peña, D.L.H.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 45 (1987)
145. J.R.Leis, M.E.Peña, D.L.H.Williams, S.D.Mawson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 157 (1988)
146. A.Castro, M.González, F.Meijide, M.Mosquera. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2021 (1988)
147. C.York, G.K.S.Prakash, G.A.Olah. *Tetrahedron*, **52**, 9 (1996)
148. G.A.Olah, M.Aravanagh, L.Onannesian, G.K.S.Prakash. *Synthesis*, 785 (1984)
149. Y.L.Chow, K.Iwai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 931 (1980)
150. F.Meijide, G.Stedman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1087 (1988)
151. A.Coello, F.Meijide, J.V.Tato. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1677 (1989)
152. F.Cacace, G. de Petris, F.Pepi, I.Rossi, A.Venturini. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12719 (1996)
153. F.Bernardi, M.A.Robb, I.Rossi, A.Venturini. *J. Org. Chem.*, **58**, 7074 (1993)
154. M.Aschi, F.Grandinetti. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 123 (1996)
155. G.S.Heo, P.E.Hillman, R.A.Bartsch. *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1099 (1982)
156. R.Savoie, M.Pigeon-Gosselin, A.Rodrigue, R.Chênevert. *Can. J. Chem.*, **61**, 1248 (1983)
157. R.L.Elsenbaumer. *J. Org. Chem.*, **53**, 437 (1988)
158. S.Ricard, P.Audet, R.Savoie. *J. Mol. Struct.*, **178**, 135 (1988)
159. G.A.Olah, B.G.B.Gupta, S.C.Narang. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5317 (1979)
160. K.A.Jørgensen, M.T.M. El-Wassimy, S.-O.Lawesson. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37**, 785 (1983)
161. K.A.Jørgensen, S.-O.Lawesson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 231 (1985)
162. Р.Пирсон. *Правила симметрии в химических реакциях*. Мир, Москва, 1979
163. O.Dolgounitcheva, V.G.Zakrzewski, J.V.Ortiz, G.V.Ratovski. *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 1037 (1998)
164. K.A.Jørgensen. *J. Org. Chem.*, **50**, 4758 (1985)
165. Г.И.Бородкин, Е.Б.Беликова, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **34**, 1868 (1998)
166. E.Bosch, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2731 (1996)
167. K.Kobayashi, N.Deguchi, E.Horn, N.Furukawa. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 984 (1998)
168. A.D.Williamson, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5714 (1975)
169. T.Wyttensbach, M.T.Bowers. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8920 (1992)
170. G.A.Olah, B.G.B.Gupta, S.C.Narang. *Synthesis*, 274 (1979)
171. C.Matt, A.Wagner, C.Mioskowski. *J. Org. Chem.*, **62**, 234 (1997)
172. R.D.Bach, T.H.Taaffee, S.J.Rajan. *J. Org. Chem.*, **45**, 165 (1980)

NITROSONIUM COMPLEXES OF ORGANIC COMPOUNDS. STRUCTURE AND REACTIVITY

G.I.Borodkin, V.G.Shubin

*N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
9, Prospr. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234–4752*

Data on structure and reactivity of nitrosonium complexes of organic compounds are described systematically and generalised. Great structural variety of nitrosonium complexes caused by specific features of the electronic structure of the NO^+ is noted. Reactions of nitrosonium complexes are described.

Bibliography — 172 references.

Received 10th November 2000