

УДК 547.16

КАРБОКАТИОНЫ И ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ *

Г. А. Ола

Общее понятие «карбокатионы» охватывает все катионы углеродсодержащих соединений, которые могут быть подразделены на два класса: трехвалентные («классические») карбениевые ионы и пентакоординированные («неклассические») карбониевые ионы. В обзоре рассмотрены способы получения, а также методы исследования структуры с помощью ЯМР-, ИК-, КРС- и РЭ-спектроскопии стабильных карбениевых и карбониевых ионов. Трехвалентные карбениевые ионы играют важную роль в электрофильных реакциях π - и n -донорных систем. В свою очередь, пентакоординированные карбониевые ионы являются ключевыми в электрофильных реакциях σ -донорных систем (т. е. соединений с простыми связями). Способность простых связей выступать в роли σ -доноров лежит в основе их возможности образовывать карбониевые ионы путем создания двухэлектронной трехцентровой связи. Поэтому, видимо, не существует принципиальных различий между электрофильными реакциями с участием π - и σ -связей, за тем лишь исключением, что первые реагируют намного легче даже со слабыми электрофилами, тогда как реакции последних нуждаются в более жестких условиях. Обсуждается роль карбокатионов в электрофильных реакциях π - и σ -донорных систем.

Библиография — 349 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	793
II. Получение стабильных трехвалентных карбениевых ионов и их строение	797
III. Карбениевые ионы в динамике или статические карбониевые ионы? Дискуссия по поводу «классических» и «неклассических» ионов	828
IV. Роль карбокатионов в электрофильных реакциях	841

I. ВВЕДЕНИЕ

1. Определение и отличительные признаки карбениевых и карбониевых ионов

Если не считать выделения солей триарилкарбениевых ионов, обладающих повышенной стабильностью, то концепция карбокатионов (этот термин представляется наиболее логичным для обозначения всех катионидных соединений углерода, поскольку отрицательно заряженные ионы называются карбанионами) возникла и сформировалась благодаря кинетическим и стереохимическим исследованиям, а также в результате изучения продуктов самых разнообразных реакций, в первую очередь — мономолекулярного нуклеофильного замещения и элиминирования (обзоры по этому вопросу см. ^{1, 2, 3}). Ведущие исследователи, такие как Меервейн, Ингольд, Хьюз, Уитмор, Барглетт, Нениеску, Уинстейн и др., заложили фундамент современной теории карбениевых ионов, т. е. концепции электронодефицитных катионидных промежуточных частиц. Прямое наблюдение стабильных долгоживущих карбение-

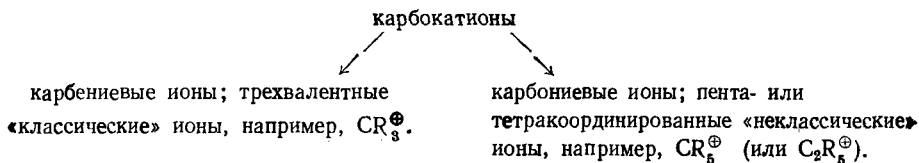
* Angew. Chem. Int. Ed., 12, 173 (1973); сокр. перев. с англ. Б. Г. Санкова и В. И. Ерашко под ред. Ю. Д. Корешкова [немецкий вариант см. Angew. Chem., 85, 183 (1973)].

вых ионов, чаще всего в сильноокислых («суперкислотных») средах, стало возможным лишь в последние годы (обзоры см. ^{4, 5}).

В ходе нашего длительного исследования карбокатионов путем прямого наблюдения долгоживущих частиц становилось все более очевидным, что понятие «карбокатионы» гораздо шире, чем представлялось вначале и нуждается в обобщении. Таким образом, это обобщение основывается на четком осознании того, что существуют два различных класса карбокатионов:

а. *Трехвалентные («классические») карбениевые ионы*, содержащие sp^2 -гибридизованный электронодефицитный центральный атом углерода (с шестью электронами на валентной оболочке), который стремится расположиться в одной плоскости (или близко к этому) с тремя непосредственно связанными с ним атомами, если этому не препятствуют жесткость скелета или пространственные факторы. Следует отметить, что у sp -гибридизованных ацильных и винильных катионов с неразветвленной цепью атомов также имеется существенный электронный пробел на катионоидном атоме углерода.

б. *Пента- (или тетра-) координированные («неклассические») карбониевые ионы*, которые содержат пяти- или четырехкоординированный атом углерода (имеющий восемь электронов на валентной оболочке), соединенный с другими атомами тремя простыми связями и одной двух-электронной трехцентровой связью. С помощью этой связи центральный атом углерода может взаимодействовать с двумя другими атомами, как не связанными, так и связанными с ним простой связью.



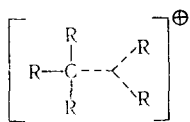
Расширение углеродного октета за счет $3d$ -орбиталей, по-видимому, невозможно, так как на внешней оболочке атома углерода могут находиться только восемь валентных электронов (дискуссию по этому вопросу см. ⁶⁻⁹). Следовательно, ковалентность углеродного атома не может превышать четырех. В случае пентакоординированных ионов имеются в виду частицы, содержащие четыре или пять лигандов на расстояниях от центрального атома в пределах обычных длин связей ¹⁰. Примерами таких частиц могут служить переходные состояния, предложенные ранее для реакций типа S_N2 и S_E2 . Однако прямое наблюдение стабильных пентакоординированных частиц в растворах не было описано вплоть до недавнего времени, когда начали изучение долгоживущих «неклассических» ионов в суперкислотных средах. Более того, примеры реакций замещения типа S_E2 ранее ограничивались, в основном, металлоорганическими соединениями, например, органическими производными ртути (критический обзор по этому вопросу см. ¹¹).

Взаимодействие соседних групп с вакантной p -орбиталью центрального атома карбениевого иона способствует стабилизации иона путем делокализации заряда. Такими группами могут быть атомы с неподеленными парами электронов (n -доноры), группы, способные к C—H- и C—C-гиперконъюгации, «банановые» σ -связи (как, например, в циклопропилкарбениевых ионах) и π -электронные системы (винильное или аллильное сопряжение). В результате заряд трехвалентных карбениевых ионов может быть делокализован в разной степени, но они при этом не превращаются в пентакоординированные карбониевые ионы. Таким

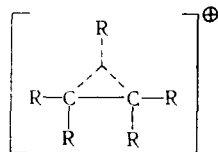
образом, две классификационные разновидности карбокатионов вовсе не исключают различную степень делокализации частиц внутри класса, а напротив, обозначают разные подмножества структур карбокатионов.

В противоположность довольно хорошо определенному понятию трехвалентных («классических») карбениевых ионов, понятие «неклассических» ионов* было более расплывчатым. В последние годы вокруг проблемы классических и неклассических карбениевых ионов велась оживленная дискуссия¹⁴⁻¹⁷. В литературе имеются многочисленные попытки определить понятие неклассических ионов, но ни одно из этих определений не стало общепризнанным. Более того, не было известно никаких экспериментальных методов для установления различий между классическими и неклассическими ионами. Широкое использование «пунктирных линий» для изображения структур карбениевых ионов было раскритиковано (и справедливо) Брауном¹⁷, который, однако, развил эту критику до такой степени, что подверг сомнению само существование любых ионов с делокализованными σ -электронами (т. е. неклассических ионов). Для таких ионов, если они существуют, по его мнению «...требуется новая концепция образования связи, еще не разработанная для углерод-содержащих структур».

Ныне считается, что четкие экспериментальные доказательства существования неклассических ионов, таких как норборнильный катион¹⁸, уже получены, а концепция образования связи, необходимая для определения понятия «неклассических ионов», состоит в том, что их следует рассматривать как пента- или тетракоординированные карбениевые ионы, родоначальником которых является CH_5^+ (ион метония, карбениевый ион), подобно тому, как CH_3^+ (ион метения, или карбениевый метильный катион) является первым членом ряда трехвалентных карбениевых ионов.



Пентакоординированный катион, $\text{R}=\text{H}$ или алкил



Тетракоординированный катион

Для простоты предложено изображать трехцентровые связи пунктирными линиями, отходящими от каждого из трех атомов, участвующих в образовании связи, и сходящимися в центре треугольника, в вершинах которого расположены эти атомы; сплошные линии используются для обозначения двухцентровых двухэлектронных связей. Такое изображение лучше всего иллюстрирует перекрывание связывающих орбиталей; необходимо помнить, однако, что место разветвления пунктирных линий вовсе не обозначает наличие в этой точке дополнительного атома.

В концепции карбокатионов является неверным, что в литературе трехвалентные, плоские ионы типа CH_3^+ обычно относят к карбениевым ионам. Если это название рассматривать по аналогии с другими оние-

* Робертс и Уинстейн, по-видимому, были первыми, кто применил термин «неклассический ион»: Робертс — когда для циклопропилметильного катиона предложил структуру трициклобутониевого иона¹², а Уинстейн — когда ссылаясь на неклассическую структуру норборнильного, холестерильного и 3-фенил-2-бутильного катионов¹³. Для неклассических ионов широко используется определение Бартлетта¹⁴: «Ион является неклассическим, если в основном состоянии имеет делокализованные связывающие σ -электроны».

выми ионами (аммония, сульфония, фосфония и т. д.), то такие карбокатионы должны обладать высшей степенью валентности. Однако совершенно очевидно, что в высшем валентном состоянии находятся как раз не трехвалентные, а пентакоординированные катионы типа CH_5^+ . В немецкой и французской литературе для обозначения трехвалентных катионов часто применяется название «карбениевые ионы». Если мы будем рассматривать последние как протонированные карбены, то такое название будет верным по существу (обзор и дискуссию по этому вопросу см.¹⁹) и соответствовать правилам ИЮПАК для номенклатуры органических соединений; таким образом, мы можем совсем просто провести границу между *карбениевыми (трехвалентными)* и *карбониевыми (пента- или тетракоординированными)* ионами²⁰.

2. Развитие современной теории. Кинетические и стереохимические исследования

Одной из наиболее смелых и плодотворных идей в органической химии было предположение о том, что карбокатионы могут являться промежуточными частицами в реакциях с участием неионных исходных веществ и приводящих также к ковалентным продуктам. В 1922 г. Меервейн²¹, изучая кинетику перегруппировки камфенгидрохлорида в изоборнилхлорид, сообщил о важном наблюдении, что скорость реакции закономерно возрастает с увеличением диэлектрической постоянной растворителя. Далее, он нашел, что хлориды металлов — такие как SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 и SbCl_3 (но не BCl_3 или SiCl_4), а также сухой HCl , способствующие ионизации трифенилметилхлорида путем образования с ним ионизированных комплексов, значительно ускоряют перегруппировку камфенгидрохлорида. Меервейн пришел к выводу, что превращение камфенгидрохлорида в изоборнилхлорид на самом деле протекает не путем миграции атома хлора, а в результате перегруппировки катионоидной промежуточной частицы. Так родилась современная концепция карбокатионов.

В Англии, начиная с конца 20-х годов, Ингольд, Хьюз и др. проводили тщательные кинетические исследования реакций, которые позднее получили известность как реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода и полярного элиминирования (см. обзор²²). Эти хорошо известные исследования реакций S_N1 и, позднее, S_E1 , утвердили концепцию карбокатионов. В серии работ, начиная с 1932 г., Уитмор^{23, 24} распространил теорию перегруппировки Меервейна на большое число химических реакций органических соединений.

Кинетические и стереохимические данные помогли определить роль, которую играют карбокатионы в органических реакциях. Однако при этом катионы обычно рассматривали только как короткоживущие частицы, которые нельзя непосредственно обнаружить физическими методами.

3. Наблюдение стабильных, долгоживущих ионов

Недолговечность карбокатионов в химических реакциях обусловлена их крайней реакционной способностью по отношению к нуклеофилам. Применением растворителей повышенной кислотности с очень слабыми нуклеофильными свойствами можно предотвратить реакции, ведущие к образованию ковалентных продуктов; за последний десяток лет таким способом стало возможным наблюдать большое число стабильных, долгоживущих карбокатионов.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ КАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ И ИХ СТРОЕНИЕ

1. Алкилкарбениевые ионы

а. Ранние неудачные опыты

До недавнего времени простые алкилкарбениевые ионы рассматривали только как промежуточные частицы^{2, 3}, а об их существовании судили по результатам исследования направлений некоторых реакций. За исключением метода электронного удара, не было известно никаких других надежных физических или химических методов для обнаружения простых алкилкарбениевых ионов. Образование органических катионов в газовой фазе при бомбардировке электронами алканов, галогеналканов и других источников было широко изучено с помощью масс-спектрометрии (подробный обзор см.²⁵), но аналогичных прямых наблюдений карбениевых ионов в растворе не было.

Обнаружение алкилкарбениевых ионов (трехвалентных алкильных катионов), таких как триметилкарбениевый ион (*трет.*-бутильный катион, Me_3C^+), или диметилкарбениевый ион (изопропильный катион, Me_2CH^+), явилось поэтому долгожданным стартовым сигналом для многих исследователей. Вывод о существовании алкилкарбениевых ионов в смесях алкилгалогенидов и галогенсодержащих кислот Льюиса уже следовал из различных наблюдений, таких как понижение упругости паров MeCl и EtCl в присутствии хлорида галлия²⁶, электропроводность хлористого алюминия в алкилхлоридах²⁷, а алкилфторидов — в трехфтористом боре²⁸, а также влияние бромистого этила на дипольный момент бромистого алюминия²⁹. Однако ни в одном случае, даже при очень низкой температуре, достаточно индивидуальные устойчивые ионные соли или комплексы не были выделены.

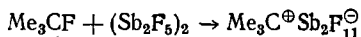
Розенбаум и Саймонс^{30–32} изучали электронные спектры спиртов и олефинов в серной кислоте. В случае некоторых простых алифатических спиртов и олефинов они наблюдали максимум поглощения около 290 нм, который приписали соответствующим алкилкарбениевым ионам. Позже Финч и Саймонс³³ повторили спектроскопическое исследование алифатических спиртов и олефинов в серной кислоте и показали, что это поглощение обусловлено не простыми алкилкарбениевыми ионами, а продуктами конденсации с уксусной кислотой (используемой как растворитель). Частицей, ответственной за поглощение при 290 нм в системе изобутилен — уксусная кислота — серная кислота, оказалась протонированная окись мезитила.

Дено и др. на большом числе примеров исследовали судьбу алкильных катионов в H_2SO_4 и олеуме (обзор см.³⁴). Они нашли, что при этом образуются равные количества смесей насыщенных углеводородов (C_4 — C_{18}), нерастворимых в H_2SO_4 , и циклопентильных катионов (C_9 — C_{20}), которые растворяются в слое H_2SO_4 . В УФ-спектрах циклопентильных катионов было обнаружено сильное поглощение около 300 нм.

Таким образом, можно сделать заключение, что ранние попытки доказать существование стабильных, индивидуальных карбениевых ионов — как в среде серной кислоты, так и в смесях галоидных алкилов с кислотами Льюиса — не привели к успеху.

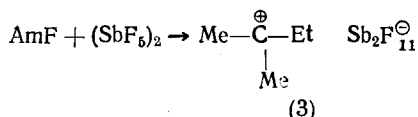
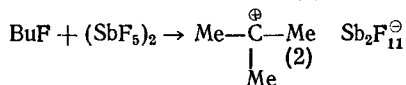
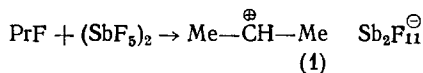
б. Получение карбениевых ионов из алкилфторидов в растворах, содержащих пятифтористую сурьму

В 1962 г. мы сообщили о первом прямом наблюдении стабильных алкилкарбениевых ионов в растворе (предварительные сообщения см.³⁵⁻⁴¹, последующие публикации^{42, 43}). При растворении *трет.*-бутилфторида в избытке пятифтористой сурьмы, являющейся одновременно и растворителем и кислотой Льюиса, мы получили триметилкарбениевый ион (*трет.*-бутильный катион). Позже было найдено, что противоионом в этих условиях является димерный анион $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ^{44, 45}, тогда как в системах $\text{SbF}_5\text{—SO}_2$ или $\text{SbF}_5\text{—SO}_2\text{ClF}$ присутствуют оба аниона — SbF_6^- и $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$.



Была подробно изучена возможность получения стабильных солей — фторантимонатов алкилкарбения из алкилфторидов (а впоследствии — и из других галогенидов) в растворе пятифтористой сурьмы (как таковой, или разбавленной сернистым ангидридом, SO_2ClF или фтористым сульфуримом) или других суперкислот* (в особенности в смесях $\text{FSO}_3\text{H—SbF}_5$ или HF—SbF_5 — фторсурьмяная кислота); затем мы исследовали все изомерные C_3 — C_5 -алкилфториды и ряд высших алкилгалогенидов.

Пропил-, бутил- и амилфториды с избытком пятифтористой сурьмы дают изопропильный (1), *трет.*-бутильный (2) и *трет.*-амильный (3) катионы (в виде их фторантимонатов).



Вторичные бутильный и амильный катионы можно наблюдать при низкой температуре, но они легко перегруппировываются в более стабильные третичные ионы.

В суперкислотных средах обычно, каким бы ни был исходный изомерный алкилфторид, в конце концов наблюдаются наиболее устойчивые третичные или вторичные карбениевые ионы. Перегруппировку в эти более стабильные ионы можно проследить, начиная с очень низкой температуры.

в. Спектры ЯМР

Одним из наиболее мощных средств для изучения карбениевых ионов является спектроскопия ЯМР. Главной особенностью спектров ПМР алкилфторидов в растворе пятифтористой сурьмы является существенное разэкранирование протонов карбениевых ионов по сравнению с исход-

* По Гиллесли⁴⁶, кислотность суперкислот больше, чем 100%-ной серной кислоты, наиболее употребительного сильнокислотного растворителя. Название «суперкислота» впервые было предложено в 1927 г. Конантом⁴⁷ для неводных растворов слабых оснований (типа амидов) в сильных кислотах (типа хлорной кислоты), когда солеобразование происходит наиболее полно.

ными алкилфторидами (рис. 1 и табл. 1), а также отсутствие спин-спинового H—F-взаимодействия.

Чтобы доказать, что получены стабильные алкилкарбениевые ионы, а не донорно-акцепторные комплексы обменного типа, мы изучили спектры ЯМР ^{13}C положительно заряженных атомов углерода алкилкарбениевых ионов (подробное сообщение см. ⁴⁸). Химический сдвиг ^{13}C атома C^\oplus в *трет.*-бутильном катионе, $\text{Me}_3^{13}\text{C}^\oplus$, в растворе $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ при -20° составляет $\delta^{13}\text{C} = -135,4$ м. д. (по отношению к $^{13}\text{CS}_2$, который во всех случаях использовали в качестве стандарта), а константа дальнего спин-спинового взаимодействия J_{CCH} с метильными протонами равна 3,6 гц. В аналогичных условиях химический сдвиг ^{13}C атома C^\oplus в изопропильном катионе равен $\delta^{13}\text{C} = -125,0$ м. д., а J_{CCH} составляет 3,3 гц (рис. 2). Константа прямого спин-спинового $^{13}\text{C}-\text{H}$ -взаимодействия составляет 169 гц (об sp^2 -гибридизации карбениевого атома углерода свидетельствует наличие линейной зависимости константы взаимодействия от гибридизации; электронодефицитный атом углерода имеет 33,8%-ный s -характер). Константа дальнего спин-спинового взаимодействия протонов равна 6,0 гц (см. рис. 3).

Замещение метильной группы в *трет.*-бутильном катионе атомом водорода вызывает, таким образом, дополнительное экранирование атома C^\oplus (сигнал от атома ^{13}C сдвигается в сильное поле на $\sim 10,4$ м. д.). Если существует прямая зависимость между химическим сдвигом ^{13}C и электронной плотностью на атоме C^\oplus , то можно сделать заключение, что центральный атом углерода в *трет.*-бутильном катионе несколько более положительный,

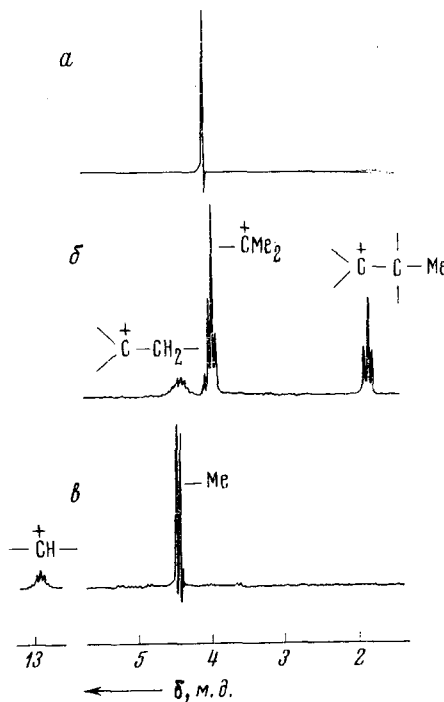


Рис. 1. Спектры ПМР (60 Мгц; растворитель $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$, -60°). а — *трет.*-бутильный катион (триметилкарбениевый ион), $\text{Me}_3\text{C}^\oplus$ (2); б — *трет.*-амильный катион (диметилэтилкарбениевый ион), $\text{Me}_2\text{EtC}^\oplus$ (3); в — изопропильный катион (диметилкарбениевый ион), $\text{Me}_2\text{CH}^\oplus$ (1)

ТАБЛИЦА 1

Данные спектров ЯМР алкилкарбениевых ионов в растворе $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ при -70°

ИОН	Спектр ПМР (δ , м. д.)						Спектр ЯМР ^{13}C , м. д.	
	CH^\oplus	J_{CCH}	J_{CCH}	$\alpha\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_3$	$\beta\text{-CH}_3$	C^\oplus	$\alpha\text{-CH}_3$
$\text{Me}_2\text{CH}^\oplus$ (1)	13	169	3,3	—	4,5	—	-125,0	132,8
$\text{Me}_3\text{C}^\oplus$ (2)	—	—	3,6	—	4,15	—	-135,4	146,3
$\text{Me}_2\text{EtC}^\oplus$ (3)	—	—	—	4,5	4,1	1,94	-139,2	150,1
$\text{Pr}_2\text{MeC}^\oplus$ (4)	—	—	—	4,44	4,16	1,87	-139,4	150,8

чем в изопропильном катионе. Иными словами, это различие может быть объяснено с точки зрения влияния заместителей (а именно — Me и H).

Химический сдвиг ^{13}C атома C^{\oplus} в трет.-амильном катионе, $\text{Me}_2\text{EtC}^{\oplus}$, равен $\delta_{^{13}\text{C}} = -139,4$ м. д., т. е. наблюдается более сильное разэкраниро-

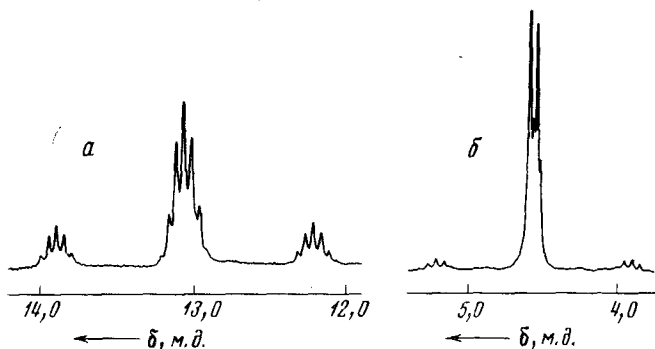


Рис. 2. Спектр ПМР (100 Мгц; растворитель $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$, -60°) изопропильного катиона из изопропилхлорида, обогащенного на 50% изотопом ^{13}C . (по C_2 -атому). а — область метинных протонов. Спектр состоит из септета ($J_{\text{HH}} = 5$ гц) с двумя сателлитами $^{13}\text{C}-\text{H}$ ($J_{\text{CH}} = 169$ гц), отстоящими вправо и влево от основного сигнала на 84,5 гц; б — область метильных протонов. Протоны атомов углерода ^{12}C дают в этой области дублет, тогда как протоны атомов ^{13}C — дублет дублетов, что вызвано дальним спин-спиновым взаимодействием $\text{C}-\text{CH}$ ($J = 3,3$ гц). Небольшие квинтеты по обе стороны (65,5 гц) от основного сигнала свидетельствуют о частичном перераспределении метки ^{13}C в метильных группах. Причина появления сателлитов с такой структурой заключается в том, что константы спин-спинового взаимодействия протонов, разделенных тремя или четырьмя связями, почти одинаковы по величине (5 и 6 гц).

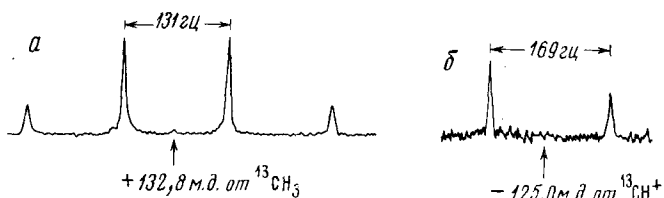


Рис. 3. Спектр межъядерного двойного резонанса ^{13}C (INDOR ^{13}C -спектр ⁴⁹) изопропильного катиона (25 Мгц). Спектр получен при -20° путем стимуляции интенсивности сигнала сателлитов $^{13}\text{C}-\text{H}$ (изображенных на рис. 2) разверткой частоты облучения. Наблюдаемые пики образуются в результате расщепления сателлитов, вызванного локальным двойным резонансом («тиклинг») связанных ^{13}C -переходов. На рис. 3а изображен квартет, соответствующий сигналу от атома ^{13}C метильной группы, а на рис. 3б — дублет от атома ^{13}C метинной группировки. Последний спектр получен на базе сателлитов $^{13}\text{C}-\text{H}$, находящихся в слабом поле спектра ПМР. Рассматриваемый ^{13}C переход, приводящий к асимметрии спектра INDOR ^{13}C , имеет прямую зависимость с ^{13}C -переходами в сильном поле и обратную — с аналогичными переходами в слабом поле. Упомянутая асимметрия особенно отчетливо проявляется в спектре INDOR ^{13}C , полученном при использовании низкоамплитудного «тиклинг»-поля (т. е. слабого второго радиочастотного поля).

вание, чем у атома C^{\oplus} в трет.-бутильном катионе (сигнал сдвигается в слабое поле на ~ 4 м. д.). Это различие в химических сдвигах гораздо меньше, чем у исходных алканов (17 м. д.), хотя направление смещения сигнала то же.

Необходимо, однако, отметить, что и другие факторы, помимо электронной плотности, также оказывают влияние на химические сдвиги, поэтому никакие количественные выводы относительно распределения заряда из данных спектров ЯМР сделать нельзя.

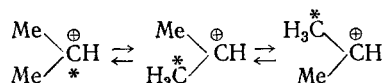
Общую константу экранирования σ отдельного ядра можно представить суммой трех членов:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

где σ_d — диамагнитная составляющая, σ_p — парамагнитная составляющая, а σ' — отражает влияние соседних групп. В случае ядра углерода наибольший по величине парамагнитный вклад определяется, главным образом, поляризацией заряда, изменением порядка связи, а также средней энергией возбуждения. Необходимо оценить относительную важность каждого из этих факторов. Интересно, что теоретические расчеты указывают на большую плотность положительного заряда на карбениевом центре в случае *трет.*-бутильного катиона, чем в случае изопропильного (естественно, это относится только к газовой фазе). Наблюдаемые большие величины констант разэкранирования и спин-спинового взаимодействия трудно объяснить иначе, как прямое доказательство того, что, во-первых, центральный атом углерода, входящий в состав карбениевого иона, находится в состоянии sp^2 -гибридизации и, во-вторых, этот атом углерода обладает, в то же время, существенным положительным зарядом.

В табл. 1 приведены данные спектров ПМР и ЯМР ^{13}C катионных центров нескольких вторичных и третичных карбениевых ионов. Самое существенное, что химические сдвиги ^{13}C находятся в области слабых полей. Это указывает на значительный положительный заряд атома углерода, находящегося, судя по величинам констант спин-спинового взаимодействия (J_{CH}), в состоянии sp^2 -гибридизации.

Если получать изопропильный катион растворением обогащенного на 50% образца $[2-^{13}\text{C}]$ -2-хлорпропана в смеси $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ при -60° , то наблюдается равновесное перераспределение метки ^{13}C (с периодом полураспада 1 час.) между всеми тремя атомами углерода:



Это наблюдение позволяет предположить, что в процессе перераспределения меченого углерода принимает участие протонированный циклопропан (см. ниже). Аналогичное явление наблюдалось Сондерсом⁵⁰ на примере *трет.*-бутильного и *трет.*-амильного катионов.

г. ИК- и КРС-спектры

ИК- и КРС-спектры стабильных алкилкарбениевых ионов, изученные в работах^{42, 51}, полностью согласуются с их карбениевой структурой. ИК-спектры этих анионов и их дейтерированных аналогов соответствуют спектрам, вычисленным на основании заданных молекулярных моделей и силовых постоянных. Поэтому колебательные спектры также можно использовать для идентификации стабильных карбениевых ионов.

