

Анионные восстановленные формы электронодефицитных аренов в реакциях с формированием связи С — С

Т.А.Ваганова, Е.В.Пантелеева, В.Д.Штейнгарц

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383)330 – 9752

Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Проанализировано современное состояние исследований, связанных с использованием стабильных анионных восстановленных форм (анион-радикалов, дианионов, циклогексадиенильных анионов) электронодефицитных аренов как синтонов для создания коротких синтетических путей от базовых реагентов к труднодоступным соединениям. Рассмотрена роль таких анионных форм как моделей для изучения конкуренции полярных и одноэлектронных механизмов реакций, в особенности для выявления соответствующих структурных закономерностей.

Библиография — 195 ссылок.

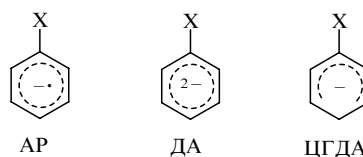
Оглавление

I. Введение	639
II. Взаимодействие восстановленных анионных форм нитроаренов с алкилирующими и ацилирующими реагентами	640
III. Взаимодействие анионных восстановленных форм ароматических кетонов и их производных с C-электрофилами	642
IV. Реакции анион-радикалов алкиларилсульфонов с алкилгалогенидами	647
V. Алкилирование и цианарилрование анионных восстановленных форм ароматических нитрилов	647
VI. Реакции анионных восстановленных форм азотсодержащих гетероциклов с C-электрофилами	653

I. Введение

Эффективным способом активации ароматического соединения для взаимодействия с электрофильными реагентами является его одно- или двухэлектронное восстановление с

превращением в анионную форму (АФ) — анион-радикал (АР), дианион (ДА) или (после протонирования) циклогексадиенильный анион (ЦГДА).^{1–6}



X = NO₂, SO₂R, C(O)R, CN.

Т.А.Ваганова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций НИОХ СО РАН. Телефон: (383)330 – 7544, e-mail: vaganova@nioch.nsc.ru

Е.В.Пантелеева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории, доцент кафедры органической химии факультета естественных наук НГУ.

Телефон: (383)330 – 1859, e-mail: pantel@nioch.nsc.ru

Область научных интересов авторов: природа, реакционная способность и синтетическое применение анионных восстановленных форм аренкарбонитрилов.

В.Д.Штейнгарц. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией, профессор той же кафедры.

Телефон: (383)330 – 4171, e-mail: shtein@nioch.nsc.ru

Область научных интересов: химия ароматических и элементо-органических соединений, процессы переноса электрона, анионы, дианионы, анион-радикалы, металлокомплексы, синтезы и механизмы реакций.

Дата поступления 24 декабря 2007 г.

Этот подход особенно важен в случае электронодефицитных аренов, которые практически не взаимодействуют с углеродцентрированными электрофилами, что ограничивает возможности их использования для сборки сложных органических молекул из простых «строительных блоков». При сохранении всех элементов исходной структуры перевод в АФ превращает электронодефицитный арен в электроноизбыточный реагент, обладающий высокой нуклеофильной или восстановительной реакционной способностью, а перевод в АР резко увеличивает активность и по отношению к свободным радикалам. Для АФ функционализированных аренов характерна иная, чем для их предшественников, ориентация в реакциях с электрофилами, а ионная природа АФ открывает дополнительные возможности ее регулирова-

ния. Электронодефицитная природа арена способствует генерированию относительно устойчивых АФ в препаративно значимых концентрациях и, соответственно, использованию их в качестве активных анионных и радикальных синтонов.

В реакциях с электрофилами АФ могут выступать в качестве нуклеофилов (механизм S_N), восстановителей (механизм ЕТ), радикальных ловушек, а также оснований. Выяснение закономерностей, определяющих результат конкуренции между различными путями реагирования АФ, имеет первостепенное значение для разработки теоретических основ использования восстановительной активации в синтезе, а применительно к конкуренции механизмов S_N и ЕТ — для развития фундаментальных представлений о реакционной способности органических соединений.

Большинство работ, посвященных изучению механизма реакций АФ аренов, являются кинетическими исследованиями с применением электрохимических и спектральных методов. При этом предположения о механизме превращения, как правило, основаны на сопоставлении наблюдаемой скорости реакции с найденной экспериментально для какой-либо модельной реакции или с рассчитанной для механизма ЕТ на основе уравнения Маркуса и его модификаций.^{7–23} Однако в тех случаях, когда строение продуктов не установлено, результатов кинетических тестов недостаточно для достоверных выводов о механизме. Напротив, «структурный» подход, включающий использование механизм-тестирующих реагентов, позволяет судить о типе реакционной способности АФ путем анализа строения продуктов превращения. Этот метод использован для изучения механизма алкилирования АФ полиадерных аренов.^{1–4, 24–27}

В настоящем обзоре обобщены данные о взаимодействии АФ электронодефицитных аренов (нитросоединений, кетон, алкилсульфонов, нитрилов, азаетероциклов) с электрофильными реагентами, в результате которого формируется углерод-углеродная связь. В рассмотренных работах на основе строения образующихся продуктов не только выявлены возможные пути использования восстановительной активации аренов в синтезе, но и благодаря применению специальных реагентов сделан вывод о механизме реакций.

II. Взаимодействие восстановленных анионных форм нитроаренов с алкилирующими и ацилирующими реагентами

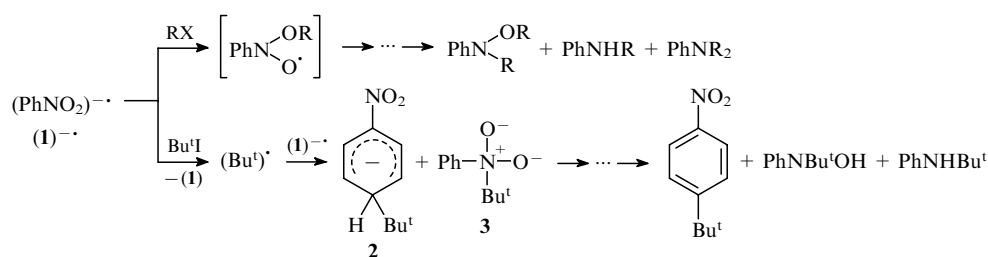
Реакции АР и ДА нитробензола (1), генерированных электрохимически или действием щелочных металлов в ТГФ, ГМФТА, ДМФА, жидком аммиаке, с первичными и вторичными алкилгалогенидами,^{28–31} диалогеналканами,³² а также с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот^{32, 33} протекают по нитрогруппе с образованием соответственно *N,O*-диалкил- и *N,O*-диацилпроизводных фенол-гидроксиламина (схема 1).^{29, 31} (В первом случае образуются

также в небольшом количестве *N,N*-диалкиланилины.) Выход *N,O*-диалкилгидроксиламинов увеличивается с возрастанием подвижности уходящей группы в ряду $Bu^iCl < Bu^iBr < Bu^iI$ (69, 90 и 99% соответственно²⁸), полярности растворителя ($ТГФ < ТГФ-ГМФТА, ТГФ-ДМФА, NH_3 < ДМФА$) и степени восстановления субстрата.^{29–31} Использование галогенида Bu^iI существенным образом изменяет состав продуктов алкилирования АР (1)[–]: наряду с продуктами превращения по функциональной группе (*N*-(*mpet*-бутил)анилином и *N*-(*mpet*-бутил)-*N*-фенилгидроксиламином) в приблизительно таком же количестве образуется продукт алкилирования по бензольному кольцу — *n*-(*mpet*-бутил)нитробензол (см. схему 1).^{30, 31, 34} Эти же продукты получают в реакциях ДА нитробензола.³¹

Образование алкил- и ацилпроизводных гидроксиламина при действии первичных и вторичных алкилгалогенидов и ацилирующих реагентов объясняют проявлением анионными формами нитробензола нуклеофильных свойств.^{28–33} Реакционным центром в этих частицах выступает нитрогруппа, что обусловлено локализацией на ней преобладающей части отрицательного заряда.^{35, 36} С выводом о реализации механизма S_N в этих реакциях согласуются увеличение выхода диалкилгидроксиламинов в ряду $Bu^i < Bu^s < Bu^n$, при переходе от Bu^iCl к Bu^iI и с повышением полярности растворителя.^{28–30} Однако иную ориентацию в реакции с Bu^iI и сам факт алкилирования в *para*-положение АФ (1)[–] и (1)^{2–} естественно связать с механизмом ЕТ, включающим диссоциативный перенос электрона с АР или ДА на алкилгалогенид и последующую рекомбинацию алкильного радикала и АР (1)[–] (см. ³⁰). Изменению механизма с S_N на ЕТ при переходе от первичного и вторичного алкилгалогенидов к третичному наряду с пространственной затрудненностью нуклеофильной атаки, очевидно, способствуют возрастание склонности алкилгалогенида к диссоциативному захвату электрона и, как следствие, увеличение скорости переноса на него электрона с АР (1)[–] (см. ^{8–10, 31}). Так, по зависимостям логарифмов констант скоростей переноса электрона ($\lg k_{ET}$) от стандартных потенциалов восстановителей^{8, 10, 37} для реакции АР (1)[–] с Bu^iI величина k_{ET} оценена³¹ в $\sim 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что на 2–3 порядка больше аналогичных характеристик для его изомеров.

Соотношение продуктов *N*- и *C*-*mpet*-бутирования (N/C) АР (1)[–] сохраняется³¹ при проведении реакции с Bu^iI в присутствии циклогекса-1,4-диена как ловушки радикалов.^{38, 39} Это означает, что не происходит селективного подавления какого-либо из конкурирующих направлений реакции, и указывает на однотипность механизмов образования интермедиатов 2 и 3 (см. схему 1). Однако их соотношение чувствительно к факторам, влияющим на ионную ассоциацию (табл. 1), очевидно, из-за различия в степени делокализации отрицательного заряда в переходных состоя-

Схема 1



$R = Me, Pr^i, Bu^n, Bu^i, Bu^s, Ac; X = Cl, Br, I, OAc.$

Таблица 1. Влияние природы противоиона, концентрации соли и добавок на соотношение продуктов *N*- и *C*-*трет*-бутирования анион-радикала (1)^{•-} в жидком аммиаке.³⁴

Металл	Концентрация соли, моль · л ⁻¹	Добавка	N/C
Li	0.1	—	0.65
Na	0.1	—	0.97
K	0.1	—	1.40
Rb	0.1	—	1.70
Cs	0.1	—	1.94
Na	0.1	15-краун-5	0.87
Na	0.1	ДЦГ-18-краун-6 ^a	0.98
K	0.1	ДЦГ-18-краун-6 ^a	0.71
Na	0.05	—	1.00
Na	0.5	—	1.00
Na	0.1	NaI	1.10
Na	0.1	NaBr	1.00

Примечание. Молярное соотношение соли AP (1)^{•-} и Bu⁺I равно 1:2.

^a ДЦГ — дициклогексил.

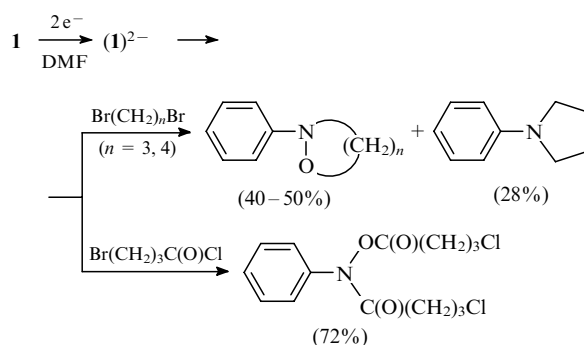
ниях (ПС). Переходное состояние *N*-алкилирования подобно локализованному аниону **3** (см. схему 1) и характеризуется большим сродством к катиону, нежели ПС *C*-алкилирования, подобное делокализованному аниону **2**.³⁴ Увеличение отношения N/C с ростом радиуса катиона щелочного металла в ряду Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺ объясняется³⁴ тем, что усиление ионной ассоциации из-за ослабления в этом ряду сольватации катиона металла жидким аммиаком⁴⁰ в большей степени стабилизирует локализованное переходное состояние *N*-*трет*-бутирования (подобное аниону **3**). Из катионов щелочных металлов в жидком аммиаке в наибольшей степени сольватирован катион лития,⁴⁰ и отношение N/C ≈ 0.6, наблюдаемое для реакций литиевой соли AP (1)^{•-} в этой среде и натриевой соли в смеси NH₃–ГМФТА с Bu⁺I, по-видимому, отражает региоселективность рекомбинации *трет*-бутильного радикала со свободным AP (1)^{•-}. Для натриевой соли AP (1)^{•-} отношение N/C уменьшается с увеличением полярности среды в ряду NH₃–ТГФ (N/C = 5.7) > NH₃ (1.0) > NH₃–ГМФТА (0.6).⁴¹

Варьирование концентрации натриевой соли AP (1)^{•-} от 0.05 до 0.5 моль · л⁻¹ не изменяет состава продуктов *трет*-бутирования в жидком аммиаке, что свидетельствует об одностороннем характере ионной ассоциации соли AP (преимущественно рыхлые ионные пары⁴²) в этом интервале концентраций.

Добавление краун-эфиров практически не влияет на выход и N/C-отношение продуктов *трет*-бутирования натриевой соли AP (1)^{•-}. В то же время в присутствии краун-эфиров выход продуктов реакции калиевой соли AP (1)^{•-} увеличивается в 10 раз, а отношение N/C уменьшается в два раза. Это, по-видимому, означает, что ионная ассоциация для соли натрия мало изменяется, а для соли калия заметно ослабляется. В соответствии с этим использование десятикратного избытка NaBr и NaI уменьшает выход продуктов алкилирования натриевой соли AP (1)^{•-} в 2–4 раза, но не изменяет отношение N/C. Увеличение выхода продуктов при комплексообразовании иона калия с краун-эфиром согласуется с возрастанием доли более активных слабоассоциированных солей AP (1)^{•-},⁵ а уменьшение отношения N/C — с приближением ориентации рекомбинации AP (1)^{•-} с *трет*-

бутильным радикалом к ориентации, характерной для свободного AP.

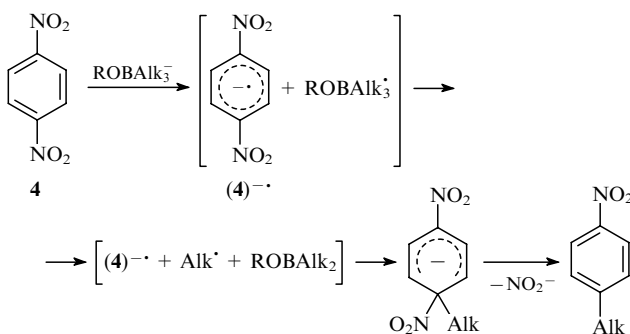
Взаимодействие электрохимически генерированного ДА (1)²⁻ с 1,3-дибромпропаном или 1,4-дибромбутаном в ДМФА приводит к циклическим *N,O*-диалкилпроизводным гидросиламина в результате алкилирования по атому кислорода нитрогруппы и замыкания цикла на атоме азота.³²



В реакции дианиона с Br(CH₂)₄Br образуется также *N*-фенилпирролидин. Электролиз смеси нитробензола и 4-бромбутирилхлорида приводит к *N,O*-диацилгидросиламину — продукту двойного ацилирования и замещения атома брома на хлор по мере накопления анионов хлора.

Результаты работ^{29,30,32} свидетельствуют о взаимодействии ДА (1)²⁻ с первичными и вторичными алкилгалогенидами по механизму S_N, а с *трет*-бутилодидом — по механизму ET, т.е. зависимость механизма алкилирования от строения алкильного фрагмента одинакова для AP (1)^{•-} и ДА (1)²⁻. Однако ДА более активен и дает более высокие выходы ди(алкил)фенилгидросиламинов.³⁰

Реакции *n*-динитробензола (**4**) с триалкилборанами (Et₃B; Bu⁺₃B; 9-*R*-9-борабицикло[3.3.1]нонаном, где R = cyclo-C_nH_{2n+1} (n = 5–7); 2-норборнил; 2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-3-ил) в присутствии оснований (PhOK, Bu⁺OK, Bu⁺ONa, Bu⁺OLi, Pr⁺ONa, NaNH, Bu⁺Li), в ходе которых образуется AP (4)^{•-}, приводят к соответствующим *n*-алкилнитробензолам с выходами ~55–85% при использовании заведомо приготовленного алкилборана и 20–30% при его генерировании *in situ*.^{43,44}



Alk — см. текст выше.

Предлагаемый в работе⁴⁴ механизм этой реакции включает перенос электрона с комплексного аниона, образуемого триалкилбораном и основанием, на нитроарен. Вслед за этим происходит внутримолекулярная рекомбинация AP субстрата с алкильным радикалом, возникающим в результате распада алкоксиборанильного радикала.

