

УДК 547.26'113

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
КОВАЛЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТОВ**

Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С.

Обзор посвящен химии эфиров хлорной кислоты — относительно малоизученного и исключительно интересного по своим свойствам класса соединений. Систематизированы и обобщены данные по методам синтеза и реакционной способности ковалентных органических перхлоратов.

Библиография — 141 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1815
II. Методы синтеза	1816
III. Свойства	1830

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 30 лет интерес к хлорной кислоте и ее производным резко возрос. Неорганические и органические композиции на основе перхлоратов получили широкое применение в качестве ракетных топлив и взрывчатых веществ, промышленных катализаторов, осушителей, аккумуляторных электролитов и т. д. [1]. Хлорная кислота и перхлораты получили большое распространение в научных исследованиях в областях аналитической, физической и органической химии. Возрастающий интерес к перхлоратам находит свое выражение в достаточно обширном числе публикаций, которые ежегодно появляются в периодической литературе. Однако подавляющее большинство этих работ касается ионно построенных перхлоратов — неорганических и органических солей хлорной кислоты. Хотя первый ковалентный перхлорат — этиловый эфир хлорной кислоты — был получен еще в 1841 г. [2], химия этого класса соединений развивалась до недавнего времени очень медленными темпами; так, в двух существующих обзора [3, 4] и в монографиях [1, 5] им уделено в лучшем случае 1–2 страницы.

Причина этого очевидна — эфиры хлорной кислоты в большинстве своем малоустойчивые и чрезвычайно взрывоопасные вещества, что сильно затрудняет работу с этими соединениями. Однако развившиеся за последние 20 лет спектральные методы идентификации, а также техника работы при низких температурах с микроколичествами веществ позволили свести риск исследований в этой области к минимуму. Кроме того, возрос интерес к возможному практическому применению ковалентных органических перхлоратов в качестве алкилирующих реагентов [6] и катализаторов полимеризации [7–10]. Эти факторы, а также очевидный теоретический интерес, который представляют высокореакционноспособные ковалентные перхлораты, стимулировали в последние годы ряд исследователей к поиску новых путей синтеза эфиров хлорной кислоты. Среди достижений в этой области отметим открытие явления конкурентного связывания нуклеофильных анионов, в том числе ClO_4^- , в карбкатионных процессах, позволившее резко расширить диапазон синтезированных перхлоратов.

В качестве значительного успеха в области химии перхлоратов за последние 10–15 лет следует отметить синтез большого набора относительно стабильных ковалентных перхлоратов: арилсульфонилметилперхлоратов [11], перфторалкилперхлоратов [12, 13], некоторых перхлоратов каркасного типа [14–17], а также силилперхлоратов [18], что

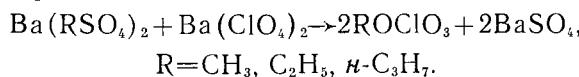
сделало возможным более тщательное изучение реакционной способности этого интересного класса соединений. Более того, развитие техники кинетических измерений позволило изучить детальный механизм превращений и ряда высокореакционноспособных нестабильных перхлоратов [19–22].

Все это делает актуальной задачу исчерпывающего обобщения литературных данных по ковалентным перхлоратам и детальный анализ как полученных результатов, так и перспектив развития этого раздела органической химии. Настоящий обзор посвящен данной проблеме; он охватывает всю имеющуюся литературу по синтезу и свойствам ковалентных перхлоратов до 1986 г. и является первым исчерпывающим обзором в данной области.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Общие принципы синтеза эфиров хлорной кислоты

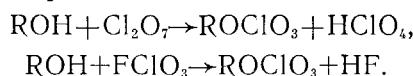
Один из простейших ковалентных перхлоратов — этилперхлорат — получен [2] отгонкой из концентрированного раствора бариевых солей этилсерной и хлорной кислот:



Позднее [23] исследовались возможности этого метода для получения метил-, этил- и пропилперхлоратов; в частности, найден оптимальный температурный режим проведения таких реакций (170–200°). Несмотря на значительную опасность [3, 23], этот метод вплоть до 1936 г. являлся практически единственным способом получения низших алкилперхлоратов [23, 24].

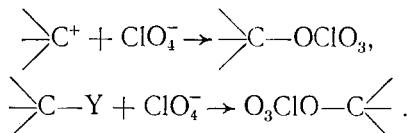
Прогресс в области синтеза эфиров хлорной кислоты был связан как с введением в практику органического синтеза новых неорганических реагентов, таких как хлорная кислота, хлорный ангидрид, перхлорат серебра, перхлораты галогенов, так и с более глубоким пониманием проблемы нуклеофильной реакционной способности в целом.

Любой сложный эфир неорганической кислоты, ROX, может быть получен в принципе двумя общими способами. Первый из них основан на реакции спиртов или их производных с ангидридом или галогенангидридами данной неорганической кислоты. При этом способе получения сложного эфира неорганической кислоты образуется связь кислород — элемент. В применении к ковалентным перхлоратам данный метод сводится к реакции спиртов и их производных с хлорным ангидридом или с перхлорилфторидом:



В настоящее время эти реакции изучены достаточно подробно и будут рассмотрены ниже. В целом это достаточно приемлемый синтетический метод, ограничиваемый лишь взрывчатыми свойствами используемых реагентов, в частности, хлорного ангидрида.

Второй общий метод синтеза эфиров типа ROX основан на реакциях, в которых анион OX^- выполняет роль нуклеофила, атакующего электрофильный атом углерода; при этом методе получения образуется связь кислород — углерод. Применительно к синтезу ковалентных перхлоратов это означает использование в качестве нуклеофила перхлорат-аниона ClO_4^- :



Развитие этого подхода существенно ограничивалось сложившимися к началу 1970-х годов представлениями об отсутствии у перхлорат-аниона нуклеофильных свойств. И действительно, попытки измерения параметров нуклеофильности ClO_4^- в рамках общеупотребимых шкал Свена — Скотта [25] и Ричи [26, 27] не привели к успеху, а оценки в двухпараметровой шкале Эдвардса [28] давали основания считать этот анион суперслабым нуклеофилом. Сложившееся мнение хорошо отражено в известном учебнике Робертса и Касерио [29], где перхлорат лития, являющийся источником перхлорат-аниона, определяется как «ненуклеофильное вещество». Не случайно обычное применение солей хлорной кислоты, таких как перхлорат лития связано с изучением солевых эффектов, поскольку эти соли не влияют на ход реакции путем связывания с промежуточно образующимся карбкатионом [30–33].

Ранее считалось, что ковалентное связывание перхлорат-аниона, приводящее к ковалентным перхлоратам, возможно лишь в специально созданных условиях: при полном отсутствии других нуклеофильных частиц и в средах низкой полярности. На основании такого подхода разработан ряд методов синтеза ковалентных перхлоратов, например, реакциями алкилгалогенидов с перхлоратом серебра или присоединением перхлоратов галогенов к перфторолефинам (см. ниже). Ограничением всех этих методов являлась необходимость использования исключительно взрывоопасных или дорогостоящих реагентов, таких как перхлораты галогенов и перхлорат серебра.

Однако в последние годы авторами настоящего обзора было неожиданно найдено, что перхлорат-ион может проявлять нуклеофильные свойства и в присутствии посторонних нуклеофилов (ионы галогенов, AcO^- , AcOH и т. д.) [14, 15, 34–36]. Это открытие (распространяющееся, наряду с ClO_4^- и на другие анионы нуклеофугного типа — трифлат, фторсульфат, тозилат, мезилат и т. д. [36]) позволило создать ряд новых удобных методов синтеза ковалентных перхлоратов различного строения. Разработанные методы основываются на широком круге карбкатионных процессов, таких как электрофильное присоединение к олефинам [14, 15, 34–36], раскрытие эпоксидов [36–40], дезаминирование аминов [34, 41], хлорирование сульфидов [42], дезоксигенирование спиртов под действием серы и хлора [43], окислительное замещение иода в алкилиодидах [44, 45], взаимодействие арилиодозопроизводных с олефинами [46–48], а в качестве реагентов в этих случаях используются безопасные в обращении и легко доступные перхлораты щелочных металлов.

В заключение данного раздела отметим, что при дальнейшем изложении материал будет сгруппирован не по механизмам реакций, а по типам исходных соединений; такое расположение материала диктуется как синтетической направленностью настоящего обзора, так и весьма скучными данными по экспериментальному изучению кинетики и механизма синтеза ковалентных перхлоратов.

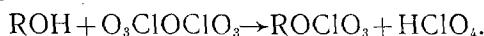
2. Получение из спиртов и эфиров

Синтетические возможности реакций спиртов с хлорной кислотой изучены достаточно подробно. Еще в 1936 г. сообщалось о взрывоопасном характере взаимодействия безводной хлорной кислоты с абсолютным этанолом [23]. Однако реакции многоатомных спиртов с хлорной кислотой протекают более спокойно и могут быть использованы для препаративного полученияmono- и полиэфиров хлорной кислоты. Так, эфиры хлорной кислоты и этиленгликоля, глицерина, пентаэритрита получены непосредственным взаимодействием окиссоединений с безводной хлорной кислотой, которая в этой реакции также играет роль мощного водоотнимающего средства, образуя кристаллический моногидрат [49]. Этерификация проводилась осторожным добавлением спирта к избытку хлорной кислоты при -78°C и последующим выдерживанием смеси при

60–80° в течение 20–40 мин. Особую проблему составило выделение продуктов этерификации. Авторы [49] сообщают, что при непосредственном разбавлении реакционной смеси водой происходит «огромной силы взрывы», которые, по-видимому, являются следствием сильного разогрева при гидратации хлорной кислоты. Этой опасности удалось избежать первоначальным разбавлением реакционной смеси 70%-ной хлорной кислотой. Последующее добавление большого количества воды вызывает выпадение осадка органического перхлората в виде тяжелого масла (плотность более 1,7) или хлопьев (в случае пентаэритрита). Авторам [49] пришлось сконструировать специальный аппарат для экстракции перхлоратов эфиром, поскольку при экстракции в обычных делильных воронках наблюдалась сильные взрывы при попадании эфирного раствора на шлифы.

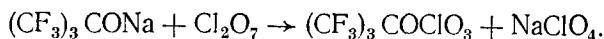
Позднее разработана модификация реакции этерификации спиртов хлорной кислотой [50]. В качестве реагента здесь была использована смесь, состоящая из 70%-ной хлорной кислоты, концентрированной серной кислоты и олеума, либо раствор перхлората щелочного металла в 96%-ной серной кислоте. Спирт медленно добавляют к интенсивно перемешиваемой эмульсии кислотного реагента с инертным органическим растворителем при температуре от –10 до 25°. Быстро образующийся ковалентный перхлорат концентрируется в органической фазе. Метод [50] пригоден только для получения вторичных перхлоратов из соответствующих спиртов (выход 70–90%), первичные спирты реагируют очень медленно с образованием изомеризованных вторичных перхлоратов. Механизм реакции, по-видимому, включает предварительное образование алкилсульфатов, генерацию карбкатиона, возможную изомеризацию и связывание с перхлорат-анионом. Подтверждением карбкатионного характера процесса является, в частности, образование идентичной 1 : 1-смеси 2- и 3-гексилперхлоратов при проведении реакции как с 2-гексанолом, так и с 3-гексанолом.