Другим эффективным методом изучения карбокатионов является лазерная КРС-спектроскопия. Поскольку спектры КРС дают ценную информацию о симметрии молекулы, то с их помощью можно выяснить детали структуры ионов и их конфигурацию. Например, данные КРС-спектроскопии строго доказывают, что триметилкарбениевый ион в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ ⁴⁵ преимущественно существует в конформации, симметрия которой относится к группе C_{3v} (табл. 2). Так, ион Me_3C^+ обладает плоским углеродным скелетом $\text{C}^+(\text{C}_3)$, причем один из атомов водорода каждой из Me -групп находится над плоскостью углеродных атомов. Два других атома водорода Me -групп располагаются ниже плос-

ТАБЛИЦА 2

Частоты колебаний в ИК- и КРС-спектрах *трет.*-бутильного катиона и его сполна дейтерированного аналога и сопоставление с аналогичными частотами для Me_3B и $(\text{CD}_3)_3\text{B}$

Частицы	Частоты колебаний, см^{-1}											
	$\nu_1, \nu_{12}, \nu_7, \nu_{19}$	ν_2, ν_{13}	ν_{21}	ν_{14}	ν_{15}	ν_{17}	ν_3	ν_{16}	ν_6	ν_9	ν_{10}	ν_{18}
$\text{Me}_3\text{C}^{\oplus}$ (2)	2947	2850	—	1450	—	1295	—	—	667	—	347	306
Me_3B	2975	2875	1060	1440	1300	1150	906	866	675	973 (486?)	336 ^a	320
$(\text{CD}_3)_3\text{C}^{\oplus}$	2187	2090	—	1075	—	980	—	—	720	—	347	300
$(\text{CD}_3)_3\text{B}^{\oplus}$	2230	2185	—	1033	1018	1205	—	—	620	870	(289) ^b	(276) ^b

^a частоты в ИК-спектре;

^b рассчитанная величина.

кости атомов углерода, симметрично — вправо и влево — относительно оси C_3 . Спектры КРС *трет.*-амильного (диметилэтилкарбениевого), пентаметилэтильного (диметил-*трет.*-бутилкарбениевого) и диметил-изопропилкарбениевого ионов также указывают на аналогичную структуру (рис. 4). Таким образом, данные ИК- и КРС-спектроскопии, в сочетании

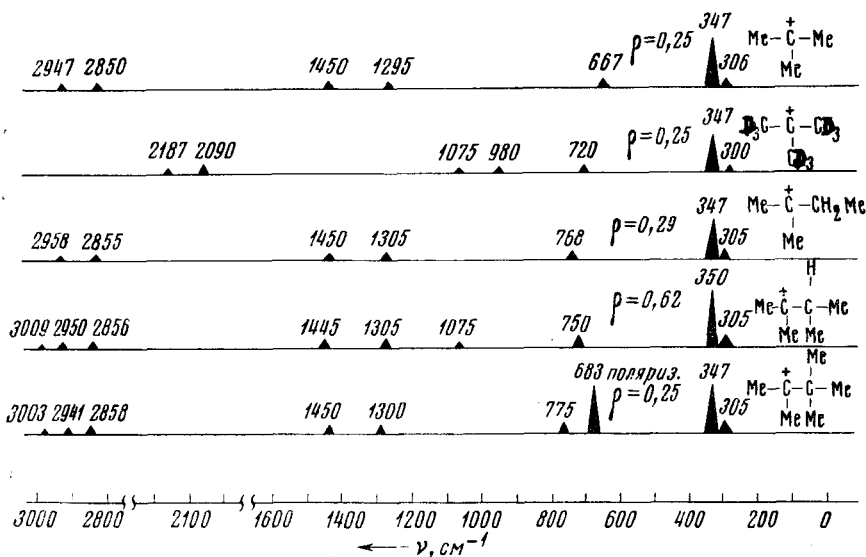


Рис. 4. Схема спектров КРС алкильных катионов.

с данными спектров ПМР и ЯМР ^{13}C , прямо подтверждают плоскостное (или близкое к плоскостному) расположение карбениевого центра в алкилкарбениевых ионах.

д. УФ-спектры

Получение стабильных алкилкарбениевых ионов в растворе пятифтористой сурьмы и других суперкислотных средах позволило изучить УФ- и видимые спектры таких растворов. Ваак, Питтман и Ола⁵² не обнаружили в растворах алкилкарбениевых ионов в системе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ при

—60° никаких максимумов поглощения выше 210 нм. Поэтому кажется весьма вероятным, что поглощение спиртов и олефинов в растворе серной кислоты при 290 нм обусловлено не простыми алкилкарбениевыми ионами, а продуктами их конденсации или циклическими аллильными ионами⁵³.

е. Рентгеноэлектронные спектры (РЭС)

Электронная спектроскопия для химического анализа (РЭС)⁵⁴⁻⁵⁸ является чрезвычайно полезным методом для изучения карбокатионов^{59, 60}. В таких катионах распределение положительного заряда по различным атомам углеродного скелета обычно неравномерно. Поэтому электроны, находящиеся на внутреннем уровне этих атомов, экранированы по-разному и обладают тем большей энергией, чем больше положительный заряд на С-атоме. Если положительный заряд на карбокатионном центре достаточно велик, эта разность энергий становится достаточной для расщепления 1s-уровней в фотоэлектронных спектрах.

Напротив, измерения энергий связи 1s-электронов углеродных атомов в различных углеводородах дают практически одинаковые значения этих величин. Например, нельзя уловить отличия между атомами углерода в неопентане и бензоле, поскольку величины энергий связи 1s-электронов для них фактически одинаковы (290,4 эв). Различия в значениях энергий связей 1s-электронов атомов углерода в этане (290,6 эв), этилене (290,7 эв) и ацетилене (291,2 эв) значительно ниже достижимой в настоящее время разрешающей способности РЭС.

Эти результаты находятся в соответствии с теоретическими предсказаниями. Электроны внутреннего уровня оказывают лишь слабое влияние на характер спектра до тех пор, пока их экранирование от действия притяжения со стороны ядра не изменится в результате существенных перемен во внешней валентной электронной оболочке. Другими словами, значение энергий связи 1s-электронов зависит, главным образом, от величины формального заряда соответствующего атома и от электроотрицательности связанных с ним атомов или групп атомов. Поскольку в углеводородах эти факторы играют минимальную роль, это и является причиной описанных выше небольших различий между ними.

Так как РЭС является методом изучения «твердых поверхностей», спектры карбениевых ионов изучали в замороженных суперкислотных средах или на образцах солей, выделенных в твердом виде; спектры регистрировали при температуре жидкого азота^{59, 60}.

Энергия связи E_b (определяемая как разность между энергиями уровня Ферми и 1s-атомного уровня) выражается уравнением

$$E_b = E_{h\nu} = E_{кин.} - \Phi_s.$$

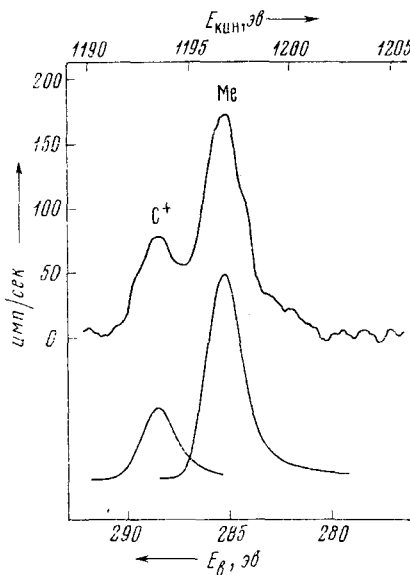


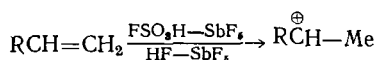
Рис. 5. Спектр 1s-электронов (РЭС-спектр) атомов углерода в трет-бутильном катионе (2); E_b — энергия связи, $E_{кин}$ — кинетическая энергия

где $E_{\text{изл}}$ — энергия излучения (например, линии $\text{Al}_{K\alpha}$ рентгеновского излучения), $E_{\text{кин}}$ — измеряемая кинетическая энергия фотоэлектрона, а Φ_s — рабочая функция спектрометра (энергия, необходимая для перевода электрона с уровня Ферми на уровень свободных электронов). Спектр $1s$ -электрона (РЭ-спектр) трет.-бутильного катиона представлен на рис. 5. В верхней части рисунка на кривой видны два четко разделяющихся пика с разницей энергий $dE_{b+c-c} = 4 \pm 0,2$ эв. В нижней части приведены компоненты спектра. Площади пиков относятся как 1:3.

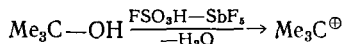
Экспериментально определенная разность между энергиями связей $1s$ -электронов центрального углеродного атома карбениевого иона и остальных трех атомов углерода лежит в пределах диапазона, предсказанного на основании квантсо-механических расчетов *ab initio* (4,45 эв). В случае других алкилкарбениевых ионов, например, трет.-амильного (3), мы совместно с Матееску получили сравнимые результаты ($dE_{b+c-c} = 4 \pm 0,2$ эв).

ж. Получение карбениевых ионов из других источников

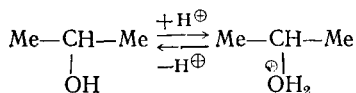
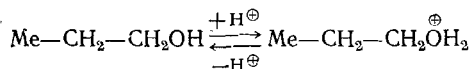
Алкилкарбениевые ионы можно получить не только из галогенидов (сначала их получали из алкилфторидов, затем из алкилхлоридов, бромидов и даже иодидов), но и из иных источников — например, олефинов в растворах суперкислот типа $\text{HF}-\text{SbF}_5$ и $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ ⁶¹⁻⁶⁴.



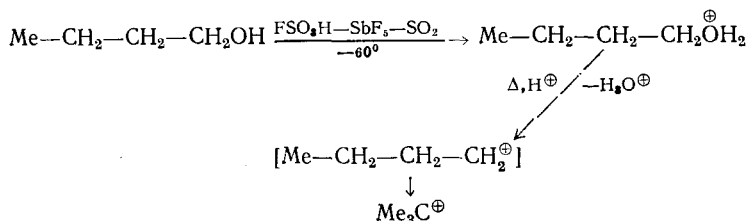
При ионизации третичных и реакционноспособных вторичных спиртов в суперкислотах типа $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ ⁵³, FSO_3H и $\text{SbF}_5-\text{SO}_2-(\text{SO}_2\text{ClF})$ также образуются соответствующие стабильные карбениевые ионы⁶⁵. Получать алкилкарбениевые ионы из спиртов значительно удобнее потому, что такие системы обладают повышенной кислотностью и низкой температурой замерзания. Дено³⁴ показал, что в серной кислоте и олеуме из простых алифатических спиртов образуются циклические аллильные ионы. Однако в более сильной кислоте $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ эти спирты ионизируются до соответствующих третичных и вторичных алкилкарбениевых ионов без последующей перегруппировки.



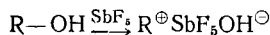
Первичные и мало реакционноспособные вторичные спирты протонируются в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ при низкой температуре (-60°), при этом протонный обмен с суперкислотой происходит очень медленно или не идет⁶⁶.



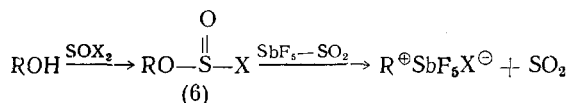
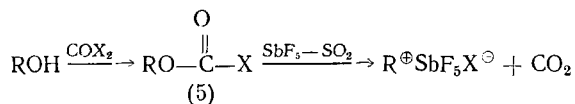
Кинетику дегидратации протонированных спиртов в соответствующие карбениевые ионы удалось проследить по температурной зависимости спектров ЯМР⁶⁷.



Пятифтористая сурьма (в индивидуальном виде или в растворе SO_2 или SO_2ClF) легко ионизирует спирты до соответствующих алкилкарбениевых ионов.

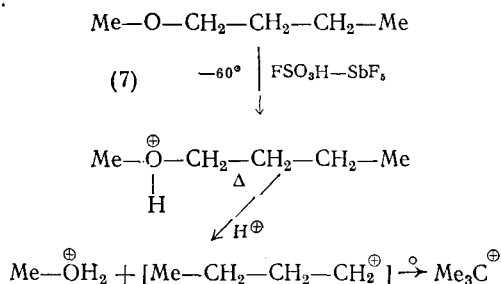


Мы нашли, что затрудненность ионизации первичных и мало реакционноспособных вторичных спиртов при низкой температуре можно преодолеть, если спирты вначале с помощью тионил- или карбонилгалогенидов превратить в соответствующие галогенформаты (5) или галогенсульфиты (6), которые затем легко ионизируются в растворе SbF_5-SO_2 с отщеплением CO_2 или SO_2 (фрагментационная ионизация) ^{61, 62, 68}.



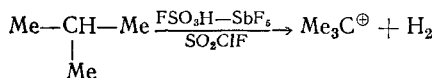
где $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$

Алифатические эфиры типа (7) протонируются в сильных кислотах с последующим расщеплением при повышенной температуре до алкилкарбениевых ионов ⁶⁹.



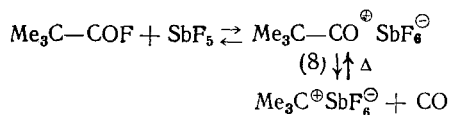
Аналогичным образом изучено протонирование и последующая ионизация меркаптанов (тиолов) и сульфидов ⁷⁰.

Суперкислоты типа $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ очень эффективно отрывают протон, и это позволяет получать карбокатионы из насыщенных углеводородов ^{71, 72}.



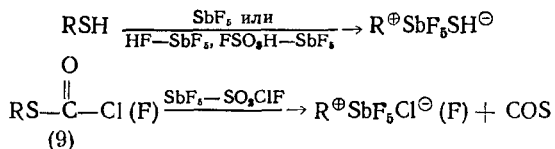
Пятифтористая сурьма (без добавления FSO_3H или HF) также вызывает ионизацию алканов до соответствующих алкилкарбениевых ионов. Однако поскольку SbF_5 всегда содержит следы HF , сомнительно, чтобы сама по себе кислота Льюиса способствовала этой реакции.

Карбениевые ионы могут также образоваться в результате декарбонилирования *трет.*-алкилокскарбениевых ионов, таких, например, как *трет.*-бутилокскарбениевый ион (пивалоильный катион) (8) ⁴³.

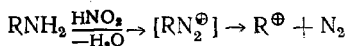


Эта реакция является обратной синтезу кислот по способу Коха — Хаафа, в котором, как известно, карбениевые ионы реагируют с окисью углерода. И действительно, в результате реакции *трет.*-бутильного катиона с окисью углерода можно получить пивалоильный катион ^{43, 73}.

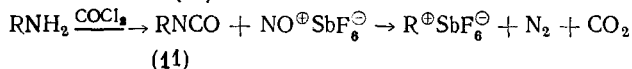
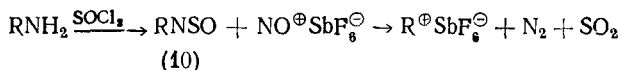
Тиолы и тиоэфиры (сульфиды), подобно их кислородным аналогам, также можно использовать в качестве исходных веществ для получения алкилкарбениевых ионов ⁷⁴; для их ионизации в суперкислотах требуются обычно более жесткие условия (повышенная температура). S-Алкилгалоидтиоформиаты (9) также образуют карбениевые ионы путем фрагментационной ионизации ⁷⁵.



В качестве источников алкилкарбениевых ионов можно использовать и амины. Классическим методом получения карбениевых ионов является дезаминирование через стадию диазотирования, сопровождающуюся образованием эквимолярного количества воды.



Эту трудность можно обойти превращением исходного амина в соответствующий сульфиниламин (10) или изоцианат (11), которые затем с устойчивыми солями нитрозония (NO^{\oplus}) превращаются в карбениевый ион с выделением (вместо воды) N_2 и SO_2 (или CO_2) ⁷⁶.



3. Получение алкилкарбениевых ионов в суперкислотах, не содержащих пятифтористую сурьму

Хотя суперкислоты ($\text{HF}-\text{SbF}_5$, $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ и др.), содержащие пятифтористую сурьму, и являются более предпочтительными растворителями для получения стабильных алкилкарбениевых ионов, иногда с успехом можно использовать и другие суперкислоты (например, $\text{HF}-\text{BF}_3$, $\text{HF}-\text{TaF}_5$ или фторсульфоновую кислоту). Однако устойчивость карбокатионов (за исключением третичных ионов) в этих растворителях обычно ниже.

2. Циклопропилкарбениевые ионы

Исследования сольволиза, проведенные Робертсом⁷⁷ и Хартом⁷⁸, позволили обнаружить как необычную стабильность циклопропилкарбениевых ионов, так и легкость, с которой эти ионы подвергаются перегруппировке.

Циклопропилкарбениевые группы, связанные с карбокатионным центром, обладают сильным стабилизирующим эффектом и способностью к эффективной делокализации заряда. Доказательства такой делокализации за-

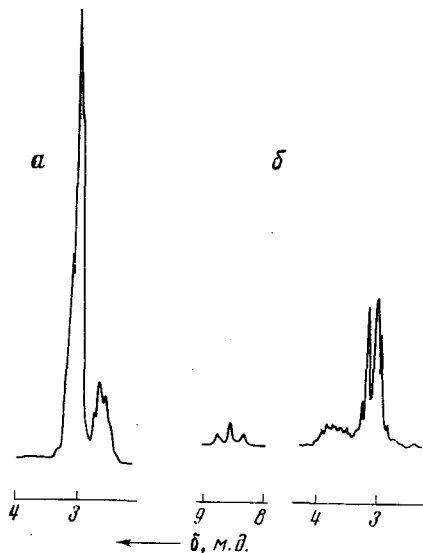


Рис. 6. а — Спектр ПМР (300 Мгц) трициклопропилкарбениевого иона (12). б — Спектр ПМР (60 Мгц) дициклопропилкарбениевого иона (13)

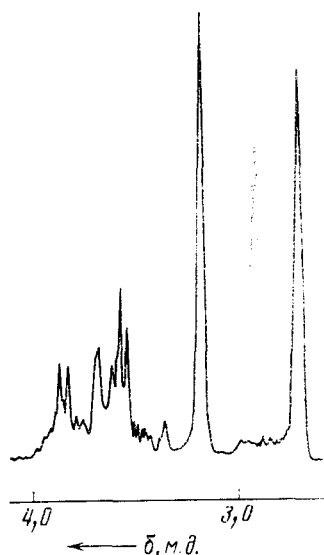
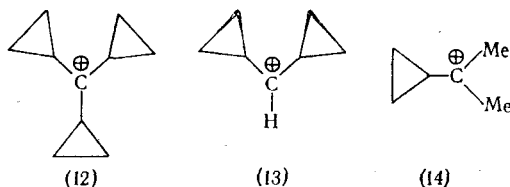


Рис. 7. Спектр ПМР (100 Мгц) диметилциклопропилкарбениевого иона (14)

ряда были получены в результате прямого наблюдения циклопропилкарбениевых ионов с помощью метода спектроскопии ЯМР. Первым из непосредственно наблюдаемых ионов этого типа был трициклопропилкарбениевый ион (12)⁷⁹. Спектр ЯМР этого иона в H_2SO_4 содержит узкую одиночную линию с $\delta = 2,26$ м. д. Однако при использовании спектрометра на 300 мгц сигналы метинных и метиленовых циклопропилных протонов в растворе SbF_5-SO_2ClF хорошо разрешаются⁸⁰ (рис. 6, а).



Питтмен и Ола⁸¹ наблюдали спектры нескольких третичных и вторичных циклопропилкарбениевых ионов, таких как дициклопропилкарбениевый ион (13) (рис. 6, б). В качестве растворителя обычно применяли системы SbF_5-SO_2 или $FSO_3H-SbF_5-SO_2$. Кольцевые протоны хорошо разрешаются в спектрах ЯМР каждого из ионов. Наиболее интересным из этих ионов является диметилциклопропилкарбениевый ион

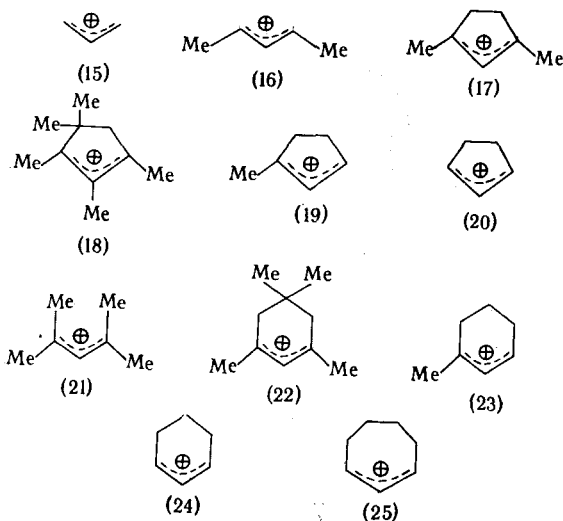
(14) (рис. 7). Две метильные группы в нем неэквивалентны и различаются на 0,54 м. д. Поскольку в незаряженных системах сигналы от атомов водорода, лежащих над плоскостью циклопропанового кольца, обычно сдвигаются на 0,3—0,5 м. д. в более сильные поля, мы сделали вывод о том, что плоскость циклопропанового кольца расположена перпендикулярно плоскости карбениевого центра диметилкарбениевого иона, т. е. обе плоскости как бы рассекают друг друга пополам.

Плоскость циклопропанового кольца параллельна оси вакантной *p*-орбитали карбениевого атома углерода. При такой конфигурации одна из метильных групп находится в *цис*-положении по отношению к циклопропановому кольцу, а другая — в *транс*-положении. *Цис*-метильная группа испытывает при этом диамагнитную анизотропию циклопропанового кольца; это и является причиной наблюдаемого сдвига сигнала от этой группы (по сравнению с *транс*-метильной группировкой) в сторону сильных полей на 0,54 м. д. При -30° (т. е. температуре, при которой в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ происходит раскрытие кольца с последующим распадом иона) слияние сигналов от *Me*-групп не наблюдается. Это указывает на то, что при данной температуре циклопропановое кольцо не вращается и что барьер внутреннего вращения составляет, по крайней мере, 10 ккал/моль. Недавно Кабакову и Нейменворсу⁸² удалось определить с помощью метода двойного резонанса барьер внутреннего вращения для этого иона (в $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$), оказавшийся равным 13,7 ккал/моль.

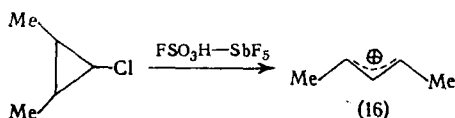
В противоположность «классическим» третичным и вторичным циклопропилкарбениевым ионам (12) — (14) (способным, разумеется, к существенной делокализации заряда циклопропановым кольцом, но сохраняющим, тем не менее, характерные черты трехвалентных ионов), первичные циклопропилметильные катионы проявляют совершенно иные свойства «неклассических» карбониевых ионов (см. раздел III).

3. Алкенильные катионы

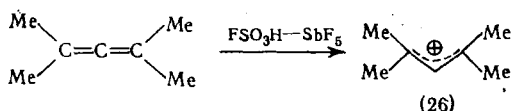
Осуществлено прямое наблюдение также большого числа алкенильных катионов, особенно в работах Дено и Ричи^{34, 83, 84}, Соренсена⁸⁵, а также Ола⁸⁶. Дено³⁴ опубликовал обзор химии этих ионов, и с тех пор число известных примеров существенно возросло. Особенно устойчивыми оказались катионы аллильного типа. Примерами катионов, которые удалось наблюдать, являются ионы (15) — (25).



В работах ⁸⁷⁻⁹⁰ изучалось раскрытие колец галоидциклопропанов с образованием аллильных катионов типа (16).

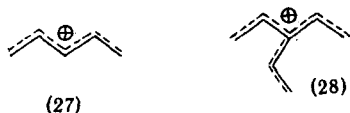


Протонирование некоторых алленов также ведет к образованию таких аллильных катионов, которые трудно получить иным путем из источников, имеющих аллильную структуру ^{91, 92}.

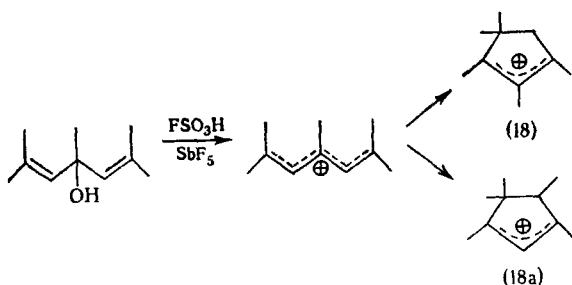


4. Алкадиенильные и полиенильные катионы

Дено, Ричи и сотр. ³⁴ исследовали большое число алкадиенильных и полиенильных катионов. Соренсен ^{93, 94} сообщил о наблюдении им дивинил- (27) и тривинилкарбениевых ионов (28).

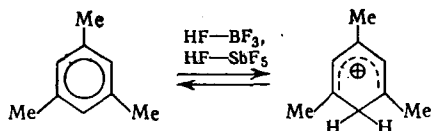


Алкенильные катионы имеют значительную склонность к циклизации в более устойчивые циклические аллильные ионы, например, такие, как (18) и его изомер (18a). Питтман, Соренсен и Ола ⁹⁵ смогли проследить за такой циклизацией с помощью ЯМР-спектроскопии.

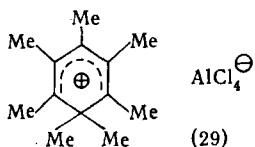


5. Арениевые ионы

Циклоалкадиенильные, в особенности циклогексадиенильные катионы (ионы бензения) обладают заметной устойчивостью. Их можно получить путем протонирования ароматических углеводородов сильными кислотами ⁹⁶⁻¹⁰⁴ и изучать преимущественно с помощью ПМР- и ЯМР ¹³C-спектроскопии ¹⁰⁵.



Дёринг и Сондерс¹⁰⁶ описали очень устойчивый ион гептаметилбензеня (29).



На рис. 8, 9 и 10 приведены спектры ПМР *p*-толуениевого (30)¹⁰⁵, нафталиневого (31)¹⁰⁷ и антрацениевого (32)¹⁰⁸ ионов — характерных представителей ариевых ионов (которые играют также существенную

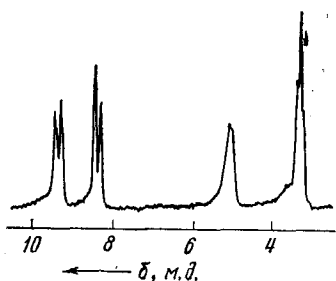


Рис. 8. Спектр ПМР (60 Мгц) *p*-толуениевого иона (30) при -97°

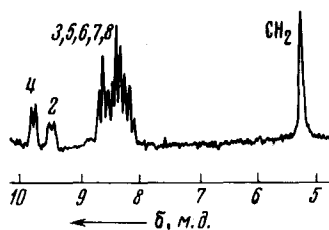
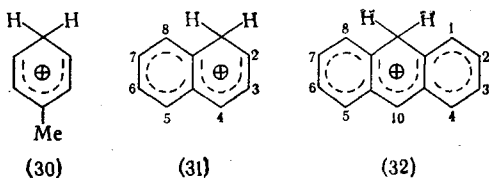
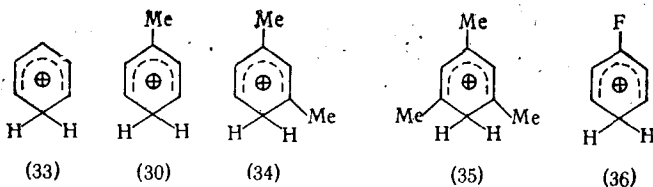


Рис. 9. Спектр ПМР (100 Мгц) нафталиневого иона (31) при -90°

роль как промежуточные частицы, обычно называемые σ -комплексами, в реакциях электрофильного ароматического замещения).



Удалось наблюдать¹⁰⁹ даже родоначальный ион бензеня ($C_6H_7^+$) (33), а также изомерные моноалкилбензениевые^{107, 110} и большинство ди-, три-, тетра- и пентаалкил- и галогидбензениевых ионов. Примерами таких ионов являются (34) — (36).