Замена одной из нитрогрупп на менее электроноакцепторную группу (CN, Bz, SO₂Ph, CHO) существенно

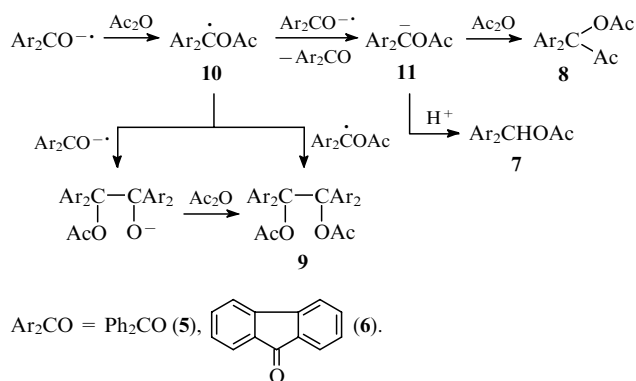
уменьшает выходы *n*-алкилнитробензолов. Во всех случаях наблюдалось замещение не NO₂-группы, а иной группы в *para*-положении. В рамках механизма ЕТ алкильный радикал вытесняет заместитель у атома углерода в АР с наибольшей (по данным квантово-химического расчета) спиновой плотностью. Эти результаты указывают на высокую селективность внутриклеточной рекомбинации, в отличие от диффузионной в реакциях АФ нитробензола с Bu⁺I (см. выше) и в реакциях с АФ дицианобензолов с алкилгалогенидами (см. раздел V).

III. Взаимодействие анионных восстановленных форм ароматических кетонов и их производных с C-электрофилами

1. Ацилирование

Ацилирование АР и ДА бензофенона (5) и флуоренона (6), генерированных как электрохимическим восстановлением в ДМФА и MeCN,^{32,45,46} так и действием щелочных металлов (Li, Na) в ТГФ и диметоксигане (ДМЭ),^{47,48} ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот (преимущественно уксусной) (схема 2) протекает по карбонильной группе. При этом образуются в основном ацетаты 7 и 8, а в некоторых случаях и диацетоксипинакон (9).⁴⁷ Основным продуктом взаимодействия АР (5)^{•-} с уксусным ангидридом является эфир 8, но в присутствии краун-эфиров или в разбавленных растворах преобладает эфир 7.^{45,48} Методом ХПЯ показано,⁴⁸ что сначала происходит ацилирование анион-радикала (кетила) по атому кислорода, а затем восстановление образующегося ацетоксифенилметильного радикала 10 другой молекулой АР, приводящее к карбаниону 11 и далее к эфирам 7 и 8.

Схема 2

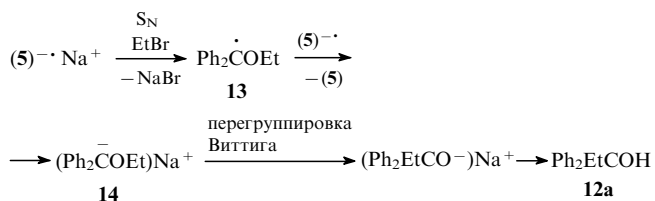


Продукты ацилирования ДА (5)²⁻ и (6)²⁻ аналогичны описанным выше для соответствующих АР. Что же касается механизма их образования, то не исключается возможность переноса электрона с ДА на ацилирующий реагент.⁴⁸

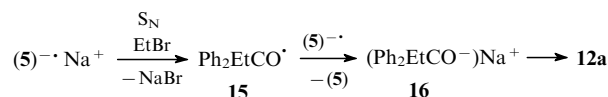
2. Алкилирование

Исследование механизма алкилирования АФ кетона 5 начато в серии работ^{49–53}. Для взаимодействия натриевой соли (5)^{•-} с EtBr в жидком аммиаке, приводящего к спирту 12a, рассмотрено несколько вариантов протекания процесса: восстановление EtBr до металлоорганического соединения и взаимодействие последнего с кетоном 5; диспропорционирование АР и последующее алкилирование ДА; восстановление алкилгалогенида с образованием алкильного радикала,

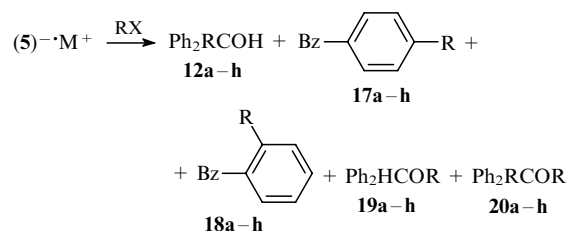
далее вступающего в рекомбинацию с АР; нуклеофильная атака алкилгалогенида атомом кислорода АР и затем восстановление возникающего радикала 13 до аниона 14, который претерпевает перегруппировку Виттига (показан последний из перечисленных механизмов).



Поскольку моделирование этих путей выявило несоответствие их кинетических характеристик и количественного состава продуктов результатам алкилирования АР (5)^{•-}, они были отвергнуты. Для взаимодействия натриевой соли (5)^{•-} с EtBr в жидком аммиаке наиболее вероятной считается последовательность нуклеофильной атаки алкилгалогенида атомом углерода карбонильной группы АР с промежуточным образованием радикала 15 и его восстановления до аниона 16, который превращается в продукт реакции 12a.^{49–53}



Для изучения характера реакционной способности АР (5)^{•-} исследовали зависимость состава продуктов его алкилирования от строения алкилгалогенида.^{49–61} Генерированный действием на кетон 5 щелочных и щелочноземельных металлов в ТГФ и жидком аммиаке, этот АР алкилируется по α-, *para*- и *ortho*-атомам углерода, давая спирт 12, 4- и 2-алкилбензофеноны (17 и 18 соответственно), а также по атому кислорода с образованием эфиров 19 и 20.

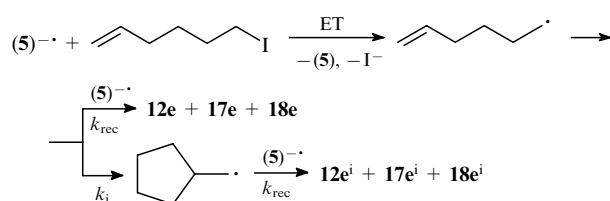


M = Li, Na, K, Cs, 1/2 Ba, 1/2 Mg; R = Et (a), Me (b), Prⁿ (c), Prⁱ (d), CH₂=CH(CH₂)₄ (e), Bu^t (f), *tert*-C₅H₁₁ (g),  (h); X = Br, I.

С увеличением радиуса противоиона и усилением его сольватации доля продуктов α-алкилирования (спиртов 12) уменьшается, а доля продуктов *O*-алкилирования (эфиров 19 и 20) увеличивается.^{54–57} При действии третичных алкилгалогенидов АР (5)^{•-} подвергается только *C*-алкилированию, давая соединения 12f и 17f^{54,55} в случае Bu^tI и соединения 12g, 17g, 18g в случае *tert*-C₅H₁₁.⁵⁷ В ТГФ возрастание эффективного заряда катиона соли анион-радикала (5)^{•-} уменьшает долю *para-трет*-бутилирования, а в жидком аммиаке соотношение продуктов 12f : 17f не зависит от природы катиона.⁵⁶ Последнее обстоятельство наряду с данными ЭПР дало основание считать, что в жидком аммиаке соли АР (5)^{•-} существуют в виде сольватно-разделенных ионных пар или свободных ионов.⁵⁸

Анализируя данные о влиянии различных факторов на результат взаимодействия АР (5)^{-•} с алкилгалогенидами с точки зрения механизма, с уверенностью можно считать, что реакции с третичными алкилгалогенидами протекают по механизму ЕТ, приводя только к продуктам С-алкилирования. При переходе к вторичным и первичным алкилгалогенидам возрастает вероятность вклада механизма S_N, при этом нуклеофильная атака осуществляется как атомом кислорода, так и α-,^{49–53} *para*- и *орто*-атомами^{54–57} углерода анион-радикала.

Литиевая соль АР (5)^{-•} с большей скоростью реагирует с третичными алкилиодидами, чем с первичными: так, константы скорости равны 0.15 (для *tert*-C₅H₁₁I), 0.033 (MeI) и 0.086 л·моль⁻¹·с⁻¹ (CH₂=CH(CH₂)₄I). При этом в последнем случае⁵⁷ продукты С-алкилирования **12e**, **17e**, **18e** также образуются по механизму ЕТ. Для определения скорости рекомбинации АР с алкильным радикалом (*k*_{rec}) использовали реагент типа «радикальные часы» — гекс-5-енилиодид, генерирующий в результате переноса на него электрона гекс-5-енильный радикал, который легко изомеризуется в циклопентилметильный радикал (*k*_i ≈ 10⁵ с⁻¹ при 20°C).⁶² В результате были получены продукты, содержащие как гекс-5-енильный (**12e**, **17e**, **18e**), так и циклопентилметильный (**12eⁱ**, **17eⁱ**, **18eⁱ**) фрагмент.



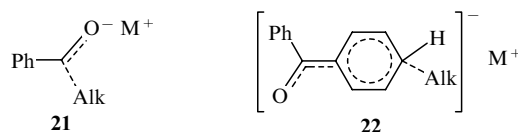
При этом отношение выходов (**12e** + **17e** + **18e**):(**12eⁱ** + **17eⁱ** + **18eⁱ**), равное (*k*_{rec}·[(5)^{-•}]₀)/*k*_i и характеризующее конкуренцию рекомбинации гекс-5-енильного радикала с АР и его изомеризации, уменьшается от 16 до 0.5 с понижением исходной концентрации АР [(5)^{-•}]₀ от 0.05 до 0.001 моль·л⁻¹. По этим данным была оценена величина *k*_{rec} (~1.5·10⁸ л·моль⁻¹·с⁻¹).

На примере взаимодействия АР (5)^{-•} с тетрагидрофурилиодидом доказано, что возникающие в ходе реакции алкильные радикалы рекомбинируют с АР, а не восстанавливаются, поскольку в продуктах реакции не был обнаружен пент-4-енол, легко образующийся из фурфурильного аниона.⁵⁷ Механизм ЕТ для С-алкилирования АР (5)^{-•} метилиодидом подтверждается и величиной кинетического изотопного эффекта (КИЭ) при использовании дейтерированного реагента (*k*_{CH₃}/*k*_{CD₃} ≈ 1.7).⁶³ Известно, что для этого механизма характерны большие значения КИЭ (*k*_H/*k*_D = 1.1–1.7), чем для механизма S_N (*k*_H/*k*_D = 1.056–0.980).^{64, 65} В связи с этим важно отметить, что в аналогичной реакции

натриевой соли АР нафталина в ТГФ, протекающей по механизму ЕТ, и при восстановлении MeI на платиновом катоде значения *k*_{CH₃}/*k*_{CD₃} близки к полученному для метилирования АР (5)^{-•} (см.⁶³).

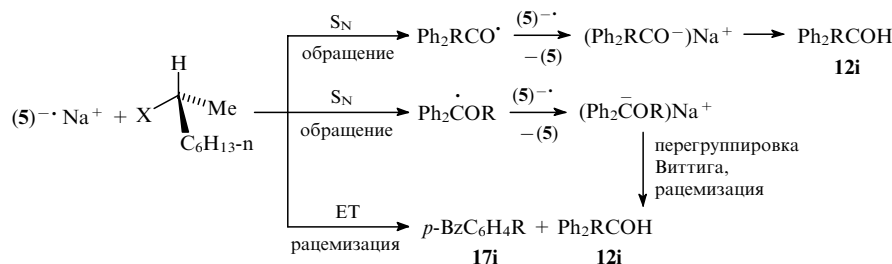
Образование продуктов С-алкилирования натриевой соли АР (5)^{-•} по механизму S_N было установлено в реакциях с оптически активными 2-замещенными октанами.^{59, 60} При этом преимущественно образуется энантиомер спирта **12i** с обращенной конфигурацией асимметрического центра. Степень обращения возрастает с изменением X в ряду I < Br < OMs. Вклад механизма S_N, скорее всего, больше, чем можно судить по величине инверсии окт-2-ильного фрагмента, поскольку вероятно параллельное образование соединения **12i** через О-алкилирование с последующей перегруппировкой Виттига, что увеличивает степень рацемизации (схема 3).⁶⁰ Второй продукт реакции — кетон **17i** — является рацематом, что указывает на осуществление механизма ЕТ.⁵⁹

Приведенные выше подходы выявляют реализацию какого-либо из механизмов алкилирования АР (5)^{-•}, но не позволяют достоверно судить об их соотношении при образовании каждого из продуктов реакции. Связать региоселективность алкилирования с механизмом можно только для реакций с третичными алкилгалогенидами⁵⁶ и гекс-5-енилиодидом,⁵⁷ поскольку в обоих случаях реализация механизма ЕТ очевидна. При этом соотношения продуктов α- и *para*-алкилирования отражают ориентацию диффузионной рекомбинации АР и алкильного радикала. Доля рекомбинации по α-атому углерода снижается с ростом стерических затруднений при переходе от циклопентилметильного радикала к *трет*-бутильному и *трет*-пентильному. Уменьшение доли *para*-алкилирования с повышением заряда и усилением сольватации катиона⁵⁶ в соли АР (5)^{-•} может быть обусловлено факторами, которые связывают переходные состояния α- (**21**) и *para*-алкилирования (**22**) как с АР, так и с промежуточными анионами — предшественниками конечных продуктов: распределением плотности неспаренного электрона и заряда соответственно. Влияние природы катиона согласуется с обоими факторами, а для эффекта растворителя не найдено простого объяснения.



Механизм О-алкилирования специально не изучался, но определенным указанием на реализацию механизма S_N может служить возрастание выхода эфиров **19** и **20** с увеличением радиуса и усилением сольватации катиона в соли АР (5)^{-•}, а также отсутствие продуктов О-алкилирования в

Схема 3



R — окт-2-ил (2-Oct); X = Br, I, OMs.

реакциях с третичными алкилгалогенидами и гекс-5-енил-йодидом.⁵⁷

В отличие от АР (5)⁻, ДА (5)²⁻ алкилируется действием PrⁱBr, Bu^tBr, MeX (X = Br, I, OTs) и диметилсульфатом в ТГФ и жидком аммиаке преимущественно по карбонильной группе.^{55, 66} Метилирование ДА (5)²⁻ приводит к эфиру **20b**; в реакциях с разветвленными (R = Prⁱ, Bu^t) алкилгалогенидами образуются продукты α- (**12d, f**) и *para*-алкилирования (**17d, f**), а *O*-алкилирование не осуществляется.⁵⁵ Зависимость ориентации от природы алкилирующего агента в данном случае подобна той, что наблюдается в реакциях АР, но данные о механизме реакции отсутствуют.

Электрохимическое восстановление флуоренона **6** в присутствии алкилгалогенидов (MeCl, PrⁱCl и PrⁱBr) приводит к продуктам алкилирования по атому кислорода карбонильной группы.⁶⁷ Методом импульсного радиолиза показано, что скорость алкилирования АР (6)⁻ алкилбромидом в ГМФТА ($k_{\text{EtBr}} = 3.5 \cdot 10^8$, $k_{\text{PrBr}} = 2.5 \cdot 10^6$, $k_{\text{BuBr}} = 1.6 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 20°C) и вклад механизма S_N резко уменьшаются при переходе от первичного алкильного заместителя к вторичному и третичному, причем в последнем случае алкилирование осуществляется только по механизму ЕТ.⁶⁸ В случае реализации во всем ряду алкилгалогенидов только механизма ЕТ следовало бы ожидать ускорения в обратном ряду в соответствии с относительной легкостью их восстановления ($E_{\text{EtBr}}^{\circ} = -2.30$, $E_{\text{PrBr}}^{\circ} = -2.24$, $E_{\text{BuBr}}^{\circ} = -2.02$ В, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), дисковый Pt-электрод, относительно электрода Ag/AgI).⁶⁸ Сведения о строении продуктов в этой работе не приведены, а следовательно, неизвестно, как соотносятся ориентации алкилирования в конкурирующих механизмах.

3. Взаимодействие анионных форм бензофенона с солями арилтриметиламмония

Определенная неоднозначность в трактовке результатов, полученных с помощью описанных выше подходов к тестированию механизма, вызвана тем, что алкилгалогениды претерпевают превращения по одному и тому же центру как в S_N-, так и ЕТ-процессе. В отличие от этого использование в качестве модельных реагентов солей арилтриметиламмония, в которых при изменении механизма реакции изменяется реакционный центр, позволяет дифференцировать продукты по механизмам их образования.^{69–72} Известно, что катионы ArMe₃N⁺ при восстановлении претерпевают разрыв связи N–Ar, давая арильный радикал и триметиламин, а при нуклеофильной атаке — разрыв связи N–Me с переносом метильной группы на нуклеофил и образование арилдиметиламина **23** (схема 4).^{69–71}

Взаимодействие калиевых солей АФ кетона **5** с PhMe₃NClO₄ в ТГФ приводит к двум наборам соединений (схема 4, в данном случае Ar = Ph). Из АР по механизму S_N образуются метилированные производные **12b**, **17b**, **19b**, **20b** (в соотношении 1:9:2:1), а по механизму ЕТ — продукты фенилирования **24**, **25**, **26** (1:7:1), при этом соотношение

Таблица 2. Влияние природы арильного фрагмента соли ArMe₃NClO₄ на вклад механизма S_N в образование продуктов реакции с калиевой солью анион-радикала бензофенона в ТГФ.⁷⁰

Ar	–E _{1/2} , В	σ ⁻ (см. ^а)	Доля S _N , %
4-MeOC ₆ H ₄	2.72	–0.27	100
4-MeC ₆ H ₄	2.66	–0.17	96
3-MeC ₆ H ₄	2.65	–0.07	96
3-MeOC ₆ H ₄	2.59	–0.12	69
Ph	2.56	0	59
4-PhC ₆ H ₄	2.34	0.12	14
3-ClC ₆ H ₄	2.16	0.37	11
1-Нафтил	2.00	–	6

^а Значение для заместителя в бензольном кольце.