Предложен удобный метод получения ковалентных перхлоратов взаимодействием спиртов с хлорным ангидридом [51]:

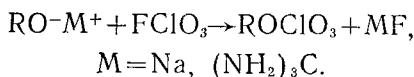


Хлорный ангидрид использован в виде относительно безопасного раствора в четыреххлористом углероде [52], а выделяющуюся в реакции хлорную кислоту связывали сульфатом натрия.

Одной из привлекательных особенностей этой реакции является получение перхлоратов исключительно с неперегруппированной структурой, на основании чего авторы [51] делают вывод о том, что связь C—O действительно не затрагивается в этой реакции. Наилучшие результаты метод дает в случае первичных спиртов и диолов, в реакциях же вторичных спиртов наряду с перхлоратами в качестве побочных продуктов образуются соответствующие кетоны (8–9%). Разнообразие структур и выходы ковалентных перхлоратов в исследованных реакциях демонстрируют данные табл. 1. Авторы [51] отмечают, что им не удалось получить трет-бутилперхлорат, видимо, вследствие нестабильности этого продукта. В то же время перфтор-трет-бутилперхлорат оказался вполне устойчивым и был получен с выходом 33% по реакции алкоголята натрия с хлорным ангидридом [51]:



Помимо самих спиртов в качестве исходных веществ можно использовать также их алкоголяты, обычно роль реагента в этом случае выполняет перхлорилфторид [53]:



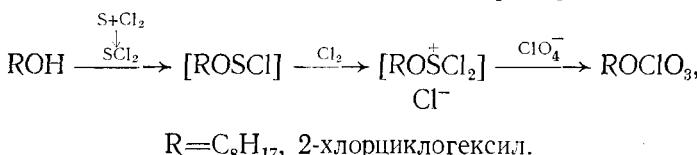
Спирты могут служить в качестве исходных веществ в синтезе ковалентных перхлоратов еще в одной реакции, относящейся к процессам

Таблица I

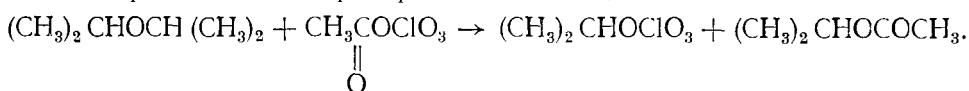
Выходы ковалентных перхлоратов в реакциях спиртов с хлорным ангидридом
в четыреххлористом углероде (по данным [51])

Исходный спирт	Полученный перхлорат	Выход, %
CH ₃ OH	CH ₃ OClO ₃	42
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OClO ₃	56
н-C ₃ H ₇ OH	н-C ₃ H ₇ OClO ₃	73
н-C ₄ H ₉ OH	н-C ₄ H ₉ OClO ₃	71
н-C ₅ H ₁₁ OH	н-C ₅ H ₁₁ OClO ₃	63
н-C ₆ H ₁₃ OH	н-C ₆ H ₁₃ OClO ₃	58
HOCH ₂ CH ₂ OH	O ₃ ClOCH ₂ OClO ₃	60
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	O ₃ ClOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OClO ₃	38
CF ₃ CH ₂ OH	CF ₃ CH ₂ OClO ₃	55
CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ OH	CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ OClO ₃	67
FC(NO ₂) ₂ CH ₂ OH	FC(NO ₂) ₂ CH ₂ OClO ₃	60
FC(NO ₂) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	FC(NO ₂) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OClO ₃	43
CH ₂ =CHCH ₂ OH	CH ₂ =CHCH ₂ OClO ₃	48
HC≡CCH ₂ OH	HC≡CCH ₂ OClO ₃	43
CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CH(OClO ₃)CH ₃	48
CH ₃ CHON(CH ₃) ₂ CH ₃	CH ₃ CH(OClO ₃)(CH ₃) ₂ CH ₃	62
CH ₃ CH ₂ CH(OH(CH ₃)) ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH(OClO ₃)(CH ₃) ₂ CH ₃	53

дезоксигенирования. В этой реакции, разработанной авторами настоящего обзора [43], в качестве реагентов использовались сера, хлор, пиридин и перхлорат лития. Возможность образования ковалентных перхлоратов обусловлена тем, что вначале спирты под действием промежуточно возникающего дихлорида серы превращаются в хлорсульфенаты, из которых затем генерируются дихлораллоксисульфониевые ионы, претерпевающие нуклеофильное замещение перхлорат-анионом:



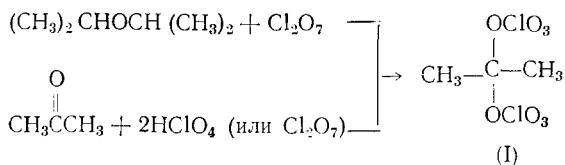
Исследованы реакции простых эфиров с хлорным ангидридом и с ацилперхлоратами [54]. Ацилперхлораты, полученные реакцией ацилхлоридов с перхлоратом серебра (см. ниже) в четыреххлористом углероде, гладко расщепляют вторичные простые эфиры с образованием смеси вторичных алкилперхлоратов и алкилацетатов:



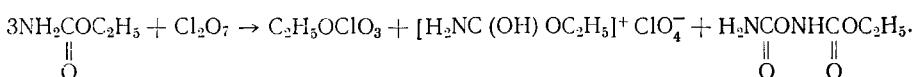
Первичные эфиры в эту реакцию не вступают. Так же как ацетилперхлорат, с простыми эфирами реагируют бензоил- и N,N-диэтилкарбамоилперхлораты [54].

Хлорный ангидрид, в отличие от ацилперхлоратов, способен расщеплять не только вторичные, но и первичные простые эфиры [54]. Например, диэтиловый эфир медленно реагирует с хлорным ангидридом, разруя этилперхлорат [54].

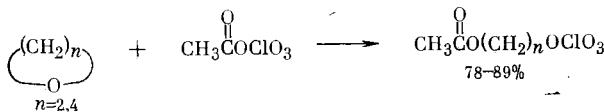
При реакции диизопропилового эфира с хлорным ангидридом главным продуктом является геминальный диперхлорат (I) [54], который может быть также получен реакцией ацетона с хлорным ангидридом [55] или безводной хлорной кислотой [56]:



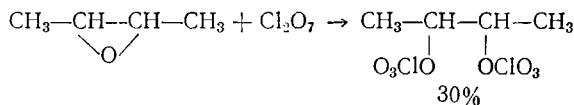
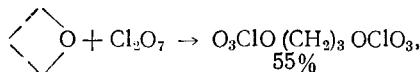
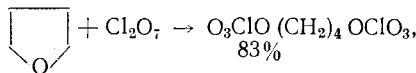
Сложные эфиры, по-видимому, тоже могут быть расщеплены хлорным ангидридом с образованием ковалентных перхлоратов. В литературе [57] описана единственная реакция такого типа (на примере этилкарбамата), в результате которой образуется этилперхлорат:



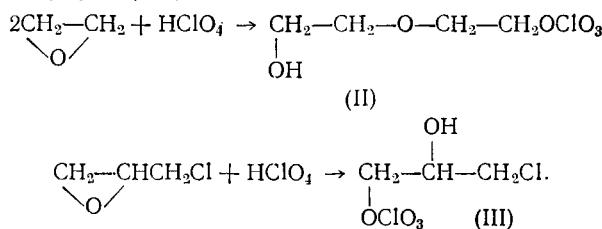
Циклические простые эфиры (в том числе α -окиси) также могут быть использованы в качестве исходных соединений для синтеза органических перхлоратов. Для их расщепления предложено [54] использовать ацилперхлораты и хлорный ангидрид. Например, реакции ацетилперхлората с тетрагидрофураном и окисью этилена протекают при 0° с образованием соответствующих α,ω -ацитоксиперхлоратов:



Аналогичные реакции с хлорным ангидридом [47] приводят к α,ω -дiperхлоратам:



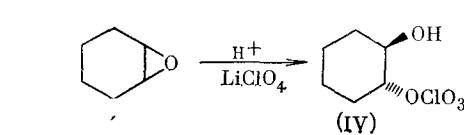
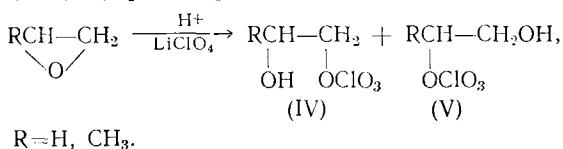
Кислотное расщепление α -окисей также может быть использовано для синтеза ковалентных перхлоратов. Еще в начале XX века Гофман и соавт. [58] исследовали реакции окиси этилена и эпихлоргидрина с концентрированной (70%-ной) хлорной кислотой и получили взрывчатые соединения (II) и (III):



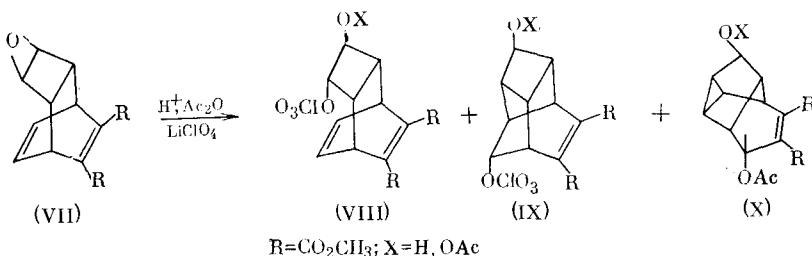
Кинетика раскрытия эпоксидов хлорной кислотой [59] или другими кислотами в присутствии перхлората лития [60] изучена в деталях. Получены сильные доводы в пользу карбкатионного характера интермедиатов в этих процессах [59], однако, образования ковалентных перхлоратов в работах [59, 60] не зафиксировано.