указывает на то, что третичный метилциклопентильный катион более устойчив, чем вторичный циклогексильный катион, из которого он образуется в результате изомеризации. В спектре ПМР циклопентильного катиона (в растворе $\text{SbF}_5\text{—SO}_2\text{ClF}$), даже при 100° , присутствует лишь синглет с $\delta = 4,68$ м. д.^{63, 64, 109}. Это наблюдение свидетельствует о пол-

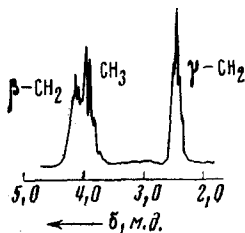


Рис. 11. Спектр ПМР (60 Мгц) 1-метил-1-циклопентильного катиона (37) при -60°

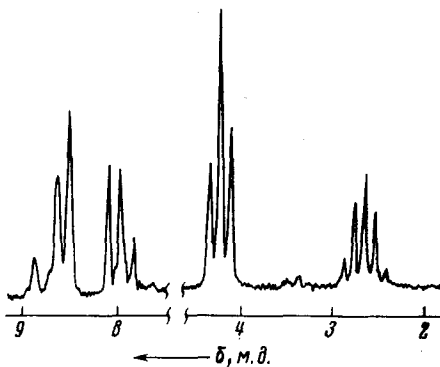
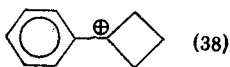


Рис. 12. Спектр ПМР (60 Мгц) 1-фенил-1-циклобутильного катиона

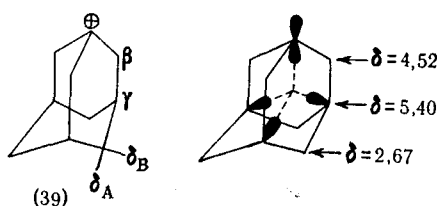
ностью вырожденном характере иона, в котором величина энергетического барьера для последовательного обмена между вторичными атомами водорода очень мала (см. ниже).

Вторичный циклобутильный катион немедленно перегруппировывается (путем делокализации σ -связи) в динамическую систему неклассического циклопропилметильного иона¹¹¹ (см. раздел III, 4). Аналогичное поведение характерно и для 1-метилциклобутильного катиона. С другой стороны, 1-фенилциклобутильный катион (38) (рис. 12) является классическим третичным карбениевым ионом¹¹².



7. Мостиковые карбениевые ионы

Правило Бредта в своей первоначальной форме^{113, 114}, казалось бы, исключает возможность возникновения положительного центра карбениевого иона на атомах углерода, находящихся в голове моста (т. е. узловых атомах) бициклоалканов. И в самом деле, галоген-производные мостиковых структур, такие как апокамфилхлорид, оказались крайне нереакционноспособными в условиях сольволиза¹¹⁵. Однако 1-бромадамантан очень легко образует соответствующую карбоновую кислоту в обычных условиях синтеза кислот по Коху—Хаафу¹¹⁶. 1-Фторадамантан ионизируется в растворе SbF_5 с образованием стабильного 1-адамантильного катиона (39) с карбениевым центром на узловом атоме углерода^{117, 118}.



Спектр ПМР адамантильного катиона (39) в растворе SbF_5 содержит три сигнала с $\delta = 5,42$; $4,50$ и $2,67$ м. д., причем площади пиков относятся как 3 : 6 : 6. Протоны γ -СН-групп разэкранированы в большей степени, т. е. имеют резонанс в более слабом поле, чем протоны трех β -СН₂-групп, хотя и находятся на большем удалении от положительно заряженного атома углерода. Это можно объяснить «эффектом клетки» (т. е. происходящим внутри «клетки» молекулы перекрыванием лепестка незаполненной p -орбитали карбениевого атома углерода с задними долями орбиталей трех мостиковых С—Н-связей), вызывающим разэкранирование протонов С—Н-групп, либо δ — π -гиперконъюгацией.

На аналогичное явление указывает и спектр ЯМР ^{13}C 1-адамантильного катиона (рис. 13).

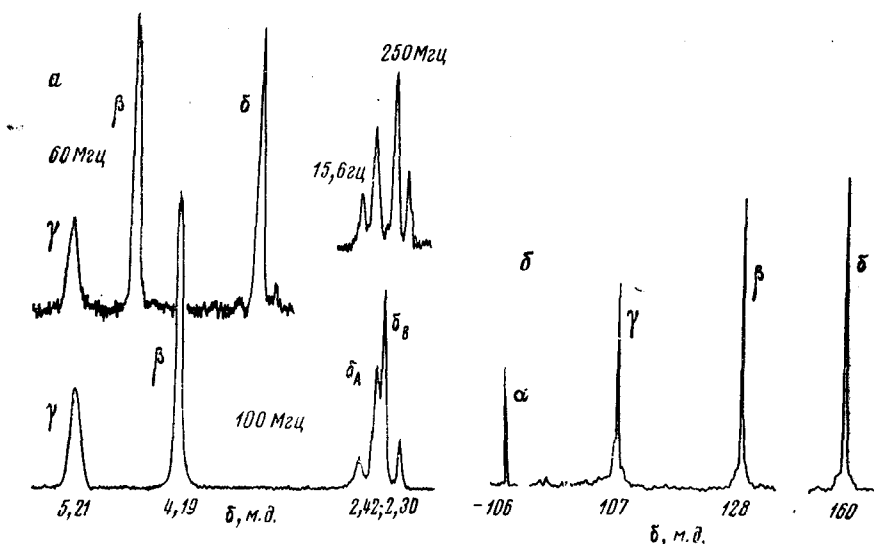


Рис. 13. а — Спектры ПМР 1-адамантильного катиона (60, 100 и 250 МГц); б — спектр ЯМР ^{13}C 1-адамантильного катиона (в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$), полученный на приборе с преобразователем Фурье

Матееску, Сипос, Шлейер и Ола¹¹⁸ изучили также ряд метиладамантильных катионов. Недавно был обнаружен катион «конгрессана» (ди-адамантана), в котором карбениевый центр также находится на узловом атоме углерода^{111, 118}; в этом случае также проявляется «эффект клетки». Хотя мостиковый 1-норборнильный катион прямо наблюдать не удалось, из 1-хлорнорборнана в растворе SbF_5-SO_2 можно получить устойчивый 2-норборнильный катион¹¹⁹. Таким образом, за ионизацией до карбениевого иона с положительным зарядом на узловом атоме углерода следует быстрый переход водорода от атома С-2 к атому С-1; движущей силой этого процесса является, очевидно, стремление уменьшить напряжение в карбениевом ионе.

8. Арил- и алкиларилкарбениевые ионы

Первым стабильным долгоживущим карбениевым ионом, который удалось наблюдать, был трифенилкарбениевый ион (40) ¹²⁰⁻¹²⁵ (рис. 14а).

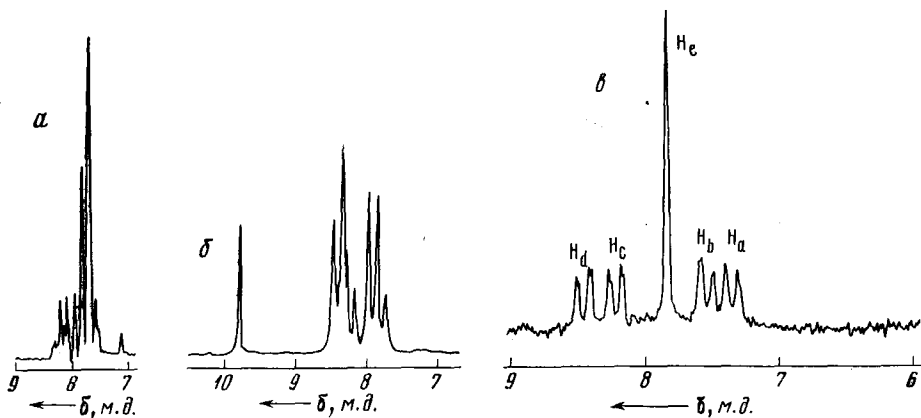
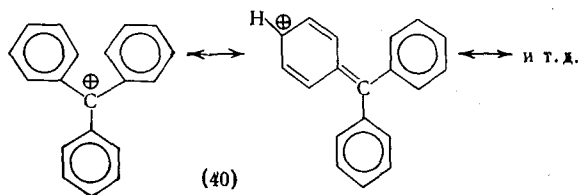
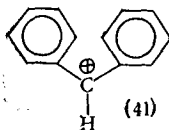


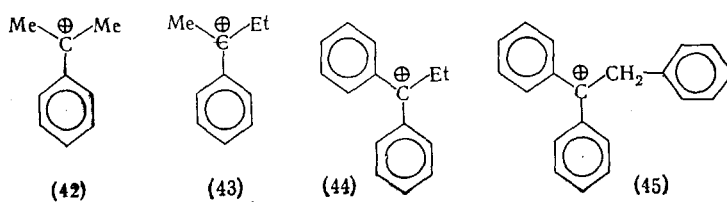
Рис. 14. а — Спектр ПМР (60 Мгц) трифенилкарбениевого иона (тритильного катиона) (40); б — спектр ПМР (60 Мгц) дифенилкарбениевого иона (бензгидрильного катиона) (41); в — спектр ПМР (100 Мгц) 4-метоксифенилкарбениевого иона (*p*-метоксibenзильного катиона)



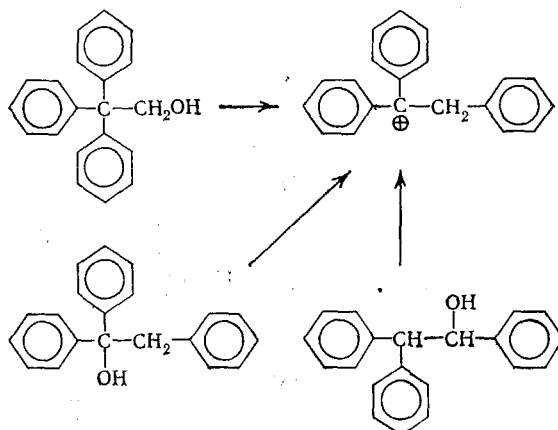
Этот ион остается наиболее хорошо изученным карбокатионом ^{2, 3}, а его пропеллерообразная структура не вызывает никакого сомнения. Существенный вклад пара- (и орто-) хиноидных резонансных структур в стабилизацию иона позволяет предположить, что эти же реакционноспособные структуры существенно влияют и на общую реакционную способность иона. Дифенилкарбениевые ионы (бензгидрильные катионы) значительно менее устойчивы, чем их третичные аналоги. Хотя УФ-спектры бензгидрильных ионов в растворе разбавленной серной кислоты были описаны ¹²⁶, ион (41) в высокой концентрации удалось наблюдать лишь недавно в растворах сильных кислот (ClSO_3H ¹²⁷, FSO_3H ¹²⁸ и $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ ¹²⁹) (рис. 14, б).



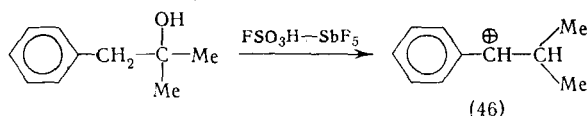
Растворы моно- и диалкиларилкарбениевых ионов можно легко получить из соответствующих спиртов, олефинов или галогенидов в среде сильных кислот, таких как H_2SO_4 ¹²⁸, $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ ¹²⁹, ClSO_3H и FSO_3H ¹²⁷, а также в олеуме ¹²⁸. Примерами таких катионов являются (42) — (45).



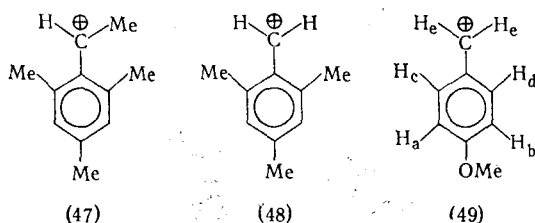
В сильноокислых средах из предшественников, имеющих третичную, вторичную и даже первичную структуры, преимущественно образуются третичные ионы как наиболее стабильные^{130, 131}.



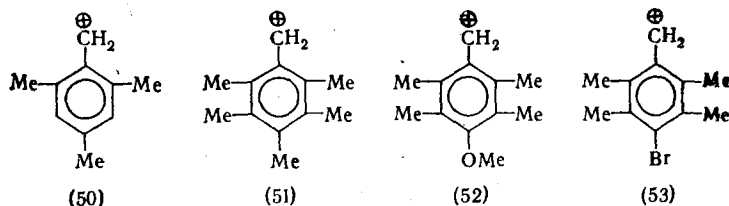
С другой стороны, третичные небензильные арилкарбениевые ионы перегруппировываются во вторичные бензильные ионы типа (46).



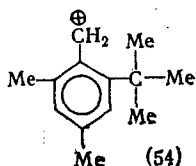
Некоторые заместители (которые также препятствуют переалкилированию) стабилизируют даже вторичные [например, (47)] и первичные бензильные катионы (например, (48))^{132, 133} и *p*-метоксибензильный катион, рис. 14, в).



Лишь совсем недавно удалось наблюдать бензильные катионы в суперкислотных средах¹³². Хотя незамещенный бензильный катион наблюдать пока не удалось, мы получили ряд замещенных производных (50) — (53).

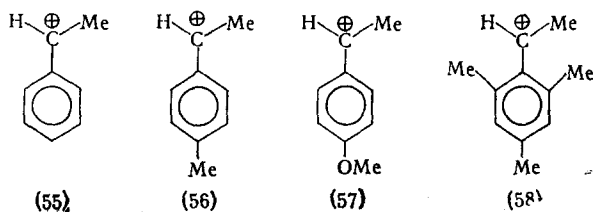


Исследование с помощью спектроскопии ЯМР показало, что в бензильных катионах, например, в 2,4-диметил-6-трет.-бутилфенилкарбениевом ионе (54), барьер вращения вокруг связи $\text{H}_2\text{C}^+-\text{C}_1$ довольно высок. Это означает, что метиленовые протоны магнитно неэквивалентны¹³³.



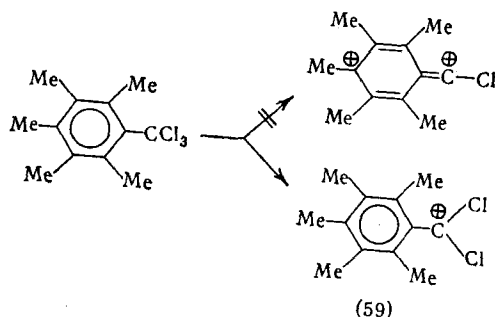
Перегруппировка бензильных катионов в ионы тропилия, которая, по данным масс-спектрометрии, происходит в газовой фазе, в растворах кислот не наблюдалась.

Были обнаружены также стирильный катион (метилфенилкарбениевый ион) (55)¹³⁴ и ряд его производных (56) — (58)^{124, 125}.



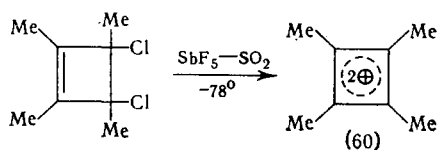
9. Дикарбениевые ионы

Ранние сообщения^{135–137} о получении дикарбениевого иона из пентаметилтрихлорметилбензола оказались неверными. Частица, о которой шла речь, оказалась дихлорпентаметилфенилкарбениевым ионом (59)^{138–140}.



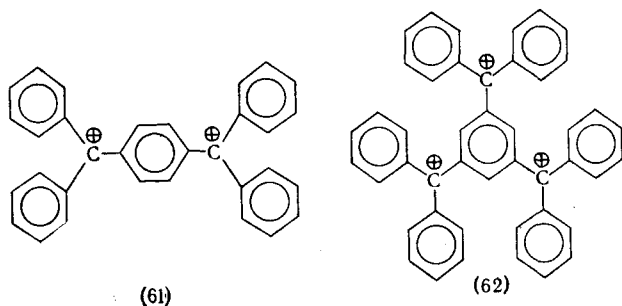
Сообщалось также о получении 1,2,3,4-тетрафенилциклобутандиенильного дикатиона¹⁴¹. Однако имеются данные о том, что наблюдаемый

ион на самом деле является лишь равновесной смесью циклобутенильных монокатионов. Рентгеноструктурное исследование выделенного кристаллического комплекса подтверждает это заключение¹⁴².



Недавно Боллингеру, Уайту и Ола¹⁴³ удалось получить 1,2,3,4-тетраметилциклобутаденильный дикатион (60), а совместно с Матееску¹⁴⁴ мы синтезировали «настоящий» тетрафенилциклобутаденильный дикатион. Исследования с помощью ПМР- и ЯМР ¹³C-спектроскопии подтвердили его структуру и принадлежность к 2π-электронным ароматическим системам типа циклопропениевых катионов, полученных ранее Бреслоу^{145, 146}.

Харт и отдельно Вольтц¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ показали, что если два карбениевых центра разделить фенильным кольцом, то можно получать самые разнообразные ди- и трикарбениевые ионы, например, (61) и (62).



Мы тоже получили простые алкилдикарбениевые ионы¹⁵⁰, в которых два карбениевых центра разделены двумя или тремя метиленовыми:

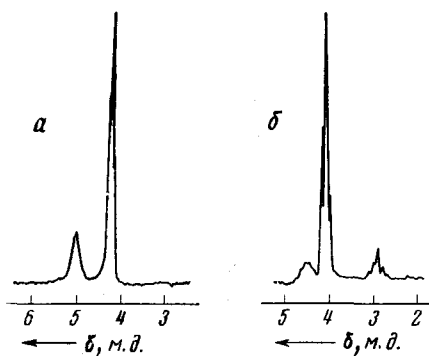


Рис. 15

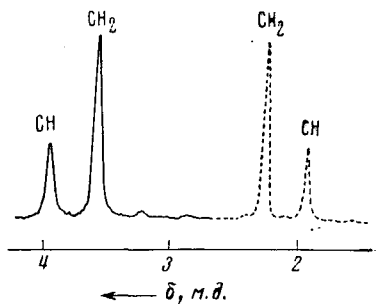
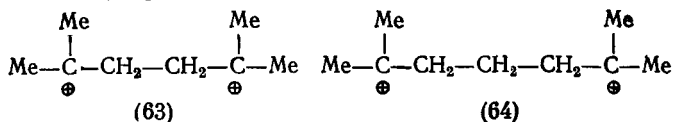


Рис. 16

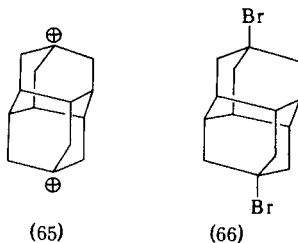
Рис. 15. Спектры ПМР (60 Мгц) алкилдикарбениевых ионов: а — (63); б — (64)

Рис. 16. Спектр ПМР (100 Мгц) диадмантильного дикатиона, в котором катионные центры находятся на соответственно противоположных вершинах скелета (65) (сплошная линия), и его предшественника — дибромдиадмантана (пунктирная линия)

группами. Эти ионы [(63) и (64), рис. 15] стабильны в сильноокислых растворах ($\text{SbF}_5\text{—SO}_2$) при низкой температуре (-60°).

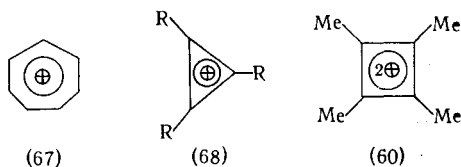


Получены дикарбениевые ионы и с более жесткими каркасными системами, например, дикатион диадамантиана (65)¹¹⁸, в котором оба катионных центра расположены на соответственно противоположных вершинах скелета (рис. 16).



10. Ароматически стабилизированные карбениевые ионы

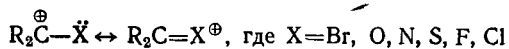
Если электронная структура карбениевого иона отвечает правилу Хюккеля, то ароматическое сопряжение вносит существенный вклад в его стабилизацию. Наиболее известными примерами ароматически стабилизированных карбениевых ионов являются циклогептатриенильные катионы (67) (ионы тропилия)^{151–153}, циклопропениевые ионы (68)¹⁴⁵ и тетраметил-(60) и тетрафенилциклобутениевые дикатионы^{143, 144}. Ароматический характер этих ионов является причиной их высокой стабильности.



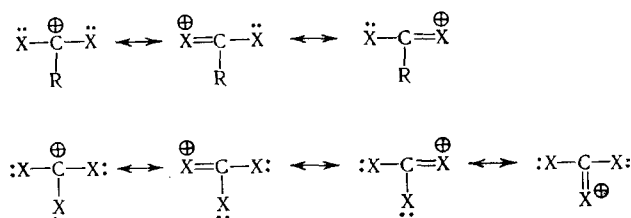
Известны и другие примеры ароматически стабилизированных карбениевых ионов.

11. Карбениевые ионы, стабилизированные гетероатомами

В отличие от углеводородных катионов, такие карбениевые ионы сильно стабилизируются несвязывающей электронной парой гетероатома, соседнего с катионным центром:

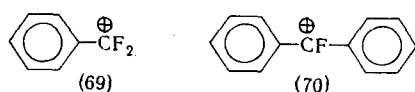


Если электронодефицитный атом углерода связан с двумя или даже тремя электронодонорными гетероатомами, то стабилизирующий эффект возрастает.

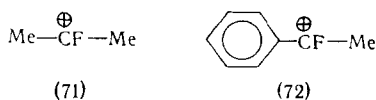


12. Галоген в качестве гетероатома

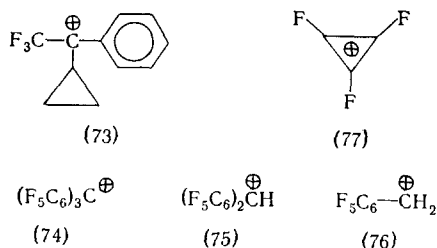
В 1965 г. Купас, Комисаров и Ола¹⁵⁴ сообщили о получении первых фторкарбениевых ионов — фенилдифторкарбениевого (69) и дифенилфторкарбениевого (70).



Фтор обладает особой способностью стабилизировать карбениевые ионы подачей своей неподеленной пары электронов на вакантную *p*-орбиталь атома углерода (в направлении, обратном индуктивному эффекту). Поскольку ЯМР ¹⁹F-спектроскопия дает блестящие возможности для изучения структуры таких ионов, в этой области начались широкие исследования (см. обзоры^{155, 165}). Наряду с другими были получены и тщательно изучены диметил- (71) и фенилметилфторкарбениевые ионы (72)¹⁵⁷.

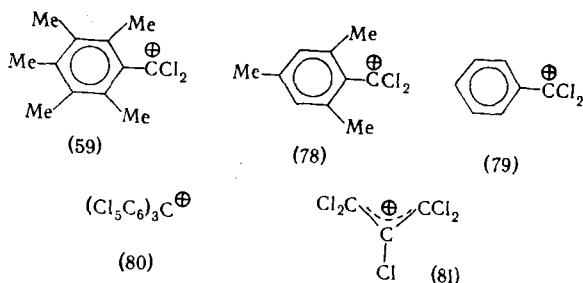


Были изучены также трифторметилкарбениевые (например, (73)¹⁵⁸) и перфторфенилкарбениевые ионы (74) — (76)^{159, 160}. Известен также трифторциклопропениевый ион (77)¹⁶¹.



Поскольку в спектроскопии ЯМР ¹⁹F химические сдвиги сравнительно велики, влияние анизотропии и кольцевых токов играют гораздо меньшую роль, чем в случае ПМР. Поэтому, как и в случае ЯМР ¹³C-спектроскопии, этим методом можно получить лучшие корреляции между распределением заряда и химическими сдвигами, чем с помощью спектров ПМР (рис. 17).

Был описан также ряд хлоркарбениевых ионов, таких как фенилди-хлоркарбениевые- (59), (78) и (79)^{138-140, 162, 163} и перхлортрифенилкарбениевый (80)¹⁶⁴ ионы. Вест¹⁶⁵ наблюдал перхлораллильный катион (81).



Комисаров и Ола¹⁶⁶ получили ряд хлор-, а также бром- и йодкарбениевых ионов и показали, что атомы галогена при карбениевом центре, как правило, оказывают стабилизирующее действие [см. также фторпро-

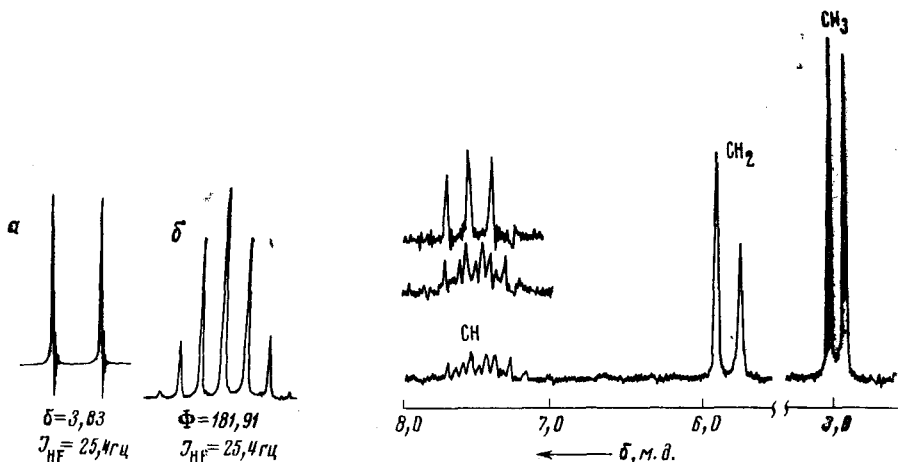
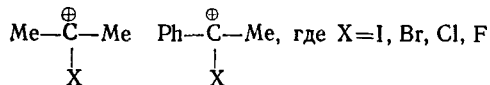


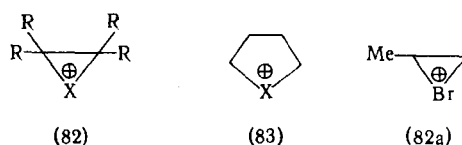
Рис. 17. а — Спектр ПМР диметилфторкарбениевого иона (71) при 60 Мгц; $J_{\text{HF}} = 25,4$ гц; б — спектр ЯМР ^{19}F того же аниона при 56,4 Мгц; $J_{\text{HF}} = 25,4$ гц

Рис. 18. Спектр ПМР (60 Мгц) пропиленбромионового иона (82а); слева — сигнал метиновых протонов, полученный при подавлении спин-спинового взаимодействия

изводные (71) и (72)]. Халперну, Мо и Ола¹⁶⁷ впоследствии удалось изучить эти эффекты более подробно с помощью ЯМР ^{13}C .



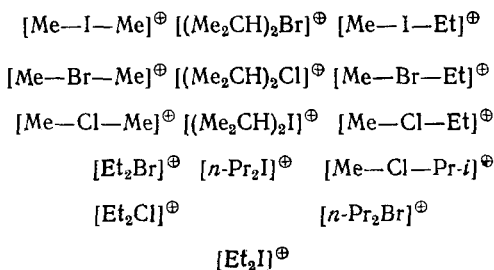
Весьма близки к галоидкарбениевым ионам галониевые ионы, в которых положительный заряд сосредоточен преимущественно на атоме галогена. В наших работах с Боллингером¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ и Петерсоном¹⁷¹ мы сообщали о трех- и пятичленных галониевых ионах типа (82) и (83).



где $X = I, Br, Cl$
 $R = H$ или Alk

В качестве иллюстрации на рис. 18 приведен спектр ПМР пропиленбромониевого иона (82a).

Нам с Демембером удалось получить не только циклические галониевые ионы, но и ряд диалкилгалониевых ионов с открытой цепью¹⁷²⁻¹⁷⁴.



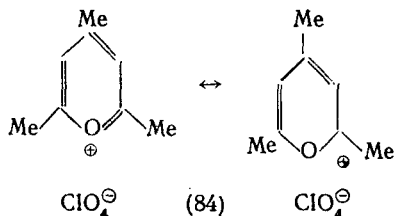
Диалкилгалониевые ионы можно выделить в виде фторантимонатов; они являются универсальными и очень реакционноспособными алкилирующими агентами, превосходящими во многих случаях по селективности и многообразию применения триалкилоксониевые соли Меервейна.

13. Кислород в качестве гетероатома

Кристаллические аддукты спиртов, эфиров, альдегидов и кетонов с кислотами Бренстеда и Льюиса известны еще с середины прошлого века. Долгое время их рассматривали как неустойчивые «молекулярные комплексы» (обзор ранних работ по этому вопросу см.¹⁷⁵). Коли и Тикл¹⁷⁶ первыми предположили, что эти комплексы имеют характер «оксониевых солей», т. е. они рассматривали эти соединения как молекулы с четырехвалентным кислородом, подобно аммониевым солям, атом азота в которых тогда считали пятивалентным.

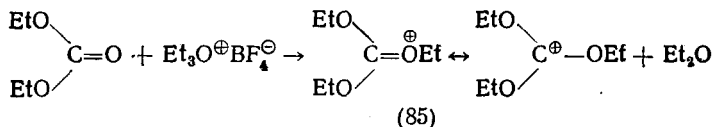


Ганч¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ еще в 1922 г. доказал, что пирилиевые соли построены ионно. Эти соли реагируют с сильными нуклеофилами с образованием фенолов. Такая реакционная способность по отношению к сильным нуклеофилам свидетельствует о значительном вкладе карбениевой резонансной структуры в делокализацию заряда пирилиевых солей.