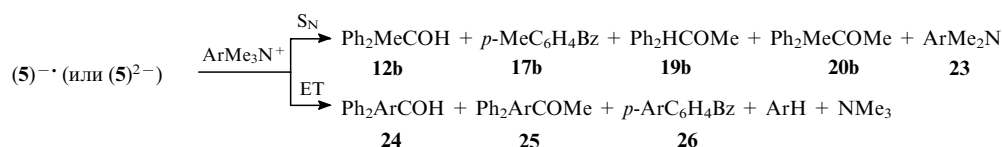
S_N:ЕТ составляет ~3:2. Строение продуктов свидетельствует, что нуклеофильными центрами в АР (5)⁻ являются не только атом кислорода, но и α- и *para*-атомы углерода. Из ДА (5)²⁻ образуются продукт метилирования только по карбонильному атому углерода (**12b**) и продукты фенилирования **24**, **25**, **26** (3:1:1).

Привлекательность арилтриметиламмониевых солей как модельных реагентов заключается в том, что, варьируя природу заместителя в арильном фрагменте, можно изменять активность последнего как ЕТ-реакционного центра. Это позволило выявить влияние природы реагента на соотношение скоростей механизмов S_N и ЕТ. Для АР (5)⁻ установлено, что увеличение сродства к электрону ароматического фрагмента аммониевой соли уменьшает вклад механизма S_N (табл. 2).⁶⁹ Поскольку усиление электроноакцепторных свойств реагента должно ускорять и S_N-, и ЕТ-процесс, выявленная закономерность указывает на большую чувствительность скорости превращения по механизму ЕТ к данному фактору. Это согласуется с величинами коэффициентов чувствительности в корреляционных уравнениях Гаммета для скоростей конкурирующих процессов: ρ_{S_N} составляет ~1.5–2 (для реакций арилтриметиламмониевых солей с нуклеофилами) и ρ_{ЕТ} ≈ 8 (оценена с использованием уравнения Маркуса, см.⁶⁹).

Величина вклада механизма S_N лучше коррелирует со значениями потенциала полуволны (E_{1/2}) полярографического восстановления, нежели констант σ⁻ заместителей в бензольном кольце аммониевых солей. Показательно, что положение метильной группы не влияет на этот вклад. Причина, вероятно, в том, что скорость процесса S_N практически не чувствительна к данному фактору, а в процессе ЕТ реакционным центром является бензольное кольцо в целом.^{69, 70}

Вывод о большей чувствительности скорости процесса ЕТ к строению реагента⁶⁹ соответствует увеличению степени обращения конфигурации окт-2-ильного фрагмента при образовании спирта **12** в реакции натриевой соли АР (5)⁻ с энантиомерными 2-замещенными октанами⁵⁹ в ряду:

Схема 4

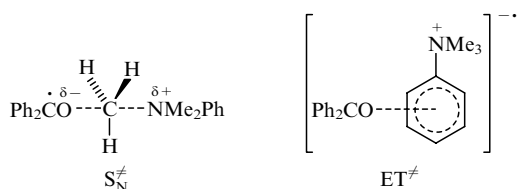


Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 3-ClC₆H₄, бифенил-4-ил, 1-нафтил.

$I < Br < OMs$. Способность 2-OctX ($X = I, Br, OMs$) принимать электрон ($E_{1/2}$ равен $-1.69, -2.34, -2.72$ В соответственно относительно нормального каломельного электрода (НКЭ)⁷³) изменяется в большей степени, чем нуклеофугность группы X в этом ряду.^{5,74} Поэтому естественно полагать, что выявленная зависимость обусловлена в первую очередь чувствительностью к природе X скорости превращения по механизму ЕТ.

В реакциях калиевых солей АР кетонов RC_6H_4Bz ($R = 4-Me, 3-Me, 3-OMe, 3-F$) с $PhMe_3NClO_4$ в ТГФ отношение $S_N:ET$ составляет $\sim 1.5-2$ и практически не зависит от природы заместителя R .⁷⁰ Это означает, что скорости взаимодействия по конкурирующим механизмам примерно одинаково чувствительны к природе заместителя R . Величины $\rho_{S_N} \approx -4.7$ и $\rho_{ET} \approx -3.5$, оцененные по влиянию заместителя на кинетическую основность и потенциалы окисления АР монозамещенных производных бензофенона, согласуются с этим наблюдением.

Природа катиона и сольватирующая способность среды оказывают существенное влияние на скорость и региоселективность реакций солей АР кетонов с алкилгалогенидами⁴⁹⁻⁶¹ и солями $ArMe_3NClO_4$.^{70,72} Оно может быть связано с зависимостью от этих факторов соотношения как различных типов ионных ассоциатов металлкетиллов,⁷⁵ так и нуклеофильной и электронодонорной составляющих их реакционной способности. Влияние ионной ассоциации на соотношение механизмов S_N и ЕТ в реакциях щелочных солей АР (5)⁻ с $PhMe_3NClO_4$ изучалось путем варьирования природы металла (Li, Na, K), замены растворителя (ТГФ и ГМФТА) и внесения добавок, образующих комплексы с катионом металла (дибензо-18-краун-6 и тетраметилэтилендиамин).^{70,72} Установлено, что уменьшение радиуса противоиона в соли АР снижает вклад механизма S_N с 59 до 11% для реакций в ТГФ. Поскольку переход от кетилкалия к кетиллитию в ТГФ сопровождается усилением ионной ассоциации, исходная система стабилизируется в большей степени, нежели S_N - и ЕТ-переходные состояния ($S_N^\ddagger$ и $ET^\ddagger$ соответственно), и оба конкурирующих процесса должны замедляться.⁵ Уменьшение вклада механизма S_N обусловлено, по-видимому, тем, что в его переходном состоянии заряд нуклеофила частично нейтрализован. Вследствие этого S_N -переходное состояние имеет меньшее сродство к катиону металла и стабилизируется в меньшей степени, чем ЕТ-переходное состояние, в котором отрицательный заряд делокализован, но не нейтрализован.^{5,70,72}

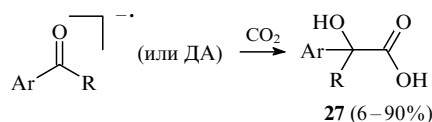


Следовательно, энергия активации процесса S_N более чувствительна к природе щелочного металла.^{70,72} Этот вывод справедлив и для реакций АР (5)⁻ с алкилгалогенидами.

Повышение полярности растворителя при переходе от ТГФ к ГМФТА увеличивает вклад маршрута ЕТ до 83–87%. При этом практически полностью нивелируется влияние природы катиона металла на соотношение конкурирующих путей в реакции АР (5)⁻ с $PhMe_3NClO_4$, поскольку в ГМФТА определяющий вклад в реакционную способность вносят свободные ионы.⁷²

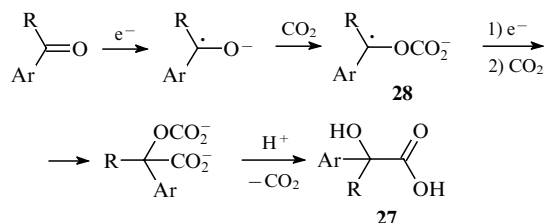
Возможности использования АР и ДА диарилкетонов, генерированных восстановлением кетонов щелочными металлами в жидком аммиаке, диметоксиэтаноле, ТГФ, а также электрохимически в ДМФА, ацетонитриле, *N*-метилпирролидоне, в качестве нуклеофильных синтонов весьма разнообразны. Эти превращения осуществляются преимущественно по кетогруппе и лишь в редких случаях по ароматическому кольцу.

Анионные формы ароматических кетонов присоединяют CO_2 по карбонильному атому углерода с образованием α -гидрокси- α -арилкарбоновых кислот **27**.⁷⁶⁻⁸⁸



$Ar = Ph$, бифенил-4-ил, 2-флуоренил, 4- MeC_6H_4 , 3- MeC_6H_4 , 4- $MeOC_6H_4$, 3- $MeOC_6H_4$, 2- ClC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 2- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ;
 $R = Me$, cyclo- C_6H_{11} , Ph , 4- MeC_6H_4 , 4- $MeOC_6H_4$, 4- ClC_6H_4 , 4- FC_6H_4 .

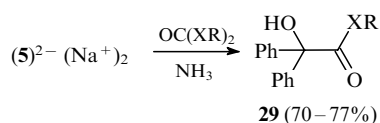
Карбоксилирование по *ortho*- или *para*-положениям бензольного кольца зафиксировано только для дилитиевой соли ДА фенилциклогексилкетона в ТГФ.^{77,87} Выход кислот **27** возрастает при переходе от АР к ДА и от химического к электрохимическому генерированию этих АФ, причем наибольшие выходы (80–90%) достигаются для 2-ацетилфлуорена и 4-ацетилбифенила,⁷⁹ бензофенона и ряда его хлор- и фторпроизводных⁷⁸ в ДМФА. Сохранение атома галогена в продуктах реакции означает, что скорость карбоксилирования не менее чем на два порядка превышает скорость распада АР даже хлорпроизводных кетона **5**.⁷⁸ Предполагается⁸⁶ реализация следующего процесса.



$Ar = Ph$, бифенил-4-ил, 2-флуоренил, 4- MeC_6H_4 , 3- MeC_6H_4 , 4- $MeOC_6H_4$, 3- $MeOC_6H_4$, 2- ClC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 2- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ;
 $R = Me$, cyclo- C_6H_{11} , Ph , 4- MeC_6H_4 , 4- $MeOC_6H_4$, 4- ClC_6H_4 , 4- FC_6H_4 .

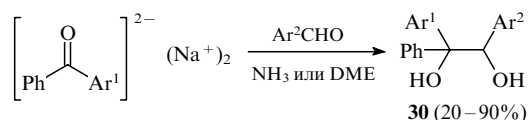
После одноэлектронного восстановления кетона АР взаимодействует с CO_2 как *O*-нуклеофил. Далее происходят либо электрохимическое, либо химическое (под действием АР) восстановление АР **28** и присоединение второй молекулы CO_2 по карбонильному атому углерода образующегося дианиона. Протонирование и декарбоксилирование осуществляются при обработке реакционной массы.

В реакциях натриевых солей ДА (5)²⁻ с диалкилкарбонатами и -тиокарбонатами в жидком аммиаке образуются эфиры бензиловой кислоты **29**.⁷⁶



$XR = OMe, OEt, O(CH_2)_2NEt_2, S(CH_2)_2NEt_2$.

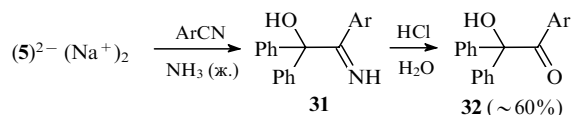
Взаимодействие ДА диарилкетонов с ароматическими альдегидами в ДМЭ и жидком аммиаке приводит к гликолям **30**.⁷⁶



$\text{Ar}^1 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{бифенил-2-ил};$

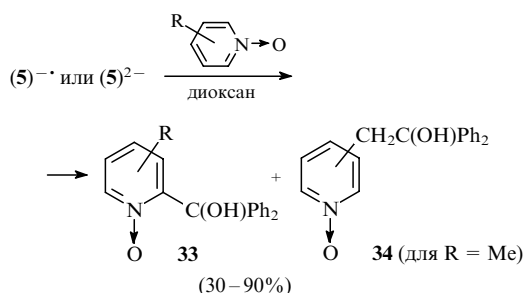
$\text{Ar}^2 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Наибольший выход трифенилгликоля ($\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ph}$, 91%) достигается в реакции динатриевой соли ДА ($\mathbf{5}^{2-}$) с бензальдегидом в жидком аммиаке.⁸⁹ Взаимодействие этого ДА с ароматическими нитрилами в жидком аммиаке приводит к кетиминам **31**, гидролизом которых получают α -арилбензоины **32**.⁷⁶



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

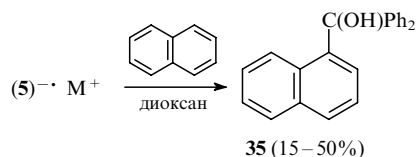
При взаимодействии щелочных солей АФ кетона **5** с *N*-оксидами пиридина, пиколинов и хинолина в диоксане⁹⁰⁻⁹⁴ происходит гидроксидифенилметилирование по α -положению гетероцикла, при этом получают спирты **33**. Кроме того, в результате гидроксиалкилирования по метильной группе из *N*-оксидов пиколинов образуются спирты **34**. Наибольшие выходы достигнуты с использованием литиевых солей ДА.



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, 2,3\text{-бензо}.$

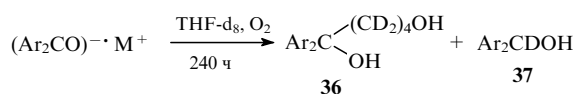
В реакции солей АР ($\mathbf{5}^{2-}$) с нафталином в диоксане образуется 1-нафтилдифенилметанол (**35**).⁹⁵ Наибольший

его выход ($\sim 50\%$) наблюдается при использовании литиевой соли, что авторы объясняют наименьшей степенью ионной ассоциации соответствующей соли АР.⁹⁶



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}.$

Щелочные соли ДА ($\mathbf{5}^{2-}$ и $\mathbf{6}^{2-}$) при длительном (более 200 ч) выдерживании в ТГФ-*d*₈ подвергаются 4-гидроксibuтированию по карбонильному атому углерода с образованием спиртов **36**, выходы которых в случае наиболее активных литиевых солей составили 75 и 55% соответственно.⁹⁷ При использовании солей Na или K в заметных количествах получались также спирты **37**.



$\text{Ar}_2\text{CO} = \mathbf{5} \text{ или } \mathbf{6}; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}.$

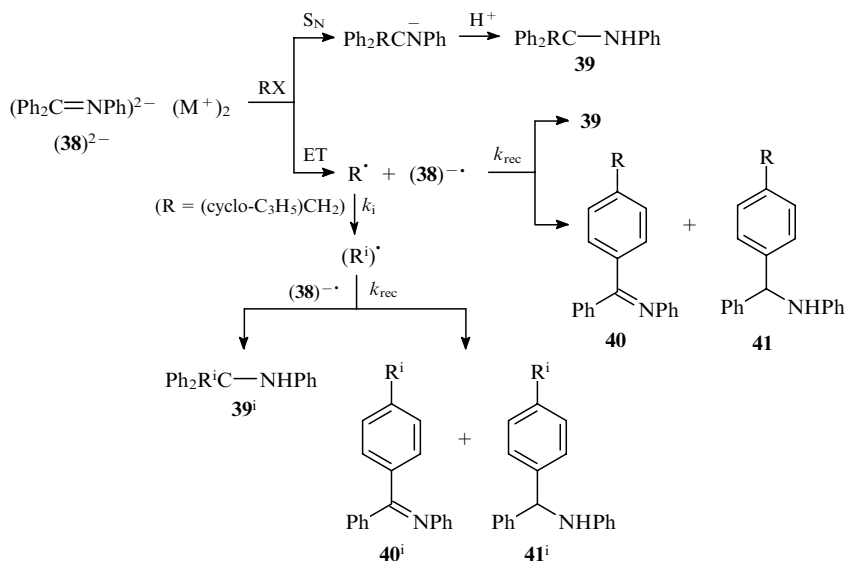
4. Алкилирование дианиона бензофенонанила

Дианион бензофенонанила (**38**), генерированный действием щелочного металла в ТГФ, алкилируется по азометинному атому углерода, давая амин **39**, и по *пара*-положению бензольного кольца с образованием анила **40** и анилина **41** (схема 5).⁹⁸⁻¹⁰⁰

Алкилирование ДА (**38**)²⁻ *трет*-алкил- и адамантилгалогенидами, очевидно, осуществляется по механизму ЕТ.⁹⁸

Характер реакционной способности ДА (**38**)²⁻ по отношению к первичным алкилгалогенидам установлен с использованием циклопропилметилгалогенидов. В этих реакциях образуются продукты, содержащие не только циклопропилметильный, но и бут-3-енильный фрагменты (см. схему 5). Однако ориентация их вхождения различна, поэтому маловероятно, чтобы в обоих случаях осуществлялся один и тот же механизм. При этом алкилирование по ароматическому кольцу приводит только к соединениям с бут-3-енильным фрагментом (**40**ⁱ и **41**ⁱ) и, следовательно, протекает по меха-

Схема 5

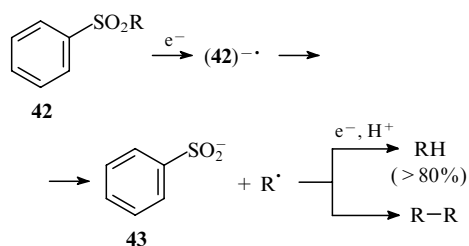


$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{tert-C}_5\text{H}_{11}, 1\text{-Ad}, 2\text{-Ad}, (\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{CH}_2; \text{R}^i = \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2; \text{Ad} \text{ — адамантил}.$

низму ЕТ, в то время как алкилирование по азометиновой группе — к соединениям как с циклопропилметильным (**39**), так и бут-3-енильным заместителями (**39**ⁱ), что свидетельствует о реализации механизмов S_N и ЕТ. Алкилхлориды не дают изомеризованных продуктов, что указывает на механизм S_N, но изомеры появляются при переходе к бромидам и иодидам, с большим выходом в последнем случае. Это подтверждает вывод (см. выше) о большей чувствительности скорости процесса по механизму ЕТ по сравнению с механизмом S_N к природе атома галогена.^{57, 59, 69, 73} Возрастание выхода таких продуктов наблюдается также в ряду K < Na < Li, что согласуется с представлением^{57, 72} о большей чувствительности скорости в процессе S_N к природе противоиона в соли АФ. С выявленными закономерностями согласуются результаты взаимодействия солей ДА (**38**)²⁻ с PrⁱHal:¹⁰⁰ выход амина **39**, образующегося по механизму S_N, возрастает при переходе от иодида к хлориду и от литиевых солей ДА к калиевым.