Авторы настоящего обзора разработали препаративный метод получения ковалентных перхлоратов в реакциях сопряженного кислотного раскрытия эпоксидов в присутствии солей хлорной кислоты [37—40]. В качестве объектов для исследования были выбраны окиси этилена, пропилена, циклогексена, а также окись (VII) ряда трицикло[4.2.2.0^{2,5}]декана. Обработкой этих соединений кислотой (уксусной, серной или хлорной) в присутствии перхлората лития в эфире или этилацетате во всех случаях были получены ковалентные перхлораты. Из окисей ацик-

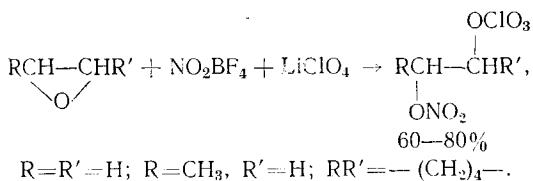
лических алкенов и циклогексена в этих условиях образуются β -окси-перхлораты (IV)–(VI) [37, 40]:



При кислотном расщеплении каркасной окиси (VII) в присутствии перхлората лития образуется сложная смесь продуктов, в том числе ковалентные перхлораты (VIII) и (IX) [38, 39]:

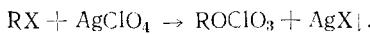


В том случае, когда раскрытие α -окисей проводится не кислотой, а борфторидом нитропия в присутствии перхлората лития в инертном растворителе, наблюдается образование β -нитратоалкилперхлоратов с высокими выходами [37]:



3. Получение из алкилгалогенидов

За последние годы наибольшее применение получили методы синтеза алкилперхлоратов обменной реакцией алкилгалогенидов с перхлоратом серебра в среде органического растворителя:

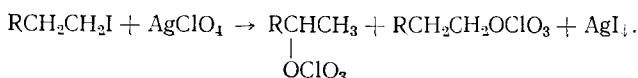


Безводный перхлорат серебра хорошо растворим во многих органических растворителях (растворимость AgClO_4 на 100 г растворителя: в бензole 5,3 г, толуоле 101 г [1]); при добавлении эквивалентного количества алкилгалогенида к такому раствору наблюдается быстрое образование осадка галогенида серебра, удалением которого можно получить раствор, содержащий только алкилперхлорат. Разбавленные растворы алкилперхлоратов обычно безопасны в обращении.

Были изучены реакции алкилгалогенидов с перхлоратом серебра в самых различных растворителях. Показано, что этианол [24], ацетонитрил [61], анизол [62] мало пригодны для получения алкилперхлоратов, которые являются прекрасными алкилирующими реагентами [4] и легко реагируют с этими растворителями. Не рекомендуется также применять в качестве растворителей хлорзамещенные углеводороды, напри-

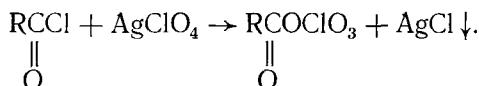
мер, четыреххлористый углерод, который может реагировать с перхлоратом серебра, образуя взрывчатый трихлорметилперхлорат [63]. Практически для препаративного получения алкилперхлоратов применяют диэтиловый эфир [23], диоксан [64], нитрометан [65, 66], пентан [67] и бензол [68].

Алкилперхлораты обычно получают из алкилиодидов [6, 67, 69, 70], хотя были изучены также реакции алкилбромидов с перхлоратом серебра [23, 68]. Ряд *n*-алкилперхлоратов приготовлен реакцией C_5-C_8 -алкилиодидов с перхлоратом серебра в пентане с выходами 90—95% [67]. Однако недавние исследования [6, 51] поставили под сомнение результат этой реакции. Оказалось, что при проведении реакции алкилиодидов в большинстве растворителей, за исключением бензола, образуется смесь первичных и вторичных перхлоратов:

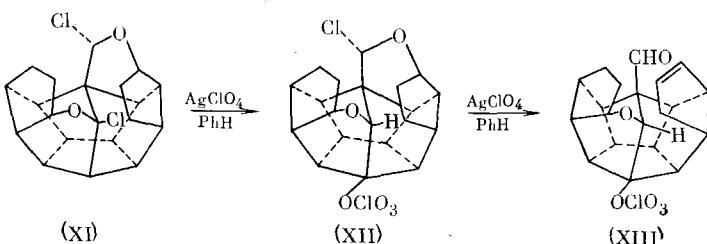


Например, эта реакция в четыреххлористом углероде дает смесь (1 : 1) первичных и вторичных перхлоратов [6]; напротив, реакция первичных алкилиодидов с перхлоратом серебра в бензole дает с выходом 90% исключительно первичные алкилперхлораты [6].

Реакция галогенпроизводных с перхлоратом серебра может быть использована не только для получения алкилперхлоратов. Косвенными химическими методами [69, 71], а также с помощью ПМР [51] было показано, что аналогично могут быть получены аллил- и бензилперхлораты, а также ацилперхлораты [54], исходя из ацилхлоридов и перхлората серебра:



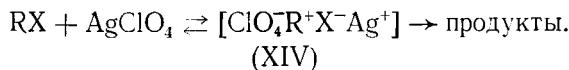
Реакцией соответствующих галогенидов с перхлоратом серебра были получены также ковалентные силилперхлораты [72, 73] и некоторые каркасные перхлораты ряда норборнана [74] и адамантана [19, 20]. Каркасные ковалентные перхлораты (XII) и (XIII) синтезированы обработкой дихлорида (XI) (гетероциклический аналог трисекододекаэдрана) перхлоратом серебра в бензole [16, 17]:



Авторы [16] отмечают, что соединение (XIII) представляет первый пример стабильного третичного ковалентного перхлората.

Механизм реакции алкилгалогенидов с перхлоратом серебра изучался довольно интенсивно. Еще в 1940 г. исследована кинетика реакции иодистого метила с перхлоратом серебра в уксусной кислоте, ацетоне, этианоле, бензоле, этилацетате, 50%-ном водном этианоле [70]. Было найдено, что порядок этой реакции зависит от начальной концентрации реагентов и в среднем равен 2,5; энергия активации составляет 11—13 ккал. Авторы [70] установили, что на скорость реакции оказывает влияние избыток коллоидного иодида серебра, который в течение долгого времени не удаляется из раствора. Дальнейшие исследования [65, 66, 68,

75] показали, что реакция алкилиодидов с перхлоратом серебра протекает через образование ион-парного комплекса (XIV), который в растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью медленно распадается с образованием ковалентного перхлората и галогенида серебра:



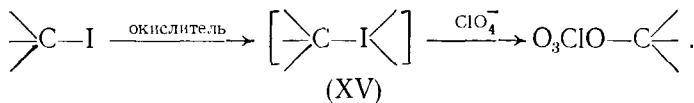
Изучена реакция 2-октилбромида с перхлоратом серебра в нуклеофильном растворителе — ацетонитриле [61] и ненуклеофильном — бензоле [68]. В обоих растворителях реакция имеет первый порядок по алкилбромиду и переменный по перхлорату серебра. В ацетонитриле порядок реакции по перхлорату серебра меняется от 1 (при очень низких концентрациях соли) до 2 (при 0,3 М $AgClO_4$); в бензоле порядок по перхлорату серебра меняется от 1,5 до 2. Эти результаты соответствуют полученным ранее данным [70]. Авторы [61, 68] обнаружили также, что при низких концентрациях перхлората серебра значительный каталитический эффект оказывают небольшие добавки перхлората тетрабутиламмония; кроме того, в присутствии ионного перхлората уменьшается побочное образование олефинов. Каталитическое действие соли авторы [61] объясняют нуклеофильным участием перхлорат-аниона в лимитирующей стадии реакции. Реакция с оптически активным 2-октилбромидом в бензоле приводит к образованию смеси энантиомерных 2-октилперхлоратов в отношении 2 : 3, причем преобладает продукт с обращенной конфигурацией [68]. Этот результат не зависит от концентрации перхлората серебра и добавок перхлората тетрабутиламмония. Авторы [68] отмечают, что реакция 2-октилбромида с перхлоратом серебра в бензоле протекает гораздо быстрее, чем в ацетонитриле, вследствие сильного комплексообразования катиона Ag^+ с ацетонитрилом.

Ион-парная ассоциация и склонность к образованию ионных агрегатов перхлората серебра сильно усложняют изучение кинетики реакций с алкилгалогенидами в бензоле, в силу чего в работах [65, 66] использовался растворитель с большой диэлектрической проницаемостью — нитрометан, в котором перхлорат серебра практически нацело ионизирован. Реакция иодистого метила с перхлоратом серебра в нитрометане протекает с образованием 80% метилперхлората и 20% побочного продукта неустановленного строения, который выпадает совместно с иодидом серебра в виде красного аморфного осадка [66]. Так же как и в других растворителях, на первой стадии процесса образуется комплекс (XIV), который быстро, в несколько стадий распадается на конечные продукты реакции. Такой же механизм авторы [65] предлагают для реакций неопентилиодида с перхлоратом серебра в нитрометане, однако скорость этой реакции в 33 раза больше, чем аналогичной реакции метилиодида.

Реакция алкилгалогенидов с перхлоратом серебра нашла некоторое практическое применение, главным образом, для синтеза метилперхлората, являющегося сильным метилирующим средством [76—78]. Недостатком этого способа получения ковалентных перхлоратов является необходимость использования дорогого и взрывоопасного безводного перхлората серебра [1]. Возможность перегруппировок в случае применения первичных алкилиодидов также уменьшает синтетическую ценность реакции [6].

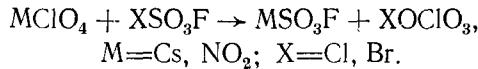
Этих недостатков частично лишены методы получения ковалентных перхлоратов из алкилиодидов, основанные на процессах окислительного элиминирования иода. Сущность этих процессов заключается в окислении атома иода в алкилиодидах до трехвалентного состояния под действием различных реагентов (галогенов [79—81], надкислот [82] и широкого круга неорганических окислителей [83—85]) с образованием интермедиатов типа (XV). Атом иода в степени окисления III проявляет свойства исключительно хорошей уходящей группы и легко может

быть замещен присутствующими нуклеофилами [79, 82], в том числе перхлорат-анионами [36, 44, 45, 86, 87]:

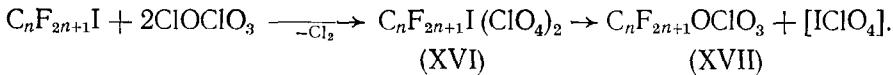


Неорганические реагенты в этой реакции могут быть представлены парой веществ: окислитель — донор перхлорат-анионов [36, 44, 45], либо одним веществом, таким как хлорный ангидрид [87], галогенперхлорат [12, 86, 77] или μ -оксо-динодозодифенилдиперхлорат [89].

В работах [12, 86, 88] для синтеза перфторированных алкилперхлоратов использовались перхлораты хлора [90] и брома [91]. Эти реагенты впервые были получены в начале 70-х годов с выходом 70—95% длительным выдерживанием либо перхлората цезия, либо нитронийперхлората с фторсульфатом соответствующего галогена при температуре -45° [90, 91]:



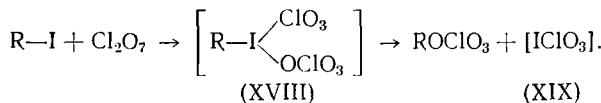
Реакции низших перфторированных алкилиодидов с перхлоратом хлора гладко протекают при температурах от -200 до -45°C с образованием стабильных ковалентных перфторалкиперхлоратов (XVII) с выходами 95—99% [12, 86, 88]:



Соединение (XVI), образующееся на первой стадии реакции трифторметилиодида или пентафторэтилиодида с перхлоратом фтора, выделить не удается, и конечными продуктами реакции являются газообразные перфторалкилперхлораты, хлор и продукты разложения нестабильного перхлората иода. Однако в других случаях удается получить стабильные при комнатной температуре кристаллические интермедиаты, например, $(CF_3)_2CFI(ClO_4)_2$ (т. пл. 71—73°) и $C_7F_{15}I(ClO_4)_2$ (т. пл. 56—78°), которые при умеренном нагревании (ниже 100°) разлагаются с образованием соответствующих ковалентных перхлоратов [12].