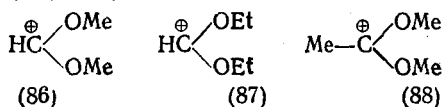


а. Алкокси- и оксикарбениевые ионы

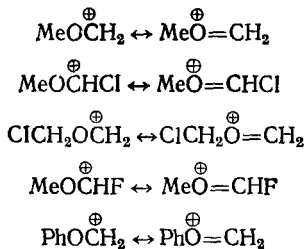
Как показал Меервейн^{180, 181}, при алкилировании кетонов, сложных эфиров и лактонов фторборатами триметил- и триэтилоксония образуются три- и диалкилоксониевые ионы, которые, подобно пирилиевым солям, находятся в резонансе с алкоксикарбениевыми ионами (85).



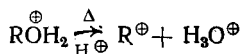
Тафт и Рамсей¹⁸² исследовали ряд вторичных и третичных алкоксикарбениевых ионов (86) — (88) с помощью ПМР-спектроскопии.



Боллингер и Ола¹⁸³ получили первичные алкоксикарбениевые ионы, такие как ионы метокси- и феноксикарбения и их галогенпроизводные, и изучили их ЯМР-спектры на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{17}O .

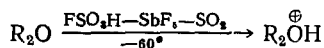


Оксониевые ионы, имеющие кислотный характер, особенно удобно изучать в суперкислотных средах. Вместе с Соммером и Нейменворсом⁶⁷ мы показали, что первичные и вторичные спирты протонируются в растворах $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ (SO_2 , SO_2ClF) при -60° , и от этих протонированных частиц можно получить спектры ЯМР хорошего разрешения. При повышенной температуре такие частицы расщепляются с образованием карбениевых ионов; кинетику этих реакций расщепления можно было бы изучить с помощью спектроскопии ЯМР.

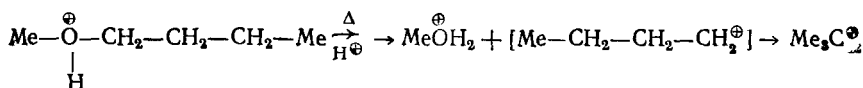


Третичные спирты (за исключением тех, которые содержат сильные электроноакцепторные группировки типа CF_3) в кислой среде обычно очень быстро дегидратируются, и поэтому промежуточные протонированные частицы нельзя наблюдать даже при низкой температуре.

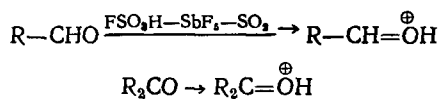
Эфиры также протонируются в суперкислотных средах⁶⁹.



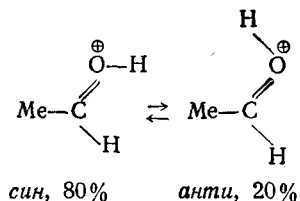
И здесь, как, например, в случае метил-*n*-бутилового эфира (7), за следующей реакцией расщепления можно проследить с помощью спектроскопии ЯМР.



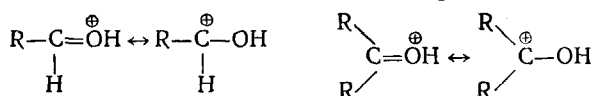
Альдегиды и кетоны протонируются по карбонильному атому кислорода, и эти протонированные частицы в суперкислотных средах можно непосредственно наблюдать при низкой температуре ¹⁸⁴⁻¹⁹¹.



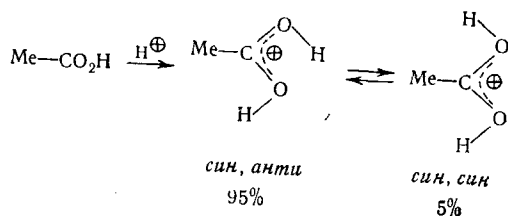
Был получен даже протонированный формальдегид. Протонированный ацетальдегид наблюдали в двух изомерных формах, в которых протон при кислородном атоме находился в *син*- или *анти*-положениях по отношению к водороду альдегидной группы.



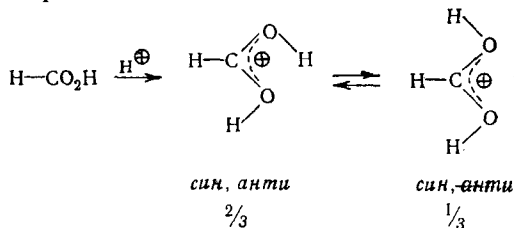
Оксикарбениевые формы протонированных кетонов и альдегидов (в растворах сильных кислот) вносят вклады в резонансные гибриды, причем в каждом случае степень вклада такой структуры можно достаточно точно оценить с помощью ЯМР ¹³C-спектроскопии ¹⁹².



Карбоновые кислоты протонируются в суперкислотных средах, таких как $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$, $\text{HF}-\text{SbF}_5$ или $\text{HF}-\text{BF}_3$ ¹⁹³⁻¹⁹⁶. Спектр ЯМР уксусной кислоты в таких средах при низкой температуре содержит два сигнала от OH-групп. Это свидетельствует о том, что, во-первых, преобладает протонирование по карбонильной группе, и во-вторых, что вращение вокруг образовавшихся связей $\text{C} \cdots \text{OH}$ затруднено. При этом преимущественно образуется *син*, *анти*-изомер; но кроме того наблюдалось $\sim 5\%$ *син*, *син*-изомера.

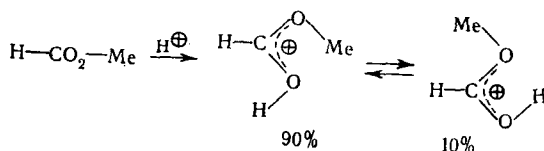


Муравьиная кислота также протонируется в этих условиях, причем образуются два конформера в соотношении 2:1; преобладающим является *син*, *анти*-изомер.



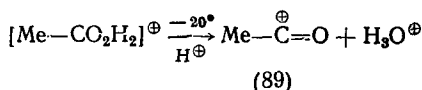
Эти изомеры легко идентифицировать по величинам констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов, в спектре ПМР; так, в *син*, *анти*-изомере метинный протон дает дублет дублетов ($J_{\text{HH}} = 15$ гц и 3,5 гц), тогда как в случае *син*, *син*-изомера наблюдается триплет ($J_{\text{HH}} = 3,5$ гц). Ни в случае протонированных карбоновых кислот и сложных эфиров, ни в случае их тио-аналогов не были обнаружены *анти*, *анти*-изомеры.

Сложные эфиры ведут себя аналогично. И здесь протонирование идет по атому кислорода карбонильной группы. Так, например, при протонировании метилформиата в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ образуются два изомера в соотношении 9 : 1¹⁹⁷⁻²⁰⁰.

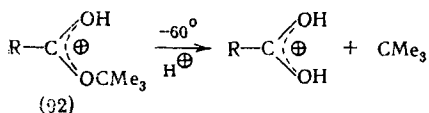
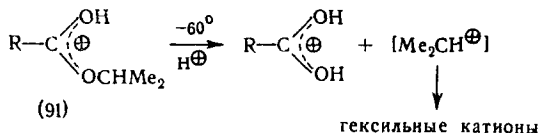
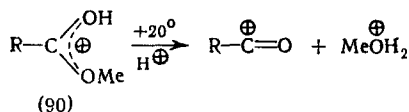


При повышении температуры растворов протонированных карбоновых кислот и сложных эфиров наблюдаются реакции расщепления. Эти процессы можно рассматривать с точки зрения двух возможных направлений мономолекулярного кислотного гидролиза сложных эфиров, включающих расщепление связи кислородного атома либо с алкильной, либо с ацильной группами. Изучение этих реакций в суперкислотных средах имеет то преимущество перед аналогичным исследованием в обычных условиях сольволиза, что здесь можно выделить и подробно изучить стадию расщепления, поскольку продукты разрыва связи, как правило, не подвергаются дальнейшим превращениям.

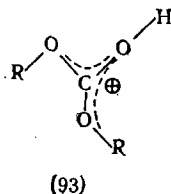
Например, в случае протонированной уксусной кислоты в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ наблюдается реакция, аналогичная стадии, определяющей скорость мономолекулярного расщепления сложных эфиров; в результате этой реакции образуются ацетильный катион (89) и ион гидроксония.



Мономолекулярное расщепление в этом случае представляет собой дегидратацию кислоты. Однако в случае протонированных сложных эфиров направление расщепления зависит от природы алкокси-группы, как это видно на примерах (90) — (92):

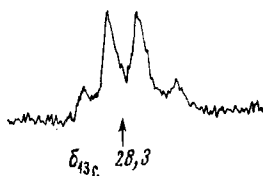


Было показано²⁰¹, что диалкилкарбонаты в растворе $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ протонируются по карбонильному атому кислорода с образованием диалкоксикарбениевых ионов (93).

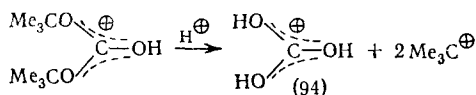


Ди-*трет*-бутилкарбонат расщепляется самопроизвольно при -80° . При этом происходит разрыв связи кислород — алкил с образованием *трет*-бутильного катиона и протонированной формы угольной кислоты (94),

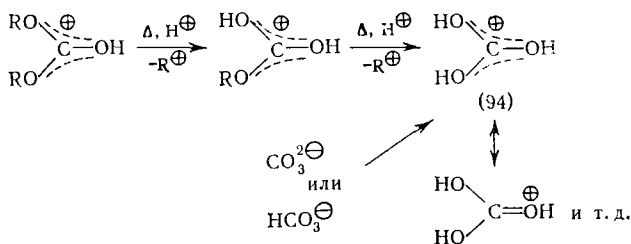
Рис. 19. Спектр INDOR ^{13}C протонированной угольной кислоты (триоксикарбениевого иона) (94), обогащенной на 56% изотопом ^{13}C



структура которой была установлена с помощью ЯМР ^{13}C -спектроскопии (см. рис. 19). Наличие в спектре квартета с константой спин-спинового взаимодействия 4,5 *гц* указывает на взаимодействие атома углерода с тремя эквивалентными протонами гидроксильных групп²⁰¹.

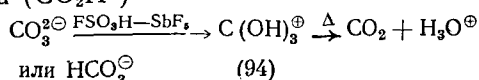


Диизопропил- и диэтилкарбонаты расщепляются при более высокой температуре (также путем разрыва связи кислород-алкил) с первоначальным образованием протонированной формы кислого моноалкилкарбоната⁹⁵, которую можно также получить подкислением соответствующей натриевой соли. При дальнейшем нагревании образуется протонированная угольная кислота.



Протонированную угольную кислоту (94) можно получить и при растворении неорганических карбонатов или бикарбонатов в смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ при -80° . Она стабильна в растворе приблизительно до 0° и затем разлагается на ион гидроксония и двуокись углерода. Промежуточным продуктом при этом, по-видимому, является протонированная

двуокись углерода ($\text{CO}_2\text{H}^\oplus$)

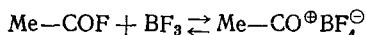


Следует подчеркнуть близкую аналогию между протонированной формой угольной кислоты — триоксикарбениевым ионом — и его азотистым аналогом — ионом гуанидиния. Оба эти иона хорошо стабилизированы резонансным взаимодействием со своими ониевыми формами.

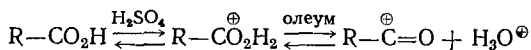
Существование протонированной угольной кислоты как устойчивой химической частицы, значительно стабилизированной резонансом, может сыграть важную роль в нашем понимании некоторых наиболее фундаментальных биологических процессов карбоксилирования. Разумеется, наблюдения, сделанные *in vitro* в специфических системах растворителей, обладающих повышенной кислотностью, нельзя так просто экстраполировать на совершенно иные условия биологических систем. Однако возможно, что на отдельных активных рецепторных участках ферментных систем (например, карбоангидразы) локальная концентрация ионов водорода может стать очень высокой по сравнению со средней величиной «биологического» pH. Кроме того, благоприятная геометрическая конфигурация рецепторных участков может способствовать стабилизации активных частиц. Этот фактор нельзя смоделировать на системах *in vitro*.

б. Ацильные катионы

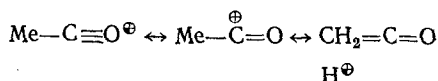
В 1943 г. Сил²⁰² описал первый устойчивый ацильный катион. В результате реакции фтористого ацетила с трехфтористым бором был получен комплекс (с т. разл. 20°), который охарактеризован как тетрафторборат ацетила.



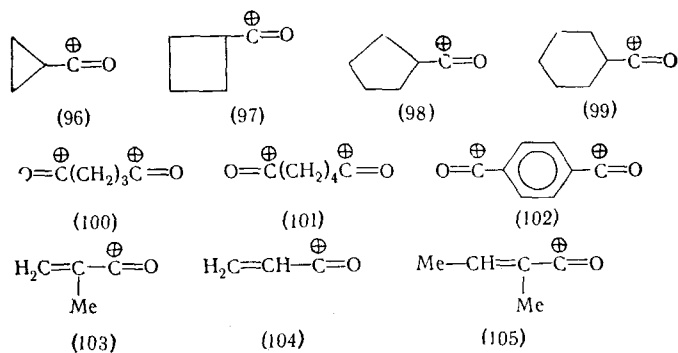
Идентификация была основана на результатах анализа и химических свойствах. Лишь в 1950 г. появилась возможность дальнейшего исследования этого комплекса с помощью физических методов, а именно — ИК- и ЯМР-спектроскопии. Был выделен и идентифицирован целый ряд ацильных катионов (оксокарбениевых ионов)^{203–209}. Особенно устойчивыми из этих комплексов оказались гексафторантимонаты и гексафторарсенаты^{206–209}. Дено и сотр.²⁰¹ исследовали растворы карбоновых кислот в серной кислоте и олеуме. Они обнаружили, что при низкой концентрации минеральной кислоты происходит протонирование, а при повышенной кислотности среды наблюдается дегидратация с образованием ацильных катионов.



Большую помощь в изучении ацильных катионов (таких, как ацетильный, пропионильный, бутирильный, изобутирильный, пивалоильный и бензонильный) оказала ЯМР-спектроскопия. Для установления структуры этих ионов применяли не только ПМР, но также и резонанс на ядрах ^2H , ^{13}C и ^{19}F ^{206–209, 211}. Методами ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии было показано, что ацильные катионы, например, ацетильный (89) являются резонансным гибридом оксониевого, оксокарбениевого ионов, а также кетенподобной структуры.



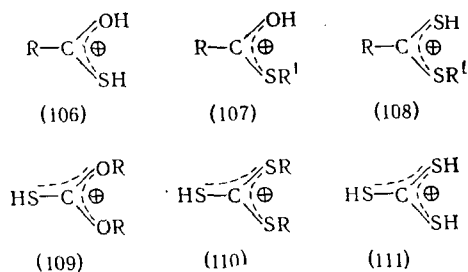
Недавние рентгеноструктурные исследования комплекса $\text{MeCO}^+ \text{SbF}_6^-$ подтвердили это предположение и убедительно доказали, что кристаллический комплекс имеет линейную структуру²¹².



Были изучены также и другие типы ацильных катионов, например, циклоацильные (96) — (99)²¹³, ненасыщенные (103) — (105)²¹⁴ и диацильные катионы (100) — (102)²¹⁵.

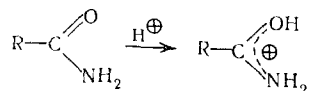
14. Сера в качестве гетероатома

Тиолы и сульфиды протонируются по атому серы и в суперкислотных средах образуют стабильные моно- и диалкилсульфониевые ионы соответственно⁷⁴. Тиокарбоновые кислоты, O- и S-алкилтиоэфиры, дитиоэфиры и тиокарбонаты также образуют стабильные тиоксид- или тиаалкоксикарбениевые ионы²²⁵. Примерами таких ионов являются соединения (106) — (111).



15. Азот в качестве гетероатома

Гиллеспи²¹⁶ впервые показал, что в суперкислотных средах при пониженной температуре амиды протонируются по карбонильному атому кислорода.

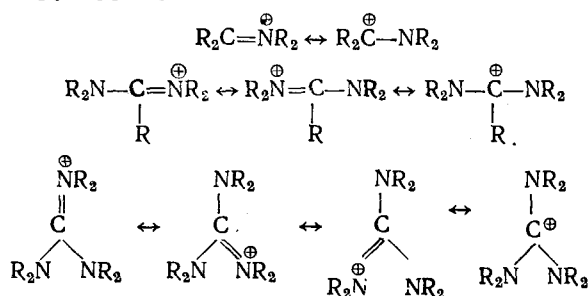


Сначала полагали²¹⁷, что такой пространственно затрудненный амид, как этил-N,N-диизопропилкарбамат протонируется по атому азота, а не кислорода. Однако впоследствии было установлено, что при низкой

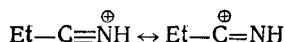
температуре сначала происходит О-протонирование (кинетически контролируемая реакция), а затем О-протонированный амид перегруппировывается в более стабильную N-протонированную форму (термодинамически контролируемая реакция) ²¹⁸.

Возможность наблюдения протонированной амидной связи в сильно-кислых средах имеет особое значение при исследовании пептидов и белков ^{219, 220}.

Так как азот является гораздо более сильным донором электронов, чем кислород, то в случае солей иминов, амидинов и гуанидинов вклад карбениевых структур в резонансный гибрид невелик ²²¹.



Однако даже в случае протонированных нитрилов все же следует учитывать вклад резонансной формы иминокарбениевого иона ^{222, 223}.



Описаны и такие ионы, как триазидокарбениевый ион, $(N_3)_3C^{\oplus} SbCl_6^{\ominus}$ ²²⁴.

Химия протонированных гетероалифатических соединений исследована подробно; читателей, интересующихся более полными сведениями, отсылаем к недавно опубликованному обзору ²²⁵.

III. КАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ В ДИНАМИКЕ ИЛИ СТАТИЧЕСКИЕ КАРБОНИЕВЫЕ ИОНЫ?

ДИСКУССИЯ ПО ПОВОДУ «КЛАССИЧЕСКИХ» И «НЕКЛАССИЧЕСКИХ» ИОНОВ

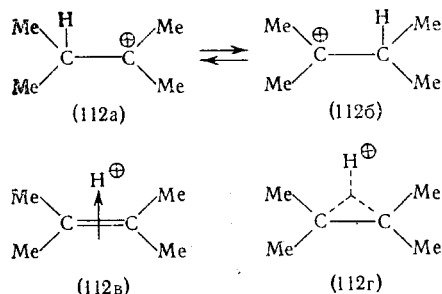
Некоторые карбокатионы весьма склонны подвергаться быстрым вырожденным перегруппировкам, при которых внутримолекулярные переходы водорода или алкильной группы приводят к идентичным структурам ^{2, 3}. Возникает вопрос, являются ли эти перегруппировки динамическим равновесием между крайними формами промежуточных карбениевых («классических») ионов, разделенных переходными состояниями с низкими уровнями энергий, или в них принимают участие промежуточные карбониевые ионы с мостиковыми водородом или алкилом. В литературе уже широко обсуждались данные кинетических и стереохимических исследований таких систем, и повторение аргументов участников этой дискуссии не входит в задачу данного обзора. По этому вопросу отсылаем читателя к обзору Шлейера ², а также к оригинальной литературе.

Ввиду того, что в последние годы стало возможным прямо наблюдать долгоживущие карбокатионы (обычно в суперкислотных средах), логическим развитием нашей работы явилась попытка применить разработанные спектроскопические и химические методы прямого наблюдения таких ионов к исследованию проблемы взаимопревращающихся либо мостиковых карбокатионных систем. Сделать выбор между этими двумя возможностями, используя метод ЯМР, трудно; вследствие большой постоянной времени этого метода можно ожидать, что ионы, быстро

превращающиеся друг в друга, и мостиковые ионы дадут одинаковые спектры ПМР. Тем не менее спектры ЯМР ^{13}C можно успешно использовать⁴⁸ для исследования структуры карбокатионов, способных к вырожденным перегруппировкам, быстрым по сравнению с постоянной времени метода ЯМР; это приводит к усреднению наблюдаемых химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. В этой связи для исследования таких систем особенно полезны такие «быстрые» методы, как ИК-, КРС- и, прежде всего, РЭ-спектроскопия.

1. Динамика алкилкарбениевых ионов

Примером алкилкарбениевых ионов в динамическом равновесии является диметилизопропилкарбениевый ион. Спектр ПМР этого иона свидетельствует о наличии четырех эквивалентных метильных групп и не позволяет однозначно ответить на вопрос, находится ли этот ион в быстром динамическом равновесии [112a \rightleftharpoons 112б] или является статическим ионом с мостиковым атомом водорода, структуру которого можно изобразить как π -комплекс (112в) или как алкенониевый ион (112г).



Наблюдаемая средняя величина химического сдвига ^{13}C двух центральных атомов углерода в диметилизопропилкарбениевом ионе равна $\delta = 3,4$ м. д. В INDOR-спектре имеется дублет ($J_{\text{CH}} = 65$ гц)^{44, 45}. В случае динамической системы ионов в качестве химического сдвига наблюдалось бы среднее значение химических сдвигов от обоих положений $-\text{C}^+$ и HC^+ . Подходящей моделью для оценки величин этих химических сдвигов является трет.-бутильный катион; средняя величина химических сдвигов ^{13}C метильной группы и центрального атома C^+ равна $\delta^{13}\text{C} = 6,2$ м. д. Влияние двух дополнительных метильных групп в ионе (112) должно вызывать добавочное разэкранирование обоих атомов в сравнении со сдвигами в модельном соединении, и поэтому налицо превосходное соответствие между наблюдаемым химическим сдвигом и сдвигом, ожидаемым для системы быстро взаимопревращающихся ионов. Константу спин-спинового взаимодействия можно оценить из констант прямого и дальнего спин-спинового взаимодействия $\text{C}-\text{H}$ (J_{HC} и J_{HCC}), используя в качестве модельного соединения все тот же трет.-бутильный катион. Средняя величина этих констант (полагая константу дальнего взаимодействия отрицательной по знаку, как это обычно принято для CCH -взаимодействия через три связи) равна 64 гц, что также находится в прекрасном соответствии с наблюдаемой величиной. Совпадение констант спин-спинового взаимодействия и химического сдвига с величинами, предсказанными для динамических систем ионов, настолько хорошее, что не оставляет никакого сомнения в природе этого иона. Исследование с помощью ИК- и лазерной КРС-спектроскопии также подтвердило это заключение. Таким образом, хотя исследование динамических

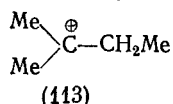
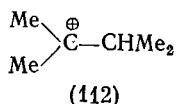
систем ионов методом ЯМР и возможно, очевидно, что сравнительно большая постоянная времени ЯМР-эксперимента не позволяет прямо наблюдать индивидуальную частицу, а дает информацию только в результате анализа средних величин химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия взаимодействующих частиц. Поэтому ясно, что для исследования таких ионов нужно применять физические методы, постоянная времени которых не искажает даже самые быстрые химические процессы.

Поэтому мы изучили ИК- и КРС-спектры^{42, 51} изопропилдиметилкарбениевого иона и, для сравнения, спектры ряда алкилкарбениевых ионов с заведомой «статической» структурой, а именно — *трет.*-бутильного, *трет.*-амильного и изопропильного катионов. Почти идентичные спектры этих ионов и очевидная плоская (или близкая к плоской) структура их карбениевых центров позволяют считать, что диметилизопропилкарбениевый ион, подобно статическим ионам, взятым для сравнения, также является «классическим».

Наконец, наиболее убедительным физическим методом из применяемых для исследования карбокатионов в конденсированной фазе, по-видимому, является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РЭС)^{59, 60}, который позволяет отличить карбениевые ионы в динамической системе от мостиковых карбониевых ионов. Этот метод дает возможность прямо измерить энергию связи 1s-электронов углеродного атома. Так как распределение заряда в карбокатионах приводит к возрастанию энергий связи с увеличением степени локализации положительного заряда, то сильно электронодефицитные классические алкил- и циклоалкилкарбениевые центры (как, например, в *трет.*-бутильном и *трет.*-амильном катионах) отличаются по энергии связи от остальных, менее электроположительных атомов углерода, по крайней мере, на 4 эв.

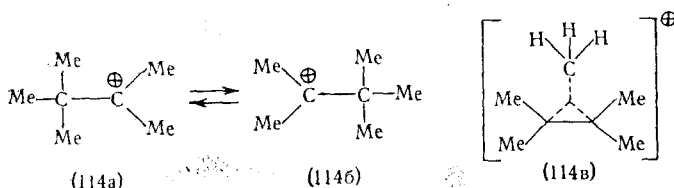
РЭ-спектры мостиковых карбониевых ионов, например, норборнильного катиона (см. раздел III, 3), свидетельствуют об отсутствии такого сильно электронодефицитного углеродного центра с высокой энергией связи. Из РЭ-спектров диметилизопропилкарбениевого (112) и диметилэтилкарбениевого (113) ионов видно, что разница в энергиях связи 1s-электронов (ΔE_b) между C^+ и соседними углеродными атомами практически одинакова ($\sim 4,2$ эв).

Поскольку в РЭ-спектрах мы наблюдаем электрон, выбитый с 1s-уровня отдельной частицы, то не может существовать никакого ограничения по постоянной времени по отношению к возможным явлениям химического равновесия. Поэтому РЭ-спектры однозначно показывают, что исследованный ион является «классическим» карбениевым, а не мостиковым тетраметилэтиленпротониевым ионом (112г).



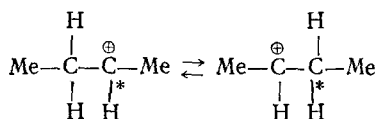
Примером выбора между двумя возможными структурами — ионом в динамическом равновесии и ионом с мостиковой метильной группой — является установление структуры диметил-*трет.*-бутилкарбениевого иона (114) (трипильного, или пентаметилэтильного катиона). В спектре ПМР этого иона имеется сигнал с $\delta = 2,90$ м. д.^{71, 72}. Такой химический сдвиг рассматривали как признак динамической системы ионов (114а \rightleftharpoons 114б), а не мостикового иона (114в), хотя тот факт, что наблюдается только единственный сигнал протона, не позволяет уверенно различить эти структуры, так как и в карбониевом ионе с мостиковой метильной группой может происходить внутримолекулярное перемещение метиль-

ных групп. Дополнительное доказательство этой структуры, как и в случае диметилизопропилкарбениевого иона, можно получить из данных ЯМР ^{13}C ⁴⁸.



Найдено, что средняя величина химического сдвига ^{13}C для С-2 и С-3 атомов составляет $\delta_{13\text{C}} = -11,5$; это согласуется только со структурой динамической системы ионов. Норборнильный катион (см. раздел III, 3), который наблюдали экспериментально, является хорошей моделью иона с мостиковой метильной группой. Мостиковые углеродные атомы в этом ионе имеют химический сдвиг, равный $\delta_{13\text{C}} = 70$. Если диметил-трет-бутилкарбениевый ион по своей природе подобен норборнильному катиону, то следовало бы ожидать, что химические сдвиги атомов С-2 и С-3 первого соединения будут сдвинуты на 81,5 м. д. в сторону сильного поля по сравнению с действительными значениями. Показательна также близкая к нулю величина константы спин-спинового взаимодействия между метильными протонами и атомом ^{13}C . Так как этот ион представляет собой динамическую систему, то наблюдаемая константа спин-спинового взаимодействия должна быть средней величиной между константами С — Н-взаимодействия через две и три связи. Константа спин-спинового взаимодействия через две связи в трет-бутильном катионе равна 6,5 гц. Для иона с мостиковой метильной группой следует ожидать близкую величину. Поскольку наблюдаемая константа равна нулю, спин-спиновое взаимодействие через три связи должно иметь ту же величину, но быть противоположным по знаку. Пока установлены знаки только нескольких таких взаимодействий. Однако о таком чередовании знаков сообщал Карабацос ²²⁶, когда константа спин-спинового взаимодействия через две связи была отрицательна, а через три связи — положительна.

Спектр ПМР 2-бутильного катиона (115) при -120° состоит из двух сигналов с $\delta = 3,2$ и 6,7 м. д., при соотношении интенсивностей 2:1 ²²⁷. Это — результат вырожденного 1,2-перехода водородных атомов, который при данной температуре является быстрым по сравнению с постоянной времени метода ЯМР.