IV. Реакции анион-радикалов алкиларилсульфонов с алкилгалогенидами

Анион-радикалы, возникающие при катодном восстановлении алкиларилсульфонов **42**,^{101–103} неустойчивы и распадаются на арилсульфинат-анион **43** и алкильный радикал, который преимущественно восстанавливается в алкан.



Образующийся из АР *орто*-дисульфонов **44a–g**^{104–106} алкильный радикал рекомбинирует со вторым эквивалентом АР (**44**)^{•-} по *месо*- или *пара*-положениям по отношению к

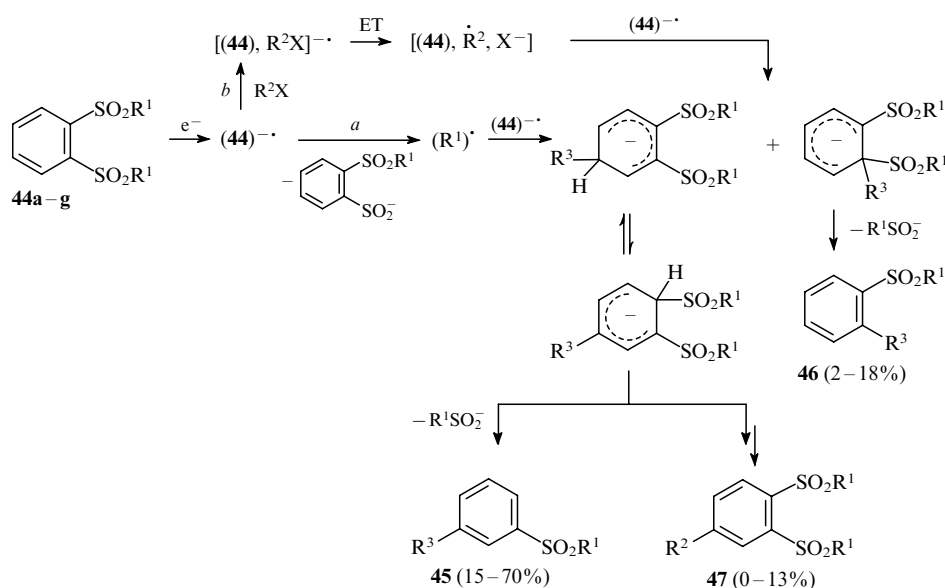
одной из алкилсульфонильных групп с образованием в конечном счете алкилированных по бензольному кольцу сульфонов **45** и **46** с преобладанием первого (схема 6). Таким образом, электролиз эквимольной смеси дисульфонов **44b** и **44d** приводит к смеси всех четырех возможных сульфонов **45** в приблизительно равных количествах.

При электролизе в присутствии избытка алкилгалогенида суммарный выход сульфонов **45–47** составляет 60–80%.¹⁰⁶ Преобладающими являются продукты *пара*-алкилирования **45** и **47**. В реакциях с α,ω-дибром- и -бромхлоралканами атом брома замещается на ароматический фрагмент, тогда как продуктов замещения атома хлора и бисариллирования дигалогеналкана не наблюдается. При использовании оптически активного *sec*-C₈H₁₇Br происходит полная рацемизация, что исключает механизм S_N. Отсутствие продуктов с циклопентилметильным фрагментом при электролизе сульфона **44b** в присутствии гекс-5-енилбромида объясняется в рамках схемы 6 большей скоростью рекомбинации АР (**44b**)^{•-} с гексенильным радикалом по сравнению с изомеризацией последнего.^{1, 2, 107} Тот факт, что при ЦВА сульфонов **44** добавление алкилгалогенида делает восстановление необратимым без возрастания тока, рассматривается авторами работы¹⁰⁵ как указание на промежуточное образование комплекса АР (**44**)^{•-} с алкилгалогенидом, в котором далее происходит перенос электрона (см. схему 6). Региоселективность рекомбинации возникающего алкильного радикала с АР, по мнению авторов работы¹⁰⁶, определяется в первую очередь стерическими факторами.

V. Алкилирование и цианариллирование анионных восстановленных форм ароматических нитрилов

Анионные формы ароматических нитрилов отличаются от АФ нитроаренов и ароматических кетонов более благоприятным для модифицирования остова распределением избыточной электронной плотности: 70–80% ее локализовано в кольцевом фрагменте.^{108–113} Наиболее детально природа продуктов, механизм и региоселективность алкилирования

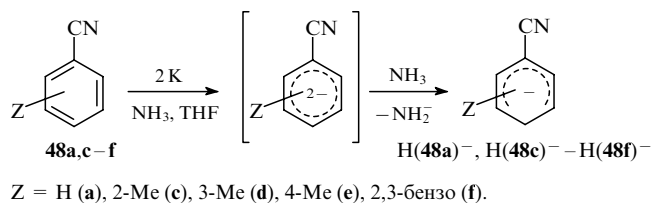
Схема 6



R¹ = Me (**a**), Et (**b**), Prⁿ (**c**), Buⁿ (**d**), n-C₅H₁₁ (**e**), n-C₆H₁₃ (**f**), n-C₈H₁₇ (**g**); R²X = PrⁱBr, BuⁿBr, BuⁿI, BuⁱBr, n-C₇H₁₅Br, n-C₈H₁₇Br, *sec*-C₈H₁₇Br, CH₂=CH(CH₂)₄Br, n-C₁₈H₃₇Br, Br(CH₂)₄Br, Br(CH₂)₄Cl, Br(CH₂)₁₀Br, BrCH₂CH(Me)CH₂Cl; R³ = R¹ (путь *a*) или R² (путь *b*).

изучены для взаимодействия щелочных солей АФ бензонитрила (**48a**),^{114–117} его 2-метокси- (**48b**),¹¹⁸ 2-метил- (**48c**),¹¹⁷ 3-метил- (**48d**),^{117, 119} 4-метилпроизводных (**48e**),^{117, 120} 1-нафтонитрила (**48f**),^{115–117, 121, 122} 9-цианоантрацена (**49**),^{123, 124} фтало- (**50**)^{125, 126} и терефталонитрилов (**51**)^{127–130} и 9,10-дицианоантрацена (**52**)¹³¹ с алкилгалогенидами.

Дианионы нитрилов **48a–f** в отличие от АР основные настолько, что при генерировании в жидком аммиаке протонируются по *para*-положению к цианогруппе с образованием ЦГДА $\text{H}(\text{48a})^- - \text{H}(\text{48f})^-$. Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C с привлечением квантово-химических расчетов установлено,^{108, 113} что основная часть π -заряда ($\sim 80\%$) этих ЦГДА находится в пентадиенильном фрагменте, главным образом в *ipso*-положении по отношению к цианогруппе: величина π -зарядов $q_\pi \approx -0.42 \div -0.44$.



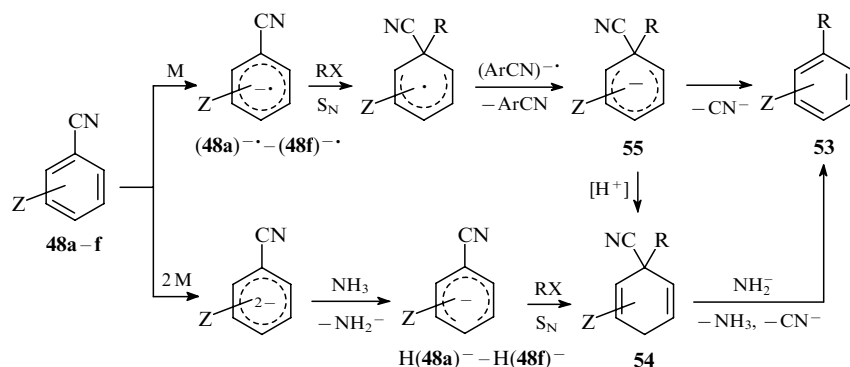
В то же время ДА нитрилов **49**, **51**, **52** устойчивы в жидком аммиаке.^{108, 128, 131} Дианион (**49**)²⁻ превращается в ЦГДА $\text{H}(\text{49})^-$ при действии воды или метанола.¹⁰⁸

При взаимодействии АР и ЦГДА, генерированных из нитрилов **48a–f**, с алкилгалогенидами^{114–124, 132, 133} образуются продукты алкилирования по ароматическому ядру: алкиларены **53** вследствие замещения цианогруппы алкильным фрагментом и цианалкилдигидроарены **54** в результате его *ipso*-присоединения (схема 7).

Таким образом, оба продукта (**53** и **54**) образуются из одного предшественника — аниона **55** (см. схему 7). Анион-радикалы (**48a**)^{-•} – (**48f**)^{-•} алкилируются по *ipso*-положению по отношению к цианогруппе.^{114, 117, 119, 120, 122} В то же время первичными продуктами алкилирования ЦГДА являются дигидроарены **54**, а алкиларены **53** образуются в результате их дегидроцианирования под действием присутствующего в системе амид-иона.^{115–120}

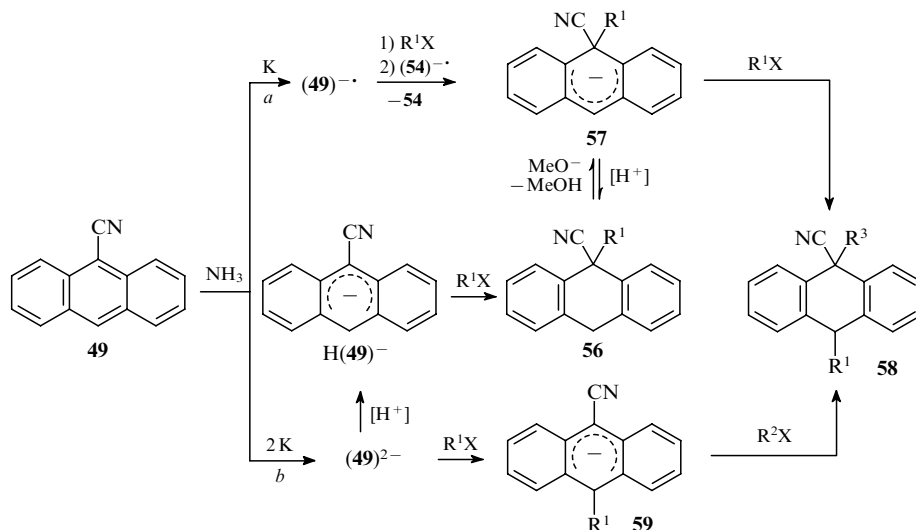
Общие выходы продуктов алкилирования весьма высоки и в реакциях дважды восстановленных нитрилов достигают 75–90%. При добавлении алкилгалогенида к солям АФ («прямое» смешение реагентов) основным продуктом реакции является алкиларен **53**. Отношение **53**:**54** изменяется в диапазоне от 90 до 2, причем доля диена **54** увеличивается при замене нафталинового остова бензольным,¹¹⁶ при введении

Схема 7

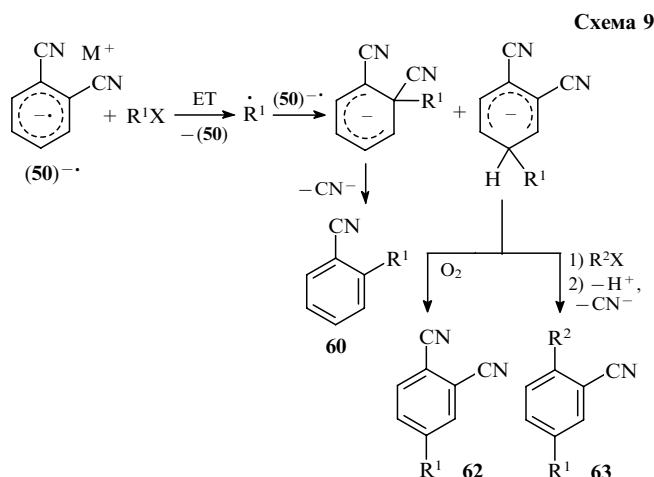


$\text{Z} = \text{H (a), 2-MeO (b), 2-Me (c), 3-Me (d), 4-Me (e), 2,3-бензо (f)}$; $\text{M} = \text{Li, Na, K}$; $\text{RX} = \text{MeI, Bu}^n\text{Hal (Hal = Cl, Br, I), Bu}^n\text{Br, Bu}^n\text{Br, cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{Br, CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{Br, BnBr, 3-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br, cyclo-C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$.

Схема 8



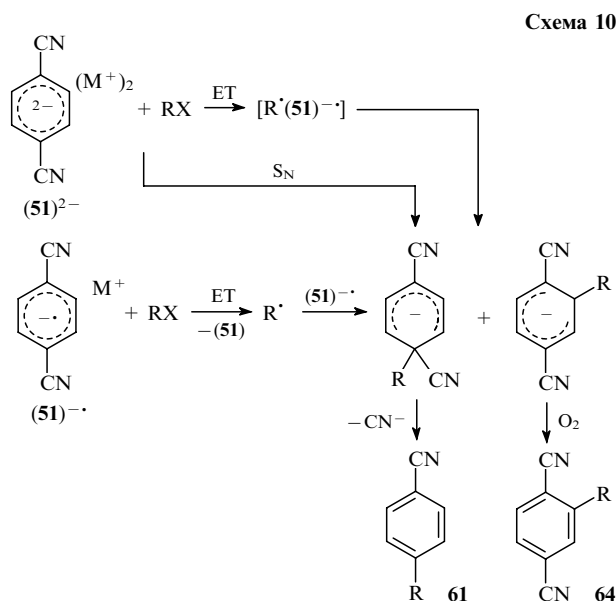
$\text{R}^1\text{X} = \text{MeI, Bu}^n\text{Br, Bu}^n\text{I, cyclo-C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$; $\text{R}^2\text{X} = \text{MeI}$; $[\text{H}^+] = \text{NH}_4\text{Cl, MeOH}$; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ (путь a) или R^2 (путь b).



$M = Na, K; R^1X = Bu^nHal (Hal = Br, I), Bu^sBr, Bu^tBr, Bu^iHal$
 $(Hal = Br, I), CH_2=CH(CH_2)_4Br, n-C_8H_{17}Br, cyclo-C_3H_5CH_2Br,$
 $R^2X = R^1X$ (если R^1 — первичный алкил) или Bu^nBr .

метильной группы в *para*-положение к цианогруппе,^{116, 119, 120} при переходе от алкилхлоридов к алкилиодидам^{114, 116, 122} и при замене линейного алкильного фрагмента на разветвленный,¹¹⁹ вероятно, вследствие более эффективного «гашения» амид-иона алкилгалогенидом или продуктом его аммонолиза. Прибавление раствора литиевой соли ЦГДА в смеси NH_3 –ТГФ к избытку алкилгалогенида («обратное» смешение) позволяет предотвратить дегидроцианирование диена **54** и получить его в качестве основного продукта.^{117, 118} Алкиларен **53** может быть получен действием амида натрия на первично образующуюся смесь продуктов алкилирования.¹²⁰

Анион-радикал $(49)^{\bullet-}$ алкилируется по *unco*-положению с образованием диена **56**, поскольку его предшественник — анион **57** — не децианируется. Реакции ДА $(49)^{2-}$ приводят к



$M = Li, Na, K; RX = Bu^nHal (Hal = Cl, Br, I), Bu^sBr, Bu^tBr, Bu^iHal$
 $(Hal = Br, I), n-C_5H_{11}Br, n-C_8H_{17}Br, cyclo-C_6H_{11}Br, AllBr,$
 $(CH_2=CMeCH_2)Br, CH_2=CH(CH_2)_2Br, CH_2=CH(CH_2)_3Br,$
 $CH_2=CH(CH_2)_4Br, cyclo-C_3H_5CH_2Br.$

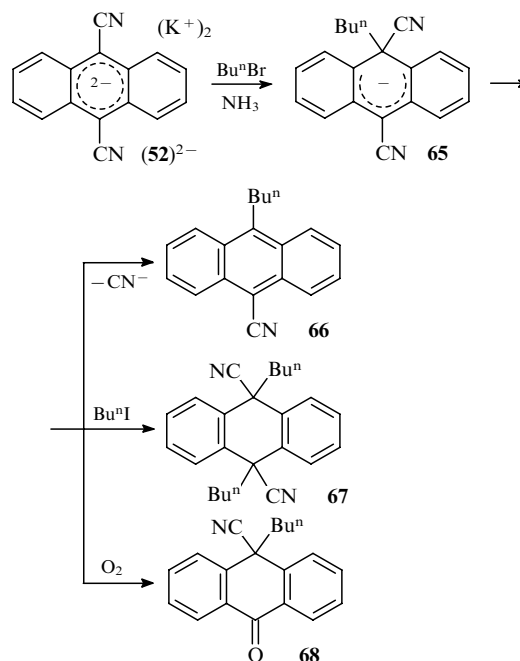
9,10-диалкил-9,10-дигидроантраценам **58**, в том числе содержащим различные алкильные фрагменты (выходы 70–80%)¹²⁴ (схема 8). Судя по строению продуктов, образующихся при последовательном действии на ДА $(49)^{2-}$ алкилгалогенидов R^1X и R^2X , он алкилируется по *para*-положению по отношению к цианогруппе, давая анион **59**.