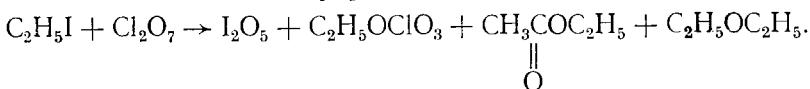
Аналогично реагирует с перфторалкилиодидами перхлорат брома, однако выходы перфторалкилперхлоратов в этом случае несколько ниже [12]. К снижению выходов ковалентных перхлоратов приводит также замена перфторалкилиодидов на бромиды. Самый устойчивый из галогенперхлоратов — перхлорат фтора — при реакции с перфторалкилиодидами образует лишь следовые количества ковалентных перхлоратов [13]. Отметим, что перхлораты галогенов чрезвычайно взрывоопасны даже при температурах около -200° и быстро разлагаются при комнатной температуре [90, 91].

Работы [86, 88] стимулировали исследование реакций алкилиодидов с хлорным ангидридом. Так, авторы [87] нашли, что основными продуктами таких реакций являются ковалентные перхлораты, и постулировали образование интермедиата (XVIII) с трехвалентным иодом:



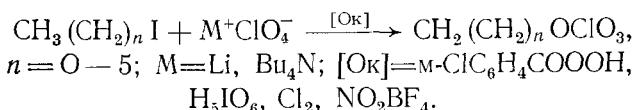
Образующийся нестабильный хлорат иода (XIX) разлагается с образованием I_2O_5 и Cl_2O . Присутствие в реакционной смеси оксидов галогенов и смешанных оксидов иода и хлора приводит к образованию сложных и простых эфиров в качестве побочных продуктов. Например, в реакции иодистого этила с избытком хлорного ангидрида при 0°С

паряду с этилперхлоратом (63%) получается 22% этилацетата и следовые количества диэтилового эфира:

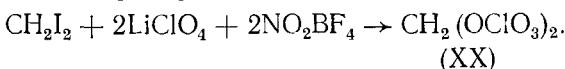


Применение эквивалентного количества хлорного ангидрида приводит к снижению выхода этилперхлората и резкому увеличению содержания диэтилового эфира в реакционной смеси (более 20%).

В ходе исследования явления конкурентного связывания суперслабых нуклеофилов в карбкатионных процессах авторы настоящего обзора изучили возможность образования ковалентных перхлоратов при окислительном разложении алкилиодидов [44, 45, 89]. Разработанные методы синтеза алкилперхлоратов основаны на окислении алкилиодидов в присутствии солей хлорной кислоты, которые в данном случае выполняют роль реагента — источника перхлорат-анионов:



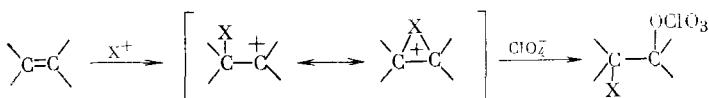
Реакции проводились добавлением окислителя [Ок], например, хлора, *m*-хлорнадбензойной кислоты или иодной кислоты к раствору алкилиодида в аprotонном растворителе (эфир, этилацетат или хлороформ) в присутствии 1—5 экв. перхлората лития или перхлората тетрабутиламмония. Алкилперхлораты были выделены с выходом 50—70% перегонкой или хроматографированием на колонке с силикагелем. Окислительным деиодированием иодистого метилена был впервые получен геминальный метилендиперхлорат (XX) [45]:



Окисление органических иодидов в присутствии источников перхлорат-анионов является, по нашему мнению, одним из наиболее безопасных и удобных методов синтеза ковалентных перхлоратов различных типов.

4. Получение из олефинов

Возможность получения ковалентных перхлоратов из олефинов связана с двустадийным механизмом электрофильтального присоединения и генерацией карбкатионных интермедиатов:



Особенно подробно изучено присоединение хлорной кислоты, хлорного ангидрида и галогенперхлоратов [13, 50, 55, 92—95]. К одной из первых работ в этой области относятся исследования реакции 2-бутена с безводной хлорной кислотой в хлористом метилене [92]. Выделить органический перхлорат из реакционной смеси после обработки водой не удалось; однако идентификация 2-бутина и динизобутилового эфира косвенно подтверждает образование 2-бутилперхлората в этой реакции. Авторы [92] сообщили также о нескольких сильных взрывах, которые имели место при введении бутена в раствор хлорной кислоты.

Исследование реакции *цикло*-9-октадецена с 70%-ной хлорной кислотой при 100°С показало [93], что в этих условиях наблюдается быстрая миграция двойной связи в молекуле. Октадециловые эфиры хлорной кислоты образуются в изученной реакции лишь в следовых количествах

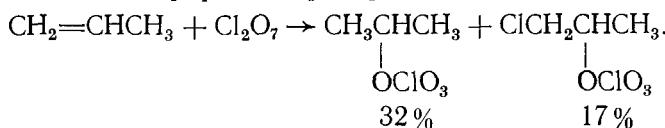
Таблица 2

Выходы вторичных алкилперхлоратов в реакциях олефинов с хлорной кислотой в присутствии кислотного катализатора ($H_2SO_4 + SO_3$) [50]

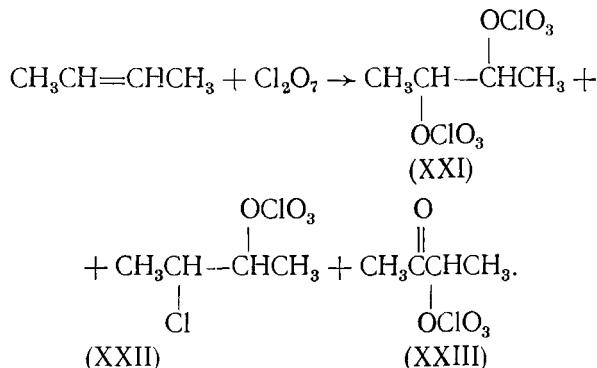
Олефин	Продукт реакции	Выход, %
Пропен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCIO}_3)\text{CH}_3$	96
1-Пентен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCIO}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	98
1-Гексен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCIO}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	99
Циклогексен	$(\text{CH}_2)_5\text{CHOCIO}_3$	89
1-Деcen	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCIO}_3)(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	100
1-Октадецен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCIO}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	100
4-Фенил-1-бутен	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCIO}_3)\text{CH}_3$	85
5-Метил-1-гексен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCIO}_3)\text{CH}_3$	76
1,7-Октадиен	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCIO}_3)(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OCIO}_3)\text{CH}_3$	85

(2%), напротив, олефин с концевой двойной связью в этих же условиях дает 14% перхлората. В работах [50, 94] более подробно изучена реакция незамещенных олефинов с хлорной кислотой в присутствии олеума и инертного органического растворителя (гексан, хлорбензол и т. д.). Наиболее высокие выходы перхлоратов (до 100%) были получены при пониженных температурах (-10°); повышение температуры до комнатной приводит к резкому снижению выхода [50].

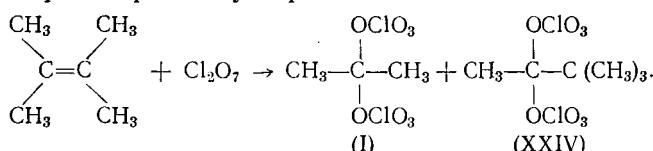
При исследовании реакции олефинов с хлорным ангидридом в четыреххлористом углероде показано, что они обычно протекают с образованием смеси перхлоратов, состав которой определяется структурой олефина [55]. Так, пропилен в реакции с хлорным ангидридом дает смесь 2-пропил- и 1-хлорпропилперхлоратов:



В этих условиях 2-бутен дает более сложную смесь продуктов (XXI) — (XXIII), одинаковую для *цикло*- и *транс*-олефина:

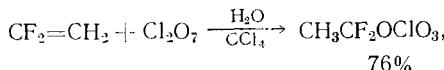


Реакция тетраметилэтилена с хлорным ангидридом приводит к образованию смеси геминальных диперхлоратов (I) и (XXIV), нерастворимых в четыреххлористом углероде:



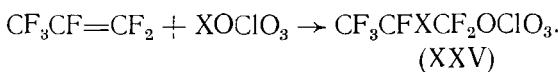
Олефины с электроноакцепторными заместителями (1,1-дифторэтилен, хлористый аллил) и этилен практически не реагируют с хлорным ангидридом. Однако добавление небольших количеств воды катализи-

рут реацию и приводит к приемлемым выходам перхлоратов, которые в данном случае являются продуктами присоединения хлорной кислоты по двойной связи:



Многообразие продуктов в реакциях олефинов с хлорным ангидрилом, по-видимому, обусловлено комбинацией окислительно-восстановительных процессов и ряда вторичных реакций [55]. Например, образование диперхлората (XXI) может быть объяснено взаимодействием хлорного ангидрида с эпоксидом, образующимся при окислении 2-бутина.

Присоединение галогенперхлоратов по двойной связи изучено на примере перфторированных олефинов [13, 95]. Реакции перхлоратов хлора и брома с тетрафторэтиленом, перфторпропеном, хлортрифтотретиленом и другими пергалогенолефинами протекают быстро при температурах ниже -70°C и приводят к пергалогеналкилперхлоратам с высокими выходами (90–100%) [95]. Перхлораты хлора и брома присоединяются к перфторпропену строго региоспецифично, с образованием единственных продуктов — перхлоратов (XXV), в соответствии с правилом Марковникова, что является сильным доводом в пользу полярного механизма присоединения:



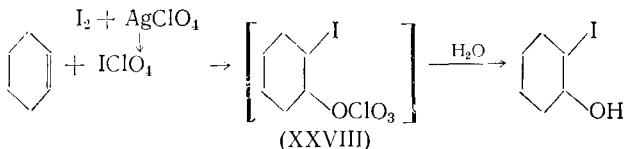
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}.$

Напротив, при реакции перхлората фтора с перфторпропеном [13] образуется смесь изомеров нормального (XXVI) и изо-строения (XXVII):



Для этой реакции авторы [13] также предполагают ионный механизм присоединения; образование *втор*-перхлората (XXVII) может быть объяснено за счет первоначальной электрофильной атаки атома кислорода на атом углерода в положении 2 (полярность связи F—O, вероятно, противоположна полярности связей Cl—O и Br—O).

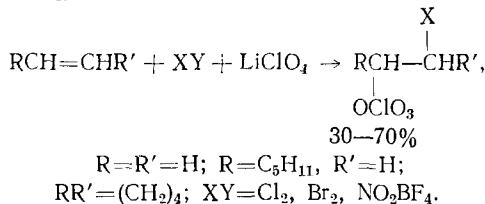
Присоединение галогенперхлоратов к непредельным углеводородам не исследовалось. Единственная работа [96] в этом направлении представляет в настоящее время лишь исторический интерес. Авторы [96] предположили, что эфирный раствор перхлората серебра и иода содержит перхлорат иода, и попытались получить 2-иодциклогексилперхлорат, обработав таким раствором циклогексен:



Однако продукт реакции (XXVIII) оказался нестабильным и авторам удалось выделить лишь 2-иодциклогексанол после обработки реакционной смеси водой. Отметим здесь, что согласно последним данным [12, 97], перхлорат иода нестабилен и распадается с образованием соединений иода высших степеней окисления даже при температурах ниже -50°C . В связи с этим нам представляется маловероятным объяснение образования соединения (XXVIII) за счет присоединения IClO_4 к циклогексену [96]. Альтернативным механизмом может быть сопряженное присоединение иода и перхлорат-аниона к двойной связи (см. ниже).