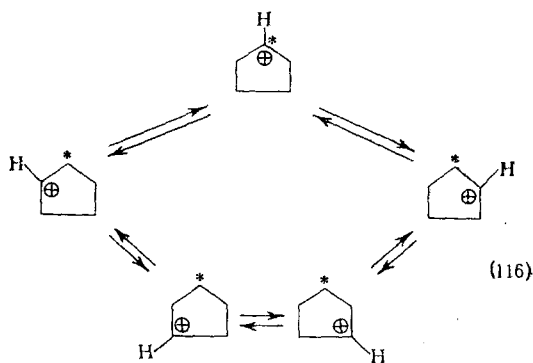
(115)

Два центральных атома углерода в спектре ЯМР ^{13}C дают кватрет с химическим сдвигом $\delta_{13\text{C}} = 21,2$ и константой спин-спинового С — Н-взаимодействия $J_{\text{CH}} = 70 \pm 2$ гц ⁴⁸. Если разность наблюдаемых химических сдвигов ^{13}C в диметилизопропильном (112) и диметил-трет-бутилкарбениевом (114) ионах принять за меру влияния замещения одного атома водорода Ме-группой на химический сдвиг ^{13}C во взаимопревращающихся ионах (8 м. д.), следует ожидать, что химический сдвиг ^{13}C составит $\delta_{13\text{C}} = 13$. Это неплохо согласуется с наблюдаемой величиной. Используя в качестве модели изопропильный катион, можно оценить константу

спин-спинового взаимодействия равной 72 гц. Как и в двух предыдущих примерах, данные ЯМР ^{13}C четко свидетельствуют о том, что 2-бутильный катион является динамической системой «классических» карбениевых ионов, а не мостиковым «неклассическим» ионом. Исследование пентаметилэтильного и 2-бутильного катионов с помощью методов КРС- и РЭ-спектроскопии ясно указывают на «классическую» карбениевую природу этих ионов. Энергии связей 1s-электронов карбениевых центров и остальных атомов углерода отличаются друг от друга в случае третичных ионов на $4,0-4,8 \pm 0,2$ эв.

2. Динамика циклопентильных катионов

Как уже упоминалось, спектр ПМР циклопентильного катиона (116) в растворе $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ при -70° состоит из синглета с $\delta=4,68$ м. д. Сателлиты $^{13}\text{C}-\text{H}$ этого пика отвечают константе спин-спинового взаимодействия $J_{\text{CH}}=28,5$ гц и по интенсивности в пять раз больше обычно наблюдаемых. Это является следствием вырожденных перегруппировок иона, которые из-за большой постоянной времени метода ЯМР приводят к наблюдаемой эквивалентности девяти протонов и пяти атомов углерода.



В INDOR ^{13}C -спектре наблюдается мультиплет, состоящий из 10 линий с $\delta_{^{13}\text{C}}=95,4$ м. д. и константой спин-спинового взаимодействия 28,5 гц⁴⁸ (рис. 20).

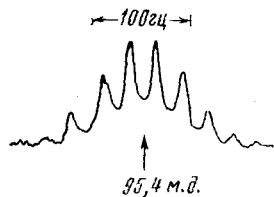
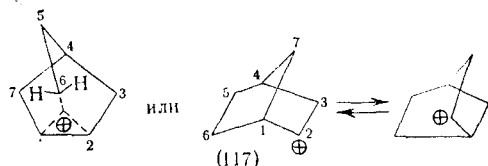


Рис. 20. Спектр INDOR ^{13}C (25 Мгц) циклопентильного катиона, полученного из циклопентилхлорида в растворе $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ (при естественном содержании изотопа). Мультиплет из десяти линий ($J_{\text{CH}}=28,5$ гц) образуется в результате вырожденной перегруппировки; это приводит к полному перераспределению (из-за большой постоянной времени ЯМР) девяти протонов между пятью углеродными атомами. Наблюдаемый химический сдвиг и константа спин-спинового взаимодействия являются, таким образом, усредненными значениями

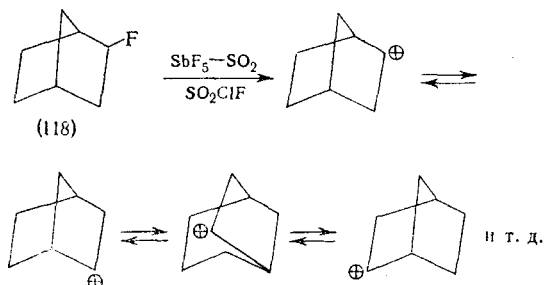
РЭ-спектр^{59, 60}, на который не влияет постоянная времени динамической системы ионов, показывает, что ион (116) является вторичным карбениевым ионом. Энергии связи карбениевого атома углерода и остальных углеродных атомов различаются приблизительно на 4,8 эв.

3. Норборнильный катион

Обсуждение циклопентильного катиона (116) подвело нас к рассмотрению одного из наиболее спорных среди всех карбокатионов — норборнильного катиона (117), структура которого является главным предметом многочисленных дискуссий по вопросу о классических и неклассических «карбониевых ионах»^{14–17}.



Разработанные нами методы получения и исследования стабильных карбокатионов в растворе были успешно применены для прямого наблюдения норборнильного катиона и установления его структуры¹⁸.



В 1964 г. Сондерс, Шлейер и Ола²²⁸ исследовали ион, полученный из 2-экзо-фторнорборнана (118) в растворе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2$, и его спектр ПМР. При комнатной температуре этот спектр состоит из одиночной широкой линии с $\delta=3,75$ м. д. (рис. 21) из-за перераспределения всех водородных атомов. Контраст между этой одиночной линией и сложным спектром исходного соединения поразителен. Это перераспределение атомов водорода вызывается их быстрыми 3,2- и 6,2-переходами в молекуле и перегруппировкой Вагнера — Меервейна.

Аналогично, спектр ЯМР ^{13}C этого иона при комнатной температуре состоит из одной широкой линии с центром при $\delta_{13\text{C}}=134,0$ м. д.¹⁸

При снижении температуры до -60° спектр ПМР 2-норборнильного катиона расщепляется на три пика (с соотношением интенсивностей 4:1:6). При дальнейшем снижении температуры до -120° спектр не изменяется¹⁸ (рис. 22).

Этот спектр мы рассматривали как доказательство того, что 3,2-переходы водородных атомов можно «заморозить» при понижении температуры, а 6,2-переходы атомов водорода и перегруппировка Вагнера — Меервейна даже при низкой температуре (-120°) остаются довольно быстрыми процессами. Константа скорости медленного 3,2-перехода атомов водорода была определена по температурной зависимости спектра, а энергия активации этого перехода оказалась равной 12 ккал/моль. Впоследствии нам с Уайтом¹⁸ удалось «заморозить» по отношению к постоянной времени метода ЯМР даже быстрые 6,2-переходы водородных атомов. Благодаря применению смешанной системы растворителей ($\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF--SO}_2\text{F}_2$) нам удалось проследить спектр вплоть до

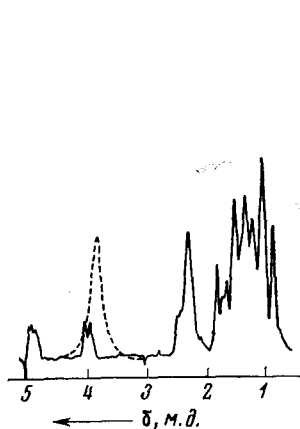


Рис. 21. Спектр ПМР (60 МГц, 35°) норборнильного катиона (117) (пунктирная линия) и 2-экто-фторнорборнана (118) (сплошная линия)

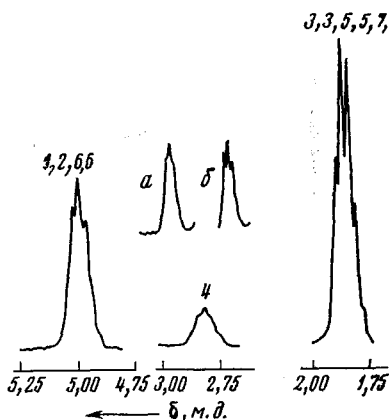


Рис. 22. Спектр ПМР (100 МГц) норборнильного катиона (117) в растворе $\text{SbF}_5\text{—SO}_2$ (при -80°). В верхней части рисунка показано влияние облучения на находящийся в слабом поле септет, соответствующий метинному протону ($\delta=2,82$ м. д.): а — спектр без облучения; б — с облучением

-156° (рабочая частота 100 МГц). До -120° спектр был идентичен описанному выше; однако в диапазоне температуры от -128 до -150° происходят значительные изменения. Сигнал наиболее разэкранированных

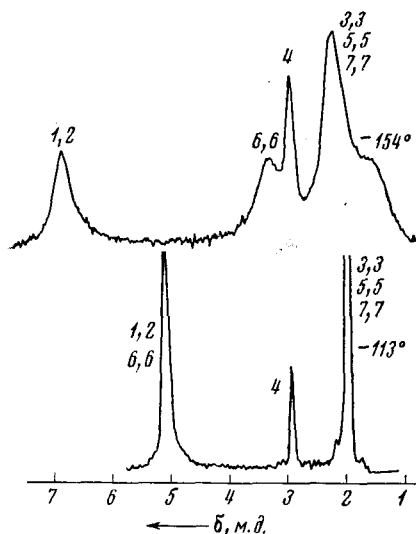


Рис. 23. Спектр ПМР (100 МГц) норборнильного катиона в растворе $\text{SbF}_5\text{—SO}_2\text{ClF—SO}_2\text{F}_2$ в интервале температуры между -113 и -154°

кольцевых протонов четырех взаимопревращающихся «протонированных циклопропанов» уширяется, а затем расщепляется на два сигнала с химическими сдвигами $\delta=3,05$ и $6,59$ м. д. и соотношением интенсивностей 2 : 2. Сигнал в сильном поле, обусловленный шестью метиленовыми протонами, также уширяется и образуется плечо с химическим сдвигом $\delta=1,70$ м. д. Сигнал с $\delta=2,82$ м. д., обусловленный одиночным протоном, находящимся в голове моста иона, остается неизменным (рис. 23).

Температурная зависимость сигнала, лежащего в слабом поле, была использована для вычисления констант скоростей на основе уравнений Гутковского — Холма. Энергия активации, найденная из уравнения Аррениуса, оказалась равной $5,9 \pm 0,2$ ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель $10^{12,7}$ сек $^{-1}$.

Эти наблюдения могут означать, что или (а) ион является «классическим», а зависимость спектра от температуры соответствует «замораживанию» 6,1,2-переходов атомов водорода, однако перегруппировка Вагнера — Меервейна при -156° остается быстрой, или (б) ион — «неклас-

сический», все перегруппировки «заморожены», и поэтому он имеет структуру иона с мостиковой метиленовой группой и пентакоординированным атомом углерода.

Чтобы сделать выбор между двумя этими возможностями, были исследованы спектры КРС и ЯМР ^{13}C этого иона¹⁸. Так как КРС-спектроскопия является «быстрым» физическим методом (если принять, что скорости колебательных переходов больше скоростей любых переходов водорода или алкила), то вопрос о том, существует ли динамическая система ионов или ион имеет мостиковое строение, становится простым. Ранее уже рассмотренный метод анализа усредненных величин химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C тоже можно было применить и в этом случае, чтобы отличить статический неклассический мостиковый ион от динамической системы классических карбениевых ионов.

Спектр КРС стабильного норборнильного катиона при -70° в системе растворителей $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ был изучен с применением гелиево-неонового лазера. В области частот валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ наблюдается только одна сильная полоса при 972 см^{-1}

($\rho=0,35$). В области частот валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ имеются пять полос, одна из которых — при 3110 см^{-1} . Сравнение колебаний углеродного скелета этого иона с аналогичными колебаниями модельного соединения позволяет предположить, что структура иона близка к структуре нортрициклена, а не норборнана, т. е. в условиях эксперимента (-70° , когда, как показывают спектры ЯМР, ион находится в быстром равновесии) существует ион, имеющий протонированную нортрицикленовую природу.

Как уже упоминалось, спектр ЯМР ^{13}C этого иона при комнатной температуре состоит из одиночного широкого сигнала. При понижении температуры до -70° наблюдаются три хорошо разрешенных сигнала (рис. 24). Химический сдвиг триплета, соответствующего эквивалентным метиленовым атомам углерода C-3, C-5 и C-7, равен $\delta_{13\text{C}}=162,5\text{ м. д.}$ ($J=140,2\text{ гц}$), а химический сдвиг дублета, обусловленного атомом углерода C-4 в голове моста, равен $\delta_{13\text{C}}=156,1\text{ м. д.}$ ($J=153\text{ гц}$). Квинтет ($J=53,3\text{ гц}$) с химическим сдвигом $\delta_{13\text{C}}=101,8\text{ м. д.}$ от $^{13}\text{CS}_2$, наблюдаемый в INDOR-спектре при облучении сателлитов сигнала, находящегося в наиболее слабом поле, соответствует трем эквивалентным атомам углерода C-1, C-2 и C-6, связанным с четырьмя эквивалентными протонами в структурах, находящихся в динамическом равновесии.

Впоследствии нам удалось также получить спектр ЯМР ^{13}C «замороженного» норборнильного катиона при -156° . Поскольку использование метода INDOR обычно основано на изучении влияния облучения на сателлиты $^{13}\text{C}-\text{H}$ в протонном спектре, эти сателлиты нельзя наблюдать при -156° из-за малого отношения сигнала к шуму при столь низкой температуре. Однако усиление резонанса протонов при атомах C-1 и C-2 (вследствие исчезновения сателлитов $^{13}\text{C}-\text{H}$ и, возможно, ядерного эффекта Оверхаузера) оказалось возможным даже при -156° при облучении с частотой $25,1\text{ Мгц}$. Протонный сигнал, находящийся в слабом поле ($\delta=6,59$), усиливается при облучении с частотой, соответствующей $\delta_{13\text{C}}=70\pm 2$, в то время как сигнал более экранированного прото-

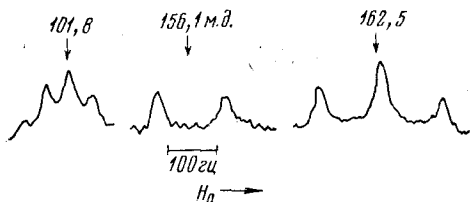
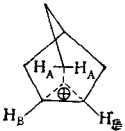
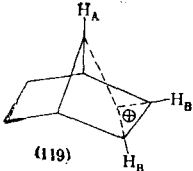
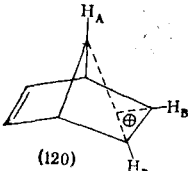


Рис. 24. Спектр INDOR ^{13}C норборнильного катиона (117) при -70° полученного в растворе SbF_5-SO_2 из *экзо*-2-хлор-норборнана. Спектр получен путем наблюдения сателлитов $^{13}\text{C}-\text{H}$ в спектре ПМР (100 Мгц) при свипировании образца частотой 25 Мгц

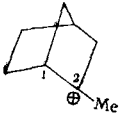
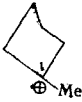
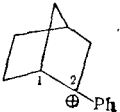

ТАБЛИЦА 3

Сравнение параметров спектров ЯМР¹³C карбокатионных центров в карбониевых и карбениевых ионах

Карбониевые ионы

Ион	δ , м. д.	J_{CH} , гц	δ_{13C} , м. д.
 (117)	$H_A = 3,05$ $H_B = 6,59$	$H_A = 145,8$ $H_B = 184,5$	$C_A = 171,4$ $C_B = 68,5$
 (119)	$H_A = 3,25$ $H_B = 7,04$	$H_A = 218,9$ $H_B = 193,8$	$C_A = 159,$ $C_B = 67,9$
 (120)	$H_A = 3,24$ $H_B = 7,48$	$H_A = 216,4$ $H_B = 192,3$	$C_A = 157,6$ $C_B = 78,9$

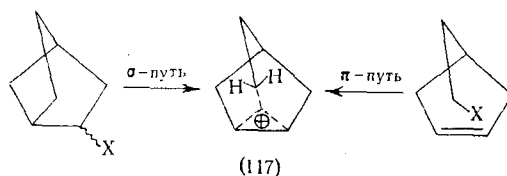
Карбениевые ионы

Ион	Растворитель	$t, ^\circ C$	δ_{13C} , м. д.
 (37)	$FSO_3H-SbF_5-SO_2$	- 80	$C-1 = +113,0 (J = 169,5 \text{ гц})$ $C^{\oplus}-2 = -77,3$
 (37)	SbF_5-SO_2	- 60	$C^{\oplus}-1 = -142,0$
Me_3C^{\oplus} (2)	SbF_5-SO_2ClF	- 60	$C^{\oplus} = -135,4$
Ma_2C^{\oplus} (1)	SbF_5-SO_2ClF	- 60	$C^{\oplus} = -125,0$
 (42)	$F SO_3H$	- 35	$C-1 = +134,0 (J = 158,4 \text{ гц})$ $C^{\oplus}-2 = -63,5$
 (42)	FS_3OH	- 20	$C^{\oplus}-1 = -74,6$
Me_2PhC^{\oplus} (42)	$FSO_3H-SbF_5-SO_2$	- 60	$C^{\oplus} = -61,1$

на ($\delta=3,05$) усиливается при облучении с частотой, соответствующей $\delta_{^{13}\text{C}}=173\pm 2$.

Определить этим способом константы спин-спинового взаимодействия C—H и получить все мультиплеты мы не смогли. Однако недавно, используя метод быстрого преобразования Фурье, стало возможным получать полный спектр ЯМР ^{13}C (включая все мультиплеты) и определять все константы спин-спинового взаимодействия. В табл. 3 приведены соответствующие величины для атомов углерода, участвующих в образовании трехцентровой связи.

Следует также упомянуть, что как « σ -путь» (т. е. реакция с участием σ -связи) от 2-норборнилгалогенидов, так и « π -путь» (реакция с участием π -связи) от β - Δ^3 -циклопентенилэтилгалогенидов, приводят к одному и тому же норборнильному катиону (117).



Недавно Матееску, Рименшайдеру и Ола^{59, 60} удалось получить РЭ-спектр норборнильного катиона и сравнить его со спектрами 2-метилнорборнильного и других трехвалентных карбениевых ионов, например, цикlopентильного и метилциклопентильного катионов — (116) и (37). Спектр 1s-электронов (рис. 25) норборнильного катиона (117) свидетельствует об отсутствии карбениевого центра с высоким значением энергии связи; максимальная разница между энергиями связей двух атомов углерода «циклопропильного» типа, с которыми связан мостик, и другими атомами углерода (включая пентакоординированный мостиковый атом углерода), составляет менее 1,5 эв. В противоположность этому, 2-метилнорборнильный катион, как и другие трехвалентные карбениевые ионы, обладает высокой энергией связи карбениевого центра, который, по сравнению с другими атомами углерода, делокализован лишь в незначительной степени, на что указывает разность в энергиях связей, равная 3,7 эв.

Так как в РЭС постоянная времени процесса ионизации имеет порядок 10^{-16} сек., то этим методом можно охарактеризовать индивидуальные ионные частицы, причем их возможные внутри- и межмолекулярные взаимодействия не будут оказывать никакого влияния (например, перегруппировки Вагнера — Меервейна, переходы водорода, обмен протонов и т. д.). Поэтому РЭС дает

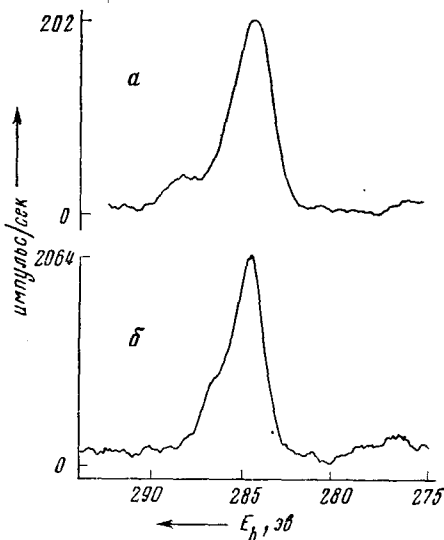


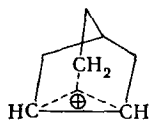
Рис. 25. Спектр 1s-электронов (РЭ-спектр) атомов углерода; а — 2-метилнорборнильный катион; б — норборнильный катион (117). E_b — энергия связи

неоспоримый, прямой ответ на долго обсуждавшийся вопрос о «неклассической» природе норборнильного катиона, в каких бы равновесных процессах он ни участвовал.

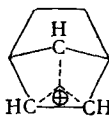
Углеродный атом С-6 мостиковой метиленовой группы норборнильного иона пентакоординирован. Он связан с двумя атомами водорода и с углеродным атомом С-5 тремя двухэлектронными простыми связями. Остающаяся sp^3 -орбиталь участвует в образовании двухэлектронной трехцентровой связи с атомами углерода С-1 и С-2. Поэтому пентакоординированный карбониево-ионный центр подобен CH_5^+ , а норборнильный ион является карбониевым ионом.

Другими примерами непосредственно наблюдаемых долгоживущих карбониевых ионов, в которых пентакоординированные карбониевые центры были идентифицированы с помощью ЯМР ^{13}C - и ПМР-спектроскопии, являются 7-норборненильный (119) и 7-норборнадиенильный (120) катионы^{18, 229}.

Уинстейн^{230, 231} и Ричи²³² показали, что 7-норборненильный катион (119) можно получить как « σ -», так и « π -путем».



(117)

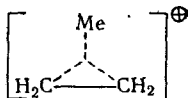


(119)



(120)

Карбониевые центры в норборнильном (117), 7-норборненильном (119) и 7-норборнадиенильном (120) катионах^{18, 233, 234} аналогичны и родственны этиленметониевому иону (121), хотя очевидно, что по напряжению эти ионы сильно различаются. Все эти ионы имеют двухэлектронную трехцентровую связь. Мостиковые атомы углерода пентакоординированы, тогда как углеродные атомы, к которым они примыкают, являются тетракоординированными карбониевыми атомами.



(121)

Сравнение характеристических параметров спектров ЯМР ^{13}C карбониевых центров этих ионов с параметрами трехвалентных карбониевых центров в соответствующих третичных классических ионах (табл. 3) показывает весьма существенные различия, которые позволяют провести четкую границу между этими ионами. Карбониевые центры являются сильно электрононенасыщенными и потому разэкранированными, а карбониевые центры экранированы гораздо сильнее (различие в химических сдвигах достигает 300 м. д.), так как степень координации их больше.

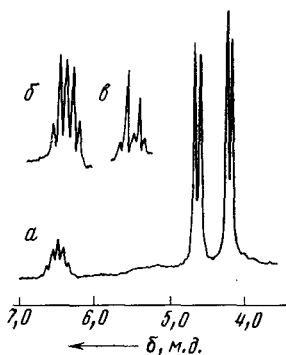
Можно сделать вывод, что первоначальные представления Уинстейна²³⁵⁻²³⁷ (см. также последующие работы и обзор²³⁸) о неклассической природе норборнильного катиона, основанные на кинетических и стереохимических данных, полностью подтвердились прямым спектроскопическим исследованием этого долгоживущего иона¹⁸. Образуется ли свободный ион в условиях сольволиза (S_N1 -тип), или реакция имеет больше S_N2 -характер, пока решить нельзя. Однако исследование норборнильного катиона внесло значительный вклад в наши общие представления о карбониевых ионах как о самостоятельных частицах, достаточно отличных

от карбениевых ионов. Карбениевые ионы могут образовываться не только внутримолекулярно, но также и в межмолекулярных реакциях и являются ключевыми в электрофильных реакциях с участием простых связей (см. ниже).

4. Циклопропилметильный и циклобутильный катионы

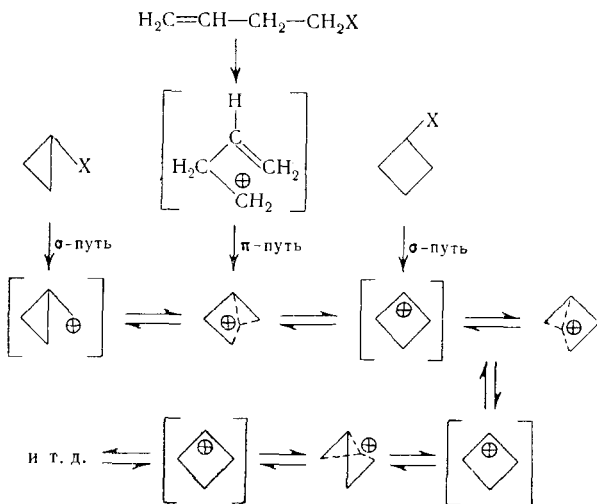
Сольволитические реакции циклопропилметил — циклобутил — аллилметильной системы были широко изучены Робертсом^{239, 240}, Уйбергом^{241–243} и другими авторами. Эти работы, а также недавние спектро-

Рис. 26. а — Спектр ПМР (100 Мгц) циклопропилметильного катиона (122) в растворе $\text{SbF}_5\text{—SO}_2\text{ClF}$ (при -80°); б — спектр ПМР (60 Мгц) в области сигналов метиновых протонов; в — спектр ПМР (60 Мгц) протонов CH -групп α, α -дидейтероциклопропилметильного катиона.



скопические исследования долгоживущих ионов в суперкислотах¹¹², позволили установить неклассическую природу общих ионов. Представление о существовании динамической системы так называемых несимметричных бициклобутониевых ионов находится в соответствии со всеми полученными данными.


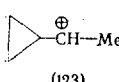
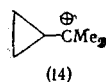
С помощью ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии были изучены стабильные долгоживущие циклопропилметильные и циклобутильный катионы в растворе $\text{SbF}_5\text{—SO}_2\text{ClF}$ при низкой температуре. Выводы об их структуре основаны на полученных данных и на сопоставлении с модельными соединениями. В сопоставимых условиях были исследованы циклопропилметильный катион (122) (рис. 26) и, для сравнения, метилзамещенные катионы (123) и (14). Параметры спектров ЯМР приведены в табл. 4.



Во всех циклопропилметильных катионах наблюдается делокализация заряда под действием циклопропильного кольца, однако первичные катионы проявляют особые свойства, отличные от свойств вторичных и третичных ионов. Сравнением с модельными соединениями, в том числе и с ранее рассмотренными катионами норборнильного типа, установлена

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЯМР циклопропилметильных катионов

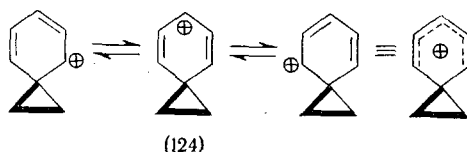
Ион	Спектр ПМР, δ , м. д. (J_{HH} , гц)			
	CH_3	CH_2	CH	$\oplus\text{CH}$
 (122)		4,21(6,5) 4,64(8,0)	6,50(6,5; 8,0)	
 (123)	3,34(6,2)	4,32 4,45	4,58	9,6(6,2)
 (14)	2,70 3,18(1,25)	3,57 3,68	3,83	
Ион	Спектр ЯМР ¹³ C, δ , м. д. (J_{13CH} , гц)			
	CH_3	CH_2	CH	C^\oplus
(122)		+138(180)	+85	
(123)	+160	+136	+126	-59,1
(14)	+154(125) +163(125)	+140	+134	-86,8

* См. также рис. 7.

неклассическая карбониево-ионная природа циклопропилметильного катиона (122). Образуется динамическая система взаимопревращающихся циклопропилкарбониевых ионов с участием «сморщенного» (puckered) циклобутениевого иона (циклобутильного катиона).

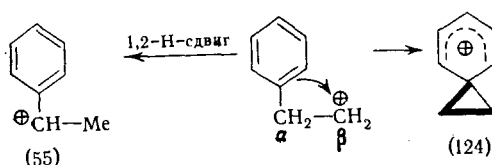
5. Этиленарениевые ионы

Спор о классических и неклассических ионах касается и так называемых «этиленфенониевых» ионов. Обширные кинетические и стереохимические исследования Крама²⁴⁴ (см. также обзор²⁴⁵) выявили мостиковую структуру β -фенилэтильных катионов в сольволитических системах. Спектроскопические исследования (особенно с помощью ПМР и ЯМР¹³C)²⁴⁶⁻²⁴⁹ ряда стабильных долгоживущих ионов доказали их симметричную мостиковую структуру и в то же время показали, что эти ионы не содержат пентакоординированного карбониево-ионного центра (т. е. не являются «неклассическими» ионами). Они имеют структуру *спиро*-[2,5]-октадиенильных катионов (124) (спироциклопропилбензениевых ионов), или, другими словами, аналогов циклопропилметильных катионов, в которых карбониевый центр принадлежит циклогексадиенильному (катиону бензениевому иону).



Природа спиранового атома углерода является особенно важной при определении структуры этих карбокатионов. Исследование спектров ЯМР ^{13}C выявило алифатическую тетраэдрическую природу этого углеродного атома и, таким образом, исключило структуру «неклассического» этиленфенониевого иона.

Образование этиленбензениевого иона (124) из β -фенилэтильной системы можно представить как циклоалкилирование ароматической π -системы, а не связи $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{C}_{\alpha}$, которое должно было бы привести к тетракоординированному иону. С другой стороны, перегруппировка β -фенилэтильного катиона в α -фенилэтильный является обычным 1,2-переходом атома водорода от связи $\text{C}_{\alpha} - \text{H}$.