Алкилдигидроантрацены **56** селективно образуются при алкилировании ЦГДА $H(49)^-$, возникающего из ДА $(49)^{2-}$ при действии NH_4Cl (см. схему 8). Отсутствие в продуктах алкилантрацена показывает, что ЦГДА **57** не децианируется из-за малого выигрыша в энергии при ароматизации остова, что отличает этот процесс от алкилирования АФ бензо- и нафтонитрилов (см. схему 7) или динитрилов **50** и **51** (схемы 9, 10).

В реакциях АФ динитрилов **50** (см.^{125, 126}) и **51** (см.^{127–130}) с алкилгалогенидами образуются соединения, отвечающие замещению цианогруппы (**60** и **61**) и атома водорода (**62–64**) (см. схемы 9 и 10), с суммарными выходами до 90%. Отношение продуктов алкилирования по *unco*- и незамещенному положениям изменяется в интервале 0.8–5. В реакциях ДА $(51)^{2-}$ оно возрастает в интервале 4–100 при изменении алкильного фрагмента в ряду третичный < вторичный < изоалкильный < нормальный и галогена в ряду $I < Br < Cl$.

В жидком аммиаке при $-33^\circ C$ АР $(52)^{\bullet-}$ не взаимодействует с алкилгалогенидами, а ДА $(52)^{2-}$ алкилируется действием Bu^nBr по *unco*-положению.¹³¹

Возникающий при этом ЦГДА **65** в атмосфере аргона децианируется с образованием 10-бутил-9-цианоантрацена (**66**), а при действии Bu^nI превращается в дибутилдигидроантрацен **67**. Проведение реакции без защиты от доступа воздуха приводит к антрону **68**. Выходы продуктов составляют 80–84%.



С использованием механизм-тестирующих реагентов установлено, что ориентация алкилирования АФ моно- и дигидроантраценов непосредственно связана с механизмом реакции.^{114, 116, 119, 122–124, 132} Так, *unco*-алкилирование АР нитрилов **48a,c–f**, **49** и соответствующих ЦГДА, генерируемых протонированием их ДА, первичными алкилгалогенидами в среде жидкого аммиака при $-33^\circ C$ осуществляется по механизму S_N . При этом ориентация обусловлена преимуще-

ственной локализацией избыточной электронной плотности на атоме углерода, связанном с цианогруппой (спектральные и квантово-химические данные).^{108, 113, 124, 134} В алкилировании АР (48e)⁻ при переходе от BuⁿBr к циклопропилметилбромиду появляется вклад механизма ЕТ из-за большего потенциала восстановления нитрила 48e по сравнению с нитрилами 48c и 48d (E° равны соответственно -2.34, -2.23, -2.26 В относительно НКЭ^{135, 136}) и возрастания сродства алкилгалогенида к электрону.¹³⁷

Преобладание механизма S_N в реакциях АР (48a)⁻ с первичными алкилгалогенидами подтверждено с помощью метода импульсного радиолитического исследования температурной зависимости константы скорости реакции этого АР с BuⁿI в N-метилпирролидоне.¹³ В отличие от АР (48a)⁻ в случае АР (48d)⁻ и (48e)⁻ механизм взаимодействия с алкилбромидом изменяется с S_N в NH₃ при -33°C (см.¹³²) на ЕТ в ДМФА при 20°C.¹¹ С использованием способа определения вклада механизма S_N, основанного на сравнении электрохимических параметров исследуемой и модельной (протекающей по механизму ЕТ) реакций,¹² установлено, что АР (48d)⁻ и (48e)⁻, генерированные электрохимически в ДМФА, реагируют с первичными и вторичными алкилгалогенидами RX (R = Me, Et, Buⁿ, Bu^s, *neo*-C₅H₁₁, 1-Ad; X = Cl, Br, I) по обоим механизмам. При этом вклад механизма S_N возрастает (табл. 3) при переходе от разветвленных алкильных групп к нормальным и от иодидов к хлоридам, а также при переходе от АР (48e)⁻ к относительно более слабому восстановителю АР (48d)⁻ (см. выше значения E°).¹¹

Зависимость характера реакционной способности АР от условий реакции можно связать с большей чувствительностью скорости по механизму ЕТ к изменению температуры, при условии что эффекты сольватации в NH₃ и ДМФА подобны и невелики. С этим согласуются данные^{121, 122} о том, что переход от NH₃ или ТГФ, насыщенного NH₃, к чистому ТГФ не изменяет ориентацию и механизм алкилирования АР (48f)⁻.

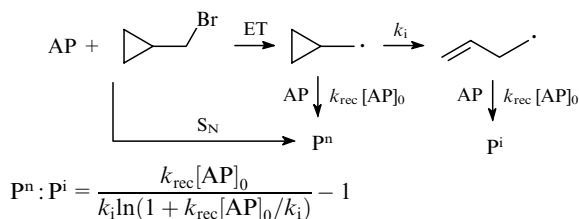
Реакционная способность АР (50)⁻, (51)⁻ и ДА (51)²⁻ по отношению к алкилгалогенидам в жидком аммиаке существенно отлична от преимущественно нуклеофильной активности АР моноцианоаренов 48a–f, 49. Образование в реакциях АР (50)⁻ и (51)⁻ с циклопропилметилбромидом продуктов (Р) как с циклопропилметильным (Pⁿ), так и с бут-3-енильным фрагментом (Pⁱ) указывает на механизм ЕТ (схемы 9, 10 и 11).

Отношения Pⁿ : Pⁱ = 20 и 4 в реакции АР (50)⁻, а также 16 и 3 в реакции АР (51)⁻ (для [АР]₀ = 0.1 и 0.009 моль·л⁻¹ соответственно)^{126, 127, 138} разумно согласуются со значениями Pⁿ : Pⁱ = 39 и 3, рассчитанными для механизма ЕТ.

Таблица 3. Доля механизма S_N в реакциях алкилирования анион-радикалов (48d)⁻ и (48e)⁻ в ДМФА при 20°C.¹¹

Алкил-галогенид	Доля механизма S _N		Алкил-галогенид	Доля механизма S _N	
	(48d) ⁻	(48e) ⁻		(48d) ⁻	(48e) ⁻
MeI	0	0	Bu ⁿ Br	29	26
MeBr	6	5	Bu ⁿ Cl	38	29
MeCl	31	23	Bu ^s I	0	0
EtI	5	2	Bu ^s Br	18	2
EtBr	26	13	Bu ^s Cl	21	11
EtCl	41	23	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁ Hal	—	0
Bu ⁿ I	23	5	(Hal = I, Br, Cl)		

Схема 11



На схеме 11 константа скорости рекомбинации алкильного радикала и АР задается выражением $k_{\text{rec}} = 1/4 k_{\text{dif}} = 1/4(8 RT/3000 \eta) = 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$,³⁸ где η — вязкость жидкого аммиака, равная 0.26 сП при 238 К,¹³⁹ $k_i(-33^\circ\text{C}) = 4.8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (см.¹⁴⁰).

Ориентация рекомбинации АР (51)⁻ с неизомеризованным и изомеризованным алкильными радикалами одна и та же (61ⁿ : 64ⁿ = 61ⁱ : 64ⁱ = 2), что указывает на образование всех продуктов по единому механизму. Способность АР (51)⁻ реагировать по механизму ЕТ подтверждена и изучением кинетики его взаимодействия с замещенными бензилбромидомидом в ДМФА и ацетонитриле.¹⁴¹ Ориентация алкилирования АР (50)⁻ с вхождением циклопропильного и бутенильного фрагментов несколько различна (60ⁿ : 63ⁿ = 2, 60ⁱ : 63ⁱ = 0.8), возможно, благодаря вкладу механизма S_N в образование соединения 60ⁿ.

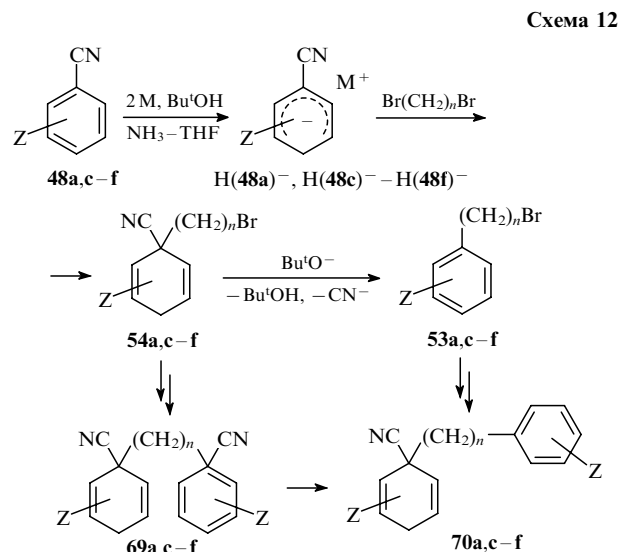
Дианион (51)²⁻ проявляет двойственную реакционную способность по отношению к алкилгалогенидам. Если значение 61ⁱ : 64ⁱ = 2 характерно для пути ЕТ, а по механизму S_N образуется только нитрил 61ⁿ (61ⁿ : 64ⁿ = 13), то доля механизма S_N в этой реакции оценивается как 77%. Механизм ЕТ преобладает в реакциях этого дианиона с вторичными и третичными алкилгалогенидами, а также с первичными алкилиодидами и характеризуется низкой селективностью: количества продуктов *umco*- и *orto*-алкилирования сопоставимы (*umco* : *orto* = 2–6). Напротив, взаимодействуя с первичными алкилхлоридами и бромидомидом как нуклеофил, ДА (51)²⁻ алкилируется по *umco*-положению с высокими селективностью и выходами, что делает эту реакцию общим методом синтеза *n*-алкил-¹²⁸ и *n*-(ω -алкенил)бензонитрилов.¹³⁰

Введение дополнительной цианогруппы в *orto*- или *para*-положение к уже присутствующей (переход от нитрила 48a к динитрилам 50 и 51) приводит к изменению механизма взаимодействия АР с первичными алкилбромидомидом с S_N на ЕТ. Напротив, увеличение степени восстановления субстрата (переход от АР (51)⁻ к ДА (51)²⁻) делает преобладающим механизм S_N. По результатам расчета (методом РМ3/РНФ) энергетических характеристик процессов S_N и ЕТ в реакциях АР (48a)⁻, (51)⁻ и ДА (51)²⁻ с MeBr как модельным реагентом и электронного строения этих АФ^{127, 128} соотношение теплот образования первичных продуктов процессов S_N (циклогексадиенильный радикал для АР и ЦГДА для ДА) и ЕТ (алкильный радикал и продукт одноэлектронного окисления АФ) соответствует кинетической предпочтительности механизма S_N, обусловленной формированием связи (ср. с данными работ^{15, 16, 142}). Она уменьшается при переходе от ДА (51)²⁻ к АР (48a)⁻ и далее к АР (51)⁻, что отвечает уменьшению разности энthalпий конкурирующих реакций в указанном ряду: $\Delta H_{S_N} - \Delta H_{ET}$ равна -37, -18, -13 (во всех случаях ± 8) ккал·моль⁻¹ соответственно. Согласно расчету, в случае АР (48a)⁻ интервалы энергий между каждой из двух его ВЗМО и НВМО MeBr сопоставимы. В этой ситуации значительное связывание в переходном состоянии механизма S_N должно предопределять его предпочтительность. Пере-

ход от нитрила **48a** к динитрилу **51** сопровождается понижением энергий МО AP в результате введения электроноакцепторной группы. При этом МО AP, занимаемая парой электронов (МОПЭ), удалится по энергии от НВМО MeBr, что снижает скорость и вклад процесса S_N . Наоборот, МО неспаренного электрона сближается с НВМО MeBr, что способствует механизму ET, при условии что он имеет в определенной степени внутрисферный характер.^{143–146} На это указывает наблюдение вторичного кинетического изотопного эффекта,¹⁴⁴ например в реакции AP (**51**) $^{\cdot-}$ с MeI,⁶³ а также то, что энтропия активации процесса ET в реакциях AP может быть отрицательной и сопоставимой с таковой для процесса S_N ($\Delta S_{S_N}^\ddagger - \Delta S_{ET}^\ddagger$ равна $\sim 4 - 10$ кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ град $^{-1}$).^{16, 144} При переходе от AP (**51**) $^{\cdot-}$ к ДА (**51**) $^{2-}$ энергия МОПЭ возрастает и сближается с энергией НВМО MeBr. Тем самым снова создаются предпосылки для преобладания механизма S_N над механизмом ET.

Связь ориентации восстановительного алкилирования ароматических нитрилов с механизмом процесса проявляется в следующих фактах. Алкилирование АР и ЦГДА первичными алкилбромидами по механизму S_N происходит селективно по *unco*-положению, в котором сосредоточена наибольшая электронная плотность. Это соответствует реализации раннего переходного состояния.^{114–116, 121–124} *para*-Алкилирование ДА $(49)^{2-}$ и *unco*-алкилирование ДА $(51)^{2-}$ протекают по механизму S_N , что согласуется как с местом локализации наибольшей электронной плотности в этих ДА, так и с образованием наиболее стабильного в каждом случае ЦГДА.^{124, 128} Меньшая селективность алкилирования АР $(50)^{-}$, $(51)^{-}$ и ДА $(51)^{2-}$ по механизму ЕТ обусловлена тем, что скорости рекомбинации АР с алкильным радикалом по *unco*- и незамещенному положениям сопоставимы. Это в большей мере согласуется с распределением спиновой плотности в АР, чем с относительной стабильностью образующихся при этом ЦГДА.

Характер реакционной способности АФ мононитрилов **48a–f** и динитрила **51** по отношению к первичным алкилбромидам сохраняется и в реакциях этих АФ с дибромалканами ($\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, $n = 3-5$). Взаимодействие литиевой соли ЦГДА



Z = H (**a**), 2-Me (**c**), 3-Me (**d**), 4-Me (**e**), 2,3-бензо (**f**);
n = 3–5; M = Li, Na, K.

N(48d) – с дибромпентаном в варианте «прямого» смешения дает диен **54** и арен **53** (50 и 11% соответственно), а также соединения **69** и **70**, отвечающие замещению брома в первичных продуктах (18 и 7% соответственно).¹¹⁷ В тех же условиях реакция ЦГДА **N(48b)** – с 1-бром-3-хлорпропаном приводит к практически единственному продукту типа **54**, содержащему атом хлора в алкильном фрагменте.¹¹⁸ Диены **54**, содержащие геминальные цианогруппу и α -бромалкильный фрагмент, получены с выходами 55–90% при взаимодействии ЦГДА, генерированных из нитрилов **48a,c–f** восстановлением их литием в смеси NH_3 – ТГФ в присутствии Bu^tOH , с избытком дибромалкана в варианте «обратного» смешения (схема 12).¹¹⁷ Это позволяет свести к минимуму дегидроцианирование и замещение обоих атомов брома, делая тем самым рассматриваемую реакцию удобным одностадийным методом синтеза циклогексадиенов типа **54**.