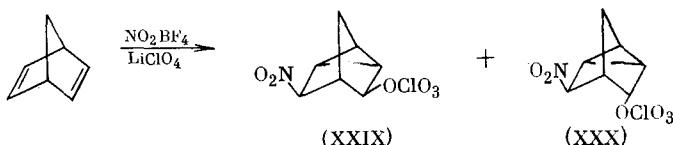
В ходе исследования конкурентного связывания перхлорат-аниона в карбкатионных процессах нами были детально изучены реакции сопря-

женного электрофильного перхлорирования олефинов [14, 15, 35, 98—100]. Целый ряд таких реакций может быть использован для промышленного получения ковалентных перхлоратов. Например, реакции незамещенных олефинов (этилена, гептена-1 и циклогексена) с галогенами или борфторидом нитрония в присутствии 2—10-кратного избытка перхлората лития гладко протекают в аprotонном органическом растворителе (эфир, этилацетат, хлористый метилен) с образованием β -галоген- или β -нитроперхлоратов [35]. Присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова:

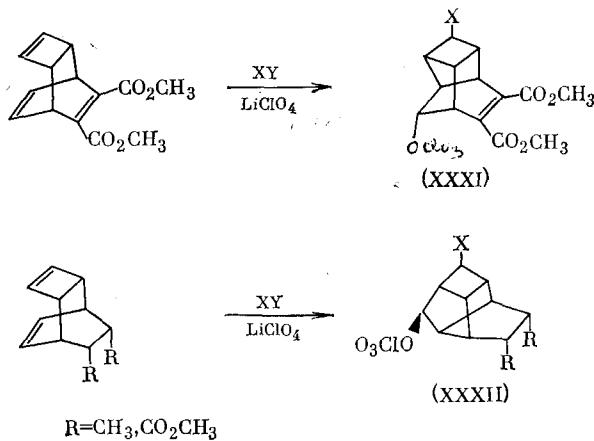


Реакция с циклогексеном приводит к смеси *цикло*- и *транс*-замещенных перхлоратов.

Реакции электрофильного перхлоратирования были изучены и для ряда каркасных олефинов [14, 15, 35]. Так, норборнадиен реагирует с борфторидом нитрония и перхлоратом лития в этилацетате с образованием смеси изомерных нитроперхлоратов ряда нортрицикленов (XXIX) и (XXX) (суммарный выход 72%):



Реакции каркасных олефинов ряда трицикло[4.2.2.0^{2,5}]декана с электрофильными реагентами и перхлоратом лития, наряду с другими перегруппированными продуктами, приводят к стабильным каркасным перхлоратам [14, 15], например:



Выходы каркасных перхлоратов (XXXI), (XXXII) в этих реакциях достигают 80%.

5. Получение ковалентных перхлоратов реакциями фрагментации

Следующая группа методов синтеза ковалентных перхлоратов объединяет реакции, включающие на первой стадии элиминирование электронейтральной частицы (N_2 , CO_2 и др.). К процессам такого типа мож-

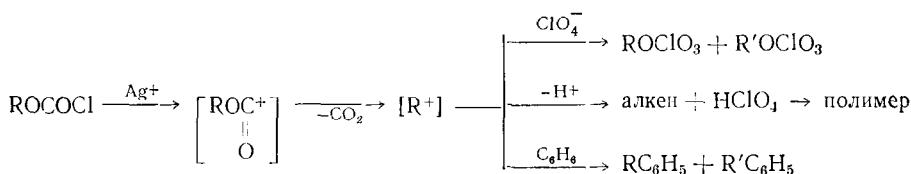
Таблица 3

Выходы продуктов реакции алкилформиатов ROCOCl
с перхлоратом серебра в бензоле при 25°C , % [101]

R	ROClO_3	RC_6H_5	$\text{R}'\text{OCIO}_3$	$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_5$
CH_3	86	14	—	—
C_2H_5	47	37	—	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	—	—	70*	10*
$изо\text{-C}_3\text{H}_7$	70	10	—	—
$изо\text{-C}_4\text{H}_9$	—	—	—	37**

* $\text{R}' = изо\text{-C}_3\text{H}_7$; ** $\text{R}' = прем\text{-C}_4\text{H}_9$.

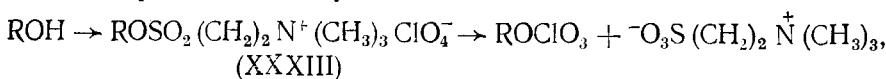
но отнести реакцию алкилхлорформиатов с перхлоратом серебра в бензоле [101]. Эта реакция протекает через стадию элиминирования молекулы CO_2 и приводит к алкилперхлоратам наряду с побочными продуктами алкилирования бензола. В ходе реакции первичные алкильные производные изомеризуются во вторичные. Авторы [101] предлагают следующую схему процесса:



R — первичный алкил, R' — вторичный алкил.

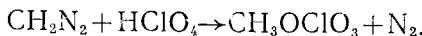
Выходы перхлоратов и продуктов алкилирования бензола в реакции хлорформиата с раствором перхлората серебра в бензоле при 25°C представлены в табл. 3. Отметим, что низкая селективность данной реакции существенно ограничивает возможность ее препаративного использования.

Несомненную синтетическую ценность представляет недавно предложенный [102, 103] метод препаративного нуклеофильного замещения через «бетилаты» — солеобразные соединения, способные легко элиминировать бетаниновый фрагмент с образованием ковалентного продукта нуклеофильного замещения. В частности, авторами [102, 103] описано получение с выходом 100% 1-гексадецилперхлората через бетилат (XXXIII) нагреванием в толуоле:



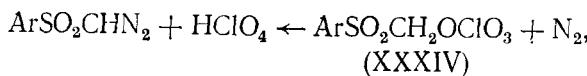
$\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

Реакции алифатических диазосоединений с хлорной кислотой сопровождаются выделением азота и также обычно приводят к ковалентным перхлоратам. Впервые реакция такого типа проведена в работе [23], где метилперхлорат получен обработкой диазометаном раствора хлорной кислоты в эфире:



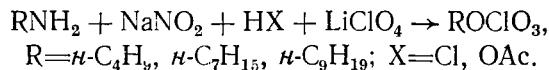
Авторы [23] отметили чрезвычайную взрывоопасность этого метода синтеза метилперхлората.

Голландские авторы [11, 104] использовали реакцию диазосульфонов с 70%-ной хлорной кислотой в дихлорэтане для синтеза ковалентных арилсульфонилметилперхлоратов (XXXIV), выходы которых достигали 50%:



$\text{Ar} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-ClC}_6\text{H}_4, m\text{-ClC}_6\text{H}_4, n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

Авторы настоящего обзора [36, 105] изучили дезаминирование алкиламинов азотистой кислотой в присутствии перхлората лития. Эти процессы, также протекающие через промежуточное образование диазоалканов, приводят к ковалентным перхлоратам в результате нуклеофильного замещения диазогруппы перхлорат-анионом. Реакции проводились добавлением различных кислот (например, уксусной или соляной) к смеси алкиламина, нитрита натрия и перхлората лития в органическом растворителе (эфире, этилацетате) или в воде:



Алкилперхлораты выделены из реакционной смеси с выходами 30—40%.

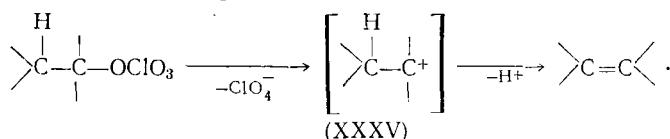
В заключение этой главы еще раз подчеркнем, что все традиционные методы синтеза ковалентных перхлоратов в большей или меньшей степени сопряжены с опасностью взрыва. Эта опасность обусловлена в значительной мере природой самих неорганических реагентов — дополнений перхлоратной группы. Наиболее часто употребляемый с этой целью безводный перхлорат серебра способен взрываться даже от трения [1]. Исключительная опасность хлорной кислоты и хлорного ангидрида, особенно при контакте с органическими соединениями, общеизвестна. Перхлораты фтора, хлора и брома неустойчивы и крайне взрывчаты при любых температурах и в любом состоянии [90, 91]. Напротив, методы синтеза ковалентных перхлоратов, разработанные авторами настоящего обзора [14, 15, 34, 48, 89, 98—100], более приемлемы для практического применения, так как реагентами в этих реакциях служат безопасные в обращении литиевые или алкиламмониевые соли хлорной кислоты.

III. СВОЙСТВА

1. Физико-химические свойства и проблема стабильности

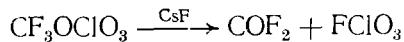
Общим свойством, характерным практически для всех ковалентных органических перхлоратов, является их высокая взрывоопасность. Еще первые исследователи [2, 23], получившие простейшие алкилперхлораты, отмечали, что эти легколетучие жидкости (т. кип. метилперхлората и этилперхлората равны соответственно 52 и 89° [23]) очень опасны в обращении. Еще более опасны перхлораты многоатомных спиртов [1, 49], а также низшие β-нитро- [35] и β-нитратоалкилперхлораты [37] — эти соединения взрывоопасны даже в растворах!

Кроме того, для многих органических перхлоратов отмечается очень низкая термическая устойчивость: даже при комнатной температуре эти соединения быстро осмоляются или полимеризуются. Низкая стабильность ковалентных перхлоратов, по-видимому, обусловлена высокой нуклеофильностью перхлорилоксигруппы, т. е. легкостью ее отрыва от углеродного скелета с промежуточным образованием карбкатионных интермедиатов (XXXV) и продуктов элиминирования:



Дальнейшее взаимодействие этих частиц между собой приводит к полимерным продуктам. Очевидно, что наименее устойчивыми будут перхлораты, содержащие заместители, способствующие стабилизации образующегося карбкатиона (XXXV) и, следовательно, облегчающие гетеролитический разрыв связи C—OCIO₃. Действительно, согласно имеющимся в литературе данным, наименее устойчивы *трет*-алкилперхлораты [51, 62], *аллил*- [71] и *бензил*- [106, 107] перхлораты, которые при попытке получения действием перхлората серебра на соответствующее галогенпроизводное в нитрометане осмоляются либо образуют полимерный осадок (молекулярная масса около 1000 [106, 107]).