IV. РОЛЬ КАРБОКАТИОНОВ В ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

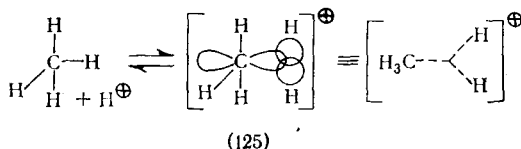
1. Общие соображения

Уже в первых работах Меервейна, Ингольда и Уитмора выяснилось, что трехвалентные карбениевые ионы играют важную роль в катализируемых кислотами превращениях углеводородов (изомеризация, алкилирование, циклизация, полимеризация и т. д.), а также в различных электрофильных реакциях, включая реакции типа Фриделя—Крафтса. Эти реакции и их механизмы подробно обсуждались (см., например, ^{250–253}), и поэтому здесь они не рассматриваются. Однако принято считать (см. ниже), что к карбениевым ионам может прямо привести только ионизация свободной (несвязывающей) пары электронов донорного исходного вещества (n -основания) или протонирование синглетных карбенов. Другие доноры (π или σ) всегда взаимодействуют с электрофильными реагентами сначала своими связывающими парами электронов с образованием карбониевых ионов с двухэлектронной трехцентровой связью (переходные состояния или интермедиаты), которые затем превращаются в трехвалентные карбениевые ионы.

2. Образование простейшего метониевого иона из метана

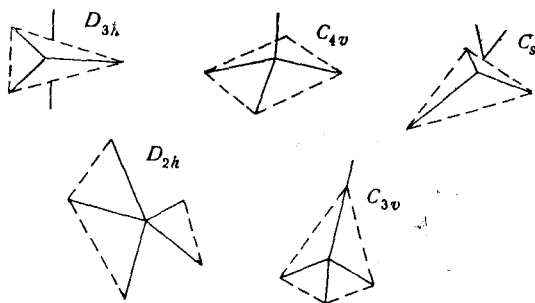
Считается, что карбониевый центр связан с другими атомами тремя ковалентными двухэлектронными связями и четвертой — двухэлектронной трехцентровой ²⁰. Этот тип связи встречается как в норборнильном катионе (117) ¹⁸, так и в алкониевых ионах, подобных CH_5^+ (125). Вывод о существовании метониевого иона CH_5^+ основан не только на масс-спектрометрических исследованиях ^{254, 255}, но и на химических свойствах метана в реакциях с суперкислотами и с сильными электрофилами ^{256–262}.

Так, в этих реакциях принимают участие главные доли (лепестки) гибридизованных орбиталей ковалентных связей (фронтальная атака). Так как электрофил атакует места с повышенной электронной плотностью, то атака будет идти именно по ковалентным связям, а не по задним долям орбиталей, играющим относительно малую роль.



Следует напомнить, что пунктирные линии символизируют связывающие орбитали трехцентровых связей, а точка их пересечения вовсе не обозначает наличие дополнительного атома.

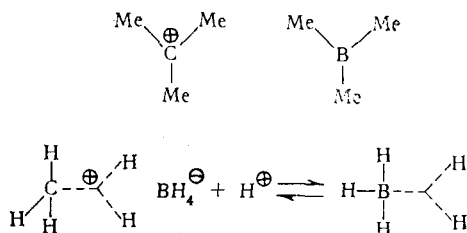
Из возможных структур метониевого иона (имеющих симметрию D_{3h} , C_{4v} , C_s , D_{2h} или C_{3v}), Ола, Клоппен и Шлосберг²⁶³ отдали предпочтение структуре, протонированной с фронтальной стороны (симметрия C_s). Такое заключение было основано на рассмотрении химического поведения метана в суперкислотах (водородно-дейтериевый обмен и, особенно, поликонденсация, указывающая на легкость расщепления иона до CH_3^{\oplus} и H_2) а также на основе расчетов методом самосогласованного поля (ССП)²⁶³. Более обстоятельные расчеты²⁶⁴⁻²⁶⁷, в том числе расчеты *ab initio* с варьированием всех геометрических параметров молекулы²⁶⁸⁻²⁷², подтвердили предпочтительность структуры с симметрией C_s . Эта структура энергетически приблизительно на 2 ккал/моль более выгодна, чем структура с симметрией C_{4v} (или D_{2h} , C_{3v}), которая, в свою очередь, приблизительно на 8 ккал/моль беднее энергией, чем структура с тригональной бипирамидальной симметрией D_{3h} .



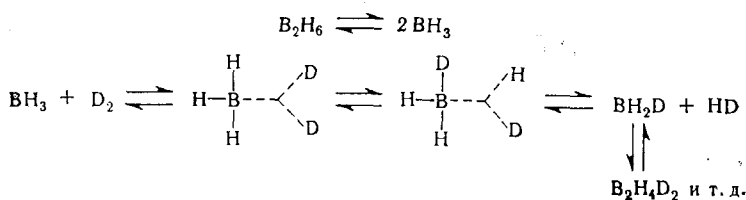
В то же время следует подчеркнуть, что из-за процессов, подобных псевдовращению, возможны легкие взаимные превращения стереоизомерных форм CH_5^{\oplus} . Мютертиз²⁷³ недавно предложил называть процессы стереоизомеризации этого типа в пентакоординированных соединениях «политопными перегруппировками» (иногда их называют также «полиэдрическими перегруппировками»). Однако мы предпочитаем называть внутримолекулярные перегруппировки карбониевых ионов «перегруппировками от связи к связи» («bond-to-bond rearrangements»), так как они не ограничиваются эквивалентными связями в случае высших гомологов CH_5^{\oplus} (см. ниже). Такие процессы подтверждает водородно-дейтериевый обмен в суперкислотных растворах дейтерированных алканов.

3. Борные аналоги карбокатионов

Интересно отметить, что изоэлектронные соединения бора могут служить моделями как карбениевых, так и карбониевых ионов. Триметилбор уже сравнивали с триметилкарбениевым ионом (см. табл. 2), а недавно было высказано предположение, что BH_3 также может быть моделью CH_5^+ ²⁰.

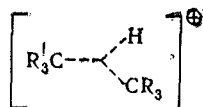


BH_3 образуется при кислотном гидролизе тетрагидроборатов^{274, 275}. Если гидролиз проводить в дейтерированной кислоте, то образуется не только HD , но и H_2 . В сильных кислотах распределение изотопов имеет статистический характер. Это показывает, что атака D^+ идет по связи $\text{B}-\text{H}$ (подобно атаке метана протоном) и что «политопная перегруппировка» («от связи к связи») BH_4D предшествует расщеплению. Легкость, с которой диборан обменивает водород на дейтерий при обработке газообразным дейтерием²⁷⁶, также указывает на образование BH_3D_2 — борного аналога карбокатиона с трехцентровой связью.



4. Пространственные эффекты при образовании карбониевых ионов

Следует подчеркнуть, что если пространственные препятствия (как в случае взаимодействия третичных $\text{C}-\text{H}$ -связей в изоалканах с третичными карбониевыми ионами) значительны, то трехцентровая связь карбониевых ионов должна быть в значительной степени несимметрична, но все же не настолько, чтобы считать, что атака третичного карбениевого иона на третичный атом водорода изоалкана происходит вдоль направления $\text{C}-\text{H}$ -связи (то-есть линейно)²⁷⁷.



Аналогично, протонирование пространственно затрудненных $\text{C}-\text{C}$ - (и $\text{C}-\text{H}$)-связей также может протекать только через весьма несимметричное карбониево-ионное состояние (см. ниже).

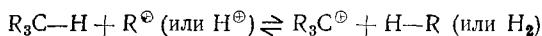
вой связью, которая образуется путем «фронтальной» атаки, а не линейной или атаки «сзади»^{26, 277}.

Фронтальная атака с тригональным переходным состоянием должна приводить к сохранению оптической активности, если реакция протекает при оптически активном углеродном центре. Наши недавние эксперименты, по-видимому, отчасти доказали это, но при осуществлении таких реакций в контролируемых условиях имеется много экспериментальных трудностей. Нам удалось осуществить также реакции электрофильного замещения (дейтерирование, алкилирование, нитрование, хлорирование) при атомах, находящихся в голове моста в жестких системах, например адамантане, где атака «сзади» и образование олефина невозможны. Эти реакции являются прямым экспериментальным доказательством фронтального направления электрофильной атаки и природы переходного состояния как пентакоординированного карбониевого иона^{278, 279, 281}.

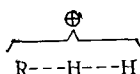
6. Протолиз и водородно-дейтериевый обмен

В суперкислотах алканы легко вступают в протолитические реакции с участием третичных, вторичных и первичных C—H-связей, а также связей C—C^{256–262, 278}. В случае изоалканов реакционная способность третичной связи C—H превышает реакционную способность C—C- и вторичных (а также первичных) C—H-связей. В нормальных алканах реакционная способность C—C-связи обычно выше, чем C—H-связей. Очевидно также, что пространственные факторы влияют на σ-основность так же, как на π- и n-основность.

Бартлетт, Кондон и Шнайдер^{281, 292} первыми обнаружили, что в катализируемых галогенидами алюминия межмолекулярных реакциях отщепления водорода электрофил (карбениевый ион или протон) может отрывать третичный атом водорода вместе с его электронной парой (так называемая реакция гидридного переноса).



После этого в литературе обычно принимали, что отрыву атома водорода с электронной парой отвечает линейное переходное состояние

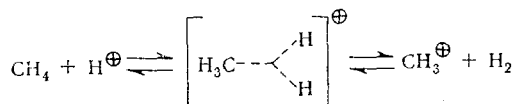


Следует воздать должное Льюису, Хоторну и Саймон-

су^{282, 283}, которые впервые высказали предположение о том, что переходное состояние в реакциях отщепления водорода нужно бы считать треугольным, а не линейным: «...электрофильный реагент атакует C—H-связь, а наиболее подходящее направление атаки — по электронам связи. Таким образом, предлагается треугольное переходное состояние». Однако это предположение осталось почти незамеченным, главным образом потому, что не было экспериментальных данных для его подтверждения, а также потому, что из-за пространственных препятствий, особенно при взаимодействии третичного карбениевого иона с третичным изоалканом, только линейное взаимодействие считалось возможным.

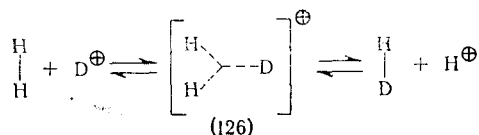
Вопрос о механизме гидридного переноса далее не рассматривали до 1967 г., когда мы с Лукасом сообщили о протолитической ионизации и водородно-дейтериевом обмене алканов и циклоалканов в суперкислотах, например, $FSO_3H - SbF_5(SO_2ClF)$ ^{71, 72, 256–258}. Хогевен, независимо от нас, также провел аналогичные исследования в растворах $HF - SbF_5$ ^{260–262}.

Эти исследования показали, что в новых суперкислотных системах не только третичные или вторичные, но даже первичные С—Н-связи и связи С—С подвергаются легкому протолитическому расщеплению. Чтобы объяснить наблюдаемые протолитические реакции алканов, мы с Клоппменом и Шлосбергом²⁶³ предположили, что предпочтительной при протоллизе является фронтальная атака с образованием треугольных карбониевых ионов, как показано на примере протонирования метана до CH_5^+ :

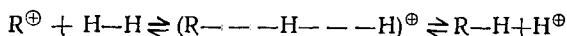


Поэтому, видимо, более целесообразно называть эти процессы отщеплением (переносом) протона, а не гидридным переносом, так как фактически гидридный ион не участвует в этих реакциях.

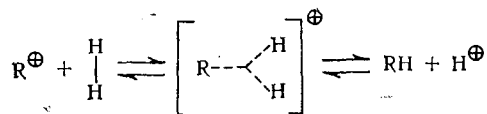
Впоследствии нам с Шёном и Шлосбергом²⁸⁴ удалось показать, что и молекулярный водород (или дейтерий) легко вступает в водородно-дейтериевый обмен в среде суперкислот. Эта реакция протекает даже при комнатной температуре, и мы предположили, что протолитический процесс идет через треугольное переходное состояние H_3^+ (126).



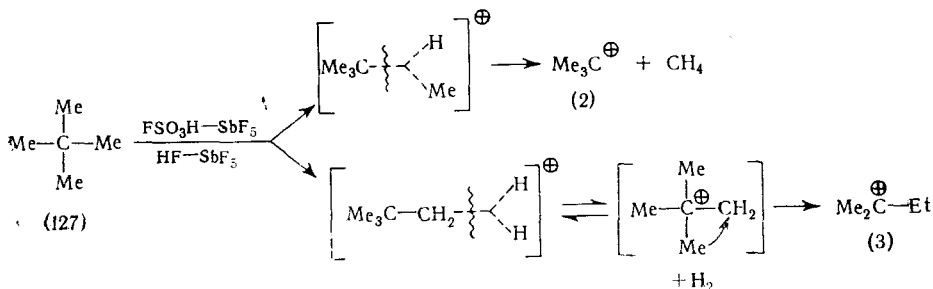
Хогевеен²⁸⁵, напротив, сначала отрицал треугольное переходное состояние в реакциях отщепления протона, так как, по его мнению, такое состояние должно быть слишком напряженным. Однако впоследствии он с Броувером признал мостиковое несимметричное переходное состояние²⁸⁶. Он сообщил также, что в использованных суперкислотных системах (обычно — SbF_5 в большом избытке HF ; эта система является более слабой, чем использованная в нашей работе смесь кислот в отношении 1:1) он не обнаружил указаний на обмен молекулярного водорода (или дейтерия), и это он считал дополнительным доводом против треугольного переходного состояния. В то же время он описал реакцию карбениевых ионов с молекулярным водородом²⁸⁷. Хогевеен не смог различить структуру переходного состояния (линейная или треугольная), но предположил, что реакция идет через линейное переходное состояние, поскольку не наблюдался водородно-дейтериевый обмен молекулярного водорода (или дейтерия).



На основании наших исследований водородно-дейтериевого обмена в суперкислотах и реакций карбениевых ионов с водородом, т. е. гидрогенолиза карбениевых ионов, мы предположили, что они протекают по связи Н—Н, т. е. представляют собой алкилирование Н—Н-связи алкилкарбениевыми ионами.

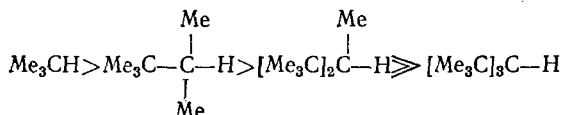


В ходе наших последующих исследований стало очевидным, что протолиз простых связей, включая C—H-, а также C—C-связи, является общей реакцией²⁷⁸. В качестве примера можно упомянуть протолиз неопентана (127), при котором реагируют как C—C-, так и C—H-связи.



В растворах $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ или SbF_5 (которая обычно всегда содержит HF) при низкой температуре (-80°) преобладает расщепление связей C—H. С другой стороны, при повышенной температуре или в системе $\text{HF}-\text{SbF}_5$ преобладает C—C-расщепление. Это отличие можно объяснить различной природой сольватированных протонов ($\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^{\oplus}$ или $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}$), которые в суперкислотах следует рассматривать как индивидуальные, стабильные частицы.

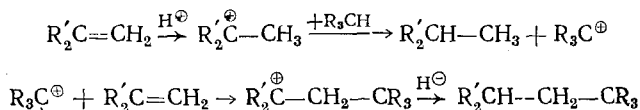
Хорошо известное влияние пространственных препятствий на n - и π -основность может сказываться и на σ -основности. Если в изобутане метильные группы замещать гораздо большими по размеру *трет.*-бутильными группировками, то реакционная способность третичной C—H-связи по отношению к электрофильному реагенту быстро снижается. В случае три-*трет.*-бутилметана эта третичная связь экранирована уже настолько сильно, что вообще не вступает в реакцию, и поэтому в электрофильных реакциях участвуют только C—C- и первичные C—H-связи.



При применении систем, содержащих пятифтористую сурьму, из-за окислительной способности SbF_5 (которая при этом восстанавливается до SbF_3) всегда следует учитывать возможность одноэлектронных окислительно-восстановительных процессов. Однако в суперкислотах, особенно при низкой температуре, равновесная концентрация SbF_5 (например, в системе $\text{HF}-\text{SbF}_5$) низка. Кроме того, при использовании дейтерированных суперкислот протолитическая реакционная способность алканов показана достаточно убедительно. Перенос электрона от простой связи алкана является процессом относительно высокой энергии, требующим энергии активации на 4—5 эв (т. е. >100 ккал/моль) больше, чем перенос электрона от π -связи соответствующего алкена и, следовательно, он маловероятен в растворе при низкой температуре. Нужно также упомянуть, что многие рассмотренные протолитические реакции можно осуществить и в иных кислотных системах, не содержащих SbF_5 . Например, такими суперкислотами являются $\text{HF}-\text{TaF}_5$ и $\text{HF}-\text{BF}_3$. Так как окислительно-восстановительные потенциалы этих систем высоки, то, по-видимому, можно считать вполне доказанным, что реакции алканов в суперкислотных растворах являются процессами протолиза простых связей.

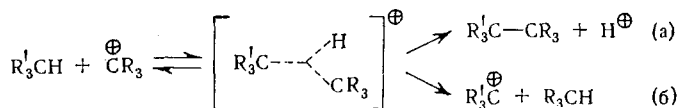
7. Алкилирование

Хотя в литературе часто говорят об электрофильном алкилировании алканов олефинами, с точки зрения механизма эти реакции следует рассматривать как алкилирование олефинов карбениевым ионом, образующимся из изоалкана в результате межмолекулярного переноса водорода. Таким образом, именно алкан служит источником алкилирующего агента.



Механизм этой реакции, предложенный Шмерлингом²⁸⁸⁻²⁹⁰, противоречит структуре соединений, образующихся при взаимодействии пропилена и изобутилена с изобутаном. В продуктах этих реакций не содержатся ни 2,2,3-триметилбутан, ни 2,2,3,3-тетраметилбутан, которые следовало бы ожидать в качестве первичных продуктов при прямом алкилировании изобутана пропиленом и изобутиленом соответственно. Как уже отмечалось, при межмолекулярном отщеплении карбениевым ионом водорода от третичного изоалкана, которое описали Бартлетт, Нениеску и Шмерлинг, переходное состояние можно рассматривать либо как линейное, либо как треугольное (принимая фронтальную атаку на связь С—Н). Последнее ни при каких обстоятельствах не будет симметричным из-за стерического взаимодействия между карбениевым ионом и третичным изоалканом. Даже в случае сильно искаженного треугольного переходного состояния (т. е. считая, что реакция проходит по самой связи С—Н, а не по задней доле орбитали водородного атома) становится очевидным, что последующее расщепление может привести не только к межмолекулярному переносу водорода, но и к прямому алкилированию с отщеплением протона.

Следует подчеркнуть, что нет необходимости предполагать одинаковую структуру переходного состояния и для процесса отщепления водорода, и для алкилирования; важен сам факт образования треугольного переходного состояния соответствующей структуры. Строение же продуктов реакции зависит как от природы реагентов, условий реакции и стабильности продуктов, так и от других факторов, таких, например, как напряжение при образовании переходного состояния, которое влияет на соотношение реакций (а) и (б).



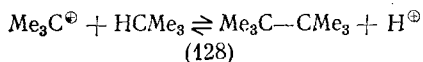
где R, R' = Alk

При взаимодействии двух частиц с третичной структурой (например, реакции изоалканов с *трет.*-алкильным катионом) близкое к симметричному трехцентровое переходное состояние должно быть слишком напряженным, чтобы его образование стало возможным. Однако в этих реакциях не обязательно рассматривать только симметричное переходное состояние. Третичный карбениевый ион легко может подойти к третичной С—Н-связи таким образом, что образуется несимметричное переходное

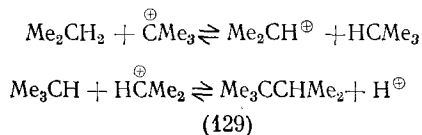
состояние; этим можно объяснить значительное преобладание межмолекулярного переноса водорода над алкилированием в этой реакции.

Возможность получения стабильных алкилкарбениевых ионов позволила исследовать эти реакции в контролируемых, «чистых» условиях.

Реакцию стабильных алкилкарбениевых ионов с алканами удобно изучать в растворе сульфурилхлоридфторида при низкой температуре (обычно до -78°). В реакции *трет.*-бутилфторантимоната с изобутаном было обнаружено небольшое количество ($\sim 2\%$ от фракции C_4) 2,2,3,3-тетраметилбутана²⁷⁷.



Однако это наблюдение имеет существенно важное значение, так как образование гексаметилэтана (128) нельзя объяснить никаким другим способом, кроме прямого алкилирования $C-H$ связи изобутана *трет.*-бутильным катионом. Легкость прямого алкилирования алканов показана затем на примерах реакции изобутана с менее объемистым изопропилфторантимонатом или пропана — с *трет.*-бутилфторантимонатом. Первичный продукт алкилирования — 2,2,3-триметилбутан — образуется с выходом до 12%²⁷⁷. Так как межмолекулярный перенос водорода протекает быстрее, чем алкилирование, а изопропильный катион более реакционноспособен, чем *трет.*-бутильный, то основным процессом алкилирования в этой системе оказывается пропилирование изобутана.

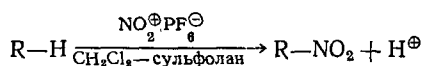


Продукты алкилирования образуются не только при взаимодействии исходных компонентов — алканов и карбениевого иона, но и при реакции алканов с карбениевыми ионами, возникшими в результате межмолекулярного переноса водорода. Обычно эта реакция переноса является более быстрой, чем алкилирование. Так как карбокатионы подвергаются также изомеризации, а межмолекулярный перенос водорода дает новые алканы из этих ионов, то очевидно, что при этом могут образовываться все более и более сложные смеси. Обычно более объемистые третичные карбениевые ионы могут атаковать сильнее экранированные третичные $C-H$ связи лишь с большим трудом. Однако упомянутые процессы в этих системах легко приводят ко вторичным и даже к первичным ионам *in situ*, которые затем замещают $C-H$ связи («алкилирование») или реагируют с $C-C$ связями («алкилолиз»). Реакции алкилирования алканов приводят к множеству продуктов, которые, однако, можно количественно анализировать современными методами (газовая хроматография, масс-спектрометрия). Поскольку в условиях реакции, когда используются соли стабильных карбениевых ионов в растворителях с низкой нуклеофильностью, олефины, если и образуются, то лишь в незначительной степени, а при низкой температуре (-78°) и коротком времени реакции (< 30 сек) изомеризация практически не так уж значительна, мы полагаем, что впервые действительно имеем возможность изучать прямое алкилирование алканов. Состав продуктов реакции, указывающий на перенос водорода, а также первичное и вторичное алкилирование, незначительное образование олефинов и малая степень изомеризации подтверждают это заявление. Такой состав продуктов при катализируемом кислотами алкилировании олефинов ранее не наблюдали. Алкилирова-

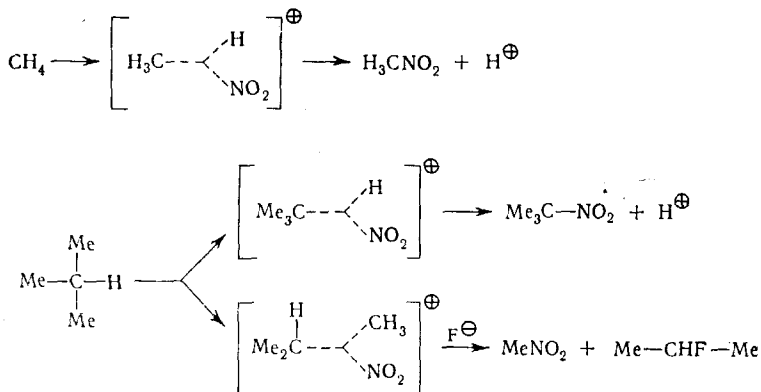
ние алканов, конкурирующее с одновременным переносом водорода, можно также осуществить с помощью описанных комплексов $\text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{SbF}_5^{293}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{F} \rightarrow \text{SbF}_5^{294}$ (которые проявляют свойства метильного и этильного катионов *in situ*) и диалкилгалониевыми ионами^{295–297}. В этой связи вполне возможно предположить, что в обычной реакции Фриделя — Крафтса прямое алкилирование также может играть некоторую роль, хотя в системах, где возможно образование олефинов, реакционная способность алкенов значительно превосходит реакционную способность алканов.

8. Нитрование

Общую концепцию электрофильной реакционной способности простых связей (σ -доноров) можно далее продемонстрировать на примере такой типичной электрофильной реакции, как нитрование. Чтобы предотвратить возможность какой-либо свободно-радикальной реакции из-за использования азотной кислоты, а также избежать кислотного расщепления продуктов реакции, мы проводили нитрование с помощью стабильных солей нитрония (например, $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$) в апротонных растворителях (например, смеси хлористого метилена с сульфоланом²⁷⁹). В случае метана и этана (продукты нитрования которых — нитрометан и нитроэтан — не чувствительны к кислотам) в качестве растворителя можно использовать также безводные HF или FSO_3H .



До сих пор наши исследования были направлены, главным образом, на выяснение механизма реакции. В растворах CH_2Cl_2 — сульфолана которые как *n*-основания сопоставимы по силе с σ -основаниями — углеводородами (например, метаном) выходы низки (от 1% при нитровании метана при 25° и 2–5% при нитровании высших алканов до 10% в случае нитрования адамантана). В растворах HF или HSO_3F получены гораздо более высокие выходы продуктов нитрования метана и этана, но соединения со вторичной и третичной структурами подвергаются в кислых средах различным процессам протолитического расщепления. При электрофильном алифатическом нитровании алканов нитрониевыми ионами местами атаки опять-таки оказываются связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$; это приводит к замещению (т. е. нитрованию) или нитролизу.



Так как третичные и вторичные нитроалканы легко расщепляются под действием сильных кислот, то на направление алифатического электро-

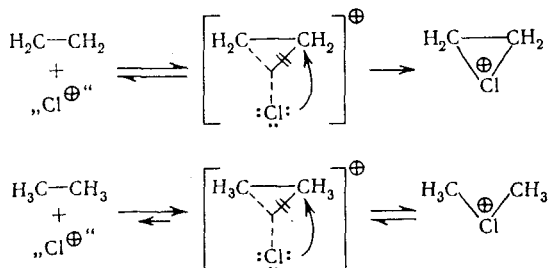
фильного нитрования влияет протолиз продуктов, и поэтому нитрование обычно нельзя проводить в сильноокислых средах, так как образуются сложные реакционные смеси.

9. Хлорирование

Можно осуществить также электрофильное хлорирование алканов (например, хлорирование, катализируемое кислотами типа Фриделя — Крафта, происходит даже в темноте при $-78^{\circ} 280$).

В противоположность другим электрофилам, природа положительно-го галогена установлена еще недостаточно. Нам удалось осуществить хлорирование метана, этана, пропана и высших алканов в растворах $\text{Cl}_2\text{—SbF}_5\text{—SO}_2\text{ClF}$ при -78° в темноте. В этой реакции продукты замещения («хлорирования») образуются наряду с продуктами расщепления связи C—C («хлоролиза»). Образующиеся продукты также можно объяснить атакой электрофила по соответствующим связям с образованием переходного состояния, имеющего двухэлектронную трехцентровую связь. Например, в реакции этана с $\text{Cl}_2\text{—SbF}_5$ в SO_2ClF при низкой температуре (т. е. в условиях, благоприятствующих образованию стабильных ионов) основными продуктами реакции являются диметилхлорониевый ион (продукт хлоролиза) и диэтилхлорониевый ион (продукт хлорирования с последующим образованием хлорониевого иона).

Интересно, что в случае электрофильного галогенирования (например, хлорирования) как алканы, так и алкены выступают донорами электронной пары. Различие между парафинами и олефинами в реакциях с «положительным» хлором, в которых участвуют также неподеленные электронные пары атома хлора, отражается на природе образующихся продуктов реакции. Из алкенов, у которых σ -связи не участвуют в реакции, образуются трехчленные циклические галониевые (хлорониевые) ионы, тогда как в случае алканов, когда σ -связи C—C непосредственно участвуют в реакции, образуются диалкилхлорониевые ионы с открытой цепью (хлоролиз).



Алканы в обычных условиях (т. е. условиях, когда промежуточные продукты нестабильны) также реагируют с хлором в присутствии катализаторов, например, AlCl_3 , FeCl_3 и SbCl_5 . В мягких условиях эти хлориды сами по себе не проявляют хлорирующей способности, и их рассматривают как истинные катализаторы (при повышенной температуре на свету и в присутствии инициаторов свободных радикалов FeCl_3 , SbCl_5 и PCl_5 сами являются хлорирующими агентами). Такие условия реакции не считают благоприятными для образования радикалов, хотя следует отметить, что электрофильный хлор (Cl^{\oplus} или, более вероятно, Cl_2^{\oplus}) можно рассматривать как катион-радикал (т. е. триплетное состояние). В то же время, атомарный хлор (Cl^{\cdot}) является сильным электрофилом. Следовательно, различие между ионным и радикальным хлором не столь

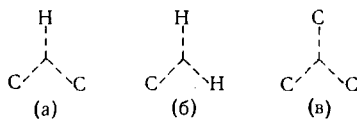
определенное, как в случае других замещающих агентов. Кроме того, некоторые катализаторы, например PCl_5 , слабо координируются с молекулярным хлором и могут облегчать последующее гомолитическое расщепление и, как следствие этого, радикальное хлорирование.

При хлорировании алканов по Фриделю — Крафтсу выходы продуктов меняются в широких пределах (от 2—5% в случае метана до 55—60% при хлорировании высших алканов, включая неопентан), причем наблюдается довольно высокая селективность процесса. При хлорировании метана образуется только хлористый метил (с помощью газовой хроматографии не удалось обнаружить ни хлористого метилена, ни хлороформа). Более сильные катализаторы — кислоты Льюиса (хлористый алюминий, хлорное железо и т. д.) способствуют дегидрохлорированию вторичных и третичных алкилхлоридов с последующим присоединением хлора, приводящим к вицинальным дихлоридам.

10. Перегруппировки и подобные им превращения

Теперь, зная электронно-донорный характер простых связей, приводящий к образованию пентакоординированных карбониевых ионов, стало возможным объяснять механизмы катализируемых кислотами реакций превращения насыщенных углеводородов в тех случаях, когда в реакции не участвуют ни π -, ни n -донорные реагенты, сами способные легко давать необходимые исходные карбониевые ионы. В таких системах (например, при изомеризации алканов) первичным актом является протолиз $\text{C}—\text{H}$ - или $\text{C}—\text{C}$ -связи с образованием соответствующего карбониевонного переходного состояния. (Мы недавно опубликовали подробное обсуждение механизма протолиза алканов²⁷⁸). В последующей стадии реакции с одновременным отщеплением молекулы водорода или алкана с более низким молекулярным весом образуется алкилкарбониевый ион, который может затем участвовать во внутри- и межмолекулярных процессах (алкилирование, переход алкила или водорода, перенос водорода). Все эти процессы можно рассматривать как взаимодействие электрононенасыщенного карбониевого центра* с $\text{C}—\text{C}$ - или $\text{C}—\text{H}$ -связью с образованием нового карбониево-ионного переходного состояния. Типичным примером карбокатионных процессов может служить, например, изомеризация бутанов**.

Решающую роль в перегруппировке втор.-бутильного катиона в трет.-бутильный играют протонированные циклопропаны. При этом структуры типа (а) и (б) можно отличить от мостиковой метильной структуры типа (в).

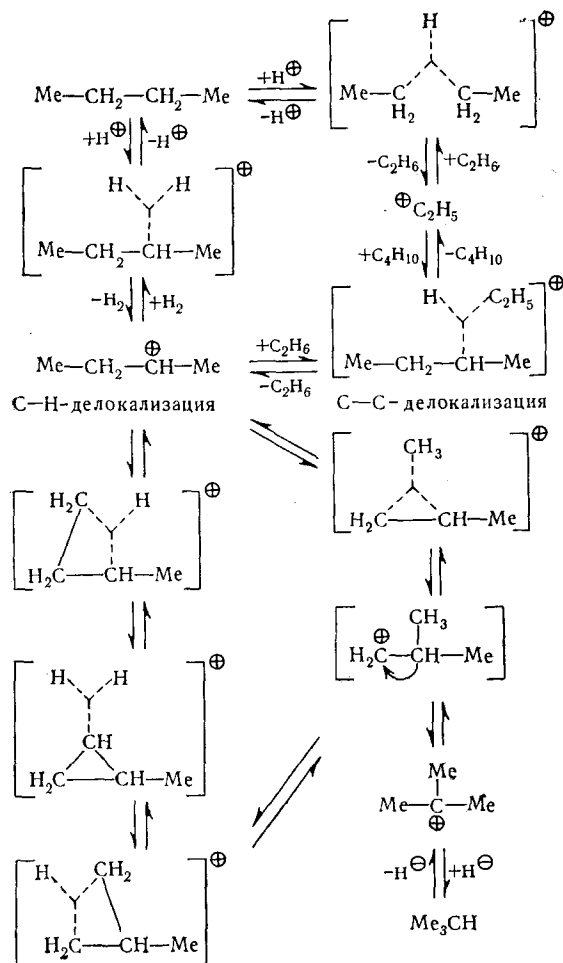


Однако в скелетных перегруппировках всегда должен участвовать первичный изобутильный катион *in situ*. Одни только протонированные

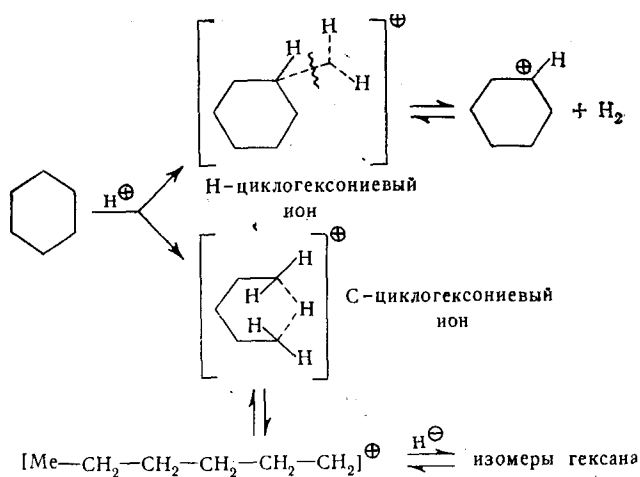
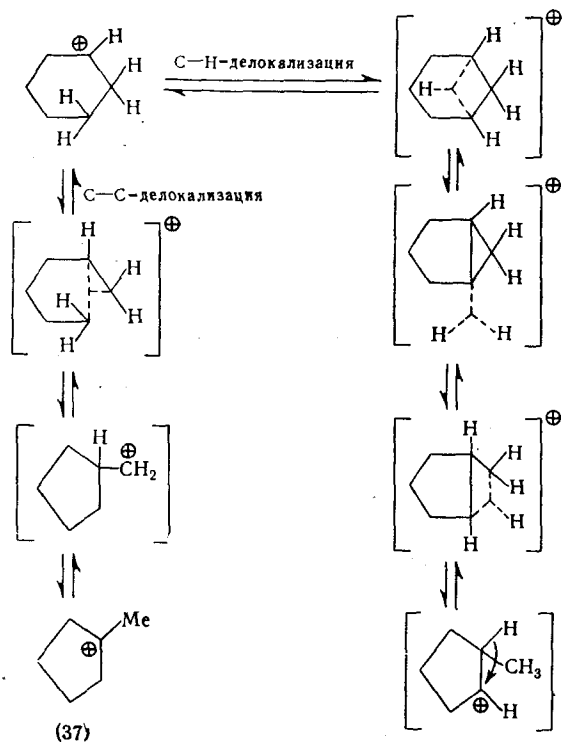
* Электрононенасыщенным атомом называют атом, который имеет связывающих орбиталей больше, чем электронов на своей валентной оболочке^{298, 299}. В карбониевом ионе два электрона исходной σ -орбитали делокализованы на трех центрах.

** См. обзор по изомеризации алканов³⁰⁰.

циклопропаны не могут объяснить эти процессы, хотя и известно, что они участвуют в процессах водородного и углеродного обмена (перераспределения).



Процессы внутримолекулярного алкилирования (мы выше уже обсуждали процесс межмолекулярного алкилирования алканов стабильными алкилкарбениевыми ионами²⁷⁷), затрагивающие С—С- и С—Н-связи, играют решающую роль при изомеризациях с сужением (или расширением) цикла, как, например, при изомеризации циклогексан \rightleftharpoons метилциклопентан. И в этом случае могут принимать участие либо протонированные циклопропаны с делокализованными С—Н-связями, либо карбониево-ионные переходные состояния, содержащие мостиковые углеродные структуры с делокализованными С—С-связями. Следует отметить, что в то время как при изомеризации циклогексан — метилциклопентан^{301, 302} сначала образуется циклогексильный (или метилциклопентильный) катион (т. е. происходит протолиз С—Н-связи), при катализируемой кислотами изомеризации циклогексана образуется до 10% гексанов^{304–303}. Это свидетельствует о протолизе связи С—С.

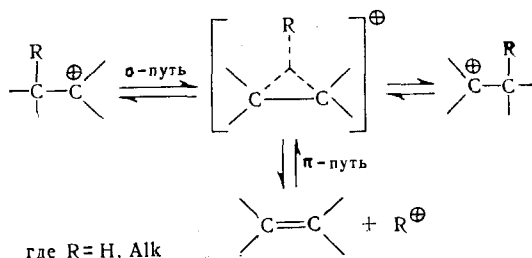


Наблюдаемое поведение циклоалканов и полициклоалканов в условиях протолиза в суперкислотных растворах указывает на протонирование или C—H-, или C—C-связей³⁰⁴.

1,2-Переходы метила (алкила) или водорода в алкилкарбениевых ионах (или аналогичные 1,3-, 1,4- или 1,5-переходы) также можно рассматривать как внутримолекулярное алкилирование C—C- или C—H-связей карбениево-ионным центром, приводящее к алкенониевым ионам. Алкенониевые ионы, имеющие водородные и алкильные мостиковые свя-

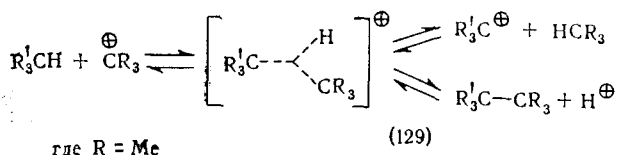
зи, не наблюдаются в суперкислотных растворах быстро взаимопревращающихся алкилкарбениевых ионов (т. е. не обнаруживаются методами ЯМР-, ИК-, КРС- и РЭ-спектроскопии^{42, 48, 51, 59, 60}), поэтому они, вероятно, являются лишь переходными состояниями или короткоживущими промежуточными частицами. Однако пока еще нельзя дать определенный ответ, могут ли существовать промежуточные соединения алкеновиевого типа.

Образованием в процессах протолиза и алкилирования трехцентровой связи можно объяснить также реакции расщепления и элиминирования, особенно если отщепляющейся частицей является третичный карбениевый ион или протон; однако наблюдалось также отщепление вторичного и даже первичного иона. Поэтому очевидна тесная взаимосвязь между реакциями замещения, присоединения и элиминирования. При этом образуются общие (или очень близкие) карбениево-ионные переходные состояния, которые приводят к карбениево-ионным промежуточным веществам, способным образовываться как σ -, так и π -путями.

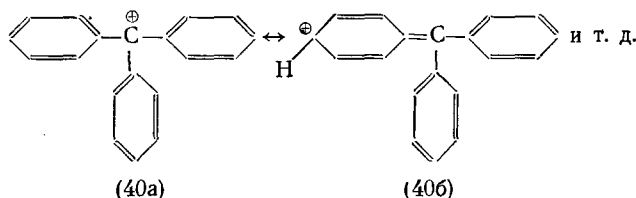


Реакции β -элиминирования и депротолитического образования олефинов, описанные Уитмором^{305–307}, также можно рассматривать как примеры расщепления карбениевого иона с трехцентровой связью. Шлейер³⁰⁸, а также Броувер и Хогевеен³⁰⁹ обратили внимание на важность ориентации смежных C—H- и C—C-связей относительно вакантной p -орбитали карбениево-ионного центра во внутримолекулярных карбокатионных реакциях (например, 1,2-переходах или β -элиминировании). По нашему мнению, ориентацию вакантной p -орбитали следует рассматривать в связи с образованием карбениево-ионного переходного состояния с двухэлектронной трехцентровой связью.

Как уже говорилось, нам недавно удалось показать, что основной процесс межмолекулярного гидридного переноса, описанный Бартлеттом, Неницеску и Шмерлингом^{288–292}, требует карбениево-ионного переходного состояния с трехцентровой связью²⁷⁸, а не линейного, как полагали ранее^{310, 311}. Даже в весьма неблагоприятной в пространственном отношении реакции изобутана с *трет.*-бутильным катионом наблюдалось, кроме быстрого межмолекулярного переноса водорода, еще и образование небольших количеств алкилированного продукта — 2,2,3,3-тетраметилбутана (129)²⁷⁷. Это — сильный довод в пользу треугольной структуры переходного состояния.



При часто используемом методе отщепления водорода с помощью трифенилметильных катионов³¹² (например, при получении тропиловых солей из циклогептатриена^{313, 314}) агентом, отрывающим гидрид-ион, не всегда может являться третичный карбениево-ионный центр. Если пердейтеротрифенилметильный катион ввести в реакцию с циклогептатриеном, приводящую к образованию тропилового иона, то образующийся трифенилметан содержит протон в пара- (и орто-) положении кольца. Следовательно, не только структуры с третичным карбениево-ионным центром, но и структуры со вторичным бензениево-ионным центром вносят свой вклад в резонансную стабилизацию триарилметильных катионов и участвуют в реакции*.



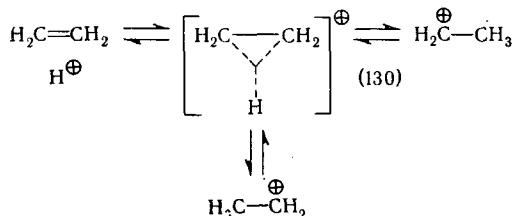
До некоторой степени схожая ситуация сложилась после недавнего повторного исследования триарилметильных радикалов Гомберга³¹⁶.

11. О механизме электрофильных реакций π -донорных систем.

Реакционная способность олефинов, ацетиленов и ароматических углеводородов по отношению к электрофилам в реакциях присоединения и замещения $C=C$ основана на донорной способности π -электронов ненасыщенных $C=C$ и $C\equiv C$ -связей и ароматических π -систем^{250, 317}.

В рассмотренных реакциях мы до сих пор подчеркивали, сколь важную роль при образовании пентакоординированного карбониевого иона играет возникновение двухэлектронных трехцентровых связей за счет электронных пар простых σ -связей. Считают также, что образование двухэлектронной трехцентральной связи является начальной стадией электрофильных реакций систем с π -связями.

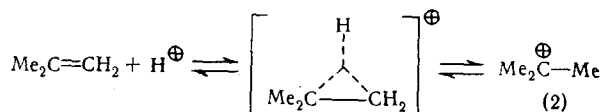
Полагают, что протонирование олефинов, важнейшая первая стадия катализируемых кислотами процессов изомеризации, алкилирования, гидратации и связанных с ними реакций присоединения и замещения, начинается с перекрывания двух p -орбиталей (π -связи) атомов углерода с незанятой s -орбиталью протона с образованием двухэлектронной трехцентральной связи этиленпротониевого иона (130) — карбониевого иона с мостиковым атомом водорода**.



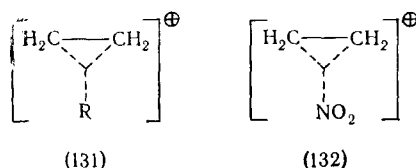
* Недавно опубликованы экспериментальные подтверждения этого предположения³¹⁵.

** Тафт³¹⁸, по-видимому, первый предположил, что в катализируемой кислотами гидратации изобутилена первоначально образуется протонный π -комплекс, аналогичный описанному ранее Дьюаром^{319, 320}, в этом комплексе «...протон внедряется в π -орбиталь, которая простирается выше (или ниже) плоскости $C=C$ -двойной связи».

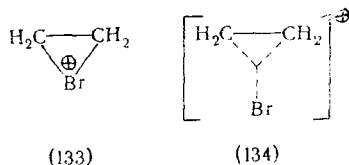
В протонированных высших олефинах из-за электронных и стерических факторов образующаяся трехцентровая связь должна быть несимметричной (ориентированной). Кроме того, как теоретические расчеты³²¹, так и неудачные попытки экспериментальных наблюдений показывают, что мостиковые алкенпротониевые ионы (а также «алкен-алкониевые») могут существовать только как переходные состояния с высоким уровнем энергии, а не как промежуточные частицы; однако этот вопрос пока остается открытым³²¹. Последующее раскрытие трехцентральной связи приводит к образованию промежуточной частицы карбениево-ионного типа, обладающей наивысшей стабильностью (что объясняет эмпирическое правило Марковникова).



Считают, что аналогичные взаимодействия при алкилировании, нитровании и других процессах с участием π -связей также приводят к образованию пентакоординированных карбениево-ионных переходных состояний (131) и (132) с трехцентровыми связями.

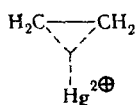


Напротив, долгоживущий этиленбромониевый ион (133) и другие алкенгалониевые ионы являются не ионами с трехцентральной связью, а трехчленными циклическими галониевыми ионами с ковалентными связями С-галоген^{322–324}. Эти ионы определенно являются промежуточными частицами, а галониевые ионы с трехцентральной связью, например (134), — аналогично ранее рассмотренным ионам — могут быть переходными состояниями, приводящими к ним; однако нельзя исключить и существование промежуточных галониевых ионов с трехцентральной связью. Различить два разных



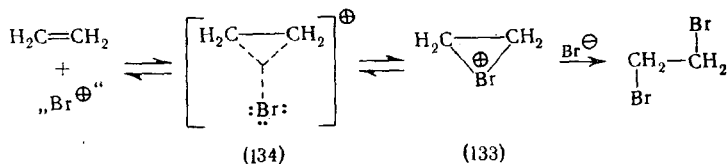
типа алкенониевых ионов не всегда удается, хотя и возможно, например, путем сравнения спектров ЯМР наблюдаемых частиц. Спектры ЯМР наблюдаемых трехчленных циклических галониевых ионов и этиленмеркурийного иона (135) с трехцентральной связью^{325, 326} (который может служить в качестве модельного соединения) совершенно различны ((134) — $\delta_{\text{H}}=5,53$; $\delta_{^{13}\text{C}}=120,8$; (135) — $\delta_{\text{H}}=7,68$; $\delta_{^{13}\text{C}}=57$). Даже, если в последнем случае природа связи и имеет некоторые отличия (из-за дополнительного участия d -орбиталей) по сравнению с аналогичным галониевым ионом с трехцентральной связью, увеличенный p -характер атомных орбиталей атомов углерода в тетракоординированном карбениевом

ионе должен отразиться в значительном разъэкранировании этих атомов (вызванном также более высокой плотностью заряда на них).



(135)

Полагают, что при электрофильном присоединении галогенов к олефинам электрофильный галоген взаимодействует своей вакантной атомной орбиталью с π -электронной парой олефина; при этом образуется ион (или возможно, переходное состояние) с двухэлектронной трехцентровой связью. Размыкание трехцентровой связи и одновременное участие несвязанных электронных пар галогена приводит затем к трехчленному промежуточному галониевому иону (который можно наблюдать спектроскопически и даже выделить). Последующее замещение ионом галогена с обратной стороны связи приводит к обычно наблюдаемой *транс*-стереоспецифичности реакции присоединения.



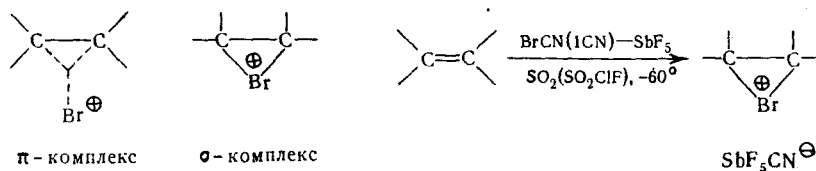
(134)

(133)

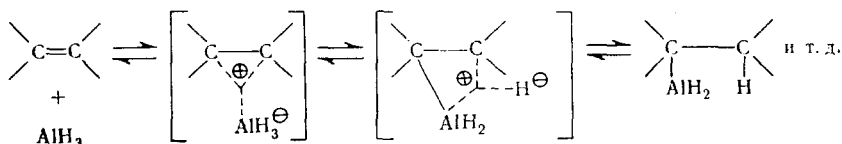
Можно рассмотреть и другой возможный путь начального взаимодействия между олефином и бромом: поляризованный молекулярный бром реагирует с π -связью путем перекрывания задней доли несвязывающей молекулярной орбитали брома с образованием переходного состояния с трехцентровой связью.

Стрэттинг, Уиринга и Уинберг³²⁷ недавно выделили бромониевую соль адамантилиденадамантана. Последние исследования Шиллинга, Уестермана и Лина³²⁸ с применением ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии показали, что комплексы Br_2 и Cl_2 с адамантилиденадамантаном, как и комплекс с Ag^+ , действительно являются алкенониевыми ионами с трехцентровой связью (т. е. π -комплексами), тогда как комплекс с H^+ (в суперкислотах) является быстрообменивающимся (динамическим) алкениевым ионом (т. е. σ -комплексом). Таким образом, впервые удалось прямо различить алкениевые (σ -комплексы) и алкенониевые (π -комплексы) ионы в электрофильных реакциях алкенов (даже в пространственно затрудненных).

Нам удалось впервые прямо получить циклические трехчленные σ -связанные галониевые ионы путем электрофильного галогенирования также мало затрудненных олефинов — реакцией тетраметилэтилена и этилена, соответственно, с иод- (бром-)цианом в присутствии SbF_5 в растворе SO_2 или SO_2ClF при -78° .



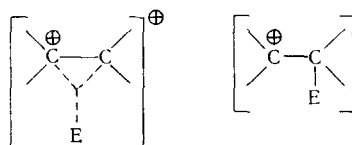
В электрофильных реакциях различных π -связанных систем электрофилами в смысле обобщенной концепции Лоури — Бренстеда могут быть разные соединения. Например, в реакции присоединения одинаково хорошо вступают различные катионные реагенты или кислоты Льюиса, например, BH_3^{329} или AlH_3^{330} (гидроборирование по Брауну³²⁹ или гидроалюминирование по Циглеру³³⁰)



Так как связи В — Н и Al — Н при размыкании трехцентрковой связи действуют как внутренний нуклеофил, то понятно, почему гидроборирование и гидроалюминирование проявляют *цис*-стереоспецифичность, тогда как в случае галогенов обычно происходит *транс*-присоединение.

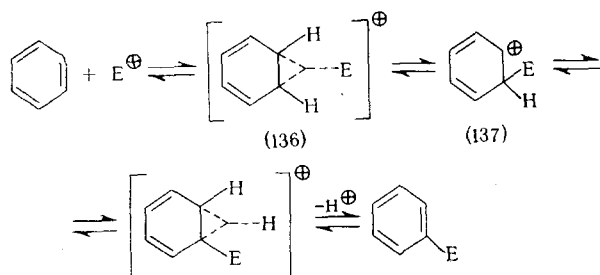
Электрофильные реакции реагентов типа кислот Льюиса с σ -связями менее предпочтительны, так как σ -электронная пара, являясь более слабым донором электронов, обычно не способна образовывать карбониевые ионы за счет координации с кислотами Льюиса (которые часто являются димерными или полимерными реагентами с мостиковым галогеном, как галогениды алюминия или сурьмы, и становятся электрононенасыщенными реагентами только после разрушения галоидных мостиков). Это является причиной того, что в реакциях углеводородов с катализаторами Фриделя — Крафтса обычно требуются сокатализаторы для обеспечения необходимой реакционной способности протона или карбокатиона.

В соответствии с постулатом Хэммонда³³¹, переходное состояние электрофильного присоединения можно считать близким либо к промежуточным трехвалентным карбениевым ионам (или, в случае галоидирования, к трехчленным циклическим галониевым ионам), либо к исходным олефинам. В первом случае новая ковалентная связь в переходном состоянии выражена в большей степени, чем во втором. Таким образом, положение переходного состояния не фиксировано и может смещаться вдоль координаты реакции, приближаясь или к исходному олефину, или к промежуточному карбениевому иону.



Подобная ситуация была обнаружена при ароматическом электрофильном замещении³³². Как и раньше, в этих реакциях мы должны допустить, что электронодонорная способность π -электронной пары по отношению к электрофилу будет приводить к образованию тетракоординированного бензониевого иона (136) с трехцентрковой связью (переходное состояние типа π -комплекса). Последующее расщепление трехцентрковой связи дает трехвалентный бензениевый ион (137) (промежуточный σ -комплекс). Переходное состояние по своей природе может приближаться или к исходному ароматическому соединению (когда оно находится на начальном участке координаты реакции), или к арениевому иону (в завершающем периоде взаимодействия). Более подробное обсужде-

ние механизма электрофильного ароматического замещения см. в недавно вышедшем обзоре³³².



Конечно, π -электронные пары являются более сильными донорами электронов, чем σ -электронные пары. Поэтому в системах, содержащих как π -, так и σ -связи, π -связь обычно является более реакционноспособной. Например, в случае толуола электрофильные реакции приводят к замещению в кольце, а не в метильной группе. Однако, если мы сделаем π -систему менее доступной (с помощью дезактивирующих групп или путем создания стерических препятствий), то и σ -связи метильной группы могут стать более реакционноспособными. Так, например, пентафтортолуол подвергается электрофильным реакциям по метильной группе³³³.

Аналогичные соображения справедливы также при рассмотрении реакционной способности дезактивированных или пространственно затрудненных олефинов и других π -донорных систем.

Дьюару³³⁴⁻³³⁶ следует приписать заслугу выдвижения еще в 40-х годах концепции « π -комплексного» взаимодействия электрофилов с π -донорными системами. Однако π -комплексы рассматривали обычно только как слабые донорно-акцепторные взаимодействия между π -донорной системой и электрононенасыщенным реагентом. Сам Дьюар, однако, рассматривал их как более сильные «молекулярные связи», когда π -электронная пара перекрывается с незаполненной орбиталью электрононенасыщенной частицы. В 1965 г. Дьюар и Маршан³³⁷, рассматривая «неклассические ионы» как π -комплексы, заявили: «...в истинном π -комплексе π -донор и акцептор связаны ковалентной связью, а не слабыми силами типа сил Ван-дер-Ваальса». Дьюаровские π -комплексы фактически являлись карбониевыми алкониевыми ионами с двухэлектронными трехцентровыми связями, образовавшимися за счет электронной пары π -системы.

Следует подчеркнуть, что в химической литературе, помимо дьюаровских π -комплексов, часто предполагают мостиковые (симметричные и несимметричные) катионные промежуточные соединения. Например, Тафт³⁴⁸ предположил, что протонирование олефинов приводит сначала к самостоятельной π -связанной частице, которая затем может превратиться в карбениевый ион. Ингольд³³⁸, Уинстейн³³⁹ (см. также³⁴⁰), Барлетт³⁴¹, Крам^{342, 343}, Стайлс³⁴⁴, Берсон³⁴⁵, Аллен, Шлейер и Поппл^{346, 347}, а также другие исследователи с достаточной глубиной обсуждали по разным поводам вопрос о возникновении мостиков в карбокатионах. Однако только наши последние исследования показали, что поистине единым принципом всех электрофильных реакций является присущая как π -, так и σ -связям донорная способность связанных электронных пар образовывать с вакантной орбиталью электрофила карбониевые ионы (в качестве переходных состояний или промежуточных соединений) с двухэлектронной трехцентральной связью, которые затем могут превра-

щаться в трехвалентные карбениевые ионы или приводить к продуктам замещения (присоединения)²⁰.

* * *

В заключение отметим, что возможность прямого наблюдения и разграничения трехвалентных карбениевых ионов от пента- и тетракоординированных карбониевых ионов на основании заметных различий, например, в их ЯМР- и РЭ-спектрах, должна положить конец многим «мифам», окружающим органические катионы, и так называемому «спору о классических и неклассических ионах». Разумеется, следует ясно понимать, что в пределах этих классификационных категорий может существовать целый спектр ионов или состояний промежуточной степени делокализации заряда (ионов с частично «неклассической» природой) и поэтому граница между категориями часто оказывается условной. В то время как, например, незамещенный норборнильный катион является неклассическим карбониевым ионом с полностью и симметрично делокализованным зарядом, 2-метилнорборнильный катион делокализован лишь частично. Более важно то, что концепция образования пентакоординированного карбониевого иона (путем взаимодействия электронов простой связи с электрофильными реагентами, приводящего к возникновению трехцентрковой связи), обещает открыть новую и важную область в химии. Следует признать, что существование пента- (или тетра-) координированного углерода является общим фактом, и это, очевидно, не противоречит концепции четырехвалентности углерода. Трехвалентные карбениевые ионы играют главную роль в электрофильных реакциях π - и n -доноров, в то время как пентакоординированные карбониевые ионы столь же важны в электрофильных реакциях σ -донорных насыщенных систем. Таким образом, доноры электронов можно классифицировать следующим образом (см. табл. 5)

ТАБЛИЦА 5

Типы доноров электронов

π -Доноры связанных (поделенных) электронных пар	σ -Доноры	n -Доноры несвязанных (неподеленных) электронных пар
алкены алкины ароматические соединения	алканы простые связи всех типов, например, C—H, C—C, H—H и т. д.	гетероатомы, например, O, S, N, Hal и т. д., карб- анионы

Электронодонорная способность поделенных (связанных) электронных пар (простых связей) столь же важна, как и электронодонорная способность неподеленных (несвязанных) пар электронов, обнаруженная Льюисом^{348, 349}. Теперь мы можем не только с общих позиций объяснить реакционную способность насыщенных углеводородов и простых связей в электрофильных реакциях, но и действительно использовать это понимание для изучения многих новых проблем и реакций химии карбокатионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Olah, G. Liang, J. Am. Chem. Soc., 94, 6434 (1972).
2. G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Wiley, N. Y., Vol. I, 1968; Vol. 2, 1970; Vol. 3, 1972; Vol. 4, 1973.
3. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», М., 1970.

4. G. A. Olah, Chem. Eng. News, 45, 76 (1967).
5. G. A. Olah, Science, 168, 1298 (1970).
6. R. J. Gillespie, J. Chem. Soc., 1952, 1002.
7. M. J. S. Dewar, Там же, 1953, 2885.
8. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 21, 1893, (1953).
9. R. J. Gillespie, Там же, 21, 1893 (1953).
10. E. L. Muetterties, R. A. Schunn, Quart. Rev., 20, 245 (1966).
11. F. R. Jensen, B. Rickborn, Electrophilic Substitution of Organomercurials, McGraw-Hill, N. Y., 1968.
12. J. D. Roberts, R. H. Mazur, J. Am. Chem. Soc., 73, 1542 (1951).
13. S. Winstein, D. Trifan, Там же, 74, 1454 (1952).
14. P. D. Bartlett, Nonclassical Ions. Reprints and Commentary, Benjamin, N. Y., 1965.
15. G. D. Sargent, Quart. Rev., 20, 301 (1966).
16. S. Winstein, Там же, 23, 141 (1969).
17. H. C. Brown, Chem. Eng. News, 45, 86 (1967), и цитированная там литература.
18. G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras, C. Y. Lui, J. Am. Chem. Soc., 92, 1627 (1970), и цитированная там литература.
19. J. J. Jenner, Chimia, 20, 309 (1966).
20. G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 94, 808 (1972).
21. H. Meerwein, K. Van Emster, Chem. Ber., 55, 2500 (1922).
22. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
23. R. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 54, 3274 (1932).
24. R. C. Whitmore, Ann. Rep. Progr. Chem. (Chem. Soc. London), 1933, 177.
25. F. W. McLafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, N. Y., 1963.
26. H. C. Brown, H. W. Pearsall, L. P. Eddy, J. Am. Chem. Soc., 72, 5347 (1950).
27. E. Wertyporoch, T. Firla, Ann. Chim., 500, 287 (1933).
28. G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. A. Olah, J. Chem. Soc., 1957, 2174.
29. F. Fairbrother, Там же, 1945, 503.
30. J. Rosenbaum, M. C. R. Symons, Proc. Chem. Soc., 1959, 92.
31. J. Rosenbaum, M. C. Symons, Mol. Phys., 3, 205 (1960).
32. J. Rosenbaum, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1961, 1.
33. A. C. M. Finch, M. C. R. Symons, Там же, 1965, 378.
34. N. C. Deno, Progr. Org. Chem., 2, 129 (1964).
35. G. A. Olah, Conference Lecture at the 9th Reaction Mechanism Conference, Brookhaven, N. Y., 1962.
36. G. A. Olah, Abstr. 142nd Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., 1962, стр. 45.
37. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, M. W. Meyer, E. B. Baker, Abstr. A, 19th Int. Congr. Pure Appl. Chem., London, 1963, стр. 121.
38. G. A. Olah, Angew. Chem., 75, 800 (1963).
39. G. A. Olah, Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine, 7, 1139 (1962).
40. G. A. Olah, Prep. Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 9 (№ 2), C31 (1964).
41. G. A. Olah, Organic Reaction Mechanism Conference, Cork, Ireland, 1964, Spec. Publ. № 19, Chem. Soc., London, 1965.
42. G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, J. Am. Chem. Soc., 86, 1360 (1964).
43. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, Там же, 85, 1328 (1963).
44. J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, Canad. J. Chem., 47, 1655 (1969).
45. A. Commeyras, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 91, 2929 (1969).
46. R. J. Gillespie, Acc. Chem. Res., 1, 202 (1968).
47. N. F. Hall, J. B. Conant, J. Am. Chem. Soc., 49, 3047 (1927).
48. G. A. Olah, A. M. White, Там же, 91, 5801 (1969).
49. W. von Philipsborn, Angew. Chem., 83, 470 (1971); Angew. Chem. Int. Ed., 10, 472 (1971).
50. M. Saunders, E. L. Hagen, J. Am. Chem. Soc., 90, 2436 (1968).
51. G. A. Olah, A. Commeyras, J. DeMember, J. L. Briles, Там же, 93, 459 (1971).
52. G. A. Olah, C. U. Pittman, мл., R. Waack, M. Doran, Там же, 88, 1488 (1966).
53. G. A. Olah, C. U. Pittman, мл., M. C. R. Symons, в книге G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Wiley-Interscience, N. Y., 1968, т. 1, стр. 153.
54. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Liendberg, ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1967.
55. I. J. M. Hollander, W. L. Jolly, Acc. Chem. Res., 3, 193 (1970).
56. D. Betteridge, A. D. Baker, Anal. Chem., 42, 43A (1970).
57. D. M. Hercules, Там же, 42, 20A (1970).
58. C. Nordling, Angew. Chem., 84, 144 (1972); Angew. Chem. Int. Ed., 11, 83 (1972).

59. G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson, M. H. Goss, J. Am. Chem. Soc., 92, 7231 (1970).
60. G. A. Olah, G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, Там же, 94, 2529 (1972).
61. G. A. Olah, Chem. Eng. News, 45, 76 (1967).
62. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Org. Chem., 36, 2354 (1971).
63. D. M. Brouwer, E. L. Mackor, Proc. Chem. Soc., 1964, 147.
64. D. M. Brouwer, Rec. trav. chim., 87, 210 (1968).
65. G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, C. U. Pittman, мл., J. Am. Chem. Soc., 87, 2997 (1965).
66. G. A. Olah, E. Namanworth, Там же, 88, 5327 (1966).
67. G. A. Olah, J. Sommer, E. Namanworth, Там же, 89, 3576 (1967).
68. G. A. Olah, J. M. Bollinger, P. Schilling, (в печати).
69. G. A. Olah, D. H. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., 89, 1725 (1967).
70. G. A. Olah, D. H. O'Brien, C. U. Pittman, мл., Там же, 89, 2996 (1967).
71. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 89, 2227 (1967).
72. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 89, 4739 (1967).
73. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeck, Rec. trav. Chim., 89, 395 (1970), и приводимые там ссылки.
74. G. A. Olah, D. H. O'Brien, C. U. Pittman, мл., J. Am. Chem. Soc., 89, 2996 (1967).
75. G. A. Olah, P. Schilling, Lieb. Ann., 761, 77 (1972).
76. G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger, J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 88, 5328 (1966).
77. J. D. Roberts, R. H. Mazur, Там же, 73, 2509 (1951).
78. H. Hart, J. M. Sandri, Там же, 81, 320 (1959).
79. N. C. Deno, H. G. Richey, мл., S. Liu, J. D. Hodge, J. J. Hauser, M. J. Wisotsky, Там же, 84, 2016 (1962).
80. G. A. Olah, P. Westerman, Там же, 95, 7530 (1973).
81. C. U. Pittman, мл., G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 87, 2998 (1965).
82. D. S. Kabakoff, E. Namanworth, Там же, 92, 3234 (1970).
83. N. C. Deno, H. Richey, мл., N. Friedman, J. D. Hodge, J. J. Houser, C. U. Pittman, мл., Там же, 85, 2991 (1963).
84. N. C. Deno, J. M. Bollinger, N. Friedman, K. Hafer, J. D. Hodge, J. J. Houser, Там же, 85, 2998 (1963).
85. T. S. Sorensen, Canad. J. Chem., 42, 768 (1969).
86. G. A. Olah, M. B. Comisarow, J. Am. Chem. Soc., 86, 5682 (1964).
87. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 90, 6082 (1968).
88. G. Biale, A. J. Parker, S. G. Smith, I. D. R. Stevens, S. Winstein, Там же, 92, 115 (1970).
89. P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, Там же, 91, 5174 (1969).
90. J. M. Bollinger, J. M. Brinich, G. A. Olah, Там же, 92, 4025 (1970).
91. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 90, 6083 (1968).
92. C. U. Pittman, мл., Chem. Commun., 1969, 122.
93. T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc., 87, 5075 (1965).
94. T. S. Sorensen, Canad. J. Chem., 43, 2744 (1965).
95. G. A. Olah, C. U. Pittman, мл., T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc., 88, 2331 (1966).
96. A. A. Verrijn Stuart, E. L. Mackor, J. Chem. Phys., 27, 826 (1957).
97. G. Dallinga, E. L. Mackor, A. A. Verrijn Stuart, Mol. Phys., 1, 123 (1968).
98. C. Maclean, E. L. Mackor, Discuss. Faraday Soc., 34, 165 (1962).
99. T. Birchall, R. J. Gillespie, Canad. J. Chem., 42, 502 (1964).
100. G. A. Olah, S. J. Kuhn, Nature, 178, 693 (1956).
101. G. A. Olah, S. J. Kuhn, Naturwiss., 43, 59 (1956).
102. G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 80, 6535 (1958).
103. G. A. Olah, Abstr. 138th Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., N. Y., 1960, стр. 3P.
104. G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 87, 1103 (1965).
105. G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, Там же, 94, 2034 (1972).
106. W. v. E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards, G. Laber, Tetrahedron, 4, 178 (1958).
107. G. A. Olah, G. D. Mateescu, Y. K. Mo, J. Am. Chem. Soc., 95, 1865 (1973).
108. G. D. Mateescu, Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve University, 1971.
109. G. A. Olah, J. M. Bollinger, C. A. Cupas, J. Lukas, J. Am. Chem. Soc., 89, 2692 (1967).
110. D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean, в книге G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Wiley-Interscience, N. Y., 1970, Vol. 2, Ch. 20, и цитированная там литература.
111. G. A. Olah, J. Lukas, J. Am. Chem. Soc., 90, 933 (1968).
112. G. A. Olah, C. L. Jewell, D. P. Kelly, R. D. Porter, Там же, 94, 146 (1972).
113. J. Brecht, J. Houben, P. Levy, Chem. Ber., 35, 1286 (1902).
114. J. Brecht, H. Thouet, J. Schmitz, Lieb. Ann., 437, 1 (1924).
115. P. D. Bartlett, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 61, 3184 (1939).
116. H. Koch, W. Haaf, Angew. Chem. 72, 628 (1960).

117. P. v. R. Schleyer, W. E. Watts, R. C. Fort, мл., M. B. Comisarow, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 86, 4195 (1964).
118. G. A. Olah, G. D. Mateescu, G. Sipos, P. v. R. Schleyer, Там же (в печати).
119. P. v. R. Schleyer, W. E. Watts, M. B. Comisarow, G. A. Olah, Там же, 86, 5679 (1964).
120. J. F. Norris, Am. Chem. J., 25, 117 (1901).
121. J. F. Norris, W. W. Sanders, Там же, 25, 54 (1901).
122. F. Kehrman, F. Wentzel, Chem. Ber., 34, 3815 (1901).
123. F. Kehrman, F. Wentzel, Там же, 35, 622 (1902).
124. A. Baeyer, V. Villiger, Там же, 35, 1189 (1902).
125. A. Baeyer, V. Villiger, Там же, 35, 3013 (1902).
126. V. Gold, F. L. Tye, J. Chem. Soc., 1952, 2172.
127. D. G. Farnum, J. Am. Chem. Soc., 86, 934 (1964).
128. N. C. Deno, E. Bocker, C. U. Pittman, мл., J. O. Turner, Progr. Phys. Org. Chem., 2, 129 (1964), и цитированная там литература.
129. G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 86, 932 (1964).
130. G. A. Olah, C. U. Pittman, мл., Там же, 87, 3507 (1965).
131. G. A. Olah, C. U. Pittman, мл., E. Namanworth, M. B. Comisarow, Там же, 88, 5571 (1966).
132. C. A. Cupas, M. B. Comisarow, G. A. Olah, Там же, 88, 361 (1966).
133. J. M. Bollinger, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, G. A. Olah, Там же, 89, 5687 (1967).
134. G. A. Olah, R. D. Porter, D. P. Kelly, Там же, 93, 464 (1971).
135. H. Hart, R. W. Fish, Там же, 80, 5894 (1958).
136. H. Hart, R. W. Fish, Там же, 82, 5419 (1960).
137. H. Hart, R. W. Fish, Там же, 83, 4460 (1961).
138. R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Там же, 86, 5676 (1964).
139. N. C. Deno, N. Friedman, J. Mockus, Там же, 86, 5676 (1964).
140. E. A. Robinson, J. A. Ciruna, Там же, 86, 5677 (1964).
141. H. H. Freedman, A. M. Frantz, Там же, 84, 4165 (1962).
142. R. F. Bryan, Там же, 86, 733 (1964).
143. G. A. Olah, J. M. Bollinger, A. M. White, Там же, 91, 3667 (1969).
144. G. A. Olah, G. D. Mateescu, Там же, 92, 1430 (1970).
145. R. Breslow, C. Yuan, Там же, 80, 5991 (1958).
146. R. Breslow, J. T. Groves, G. Ryan, Там же, 89, 5048 (1967).
147. H. Hart, T. Sultzberg, R. R. Rufas, Там же, 85, 1800 (1963).
148. H. Volz, M. J. Volz de Lecea, Tetrahedron Letters, 1964, 1871.
149. H. Volz, M. J. Volz de Lecea, Там же, 1966, 4863.
150. J. M. Bollinger, C. A. Cupas, K. J. Friday, M. L. Woolfe, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 89, 156 (1967).
151. G. Merling, Chem. Ber., 24, 3108 (1891).
152. W. v. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 76, 3203 (1954).
153. H. J. Dauben, мл., F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Person, Там же, 79, 4557 (1957).
154. G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, Там же, 88, 362 (1966).
155. G. A. Olah, Y. K. Mo, Adv. Fluorine Chem. vol. 7, London, 1973, стр. 69—113.
156. G. A. Olah, Y. K. Mo, в книге G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Wiley-Interscience, N. Y. т. 5. (в печати).
157. G. A. Olah, R. D. Chambers, M. B. Comisarow, J. Am. Chem. Soc., 89, 1268 (1967).
158. G. A. Olah, C. U. Pittman, мл., Там же, 88, 3310 (1966).
159. G. A. Olah, M. B. Comisarow, Там же, 89, 1027 (1967).
160. R. Filler, C. S. Wang, M. A. McKinney, F. N. Miller, Там же, 89, 1026 (1967).
161. P. B. Sargent, C. G. Krespan, Там же, 91, 415 (1969).
162. H. Volz, Tetrahedron Letters, 1963, 3413.
163. H. Volz, Там же, 1966, 5229.
164. M. Ballester, J. Riera-Figueras, A. Rodriguez-Siurana, Там же, 1970, 3615.
165. R. West, P. T. Kwitowski, J. Am. Chem. Soc., 88, 5280 (1966).
166. G. A. Olah, M. B. Comisarow, Там же, 91, 2955 (1969).
167. G. A. Olah, Y. K. Mo, Y. Halpern, Там же, 94, 3551 (1972).
168. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 89, 4744 (1967).
169. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 90, 947 (1968).
170. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Brinich, Там же, 90, 2587 (1968).
171. G. A. Olah, P. E. Peterson, Там же, 90, 4675 (1968).
172. G. A. Olah, R. J. DeMember, Там же, 91, 2113 (1969).
173. G. A. Olah, R. J. DeMember, Там же, 92, 718 (1970).
174. G. A. Olah, R. J. DeMember, Там же, 92, 2562 (1970).
175. P. Pfeiffer, Organische Molekulverbindungen, F. Enke, Stuttgart, 1927.
176. J. N. Collie, T. Tickle, J. Chem. Soc., 75, 710 (1899).
177. A. Hantzsch, Chem. Ber., 55, 953 (1922).
178. A. Hantzsch, Там же, 58, 612 (1925).
179. A. Hantzsch, Там же, 58, 941 (1925).

180. H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, *Lieb. Ann.*, **632**, 38 (1960).
181. H. Meerwein, V. Hederick, H. Morschel, K. Wunderlich, Там же, **635**, 1 (1960).
182. B. C. Ramsay, R. W. Taft, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3058 (1966).
183. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, **89**, 2993 (1967).
184. C. MacLean, E. L. Mackor, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2207 (1961).
185. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1045 (1965).
186. H. Hogeveen, *Rec. trav. chim.*, **86**, 696 (1967).
187. D. M. Brouwer, Там же, **86**, 879 (1967).
188. M. Brookhart, G. C. Levy, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1735 (1967).
189. G. A. Olah, D. H. O'Brien, M. Calin, Там же, **89**, 3582 (1967).
190. D. H. O'Brien, Там же, **89**, 3586 (1967).
191. G. A. Olah, M. Calin, Там же, **90**, 938 (1968).
192. G. A. Olah, A. M. White, Там же, **91**, 5801 (1969).
193. G. A. Olah, A. M. White, Там же, **89**, 3591 (1967).
194. G. A. Olah, A. M. White, Там же, **89**, 4752 (1967).
195. H. Hogeveen, *Rec. trav. chim.*, **86**, 289 (1967).
196. H. Hogeveen, Там же, **86**, 809 (1967).
197. G. A. Olah, D. H. O'Brien, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5694 (1967).
198. H. Hogeveen, *Rec. trav. chim.*, **86**, 816 (1967).
199. H. Hogeveen, A. F. Bickel, C. W. Hilbers, E. L. Mackor, C. MacLean, *Chem. Commun.*, 1966, 898.
200. H. Hogeveen, A. F. Bickel, C. W. Hilbers, E. L. Mackor, C. MacLean, *Rec. trav. chim.*, **86**, 687 (1967).
201. G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1884 (1968).
202. F. Seel, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **252**, 24 (1943).
203. D. Cook, *Canad. J. Chem.*, **37**, 48 (1959).
204. D. Cook, G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Interscience, N. Y., 1963, т. 1, стр. 767.
205. B. P. Susz, J. J. Wuhrman, *Helv. chim. acta*, **40**, 971 (1957), и последующие публикации.
206. G. A. Olah, S. Kuhn, S. Beke, *Chem. Ber.*, **89**, 862 (1956).
207. G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2733 (1962).
208. G. A. Olah, *Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, **7**, 1139 (1962).
209. W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1328 (1963).
210. N. C. Deno, C. U. Pittman, мл., M. J. Wisotsky, Там же, **86**, 4370 (1964).
211. G. A. Olah, A. M. White, Там же, **89**, 7072 (1967).
212. F. P. Boer, Там же, **88**, 1572 (1966).
213. G. A. Olah, M. B. Comisarow, Там же, **88**, 4442 (1966).
214. G. A. Olah, M. B. Comisarow, Там же, **88**, 3313 (1966).
215. G. A. Olah, M. B. Comisarow, Там же, **89**, 2694 (1967).
216. R. J. Gillespie, T. Birchall, *Canad. J. Chem.*, **41**, 148 (1963).
217. V. C. Armstrong, D. W. Farlow, R. B. Moodie, *Chem. Commun.*, 1968, 1362.
218. G. A. Olah, A. M. White, A. T. Ku, *J. Org. Chem.*, **36**, 3585 (1971).
219. G. A. Olah, D. L. Brydon, R. D. Porter, Там же, **35**, 317 (1970).
220. J. L. Sudmeier, K. E. Schwartz, *Chem. Commun.*, 1968, 1646.
221. G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6087 (1968).
222. G. A. Olah, T. E. Kioussky, Там же, **90**, 4666 (1968).
223. H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, *Chem. Ber.*, **89**, 209 (1956).
224. U. Müller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, **78**, 825 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 841 (1966).
225. G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, *Chem. Rev.*, **70**, 561 (1970), и цитированная там литература.
226. G. J. Karabatsos, C. E. Orzech, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3574 (1964).
227. M. Saunders, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, Там же, **90**, 6882 (1968).
228. M. Saunders, P. v. R. Schleyer, G. A. Olah, Там же, **86**, 5680 (1964).
229. S. Winstein, G. A. Olah, *Lectures at the 21st Nat. Organic Chemistry Symposium ACS, Univ. of Utah, Salt Lake City, 1969, Abstract*, стр. 90, 143.
230. R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6350 (1967).
231. M. Brookhart, A. Diaz, S. Winstein, Там же, **88**, 3135 (1966).
232. H. G. Richey, мл., R. K. Lustgarten, Там же, **88**, 3136 (1966).
233. P. R. Story, M. Saunders, Там же, **84**, 4876 (1962).
234. L. C. Snyder, D. C. Douglass, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, Там же, **85**, 3630 (1963).
235. S. Winstein, D. S. Trifan, Там же, **71**, 2953 (1949).
236. S. Winstein, D. S. Trifan, Там же, **74**, 1154 (1952).
237. S. Winstein, Там же, **87**, 381 (1965).

238. S. Winstein, *Quart. Rev.*, 23, 141 (1969).
239. J. D. Roberts, R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3542 (1951).
240. R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. S. Silver, J. D. Roberts, Там же, 81, 4390 (1959).
241. K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 24, 1083 (1968).
242. K. B. Wiberg, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4195 (1968).
243. K. B. Wiberg, B. A. Hess, мл., A. J. Ashe, в книге G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Wiley-Interscience, N. Y., 1973, т. 3.
244. D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3863 (1949).
245. D. J. Cram, Там же, 86, 3767 (1964).
246. G. A. Olah, M. B. Comisarow, E. Namanworth, B. Ramsay, Там же, 89, 5259 (1967).
247. G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. J. Kim, Там же, 91, 1458 (1969).
248. G. A. Olah, R. D. Porter, Там же, 92, 7627 (1970).
249. G. A. Olah, R. D. Porter, Там же, 93, 6877 (1971).
250. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
251. G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Wiley-Interscience, N. Y., 1963—1965, т. 1—4.
252. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», М., 1970.
253. G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Wiley-Interscience, N. Y., 1968—1973, т. 1—4.
254. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН, 86, 909 (1952).
255. F. H. Field, M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3289 (1965), и цитированная там литература.
256. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 89, 2227 (1967).
257. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 89, 4739 (1967).
258. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 90, 933 (1968).
259. G. A. Olah, R. H. Schlosberg, Там же, 90, 2726 (1968).
260. H. Hogeveen, A. F. Bickel, *Chem. Commun.*, 1967, 635.
261. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel, *Rec. trav. chim.*, 88, 703 (1969).
262. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, Там же, 87, 319 (1968).
263. G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3261 (1969).
264. A. Gamba, G. Korosi, M. Simonetta, *Chem. Phys. Letters*, 3, 20 (1969).
265. W. Th. Van der Lugt, P. Ros, Там же, 4, 389 (1969).
266. J. J. C. Mulder, J. S. Wright, Там же, 5, 445 (1970).
267. H. Kollmar, H. O. Smith, Там же, 5, 7 (1970).
268. V. Dyczmons, V. Staemmler, W. Kutzelnig, Там же, 5, 361 (1970).
269. A. Dedieu, A. Veillard, Lecture at 21st Annual Meeting of the Société Chimique Physique, Paris, Sept. 1970.
270. A. Veillard (частное сообщение).
271. W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *Tetrahedron Letters*, 1970, 2699.
272. W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 808 (1971).
273. E. L. Muetterties, Там же, 91, 1636 (1969).
274. R. E. Mesner, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1, 608 (1961).
275. G. A. Olah, P. W. Westerman, Y. K. Mo, G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7859 (1972).
276. A. N. Well, J. T. New, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 17, 1007 (1946).
277. G. A. Olah, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1256 (1971).
278. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, Там же, 93, 1251 (1971).
279. G. A. Olah, H. C. Lin, Там же, 93, 1259 (1971).
280. G. A. Olah, R. Renner, P. Schilling, Там же, 95, 7686 (1973).
281. G. A. Olah, G. D. Mateescu, 159th Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., Houston, Texas, Feb. 1970, Abstr. Papers.
282. E. C. Lewis, M. C. R. Symmons, *Quart. Rev.*, 12, 230 (1958).
283. M. F. Hawthorne, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4296 (1958).
284. G. A. Olah, J. Shen, R. H. Schlosberg, Там же, 92, 3831 (1970).
285. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel, *Rec. trav. chim.*, 88, 716 (1969).
286. D. M. Brouwer, H. Hogeveen, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 9, 179 (1972).
287. A. F. Bickel, C. J. Gaasbeek, H. Hogeveen, J. N. Oelderik, J. C. Platteeuw, *Chem. Commun.*, 1967, 634.
288. L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1422 (1944).
289. L. Schmerling, Там же, 67, 1778 (1945).
290. L. Schmerling, Там же, 68, 153 (1946).
291. P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, Там же, 66, 1531 (1944).
292. C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Sliam, *Bull. soc. chim. France*, 1955, 1266, и цитированная там литература.
293. G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2112 (1969).
294. G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg, Y. Halpern, Там же, 94, 156 (1972).
295. G. A. Olah, J. R. DeMember, Там же, 91, 2113 (1969).
296. G. A. Olah, J. R. DeMember, Там же, 92, 718 (1970).

297. G. A. Olah, J. R. DeMember, Там же, 92, 2562 (1970).
298. R. E. Rundle, Там же, 69, 1327 (1947).
299. R. E. Rundle, J. Chem. Phys., 17, 671 (1949).
300. H. Pines, N. E. Hoffmann, в книге G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley-Interscience, N. Y., 1964, т. 2, гл. 28.
301. C. D. Nenitzescu, I. P. Cantunari, Chem. Ber., 66, 1097 (1933).
302. C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Sliam, Bull. soc. chim. France, 1955, 1266.
303. D. P. Stevenson, J. H. Morgan, J. Am. Chem. Soc., 70, 2890 (1948).
304. G. A. Olah, J. Lukas, Там же, 90, 933 (1968).
305. F. C. Whitmore, Там же, 54, 3274 (1932).
306. F. C. Whitmore, E. E. Stahly, Там же, 55, 4153 (1933).
307. F. C. Whitmore, Chem. Eng. News, 26, 668 (1948).
308. P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Rabar, J. L. Fry, M. A. McKervey, J. R. Alford, B. D. Cuddy, V. G. Keizer, H. W. Geluk, J. L. M. A. Schlatmann, J. Am. Chem. Soc., 92, 5246 (1970).
309. D. M. Brouwer, H. Hogeveen, Rec. trav. chim., 89, 211 (1970).
310. N. C. Deno, G. Sainer, M. Spangler, J. Am. Chem. Soc., 84, 3295 (1962).
311. R. Stewart, Oxidation Mechanisms, Benjamin, N. Y., 1966, стр. 22.
312. H. J. Dauben, мл., F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 79, 4557 (1957).
313. H. J. Dauben, мл., D. J. Beitelli, Там же, 83, 4657 (1961).
314. K. M. Harmon, G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Wiley-Interscience, N. Y., 1972, т. 3, и цитированная там литература.
315. G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. Am. Chem. Soc., 95, 3794 (1973).
316. H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Letters, 1968, 249.
317. J. March, Advanced Organic Chemistry Reaction, Mechanisms and Structure, McGraw-Hill, N. Y., 1968.
318. R. W. Taft, мл., J. Am. Chem. Soc., 74, 5372 (1952).
319. M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1946, 406.
320. M. J. S. Dewar, Bull. soc. chim. France, 1951, C75.
321. L. Radom, J. A. Pople, V. Bass, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 94, 311 (1972).
322. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Brinich, Там же, 90, 2587 (1968).
323. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 89, 4744 (1967).
324. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, 90, 947 (1968).
325. G. A. Olah, P. R. Clifford, Там же, 93, 1261 (1971).
326. G. A. Olah, P. R. Clifford, Там же, 93, 2320 (1971).
327. J. Strating, J. H. Wieringa, H. Wynberg, Chem. Commun., 1969, 907.
328. G. A. Olah и др. (неопубликованные данные).
329. H. C. Brown, Hydroboration, Benjamin, N. Y., 1962.
330. H. Lehmkuhl, K. Ziegler, в книге Houben — Weyl — Müller, Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 1970, 4 Ed., Vol. 13/4.
331. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955).
332. G. A. Olah, Acc. Chem. Res., 4, 240 (1971).
333. G. A. Olah, H. Lin, Y. K. Mo (в печати).
334. M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1946, 406.
335. M. J. S. Dewar, Bull. soc. chim. France, 1951, C75.
336. M. J. S. Dewar, Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford University Press, 1949.
337. M. J. S. Dewar, A. P. Marchand, Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 321 (1965).
338. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
339. S. Winstein, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 61, 1576 (1939).
340. I. Roberts, G. E. Kimball, Там же, 59, 947 (1937).
341. P. D. Bartlett, Nonclassical Ions. Reprints and Commentary, Benjamin, N. Y., 1965, и цитированная там литература.
342. D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 71, 3863 (1949), и последующие публикации.
343. D. J. Cram, Там же, 86, 3767 (1964).
344. M. Stiles, R. P. Mayer, Там же, 81, 1497 (1959).
345. J. Berson, S. Suzuki, Там же, 81, 4088 (1959).
346. J. E. Williams, мл., V. Bass, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, Там же, 92, 2141 (1970).
347. G. V. Pfeiffer, J. C. Jewett, Там же, 92, 2143 (1970).
348. G. N. Lewis, Там же, 38, 762 (1916).
349. G. N. Lewis, Valence and Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Corp., N. Y., 1963.