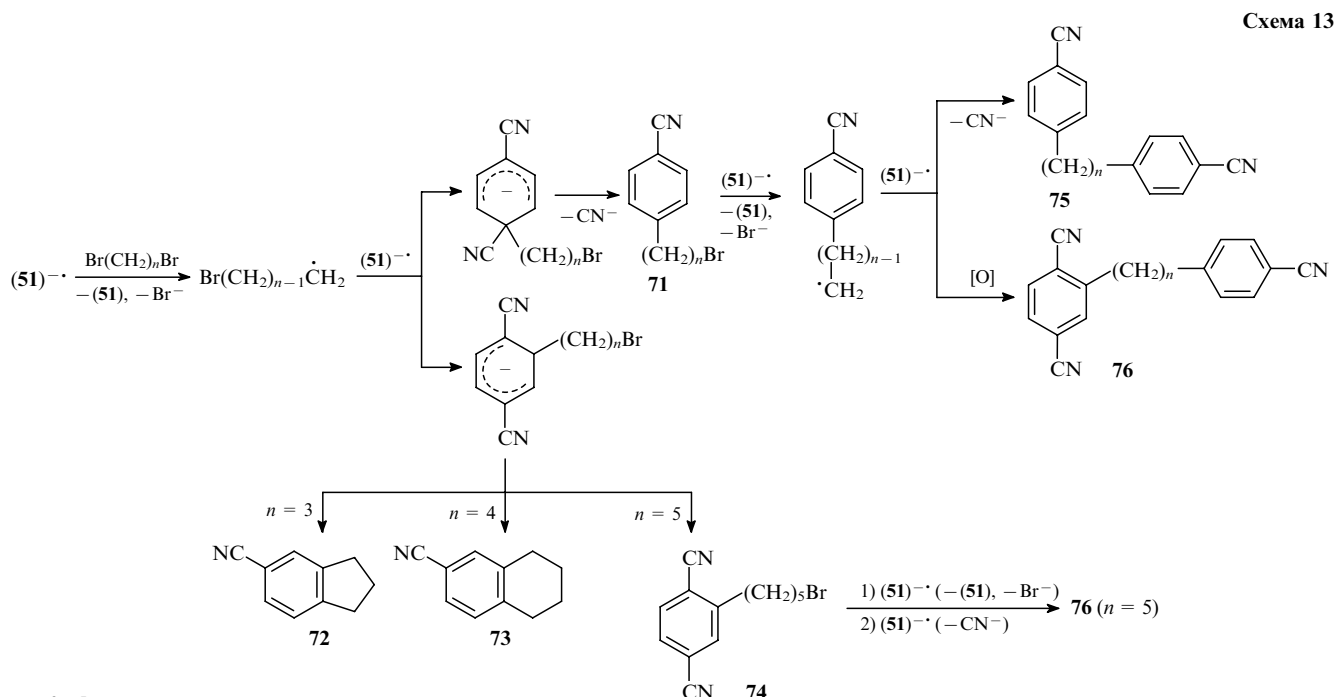
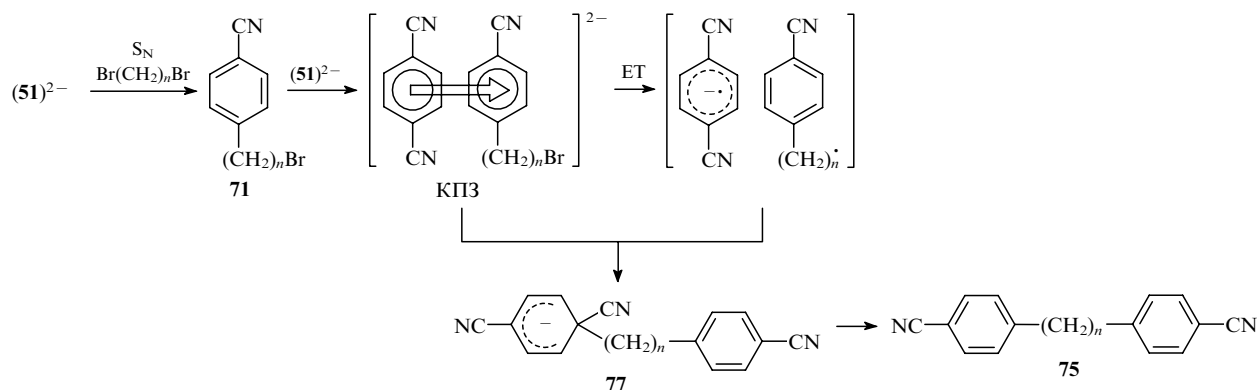

$$n = 3-5.$$

Схема 14



Взаимодействие натриевой соли АР $(51)^{2-}$ с $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ в жидком аммиаке, реализующееся по механизму ET , приводит к смеси продуктов первичного алкилирования АР по *ortho*- (**71**) и незамещенному положению (**72–74**) (30–40%, соотношение $\sim 2:1$), а также продуктов замещения атома брома в нитрилах **71** и **74** — диарилалканов **75** и **76** (10–15%, соотношение $\sim 2:1$) (схема 13).¹⁴⁷ Применение «обратного» смещения практически исключает образование «вторичных» продуктов **75** и **76**.

В то же время в продуктах реакции натриевой соли ДА $(51)^{2-}$ с дибромалканами соединения **71** и **74** отсутствуют. В основном происходит бис-*para*-цианофенилирование дибромалканов с образованием с высокими выходами (80–90%) соединений **75** (через ЦГДА **77**).¹⁴⁷ Это означает, что скорость реакции ДА $(51)^{2-}$ с бромалкилбензонитрилами **71** выше, чем с исходными дибромалканами. Такое соотношение скоростей подтверждено результатами конкурентного взаимодействия ДА $(51)^{2-}$ с нитрилами **71** и соответствующими алкилбромидом и не может быть объяснено реализацией в обеих конкурирующих реакциях механизма S_N . На этом основании для реакции ДА $(51)^{2-}$ с нитрилами **71** предложен механизм, включающий образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) в качестве ключевого интермедиата (схема 14).¹⁴⁷ Это предположение согласуется с данными об образовании КПЗ между аренами и их анионными

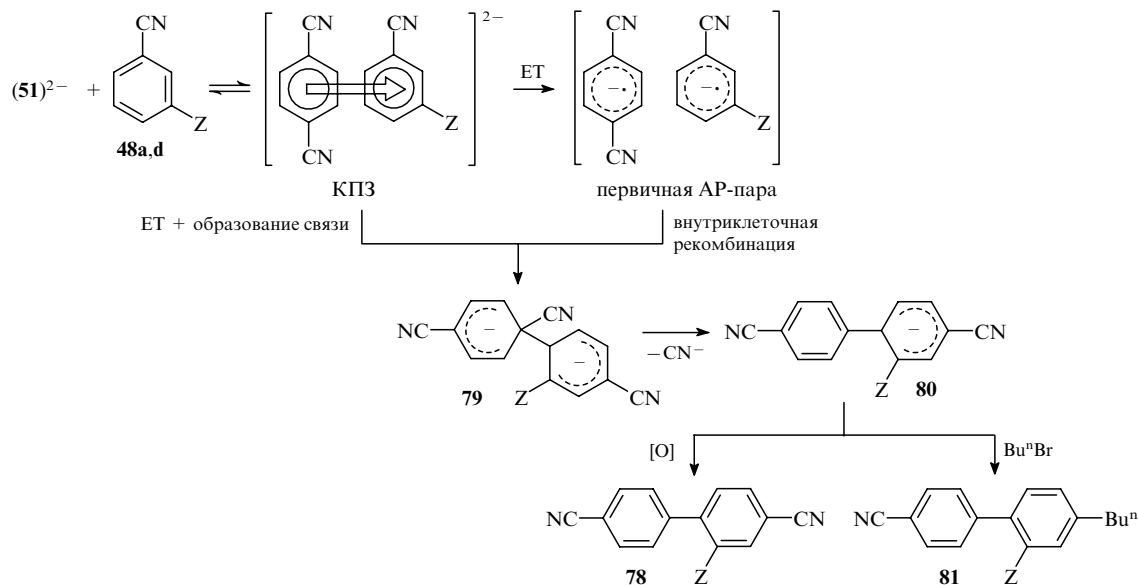
восстановленными формами^{148, 149} и о фиксировании КПЗ как интермедиатов реакций, протекающих по механизму ET .^{150–152}

Образование КПЗ в качестве ключевого интермедиата предполагается и для арилирования ДА $(51)^{2-}$ нитрилами **48a** и **48d** с образованием дицианобифенилов **78** (выход 60–90%)¹⁵³ (схема 15). Согласно предложенной схеме, КПЗ превращается в дианион **79**, который легко децианируется, давая устойчивый в инертной атмосфере ЦГДА **80**. Для реакции с участием нитрила **48a** это проиллюстрировано алкилированием ЦГДА **80** действием Bu^nBr с образованием, в конечном счете, цианобутилбифенила **81**. При контакте с воздухом ЦГДА **80** окисляется с ароматизацией циклогексацидильного фрагмента, превращаясь в бифенил **78**.

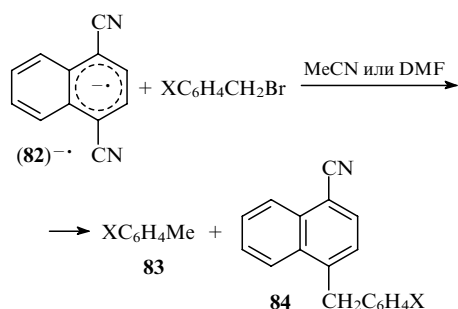
Расчет методом MP2/6-31+G^* показал, что при плоско-параллельном и коаксиальном сближении ДА $(51)^{2-}$ и нитрила **48a** общая энергия системы уменьшается и достигает минимума на расстоянии 3.15 Å. Это вполне соответствует формированию КПЗ, поскольку в таких комплексах, образуемых катион-радикалами¹⁵¹ или АР^{148, 149} и их предшественниками, межплоскостные расстояния составляют 2.9–3.6 Å.

В реакции электрохимически генерированного АР 1,4-дицианонафталина $(82)^{2-}$ с замещенными бензилбромидом в ацетонитриле, приводящей к замещенным толуолам **83** и

Схема 15



нафталинам **84**, выполняется общая для электроноакцепторных и электронодонорных заместителей линейная зависимость $\lg k$ от σ^- заместителя X ($\rho = 2.6$), что согласуется с рассчитанным для внешнесферного диссоциативного процесса ЕТ значением $\rho = 2.5$.¹⁴¹



$X = 4-MeO, 4-Me, 4-Bu^t, H, 4-Br, 3-CN, 4-CN, 3-CF_3, 4-CF_3$.

Для этой же реакции в ДМФА подобная зависимость выполняется для реагентов с электроноакцепторными заместителями X ($\rho = 2.7$), но при переходе к электронодонорным заместителям (Me, Bu^t, MeO) изменяется знак параметра ρ с некоторым уменьшением чувствительности скорости реакции к природе заместителя X ($\rho = -2.1$). Эти данные интерпретируются¹⁴¹ как указание на смену механизма с ЕТ на S_N , вызванное большей чувствительностью скорости процесса S_N к сольватации, поскольку скорости реакции с участием электронодефицитных бензилбромидов (механизм ЕТ) в этих растворителях одинаковы. Анион-радикал $(51)^{\cdot-}$ ($E^\circ = -1.55$ В относительно НКЭ в ДМФА), более электронодонорный, чем АР $(82)^{\cdot-}$ ($E^\circ = -1.30$ В), взаимодействует с замещенными бензилбромидами в ДМФА исключительно по механизму ЕТ. Напротив, изменение природы уходящей группы в электрофильном реагенте при переходе от бензилбромида к бензилтозилату приводит к изменению механизма алкилирования АР $(82)^{\cdot-}$ с ЕТ на S_N с селективным образованием 4-бензил-1-цианоаanthралина **84** и отсутствием толуолов **83**, получающихся только по механизму ЕТ.

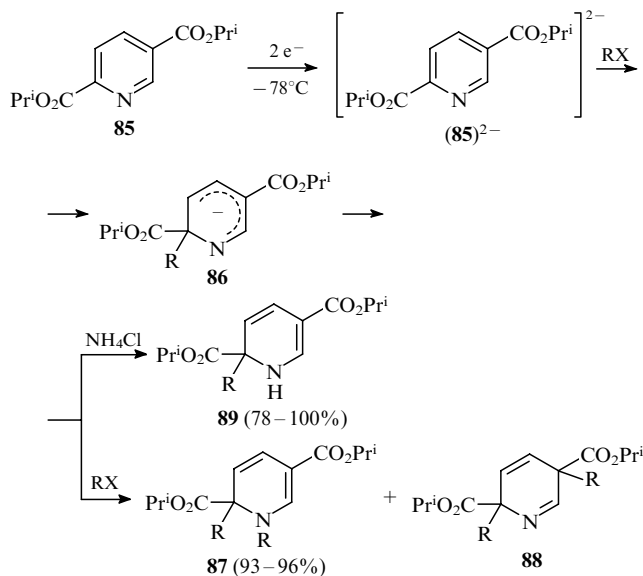
Восстановительная активация моно- и дицианаренов по отношению к алкилирующим (моно- и дигалогеналканы) и арилирующим (моноцианарены) реагентам чрезвычайно важна для синтеза, поскольку открывает удобные одностадийные пути к труднодоступным соединениям: функционализированным по насыщенному атому углерода цианопериферическим, 4-алкилбензонитрилам, бис(*n*-цианофенил)алканам, 4-алкилфталонитрилам, 4,4'-дицианобифенилам. Все перечисленные соединения представляют интерес как потенциальные предшественники аналогов природных биологически активных веществ (репеллентов, гербицидов, лекарственных препаратов)^{154–160} и материалов с широким спектром полезных свойств (жидких кристаллов,^{161–167} супрамолекулярных комплексов,^{168–170} фталоцианиновых пигментов для фотодинамической диагностики и терапии онкологических заболеваний^{171–177}).

VI. Реакции анионных восстановленных форм азотсодержащих гетероциклов с C-электрофилами

Восстановление по Бёрчу¹⁷⁸ и восстановительное алкилирование^{179–187} азотсодержащих гетероциклов, протекающее с промежуточным образованием АФ, тип которых зависит от акцепторной способности субстрата, используется для получения предшественников биологически активных соединений. В ряду производных пиридина высокие выходы 1,2- и

2,5-диалкилдигидропроизводных достигнуты в реакциях 2,5-ди(изопропоксикарбонил)пиридина (**85**) (схема 16).^{179, 180}

Схема 16

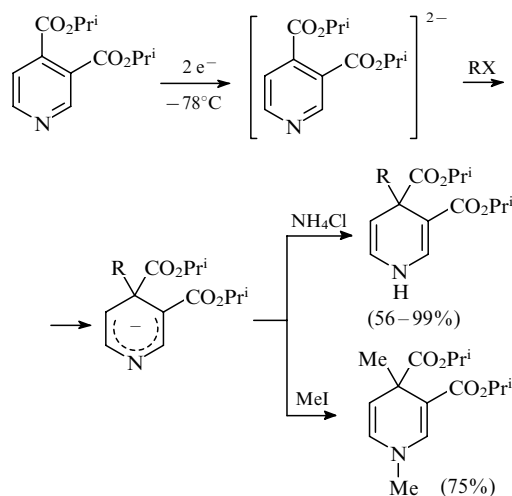


$2e^-$: Na/NH₃; (Na/нафталин) – ТГФ;

$RX = MeI, EtI, Bu^tI, AllBr, \text{эпоксид-}CH_2Br, I(CH_2)_nCl (n = 3-5)$.

Исходя из строения продуктов, авторы предполагают, что ДА $(85)^{2-}$ подвергается алкилированию по положению 2 с образованием ЦГДА **86**, который далее алкилируется, превращаясь в смесь изомерных продуктов **87** и **88**. Значительно более низкая реакционная способность ЦГДА **86**, чем ДА $(85)^{2-}$, позволяет селективно получить моноалкилдигидропроизводное **89**, используя избыток протонирующего агента для «гашения» ЦГДА в течение нескольких секунд после добавления RX . Восстановительное алкилирование 3,4-ди(изопропоксикарбонил)пиридина приводит к аналогичным результатам (схема 17).¹⁸¹ Реакции остальных изомеров эфиров пиридиндикарбоновых кислот протекают неселективно с образованием сложных смесей.

Схема 17



$2e^-$: Na/NH₃; (Na/нафталин) – ТГФ;

$RX = MeI, EtI, \text{эпоксид-}CH_2Br, Ph(CH_2)_2Br, I(CH_2)_3Cl,$

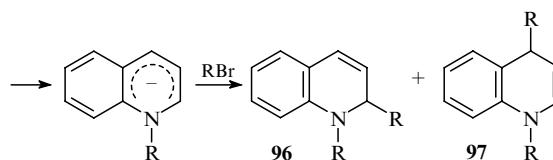
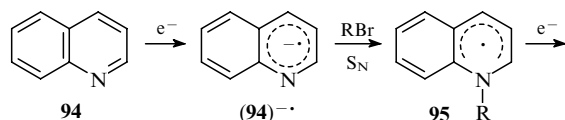
$Br(CH_2)_nBr (n = 3, 4), 2-BrC_6H_4CH_2Br, 2-BrC_6H_4(CH_2)_2Br$.

Из эфиров изомерных пиридинкарбоновых кислот восстановительному алкилированию подвергается лишь эфир никотиновой кислоты, причем выходы 3-алкил-3,6-дигидропроизводных составляют 20–40%.¹⁸⁰

Восстановительное алкилирование *N*-алкил- и *N*-бензоилэтоксикарбонилпиридиниевых солей **90–92** используется как ключевая стадия при получении функционализированных пиперидинов (выходы 45–90%) (схема 18).^{182–184} Соль **90** селективно алкилируется по γ -положению с образованием бензидигидропроизводного **93**. Восстановительное алкилирование солей **91** и **92** менее селективно. Образующиеся дигидропиридины не выделялись в силу их нестабильности, предположения об их строении основаны на структуре продуктов дальнейшего гидрирования и на аналогии с реакцией соли **90**. γ -Изомер является основным продуктом реакций обеих солей (содержание в смеси 60–80%). Природа АФ пиридиниевых солей и механизм их алкилирования не исследованы.

Авторы работы¹⁸⁵ оптимизировали условия восстановительного алкилирования *N*-замещенных пиридиниевых солей и выбрали наиболее удобные защитные группы и заместители, обеспечивающие возможность превращения нестабильных дигидропродуктов в устойчивые соединения, ценные для дальнейшего использования в синтезе.

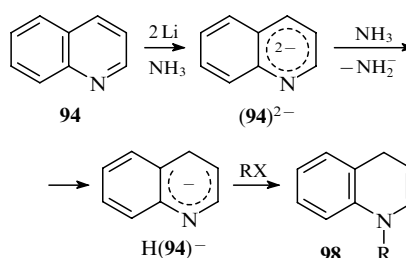
Анион-радикал хинолина (**94**)^{•–}, генерированный электрохимически в жидком NH₃, в присутствии EtBr или BuⁿBr алкилируется по атому азота с последующим восстановлением радикала **95** и превращением образующегося аниона в 1,2- и 1,4-диалкилдигидропроизводные **96** и **97**.¹⁸⁶



R = Et, Buⁿ.

Вывод о реализации показанного выше механизма ЕСЕС, сделанный на основании электрохимических характеристик, означает, что АР (**94**)^{•–} проявляет по отношению к первичным алкилбромидам свойства нуклеофила.