Напротив, присутствие в молекуле электроноакцепторных заместителей затрудняет гетероизомеризацию связи $\text{C}-\text{OCIO}_3$, что обычно приводит к повышению стабильности перхлоратов. Так, перфторалкилперхлораты при комнатной температуре могут храниться годами [12, 86], лишь медленно разлагаются при нагревании до 200° [95] и практически не гидролизуются водой. Трифторметилперхлорат медленно разлагается при нагревании выше 100°C лишь в присутствии катализатора — фторида цезия [12, 88]:



Полиперхлораты многоатомных спиртов [1] и *гем*-диперхлораты [56], видимо, более устойчивы к нагреванию, чем алкилперхлораты. Полученный в работе [56] 2,2-диперхлорилоксипропан (I) может быть перегнан без разложения и взрывается лишь при нагревании до 250°C ; однако *гем*-диперхлораты исключительно чувствительны к действию воды.

Высокой термической устойчивостью обладают арилсульфонилметилперхлораты (XXXIV) [11, 104]. Эти соединения плавятся без разложения при температурах выше 100° , однако весьма взрывоопасны [11]. Авторы [108] сообщают, что при проведении рентгеноструктурного анализа *n*-толилсульфонилметилперхлората наблюдались взрывы монокристаллов в дифрактометре.

Интересно отметить для сравнения, что ковалентные силилперхлораты обладают повышенной стабильностью по сравнению с алкилперхлоратами [18, 72, 73, 109, 110]. Триалкилсилилперхлораты $R_3\text{SiOCIO}_3$ ($R = -\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, *трет* $\text{-C}_4\text{H}_9$) — маслянистые жидкости, дымящиеся на воздухе, могут быть очищены перегонкой в вакууме. Реакция *трет*-бутилдиметилсилилперхлоратов со спиртами может быть использована для введения защитной триалкилсилильной группы [18, 110].

Более стабильны по сравнению с алкилперхлоратами каркасные перхлораты с жесткой структурой углеродного скелета. Получен стабильный каркасный перхлорат (XIII), содержащий перхлоратную группу третичного атома углерода [16, 17]. Каркасные ковалентные *втор*-перхлораты, полученные авторами настоящего обзора [15], плавятся без разложения при 120 — 150° , нечувствительны к удару и могут храниться при комнатной температуре длительное время без заметного разложения.

2. Идентификация

Проблема идентификации эфиров хлорной кислоты возникла в первых же работах по синтезу этих соединений [23, 24, 58]. Чрезвычайная взрывоопасность ковалентных перхлоратов делала невозможным выполнение элементного анализа сожжением образца и затрудняла использование химических методов идентификации. Взрывное разложение низших перхлоратов при нагревании в капилляре использовалось как качественный тест на перхлорат [68]. Первые количественные методы определения эфиров хлорной кислоты заключались в обработке образца спиртовым раствором KOH с последующим весовым определением осадка нерастворимого в этаноле перхлората калия [25]. Более современная модификация этого метода заключается в титrimетрическом определении количества щелочи, необходимого для полного омыления эфира хлорной кислоты [19, 49]. Найдено [62, 69, 71, 102, 103, 111], что ковалентные перхлораты легко алкилируют анизол и толуол в *пара*-положение. Эта реакция в ее аналитическом варианте также может быть использована для идентификации перхлоратов. Для идентификации некоторых эфиров хлорной кислоты применялся также и гидролиз до спиртов с известной структурой [96].

Новые возможности для качественного и количественного обнаружения ковалентных перхлоратов появились с развитием спектральных методов исследований. В работе [67] впервые получены ИК-спектры индивидуальных алкилперхлоратов, причем найдены характеристические

для ковалентных органических перхлоратов интенсивные полосы поглощения при 1230 и 1260 см⁻¹ (ν_{as} ClO₃), в интервале 1000—1100 (ν_s ClO₃) и около 700 см⁻¹ (ν_{Cl-O}). В спектрах неорганических перхлоратов полосы поглощения в интервале 1200—1300 см⁻¹ отсутствуют. В дальнейшем, на примере большого числа перхлоратов было показано, что интенсивные полосы в пределах 1200—1300 см⁻¹ присутствуют в спектрах ковалентных органических перхлоратов любой структуры с различными заместителями [11, 13, 51] и могут быть использованы для идентификации этих соединений.

Исключительные возможности для идентификации эфиров хлорной кислоты представляет метод ЯМР [11, 13, 50, 51, 55, 104]. Наличие в молекуле электроноакцепторного заместителя — перхлорилоксигруппы — приводит к сильному смещению сигналов в слабое поле. Так, химический сдвиг α -протонов при перхлорилоксигруппе (раствор в четыреххлористом углероде) в случае метилперхлората составляет 4,2 м. д., для n -алкилперхлоратов — от 4,4 до 4,6 м. д. [51]. При наличии второго электроноакцепторного заместителя сигнал α -протона при перхлорилоксигруппе сдвигается в еще более слабое поле, например, в 1-хлор-2-пропилперхлорате он составляет 5,17 м. д. [55], в 2-фтор-2,2-динитроэтилперхлорате — 5,56 м. д. [51], в метилендицерхлорате 6,3 м. д., в арилсульфонилметилперхлоратах 5,1—5,4 м. д. [11]. Очень удобен метод ПМР для определения выхода перхлоратов без выделения из раствора путем интегрирования спектра образца с количественным внутренним стандартом [50, 51, 54, 55, 87, 101—103].

Масс-спектрометрические исследования проводились только на примере перфторалкилперхлоратов [12, 13, 88, 95] и β -бромэтилперхлората [35]. В масс-спектрах трифторметилперхлората [12] и β -бромэтилперхлората [35] зафиксированы молекулярные пики. В качестве подтверждения ковалентного строения перфторалкилперхлоратов авторы [12] использовали масс-спектрометрические данные о распаде этих соединений с образованием фрагментов ClO₃⁺, ClO₂⁺, ClO⁺, но не ClO₄⁺.

Для идентификации и очистки ковалентных перхлоратов были использованы также методы тонкослойной [14, 15, 50, 74] и газожидкостной [51, 54] хроматографии. Метод ТСХ хорошо себя зарекомендовал для качественного обнаружения ковалентных перхлоратов: характерным свойством этих соединений является разложение с образованием черного пятна при умеренном нагревании (100—150°) пластинки [15, 35].

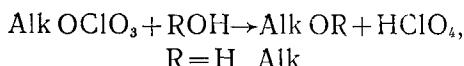
В случае стабильных сульфонилметил- [11], пергалогеналкил- [12] и некоторых других перхлоратов [14, 15, 51, 55, 56] удалось получить данные элементного анализа сожжением образца.

В последние годы для установления строения ряда ковалентных перхлоратов был использован метод рентгеноструктурного анализа [16, 108, 113—116]. В результате этих исследований были однозначно определены структуры *n*-толилсульфонилметилперхлората [108], каркасного перхлората ряда трисекододекаэдра (ХIII) [16], а также серии каркасных *втор*-перхлоратов, имеющих углеродный скелет тетрацикло[6.1.1.0^{2,7|9,10}]декана (XXXI) [113, 114] и тетрацикло[5.3.0.0^{2,5|0,3,8}]декана (XXXII) [115, 116].

3. Химические свойства ковалентных перхлоратов

а) Общая характеристика реакционной способности ковалентных перхлоратов

Еще в первых работах по исследованию эфиров хлорной кислоты было обнаружено, что эти соединения чрезвычайно реакционноспособны и, в частности, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с водой [23, 96] и спиртами [24]:



Позднее было показано, что алкилперхлораты обладают сильным алкилирующим действием по отношению к ароматическим соединениям [65, 111, 112].

Высокая реакционная способность ковалентных перхлоратов, проявляющаяся даже в реакциях со слабыми нуклеофилами, обусловлена, прежде всего, тем, что перхлорат-анион является очень хорошей уходящей группой или, другими словами, обладает высокой нуклеофугностью. Алкилирующая способность ковалентных перхлоратов изменяется в весьма широких пределах в зависимости от природы заместителей и от структуры углеродного скелета. Наиболее ярко выраженным алкилирующим действием обладают трет-алкилперхлораты [51, 62], а также перхлораты алильного [71] и бензильного [106, 107] ряда. Реакции этих перхлоратов с нуклеофилами, по-видимому, протекают по S_N1 -механизму. Алкилперхлораты нормального и вторичного строения менее реакционноспособны и для них более характерен бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения перхлоратной группы. К резкому снижению реакционной способности ковалентного перхлората приводит введение в молекулу электроноакцепторных заместителей, таких как галоген [95, 117], сульфонильная [10] или карбоксильная [118] группы: для этих перхлоратов отрыв ClO_4 -группы от атома углерода сильно затруднен, и более предпочтительным становится протекание процессов, приводящих к разрыву связи $\text{O}-\text{ClO}_3$ [10, 117, 118]. Пониженной реакционной способностью обладают также некоторые каркасные перхлораты (например, (XXXI), (XXXII)), структурные особенности которых затрудняют атаку нуклеофила по реакционному центру [118, 119].

Реакции ковалентных перхлоратов наиболее детально изучены на примере метилперхлората [19—22, 120—128]. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, метилперхлорат способен вступать в реакции нуклеофильного замещения даже с очень слабонуклеофильными частицами [19, 78, 119, 120, 129, 130], что делает возможным использование этого соединения в качестве субстрата для кинетических исследований по определению параметров нуклеофильности в S_N2 -процессах [121—124]. Во-вторых, высокая нуклеофугность перхлорат-аниона приводит к некоторым аномалиям в кинетике процессов нуклеофильного замещения перхлоратной группы, которые первоначально были даже истолкованы как доводы в пользу мономолекулярного механизма реакции [123, 124], а в дальнейшем послужили поводом для дискуссии [21, 22, 64, 125] и стимулировали углубленное изучение этих процессов [22]. И наконец, перхлорат-анион обладает аномальными для хорошей уходящей группы сольватационными характеристиками [126], что приводит к некоторым особенностям кинетики гидролиза метилперхлората, представляющим теоретический интерес [19, 126].

б) Сольволиз ковалентных перхлоратов

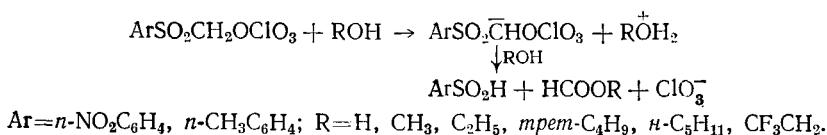
Ковалентные перхлораты легко вступают в реакции нуклеофильного замещения даже с такими слабонуклеофильными частицами как молекулы воды и спиртов. Высокая нуклеофугность перхлорат-аниона приводит к некоторым особенностям в механизмах этих процессов. Проблема сольволиза ковалентных перхлоратов привлекла значительное внимание после появления в 1967—1969 гг. работ [121—124], в которых на основании сравнения величин энтропии активации реакций метилперхлората с различными нуклеофилами был сделан вывод о S_N1 -механизме гидролиза этого соединения в противоположность S_N2 -механизму метанолиза. Этот вывод был встречен резкой критикой [21, 22, 64, 131] и вызвал появление ряда кинетических исследований, посвященных углубленному изучению механизма сольволиза метилперхлората [20—22, 130, 132]. Для определения молекулярности гидролиза метилперхлората в работе [64] использовалось сравнение скоростей гидролиза метил- и этилперхлората. В случае мономолекулярного механизма следовало ожидать значительного ускорения гидролиза при вве-

дении в молекулу метильной группы, а для S_N2 -механизма обычно могут наблюдаться незначительные изменения в скорости в любом направлении. Авторы [64] нашли, что отношение констант скоростей гидролиза метил- и этилперхлората составляет 0,8; это находится в пределах, установленных для бимолекулярного механизма на примере самых различных уходящих групп.

В работах [21, 132] было предложено альтернативное объяснение кинетических особенностей гидролиза метилперхлората в терминах ион-парного механизма Снина S_N2C^+ [133]. Однако такая интерпретация представляется весьма малоубедительной и была обоснованно опровергнута [22, 130, 134]. Кинетические данные и, в частности, данные по вторичному изотопному эффекту, который наблюдается при гидролизе метилперхлората, объяснены в рамках традиционного S_N2 -механизма, в предположении, что переходное состояние для этой реакции более рыхлое, чем обычно [22]. Более углубленное изучение природы переходного состояния в сольволизе метилперхлората с применением данных об изотопных эффектах было проведено в работе [127]. В качестве доказательства традиционного S_N2 -механизма гидролиза метилперхлората использовались данные о величине m -константы в уравнении Грюнвальда—Уинстейна, характеризующей природу субстрата [20, 130]. Для гидролиза метилперхлората в системе метанол — вода $m=0,11$, что характерно для типичной S_N2 -реакции. Напротив, в случае S_N1 - или ион-парного S_N2C^+ -механизма следовало ожидать $m=1$ [130]. При тщательном исследовании кинетики сольволиза ковалентных перхлоратов в системах растворителей различной ионизирующей силы Y обнаружено существование максимума на графиках зависимости константы скорости сольволиза от величины Y [20, 130]. Наличие области уменьшения скорости гидролиза при повышении концентрации воды в аprotонном растворителе (ацетоне или диоксане) авторы [20, 130] объясняют необычными сольватационными характеристиками перхлорат-аниона, который лучше сольватирован в диполярном аprotонном растворителе, чем в воде [134].

Замещение атома водорода в метилперхлорате на электроноакцепторную группу, такую как сульфонильная [10] и трифторметильная [171], приводит к другим направлениям сольволитических процессов. В этих случаях предпочтительным становится окислительно-восстановительный распад с элиминированием хлорат-аниона.

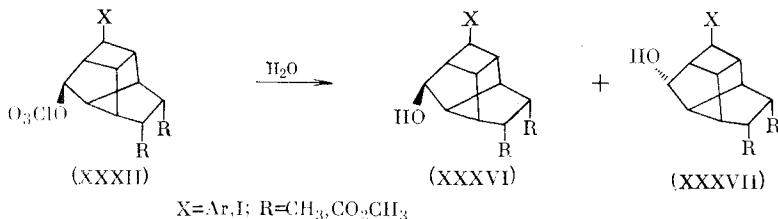
Наиболее детально изучен механизм сольволиза арилсульфонилметилперхлоратов [11, 135—141]. Скорость сольволиза этих соединений определяется медленной стадией депротонирования метиленовой группы; образующийся карбанион быстро распадается с образованием хлорат-аниона, муравьиной кислоты (или алкилформиата, если реакция проводится в спирте) и арилсульфиновой кислоты [135—141]:



Такое направление процесса, по-видимому, связано с повышенной кислотностью метиленовых протонов в арилсульфонилметилперхлоратах вследствие присутствия двух сильных электроноакцепторных заместителей в молекуле.

Направление сольволиза втор-перхлоратов изучено только на примере каркасных перхлоратов типа (XXXI) и (XXXII), полученных реакциями сопряженного электрофильного перхлоратирования олефинов авторами настоящего обзора [118]. Нами были исследованы реакции ковалентных каркасных втор-перхлоратов с водой и H_2^{18}O в ацетоне и ДМСО в различных условиях. В качестве продуктов реакций во всех случаях были выделены стереоизомерные оксипроизводные (XXXVI) и (XXXVII), причем в ацетоне реакция протекает преимущественно с со-

хранением, а в ДМСО — с обращением конфигурации у реакционного центра:



Отсутствие селективности при гидролизе и результаты по распределению метки ^{18}O могут быть объяснены [118] с помощью механизма, включающего атаку молекулы воды по атому хлора перхлоратной группы:



Примеры таких реакций в ряду неорганических производных хлорной кислоты известны [51, 53, 54], однако для ковалентных органических перхлоратов протекание процессов, обусловленных атакой нуклеофила по атому хлора, ранее не наблюдалось.

в) Реакции нуклеофильного замещения

Процессы нуклеофильного замещения в ковалентных перхлоратах представляют как теоретический [19, 78, 120, 121, 123, 124], так и практический [4, 76, 77] интерес, обусловленный высокой реакционной способностью этих соединений. В работах [123, 124] исследована кинетика реакций метилперхлората более чем с двадцатью различными нуклеофилами в воде и метаноле с целью проверки применимости уравнения Свенна—Скотта [25]. Автор [123, 124] отмечает, что скорости реакций метилперхлората относительно слабо зависят от природы нуклеофила; это соответствует представлениям о перхлорат-анионе как об очень хорошей уходящей группе. В целом делается вывод об S_N2 -механизме этих реакций и о невозможности построить общий ряд силы нуклеофилов на основании изученных процессов.

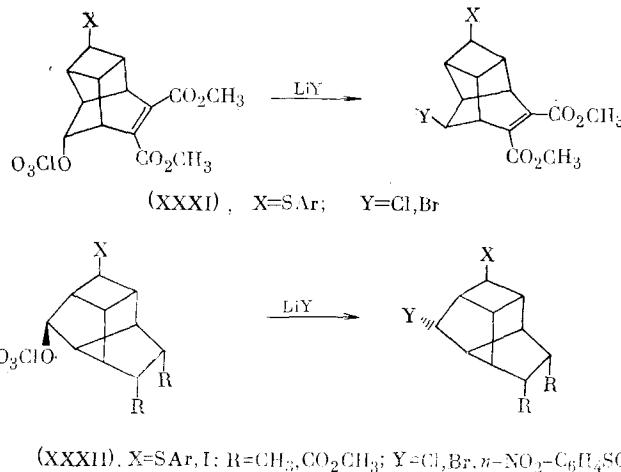
Изучение кинетики реакций метилперхлората с аминами в воде и метаноле привело автора [121] к выводу о бимолекулярном механизме этих реакций на примере 25 аминов. Однако в случае аммиака и бутиламина автор делает предположение о возможной конкуренции S_N2 - и S_N1 -механизмов. Это предположение представляется сомнительным, если принять во внимание результаты полемики по гидролизу метилперхлората (см. предыдущий раздел).

Недавно изучена кинетика реакций ряда алкилперхлоратов (метил-, этил-, изопропил- и 2-адамантилперхлоратов) с N,N-диметиланилином в бензоле [19]. На основании кинетических параметров и, в частности, отсутствия значительного изотопного эффекта H/D было показано, что эти реакции протекают по классическому S_N2 -механизму, причем константы скорости второго порядка уменьшаются в ряду Me>Et>изоРr>2-Ad.

Высокая реакционная способность ковалентных перхлоратов наглядно проявляется на примере их реакций с такими слабыми нуклеофилями, как арилсульфонат-анионы [119, 120]. При исследовании кинетики реакций различных тетрабутиламмоний-арилсульфонатов с метилперхлоратом в ацетонитриле был найден второй порядок и установлено, что константы скорости не зависят от концентрации соли [120]. Напр-

тив, в бимолекулярной реакции *n*-толуолсульфоната серебра с метилперхлоратом наблюдалось уменьшение константы скорости при увеличении концентрации тозилата серебра, что, по-видимому, является следствием снижения нуклеофильности аниона за счет образования тесных ионных пар с катионом серебра.

Авторами настоящего обзора была изучена стереохимия реакции каркасных ковалентных втор-перхлоратов с рядом нуклеофилов, в том числе с арилсульфонат-анионами (на примере нозилат-аниона) [119]. Было показано, что реакции перхлоратов (XXXI) и (XXXII) с нуклеофилами протекают с полным обращением конфигурации у реакционного центра, что служит убедительным доводом в пользу S_N2 -механизма:



Изученные реакции могут служить удобным методом введения различных заместителей в молекулу каркасного соединения.

В последние годы появилось несколько работ, в которых ковалентные перхлораты используются в синтетических целях в качестве алкилирующих соединений [76, 77]. Например, метилперхлорат может быть использован для алкилирования сахаров [77] и некоторых гетероциклических соединений [76]. К сожалению, число таких работ очень ограничено, однако дальнейшие работы в этой области несомненно позволят выявить новые области синтетического использования высокореакционноспособных ковалентных органических перхлоратов.