Восстановительное алкилирование хинолина литием в жидком NH₃ приводит к образованию 1-алкил-1,4-дигидропроизводных **98** с высокими выходами.¹⁸⁷ Предполагаемая схема реакции включает протонирование достаточно основного ДА (**94**)^{2–} растворителем и алкилирование образующегося ЦГДА H(**94**)[–].

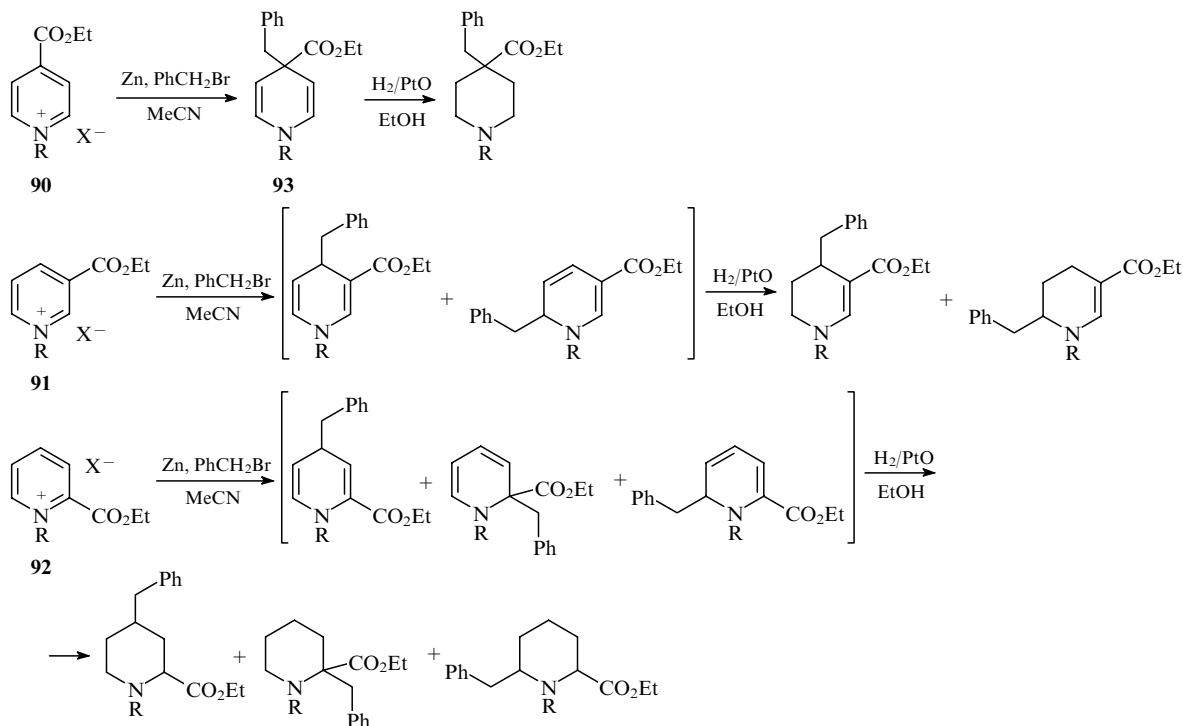


X = Br; R = Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁿ, CH₂Ph;

RX = MeOCH₂Cl, (MeO)₂CO, (MeO)₂SO₂.

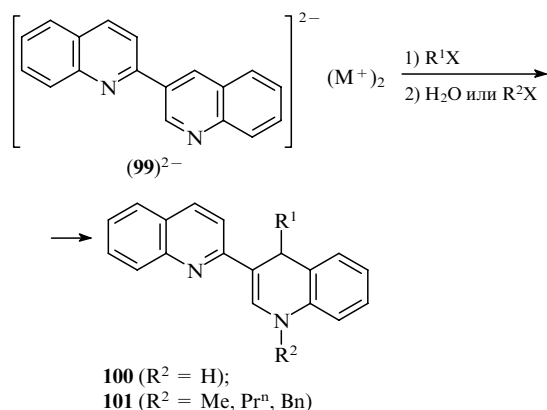
Дианион 2,3'-бихинолина (**99**)^{2–}, полученный действием на предшественник **99** литием или калием в ТГФ,¹⁸⁸ взаимодействует с алкилгалогенидами, аллиловым и бензиловым эфирами фенола с образованием после гидролиза 4'-алкил-

Схема 18



R = Me, X = I; R = PhCH₂, X = Br; R = Bz, X = Cl.

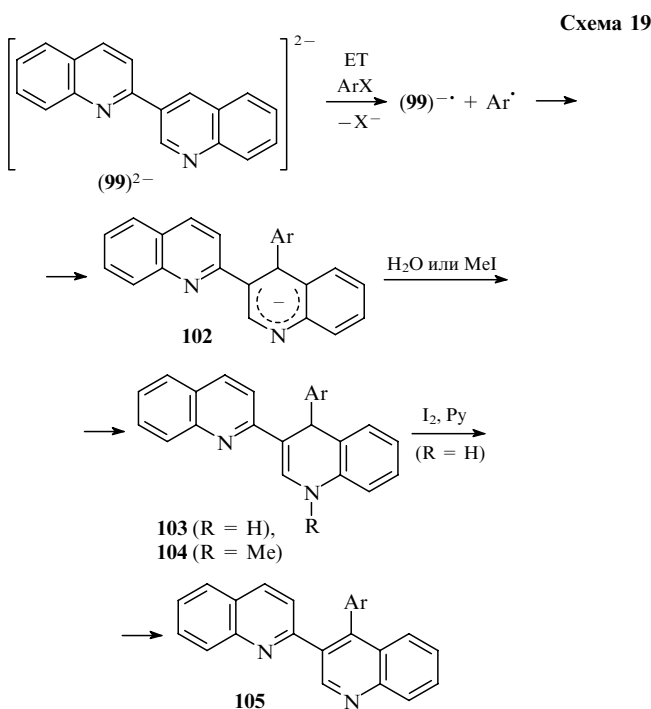
1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов **100**, а после обработки алкилгалогенидом — 1',4'-диалкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов **101** с выходами 78–86%.¹⁸⁹



$\text{R}^1 = \text{Me, Pr}^n, \text{Bu}^n, \text{All, Bn}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, OPh}$; $\text{M} = \text{Li, K}$.

Авторы работ предполагают реализацию механизма ЕТ на основании того, что ориентация алкилирования отвечает месту локализации наибольшей спиновой плотности в АР $(99)^{-\bullet}$ (см.¹⁹⁰). Этому не противоречит увеличение выхода продуктов алкилирования при переходе от алкилбромидов к алкилиодидам. Однако данное предположение не согласуется с влиянием природы противоиона в соли ДА на выход продуктов (при переходе от Li^+ к K^+ он возрастает), а также с относительно низким средством к электрону эфиров фенолов.

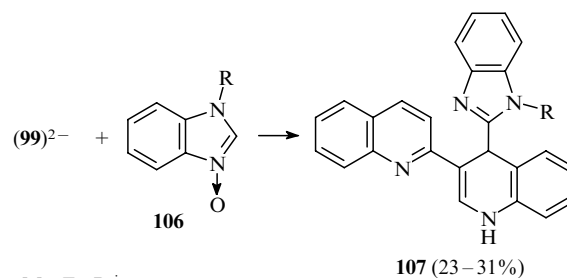
Дианион $(99)^{2-}$ взаимодействует с арил- и гетарилгалогенидами, давая продукты арилирования и дигидроарилирования,^{190,191} что авторы работ связывают с реализацией механизма ЕТ. Образующиеся в ходе реакции АР $(99)^{-\bullet}$ и арильный радикал рекомбинируют по месту наибольшей спиновой плотности в АР, генерируя анион **102**, который



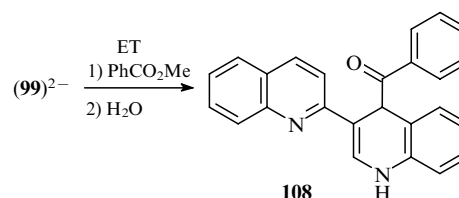
$\text{ArX} = \text{PhBr, 1-BrC}_{10}\text{H}_7, 2\text{-FC}_5\text{H}_4\text{N, 1-Me-2-Cl-бензимидазол, 1-Pr}^i\text{-2-Cl-бензимидазол}$.

превращается при протонировании в 4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин **103** с выходом 64–78%. При действии MeI анион **102** алкилируется по атому азота, превращаясь в 1'-метил-4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин **104** (выход 72–75%). Дигидропродукт **103** количественно ароматизуется при окислении иодом в пиридине с образованием 4'-арил-2,3'-бихинолина **105** (схема 19).

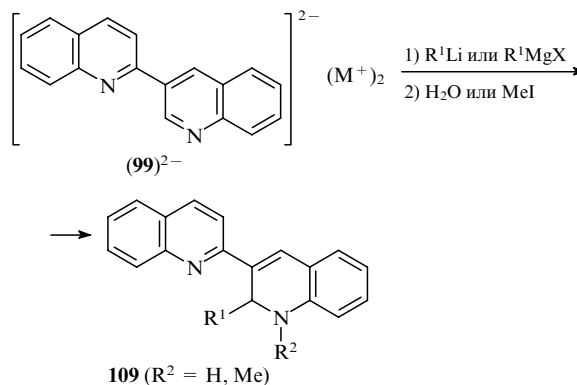
Помимо арилгалогенидов в реакцию с ДА $(99)^{2-}$ вступают 3-алкилбензимидазол-1-оксиды **106**. При этом образуются 4'-(1-алкилбензимидазол-2-ил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолины **107**;¹⁹² их выходы зависят от объема заместителя R в N-оксиде **106** и увеличиваются при переходе от Pr^i к Me от 23 до 31%.



Редким примером использования сложного эфира как реагента ацилирования АФ арена является реакция динатриевой соли ДА $(99)^{2-}$ с метилбензоатом, приводящая к 4'-бензоил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолину **108** с выходом 61%.¹⁹³ По мнению авторов работы¹⁹³, ключевой стадией этой реакции является перенос электрона от ДА $(99)^{2-}$ к PhCO_2Me , так как замена последнего на PhCO_2Pr^i или PhCO_2Bu^t не приводит к существенному изменению выхода продукта реакции и ее продолжительности.



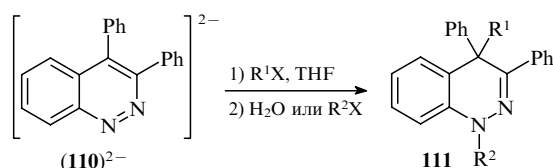
Реакцией, нетипичной для ДА аренов, является взаимодействие ДА $(99)^{2-}$ с литий- и магниорганическими соединениями. После обработки водой или MeI получены соответствующие 2'-алкил-1',2'-дигидропроизводные **109**, причем их выходы зависят от природы противоиона в соли ДА и возрастают при переходе от K^+ к Li^+ от 60–68% до 79–84%.¹⁹⁴



$\text{R}^1 = \text{Me, Bu}^n, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Cl, I}$; $\text{M} = \text{Li, K}$.

Предлагаемый механизм этой реакции включает образование комплекса ДА с металлоорганическим реагентом и последующую внутрикомплексную атаку нуклеофилом (R^1)[−] положения 2' дианиона с синхронным переносом электрона на молекулу растворителя.¹⁹⁴ Основаниями для такого предположения послужили следующие экспериментальные наблюдения: взаимодействие нейтрального бихинолина **99** с литий- и магниорганическими соединениями реализуется по положению 4'; литиевая соль ДА (**99**)^{2−} взаимодействует с металлоорганическим реагентом существенно медленнее, чем калиевая, и в присутствии краун-эфира реакция не происходит.

При восстановлении 3,4-дифенилцинолина (**110**) натрием в ТГФ образуется устойчивый ДА (**110**)^{2−}, взаимодействие которого с водой, а также с алкилирующими и ацилирующими реагентами приводит к соответствующим 1,4-дигидропроизводным **111** (выходы 40–90% в зависимости от природы электрофила).¹⁹⁵



$R^1X = H_2O$, $R^1 = R^2 = H$ (95%); $R^1X = BnCl$:
 $R^1 = R^2 = Bn$ (51%); $R^1 = Bn$, $R^2 = H$ (42%); $R^1X = MeI$,
 $R^1 = R^2 = Me$ (64%); $R^1X = MeO_2CCl$: $R^1 = R^2 = CO_2Me$ (57%);
 $R^1 = H$, $R^2 = CO_2Me$ (38%); $R^1X = Cl(CH_2)_nCl$, $R^1 = (CH_2)_nCl$,
 $R^2 = H$ ($n = 3$, 62%; $n = 4$, 82%).

В целом ДА электронодефицитных азгетероциклов являются высокоактивными синтонами для образования углерод-углеродных связей при взаимодействии с различными углеродцентрированными электрофилами. Реакции с их участием характеризуются высокими выходами и региоселективностью, но их механизмы недостаточно изучены.

* * *

Представленный в обзоре материал свидетельствует о том, что стабильные анионные восстановленные формы функционализированных аренов перспективны как металлоорганические реагенты. Их применение составляет самостоятельный раздел тонкого органического синтеза и открывает короткие пути синтеза труднодоступных предшественников веществ и материалов с полезными свойствами. Одновременно они являются важными моделями при исследовании общей для органической химии проблемы конкуренции полярных и одноэлектронных механизмов. Хотя основополагающие теоретические представления в этой области разработаны, вопросы, касающиеся структурных закономерностей и углубляющие понимание как самой сути явления, так и возможностей его использования для контроля химических превращений, находятся на начальной стадии изучения. Авторы полагают, что этим обусловлены актуальность и необходимость дальнейших исследований в указанной области.

Рассмотренные в обзоре работы авторов выполнены при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 4.1.9) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 96-03-32984а, 99-03-33111, 05-03-32309а). Авторы выражают благодарность сотрудни-

кам Новосибирского центра STN за помощь в проведении поиска информации в электронных базах данных.

Литература

1. J.F.Garst. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 400 (1971)
2. J.F.Garst, F.E.Barton. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 523 (1974)
3. N.L.Holy. *Chem. Rev.*, **74**, 243 (1974)
4. S.Bank, J.F.Bank. In *Organic Free Radicals*. (Ed. W.A.Pryor). American Chemical Society, Washington, DC, 1978. P. 343
5. И.И.Билькис, В.Д.Штейнгарц. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (17), 105 (1987)
6. I.I.Bilkis. In *Supplement B: The Chemistry of Acid Derivatives. Vol. 2*. (Ed. S.Patai). Wiley, Chichester, 1992. P. 1639
7. D.Lexa, J.-M.Savéant, K.-B.Su, D.-L.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7617 (1988)
8. C.P.Andrieux, J.-M.Savéant, K.-B.Su. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3815 (1986)
9. J.-M.Savéant. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6788 (1987)
10. C.P.Andrieux, I.Gallardo, J.-M.Savéant, K.-B.Su. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 638 (1986)
11. H.S.Sorensen, K.Daasbjerg. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 51 (1998)
12. K.Daasbjerg, T.B.Christensen. *Acta Chem. Scand.*, **49**, 128 (1995)
13. J.Grimshaw, J.R.Langan, G.A.Salmon. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 75 (1994)
14. E.S.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7576 (1989)
15. T.Lund, H.Lund. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **40**, 470 (1986)
16. H.Lund, K.Daasbjerg, T.Lund, D.Occhialini, S.U.Pedersen. *Acta Chem. Scand.*, **51**, 135 (1997)
17. P.D.Burrow, A.Modelli, N.S.Chieu, K.D.Jordan. *J. Chem. Phys.*, **77**, 2699 (1982)
18. T.Lund, H.Lund. *Acta Chem. Scand.*, **45**, 655 (1991)
19. T.Lund, H.Lund. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **42**, 269 (1988)
20. H.Lund, K.Daasbjerg, T.Lund, S.U.Pedersen. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 313 (1995)
21. J.-M.Savéant. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **26**, 1 (1990)
22. H.Balslev, K.Daasbjerg, H.Lund. *Acta. Chem. Scand.*, **47**, 1221 (1993)
23. K.Daasbjerg, S.U.Pedersen, H.Lund. *Acta. Chem. Scand.*, **45**, 424 (1991)
24. J.G.Smith, E.Oliver, T.J.Boettger. *Organometallics*, **2**, 1577 (1983)
25. M.Yus, R.P.Herrera, A.Guijarro. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 2574 (2002)
26. R.P.Herrera, A.Guijarro, M.Yus. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1309 (2003)
27. R.P.Herrera, A.Guijarro, M.Yus. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1313 (2003)
28. J.H.Wagenknecht. *J. Org. Chem.*, **42**, 1836 (1977)
29. Н.К.Данилова, В.Д.Штейнгарц. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 112 (1980)
30. Н.К.Данилова, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **22**, 785 (1986)
31. Б.А.Селиванов, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **29**, 1987 (1993)
32. C.Degrad, P.-L.Compagnon, G.Belot, D.Jacquin. *J. Org. Chem.*, **45**, 1189 (1980)
33. L.H.Klemm, P.E.Iversen, H.Lund. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **28**, 593 (1974)
34. Б.А.Селиванов, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **31**, 1414 (1995)
35. P.H.Rieger, G.K.Fraenkel. *J. Chem. Phys.*, **39**, 609 (1963)
36. D.H.Geske, J.L.Ragle, M.A.Bambenek, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 987 (1964)
37. C.P.Andrieux, L.Gelis, M.Medebielle, J.Pinson, J.-M.Savéant. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3509 (1990)
38. M.Newcomb. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 299 (1990)
39. M.Newcomb, S.U.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4132 (1986)
40. V.E.Hnizda, C.A.Kraus. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1565 (1949)

41. Б.А.Селиванов, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **37**, 1800 (2001)
42. G.R.Stevenson, R.C.Reiter, D.G.Ross, D.G.Frye. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1854 (1984)
43. A.Shifman, N.Palani, S.Hoz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 944 (2000)
44. N.Palani, K.Jayaprakash, S.Hoz. *J. Org. Chem.*, **68**, 4388 (2003)
45. T.J.Curphey, L.D.Trivedi, T.Layloff. *J. Org. Chem.*, **39**, 3831 (1974)
46. G.Belot, C.Degrad, P.-L.Compagnon. *J. Org. Chem.*, **47**, 325 (1982)
47. J.Honzl, M.Metalová. *J. Organomet. Chem.*, **185**, 297 (1980)
48. J.Honzl, J.Lövy. *Tetrahedron*, **40**, 1885 (1984)
49. C.B.Wooster. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2436 (1934)
50. C.B.Wooster. *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1388 (1928)
51. C.B.Wooster, W.E.Holland. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2438 (1934)
52. C.B.Wooster. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1856 (1929)
53. C.B.Wooster, J.G.Dean. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 112 (1935)
54. G.O.Schlenk, G.Matthias. *Tetrahedron Lett.*, **8**, 699 (1967)
55. М.И.Мостова, Д.В.Иоффе. *Журн. орг. химии*, **8**, 1547 (1972)
56. М.И.Мостова, Д.В.Иоффе, И.Л.Малько. *Журн. орг. химии*, **12**, 2580 (1976)
57. J.F.Garst, C.D.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1520 (1976)
58. F.J.Smentowski, G.R.Stevenson. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4661 (1968)
59. E.Hebert, J.-P.Mazaleyrat, Z.Welvar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 877 (1977)
60. E.Hebert, Z.Welvar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1035 (1980)
61. J.F.Garst, C.D.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1526 (1976)
62. D.Lal, D.Griller, S.Husband, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6355 (1974)
63. T.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 515 (1999)
64. T.Holm, I.Crossland. *Acta Chem. Scand.*, **50**, 90 (1996)
65. J.J.Gajewski, W.Bocian, N.J.Harris, L.P.Olson, J.P.Gajewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 326 (1999)
66. W.S.Murphy, D.J.Buckley. *Tetrahedron Lett.*, **10**, 2975 (1969)
67. H.Lund, J.Simonet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1843 (1973)
68. E.Honda, M.Tokuda, H.Yoshida, M.Ogasawara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 851 (1987)
69. Б.А.Селиванов, И.И.Билькис, В.Л.Варанд, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **21**, 952 (1985)
70. И.И.Билькис, В.А.Селиванов, В.Д.Штейнгарц. *Res. Chem. Intermed.*, **19**, 463 (1993)
71. Б.А.Селиванов, И.И.Билькис, И.С.Данилов, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **18**, 2143 (1982)
72. И.И.Билькис, Б.А.Селиванов, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **22**, 794 (1986)
73. E.Hebert, J.-P.Mazaleyrat, Z.Welvar, L.Nadjo, J.-M.Savéant. *Nouv. J. Chim.*, **9**, 75 (1985)
74. А.А.Соловьянов, И.П.Белецкая. *Физическая химия. Современные проблемы*. Химия, Москва, 1980
75. S.W.Mao, K.Nakamura, N.Hirota. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5341 (1974)
76. S.Selman, J.F.Eastham. *J. Org. Chem.*, **30**, 3804 (1965)
77. М.И.Мостова, Д.В.Иоффе, С.Г.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **7**, 89 (1971)
78. A.A.Isse, A.Galia, C.Belfiore, G.Silvestri, A.Gennaro. *J. Electroanal. Chem.*, **526**, 41 (2002)
79. J.Damodar, S.R.K.Mohan, S.R.J.Reddy. *Synthesis*, 399 (2002)
80. Ю.В.Курбатов, А.С.Курбатова. *Журн. орг. химии*, **37**, 1409 (2001)
81. S.Sawzonek, A.Gundersen. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 537 (1960)
82. Y.Ikeda, E.Manda. *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **58**, 1723 (1985)
83. G.Silvestri, S.Gambino, G.Filardo. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3429 (1986)
84. S.Mcharek, M.Heintz, M.Troupel, J.Perichon. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 95 (1989)
85. A.S.C.Chan, T.T.Huang, J.H.Wagenknecht, R.E.Miller. *J. Org. Chem.*, **60**, 742 (1995)
86. D.Pletcher, L.Slevin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 217 (1996)
87. Б.З.Аскинази, Д.В.Иоффе, С.Г.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **4**, 2003 (1967)
88. R.Engels, C.J.Smit, W.J.M.van Tilborg. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 492 (1983)
89. P.J.Hamrick Jr., C.R.Hauser. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 493 (1959)
90. А.С.Курбатова, Ю.В.Курбатов, В.К.Ю. *Химия гетероцикл. соединений*, 249 (1983)
91. А.С.Курбатова, Ю.В.Курбатов, Д.А.Ниязова, П.С.Атаян. *Журн. орг. химии*, **20**, 187 (1984)
92. А.С.Курбатова, Ю.В.Курбатов, Д.А.Ниязова. *Журн. орг. химии*, **26**, 649 (1990)
93. А.С.Курбатова, Ю.В.Курбатов, Д.А.Ниязова. *Журн. орг. химии*, **15**, 2004 (1979)
94. А.С.Курбатова, Ю.В.Курбатов, Д.А.Ниязова. *Журн. орг. химии*, **18**, 460 (1982)
95. Д.А.Тураева, Ю.В.Курбатов, А.С.Курбатова. *Журн. орг. химии*, **31**, 798 (1995)
96. Д.А.Тураева, Ю.В.Курбатов. *Журн. орг. химии*, **35**, 1116 (1999)
97. M.Kamaura, J.Inanaga. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7347 (1999)
98. J.G.Smith, D.J.Mitchell. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5045 (1977)
99. J.G.Smith, D.C.Irwin. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2757 (1980)
100. R.Turle, J.G.Smith. *Tetrahedron Lett.*, **10**, 2227 (1969)
101. J.Simonet, G.Jeminet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2754 (1971)
102. L.Horner. In *Organic Electrochemistry*. (Ed. M.M.Baizer). Marcel Dekker, New York, 1973. P. 746
103. J.Simonet. In *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport, C.J.M.Stirling). Wiley, New York, 1988. P. 1001
104. A.Belkasmoui, J.Simonet. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2481 (1991)
105. P.Cauliez, M.Benaskar, J.Simonet. *Electrochim. Acta*, **42**, 2191 (1997)
106. P.Cauliez, M.Benaskar, A.Ghanimi, J.Simonet. *New J. Chem.*, 253 (1998)
107. E.C.Ashby, T.N.Pham, A.Amrollah-Madjabadi. *J. Org. Chem.*, **56**, 1596 (1991)
108. И.И.Билькис, Т.А.Ваганова, Е.В.Пантелеева, Г.Е.Салников, А.Р.Тананакин, В.И.Маматюк, В.Д.Штейнгарц. *J. Phys. Org. Chem.*, **7**, 153 (1994)
109. P.H.Reiger, I.Bernal, W.H.Reinmuth, G.K.Fraenkel. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 683 (1963)
110. K.Kano, K.Mori, B.Uno, M.Goto, T.Kubota. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8645 (1990)
111. P.H.Reiger, G.K.Fraenkel. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2795 (1962)
112. K.Nakanishi, K.Mizuno, Y.Otsuji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2371 (1993)
113. Т.А.Ваганова, П.С.Юферов, Л.И.Горюнов, Е.В.Пантелеева, Г.Е.Сальников, Л.Н.Щеголева, В.И.Маматюк, В.Д.Штейнгарц. *Изв. АН. Сер. хим.*, 940 (2006)
114. И.И.Билькис, Т.А.Ваганова, В.И.Бобылева, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **27**, 48 (1991)
115. Т.А.Ваганова, И.И.Билькис, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **22**, 2239 (1986)
116. И.И.Билькис, Т.А.Ваганова, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **30**, 892 (1994)
117. Т.А.Ваганова, Е.В.Пантелеева, П.С.Юферов, Ю.В.Ребитва, В.Д.Штейнгарц. *Изв. АН. Сер. хим.*, 945 (2006)
118. A.G.Schultz, M.Macielag. *J. Org. Chem.*, **51**, 4983 (1986)
119. Т.А.Ваганова, Е.В.Староконь, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **38**, 865 (2002)
120. Т.А.Ваганова, Е.В.Староконь, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **39**, 725 (2003)
121. И.И.Билькис, Т.А.Ваганова, А.Ю.Денисов, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **23**, 2062 (1987)
122. И.И.Билькис, Т.А.Ваганова, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **26**, 2044 (1990)

123. И.И.Билькис, Т.А.Ваганова, С.И.Пимнев, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **27**, 1722 (1991)
124. Т.А.Vaganova, E.V.Panteleeva, A.P.Tananakin, V.D.Shteingarts, I.I.Bilkis. *Tetrahedron*, **50**, 10011 (1994)
125. Е.В.Пантелеева, И.И.Билькис, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **34**, 1702 (1998)
126. Е.В.Пантелеева, Т.А.Ваганова, Е.А.Лукьянец, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **42**, 1301 (2006)
127. И.И.Билькис, Е.В.Пантелеева, А.П.Тананакин, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **30**, 882 (1994)
128. И.И.Билькис, Е.В.Пантелеева, А.П.Тананакин, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **33**, 711 (1997)
129. А.с. 1705280 СССР; *Бюл. изобрет.*, (2), 99 (1992)
130. E.V.Panteleeva, G.Haufe, V.D.Shteingarts. *Synlett*, 1616 (2007)
131. Т.А.Ваганова, Л.М.Покровский, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **37**, 72 (2001)
132. Т.А.Ваганова, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **40**, 781 (2004)
133. Т.А.Ваганова, Е.В.Пантелеева, В.Д.Штейнгарц. В кн. *Панорама современной химии России. Современный органический синтез*. Химия, Москва, 2003. С. 293
134. A.J.Birch, A.L.Hinde, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3370 (1980)
135. D.Occhialini, J.S.Kristensen, K.Daasbjerg, H.Lund. *Acta Chem. Scand.*, **46**, 474 (1992)
136. D.Occhialini, S.U.Pedersen, H.Lund. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 715 (1990)
137. J.Walton. *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 998 (1987)
138. E.V.Panteleeva, T.A.Vaganova, V.D.Shteingarts, I.I.Bilkis. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8465 (1995)
139. N.d'Alessandro, E.Fasani, M.Mella, A.Albini. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1977 (1991)
140. M.Newcomb, A.G.Glenn. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 275 (1989)
141. Y.Huang, D.D.M.Wayner. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2157 (1994)
142. A.Pross. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 212 (1985)
143. S.Shaik, D.Danovich, G.N.Sastry, P.Y.Ayala, H.B.Schlegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9237 (1997)
144. G.N.Sastry, S.Shaik. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3290 (1995)
145. J.-M.Savéant. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10595 (1992)
146. H.Zipse. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1697 (1997)
147. Е.В.Пантелеева, М.Ю.Лукьянова, Л.М.Покровский, В.Д.Штейнгарц. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1069 (2007)
148. V.Ganesan, S.V.Rosokha, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2559 (2003)
149. R.E.Del Sesto, J.S.Miller, P.Lafuente, J.J.Novoa. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 4894 (2002)
150. J.K.Kochi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1227 (1988)
151. J.K.Kochi. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 409 (1990)
152. J.K.Kochi. *Pure Appl. Chem.*, **63**, 255 (1991)
153. E.V.Panteleeva, L.N.Shchegoleva, V.P.Vysotsky, L.M.Pokrovsky, V.D.Shteingarts. *Eur. J. Org. Chem.*, 2558 (2005)
154. WO PCT 9749672; *Chem. Abstr.*, **128**, 101906 (1998)
155. M.Rotem, S.Carmely, Y.Kashman, Y.Loya. *Tetrahedron*, **39**, 667 (1983)
156. J.Salaun, M.S.Baird. *Curr. Med. Chem.*, **2**, 511 (1995)
157. R.Csuk, M.J.Schabel, Y.von Scholz. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 3505 (1996)
158. Y.Nishii, N.Maryjama, K.Wakasugi, Y.Tanabe. *Bioorg. Med. Chem.*, **9**, 33 (2001)
159. J.S.R.Kumar, S.Roy, A.Datta. *Bioorg. Med. Chem.*, **9**, 513 (1999)
160. T.C.Rosen, S.Yoshida, K.L.Kirk, G.Haufe. *ChemBioChem*, **5**, 1033 (2004)
161. Пат. 2456077 Германия; *Chem. Abstr.*, **85**, 114843 (1976)
162. Пат. 7720985 Япония; *Chem. Abstr.*, **86**, 198027 (1977)
163. R.Steinsträsser. *Z. Naturforsch., B*, **27**, 774 (1972)
164. C.Tani, T.Ueno, S.Naemura, T.Mimitsuka, F.Ogawa, T.Onozawa, Y.Takekawa, K.Ota. *NEC Res. Dev.*, **61**, 42 (1981)
165. Пат. 7434488 Япония; *Chem. Abstr.*, **81**, 144290 (1974)
166. Пат. 3002678 Германия; *Chem. Abstr.*, **94**, P46976 (1981)
167. Пат. 52068155 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 152280 (1978)
168. D.J.Cram, H.Steinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5691 (1951)
169. R.Gleiter, H.Hopf. *Modern Cyclophane Chemistry*. Wiley, Weinheim, 2004
170. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Wiley, Weinheim, 2007
171. M.Hanack, H.Heckmann, R.Polley. In *Houben-Weyl: Heterenes V*. (Ed. E.Schaumann). Thieme, Stuttgart, 1998. P. 717
172. N.B.McKeown. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998
173. С.А.Михаленко, С.В.Барканова, О.Л.Лебедев, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **41**, 2735 (1971)
174. *Phthalocyanines: Properties and Applications. Vols 1–4*. (Eds C.C.Leznoff, A.B.P.Lever) VCH, New York, 1989–1998
175. M.Johannsen, K.A.Joergensen. *J. Org. Chem.*, **59**, 214 (1994)
176. J.Simon, C.Sirlin. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1625 (1989)
177. M.Emmellius, G.Pawlowski, H.W.Vollmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1445 (1989)
178. T.J.Donohoe, R.Garg, C.A.Stevenson. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 317 (1996)
179. T.J.Donohoe, A.J.McRiner, P.Sheldrake. *Org. Lett.*, **2**, 3861 (2000)
180. T.J.Donohoe, A.J.McRiner, M.Helliwell, P.Sheldrake. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1435 (2001)
181. T.J.Donohoe, L.Mace, M.Helliwell, O.Ichihara. *Synlett*, 331 (2002)
182. G.R.Proctor, F.J.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1754 (1981)
183. W.E.McKnight, G.R.Proctor, A.H.Sneddon, D.I.C.Scopes. *J. Chem. Res. (S)*, 57 (1987)
184. J.MacTavish, G.R.Proctor, J.Redpath. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2545 (1996)
185. T.J.Donohoe, D.J.Johnson, L.H.Mace, R.E.Thomas, J.Y.K.Chui, J.S.Rodrigues, R.G.Compton, C.E.Banks, P.Tomcik, M.J.Bamford, O.Ichihara. *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 1071 (2006)
186. W.H.Smith, A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6491 (1975)
187. A.J.Birch, P.G.Lehman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2754 (1973)
188. А.В.Аксенов, И.В.Аксенова, И.В.Боровлев, А.А.Бумбер, А.Ф.Пожарский, Ю.И.Смушкевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 1391 (1996)
189. А.В.Аксенов, И.В.Аксенова, И.В.Боровлев, Ю.И.Смушкевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 1214 (1998)
190. А.В.Аксенов, И.В.Аксенова, И.В.Боровлев, Ю.И.Смушкевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 1094 (1997)
191. A.V.Aksenov, I.V.Aksenova, I.V.Borovlev, Yu.I.Smushkevich. *Molecules*, **4**, 126 (1999)
192. А.В.Аксенов. *Химия гетероцикл. соединений*, 556 (2001)
193. А.В.Аксенов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1422 (2001)
194. А.В.Аксенов, И.В.Аксенова, Ю.И.Смушкевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 1065 (2001)
195. N.Öcal, Z.Turgut, S.Kaban. *Monatsh. Chem.*, **130**, 915 (1999)

ANIONIC REDUCED FORMS OF ELECTRON-DEFICIENT ARENES IN REACTIONS WITH C – C BOND FORMATION**T.A.Vaganova, E.V.Panteleeva, V.D.Shteingarts***N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry**Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**9, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9752**Novosibirsk State University**2, Ul. Pirogova, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

The state-of-the-art research related to the use of stable anionic reduced forms (radical anions, dianions, cyclohexadienyl anions) of electron-deficient arenes as synthons for the design of short synthetic pathways from basic reagents to compounds difficult to prepare is analysed. The role of these anionic forms as models for the study of competition of polar and single-electron reaction mechanisms, especially for elucidation of relevant structural features, is considered.

Bibliography — 195 references.

Received 24th December 2007