* * *

Из рассмотренного в обзоре материала видно, что ковалентные органические перхлораты стали доступным классом соединений, пригодным для проведения различных химических превращений. Хотя возможности промышленного применения сдерживаются потенциальной, а часто и реальной взрывоопасностью эфиров хлорной кислоты, тем не менее в большинстве случаев такое препятствие может быть легко устранено за счет употребления их без промежуточного выделения в виде безопасных растворов в инертных растворителях. Кроме того, исследования реакционной способности ковалентных перхлоратов продемонстрировали, что перхлорат-анион является одной из лучших уходящих групп. Полученные данные формируют основу для практического использования ковалентных перхлоратов в синтезе в качестве реагентов, обладающих более сильным алкилирующим действием, чем традиционные тозилаты и другие органические сульфонаты. Другой отличительной особенностью является то, что замещение в эфирах хлорной кислоты проходит по S_N2 -механизму. Таким образом создается основа для проведения стереонаправленных синтезов, что также выгодно отличает алкилперхлораты от традиционных алкилирующих средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумахер И. Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: Госхимиздат, 1963.
2. Hare C., Boye M. H.//Phil. Mag. 1841. V. 19. P. 370.
3. Burton H., Praill P. F. G.//Analyst. 1955. V. 80. P. 4.
4. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Дуленко В. И., Жданов Ю. А.//Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 219.
5. Schilt A. A.//Perchloric Acid and Perchlorates. Dekalb: Nothern Illinois University Press, 1979. P. 189.
6. Beard C. D., Baum K. U. Пат. 4165332 (1979) США/C. A. 1979. V. 91, 174821.
7. Amaun H., Morlock K. Пат. 2356531 (1975) ФРГ/C. A. 1979. V. 91, 179908.
8. Sander B. Пат. 2038908 (1970) ФРГ/C. A. 1972. V. 77, 6087.
9. Baeder E., Amann H. Пат. 2003270 (1971) ФРГ/C. A. 1971. V. 75, 152330.
10. Kagiya T., Iio K.//Kogyo Kagaku Zass. 1970. V. 73. P. 1048; C. A. 1970. V. 73, 98161.
11. Brunnink A., Zwanenburg B., Engberts J. B. F. N.//Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 5655.
12. Schack C. J., Pilipovich D., Christe K. O.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 145.
13. Schack C. J., Christe K. O.//Ibid. 1979. V. 18. P. 2619.
14. Zefirov N. S., Koz'min A. S., Kirin V. N. et al.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 5264.
15. Zefirov N. S., Koz'min A. S., Zhdankin V. V.//Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 291.
16. Paquette L. A., Begley W. J., Balogh D. et al.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 3630.
17. Balogh D. W., Paquette L. A.//Ibid. 1980. V. 45. P. 3038.
18. Barton T. J., Tully C. R.//Ibid. 1978. V. 43. P. 3649.
19. Kevill D. N., Shen B. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4515.
20. Kevill D. N., Bahari M. S.//Chem. Commun. 1982. P. 572.
21. Robertson R. E., Annessa A., Scott J. W.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3106.
22. Abraham M. H., Nasehzadeh A., Ramos J. J. M.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 1929.
23. Meyer V. J., Spormann W.//Z. anorg. und allg. Chem. 1936. B. 228. S. 341.
24. Roscoe H. E.//Liebigs Ann. Chem. 1862. B. 124. S. 124.
25. Swain C. G., Scott C. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 141.
26. Ritchie C. D.//Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 128.
27. Ritchie C. D.//Accounts Chem. Res. 1972. V. 5. P. 348.
28. Edwards J. O.//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1540.
29. Робертс Д., Касерио М. С. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 322.
30. Fainberg A. H., Winstein S.//J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2767.
31. Winstein S., Clippinger E.//Ibid. 1956. V. 78. P. 2784.
32. Winstein S., Klinedinst P. E., Robinson G. C.//Ibid. 1961. V. 83. P. 885.
33. Winstein S., Appel B. R.//Ibid. 1964. V. 86. P. 2718.
34. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Кирин В. Н. и др.//Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 2615.
35. Zefirov N. S., Koz'min A. S., Zhdankin V. V. et al.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 3679.
36. Zefirov N. S., Koz'min A. S., Zhdankin V. V. et al.//Chem. Scripta. 1983. V. 22. P. 195.
37. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Юрьева Н. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 707.
38. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Юрьева Н. М. и др.//Журн. орг. химии. 1982. Т. 12. С. 2211.
39. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Юрьева Н. М. и др.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1402.
40. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Юрьева Н. М. и др.//Там же. 1987. Т. 23. С. 2000.
41. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Кирин В. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2634.
42. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Сорокин В. Д. и др.//Там же. 1985. С. 1692.
43. Zefirov N. S., Zhdankin V. V., Sorokin V. D. et al.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 6243.
44. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1676.
45. Zefirov N. S., Zhdankin V. V., Makhon'kova G. V. et al.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1872.
46. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Даньков Ю. В. и др.//Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. С. 444.
47. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Даньков Ю. В. и др.//Там же. 1984. Т. 20. С. 446.
48. Zefirov N. S., Zhdankin V. V., Dan'kov Yu. V. et al.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 3971.
49. Зиновьев А. А., Захаров И. А., Кондрацкая Г. П.//Журн. неорг. хим. 1958. Т. 3. С. 2390.
50. Hofmann D. M.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1716.
51. Baum K., Beard C. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 3233.
52. Meyer F., Kessler H. G.//Chem. Ber. 1921. B. 54. S. 566.
53. Титова К. В., Колмакова Е. И., Росоловский В. Я.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1407.
54. Baum K., Beard C. D.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 81.
55. Baum K.//Ibid. 1976. V. 41. P. 1663.
56. Baum K.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2927.
57. Логинова Е. Н., Титова К. В., Росоловский В. Я.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1650.

58. Hofmann K. A., Zedtwitz G. A., Wagner H.//Chem. Ber. 1909. B. 42. S. 4390.
 59. Pocker Y., Ronald B. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5311.
 60. Battistini C., Crotti P., Ferretti M., Macchia F.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 4067.
 61. Pocker Y., Kevill D. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4771.
 62. Burton H., Munday D. A., Praill P. F. G.//J. Chem. Soc. 1956. P. 3933.
 63. Birckenbach L., Goubeau J.//Chem. Ber. 1931. B. 64. S. 218.
 64. Kevill D. N., Shen B.//Chem. and Ind. (London). 1971. P. 1466.
 65. Kevill D. N., Johnson G. H., Likhite V. V.//Ibid. 1969. P. 1555.
 66. Kevill D. N., Likhite V. V., Posselt S. H. S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1975. P. 911.
 67. Radell J., Connolly J. W., Raymond A. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3958.
 68. Pocker Y., Kevill D. N.//Ibid. 1965. V. 87. P. 5060.
 69. Burton H., Praill P. F. G.//Chem. and Ind. (London). 1951. P. 939.
 70. Redies M. F., Iredale T.//J. Phys. Chem. 1940. V. 48. P. 224.
 71. Burton H., Munday D. A.//J. Chem. Soc. 1954. P. 1456.
 72. Wannagat V. U., Brandmair F., Liehr W., Niederprum H.//Z. anorg. und allg. Chem. 1959. B. 302. S. 185.
 73. Wannagat V. U., Liehr W.//Angew. Chem. 1957. B. 69. S. 783.
 74. Nelsen S. F., Calabrese J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 8385.
 75. Hammond G. S., Hawthorne M., Waters J. H., Graybill B. M.//Ibid. 1960. V. 82. P. 704.
 76. Katritzky A. R., Suwinski J. W.//Tetrahedron. 1975. V. 31. P. 1549.
 77. Pougny J. R., Kraska U., Sinay R.//Carbohydr. Res. 1978. V. 60. P. 383.
 78. Kevill D. N., Lin G. M. L.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 949.
 79. Viberg K. B., Pratt W. E., Matture M. G.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2720.
 80. Schmid G. H., Gordon J. W.//Ibid. 1983. V. 48. P. 4010.
 81. Rozen S., Brand M.//Ibid. 1985. V. 50. P. 3342.
 82. Davidson R. I., Kropf P. J.//Ibid. 1982. V. 47. P. 1904.
 83. Светлаков Н. Б., Мойсак И. Е., Варфоломеев А. А., Мухеев В. В.//Журн. орг. химии. 1969. Т. 5. С. 2103.
 84. Bach R. D., Taafee T. H., Rajan S. J.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 165.
 85. Olah G. A., Welch J.//Synthesis. 1977. P. 419.
 86. Schack C. J., Christe K. O.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2374.
 87. Baum K., Beard C.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 2536.
 88. Schack C. J., Pilipovich D., Christe K. O.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1974. V. 10. P. 449.
 89. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1682.
 90. Schack C. J., Pilipovich D.//Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1387.
 91. Schack C. J., Christe K. O., Pilipovich D., Wilson R. D.//Ibid. 1971. V. 10. P. 1078.
 92. Tauber S. T., Eastman A. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 4888.
 93. Showell J. S., Sheferd J. S.//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 1097.
 94. Hoffman D. M. Пат. 3660455 (1972) ЧИА/C. A. 1972. V. 77, 33624.
 95. Schack C. J., Pilipovich D., Hon J.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 897.
 96. Birckenbach L., Goubeau J., Berninger E.//Chem. Ber. 1932. B. 65. S. 1339.
 97. Christe K. O., Schack C. J.//Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1682.
 98. Zefirov N. S., Koz'min A. S., Zhankin V. V. et al.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 3533.
 99. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Жданкин В. В. и др.//Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. С. 1085.
 100. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Никулин А. В. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 195.
 101. Kevill D. N., Reis W. A., Kevill J. B.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 957.
 102. King J. F., Loosmore S. M., Aslam M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7108.
 103. King J. F., Loosmore S. M., Lock J. D., Aslam M.//Ibid. 1978. V. 100. P. 1037.
 104. Engberts J. B. F. N., Zwanenburg B.//Tetrahedron Lett. 1967. P. 831.
 105. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Кирин В. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2634.
 106. Burton H., Praill P. F. G.//J. Chem. Soc. 1953. P. 827.
 107. Praill P. F. G.//Ibid. 1957. P. 3162.
 108. Engberts J. B. F. N., Morssink H., Vos A.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 799.
 109. Barton T. J., Hovland A. K., Tully C. R.//Ibid. 1976. V. 98. P. 5695.
 110. Barton T. J., Tully C. R.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 172. P. 11.
 111. Cauquil M. G., Barrera M. H., Barrera M. R.//Bull. Soc. chim. France. 1953. P. 1111.
 112. Cauquil M. C., Barrera M. H.//Ibid. 1951. P. 124.
 113. Bondar' V. I., Rau T. F., Rau V. G. et al.//Cryst. Struct. Commun. 1981. V. 10. P. 587.
 114. Rau T. F., Rau V. G., Potekhin K. A. et al.//Ibid. 1982. V. 11. P. 211.
 115. Yusif D. S., Rau V. G., Struchkov Yu. T. et al.//Ibid. 1981. V. 10. P. 1539.
 116. Potekhin K. A., Rau V. G., Struchkov Yu. T. et al.//Ibid. 1982. V. 11. P. 211.
 117. Inman C. E., Tyczkowski E. A., Oesterling R. E.//Experientia. 1958. V. 14. P. 355.
 118. Козьмин А. С., Жданкин В. В., Комолова Г. В., Терентьев П. Б.//Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. С. 1892.
 119. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Жданкин В. В.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. С. 104.
 120. Kevill D. N., Lin G. N., Bahari M. S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1981. P. 49.
 121. Koskikallio J.//Acta chem. scand. 1969. V. 23. P. 1490.
 122. Koskikallio J.//J. Suom. Kem. 1967. V. B40. P. 131.

123. Koskilallio J.//Acta chem. scand. 1969. V. 23. P. 1477.
124. Koskilallio J.//J. Suom. Kem. 1967. V. B40. P. 199.
125. Abraham M. H., McLennan D. J./J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1977. P. 873.
126. Kevill D. N., Wang A./Chem. Communns. 1981. P. 83.
127. Kurz J. L., Lee J./J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5427.
128. Kurz J. L., Lee J., Rhodes S./Ibid. 1981. V. 103. P. 7651.
129. Kevill D. N., Posselt H. S./Chem. Communns. 1967. P. 438.
130. Kevill D. N., Adolf H. R./Tetrahedron Lett. 1976. P. 4811.
131. Abraham M. H./J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1973. P. 1893.
132. Koskilallio J.//Acta chem. scand. 1972. V. 26. P. 1201.
133. Sneen R. A., Larsen J. W./J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 362.
134. Abraham M. H., Liszsi J./J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. P. 1604.
135. Engberts J. B. F. N., Bruggink A., Zwanenburg B./Tetrahedron Lett. 1968. P. 1265.
136. Menninga L., Engberts J. B. F. N./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 7652.
137. Jagt J. C., Engberts J. B. F. N./Ibid. 1977. V. 99. P. 916.
138. Menninga L., Engberts J. B. F. N./J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1271.
139. Menninga L., Steenge W. D. E., Engberts J. B. F. N./J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 3292.
140. Menninga L., Engberts J. B. F. N./Ibid. 1976. V. 41. P. 3101.
141. Menninga L., Engberts J. B. F. N./Ibid. 1977. V. 42. P. 2694.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова