

Особенности электровосстановления арилсодержащих сульфонов в апротонных средах*

В. П. Гультей, А. С. Мендкович

ВАДИМ ПАВЛОВИЧ ГУЛЬТЕЙ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института органической химии им. Н.Д.Зелинского (ИОХ РАН). Область научных интересов: механизм приэлектродных реакций органических соединений, электросинтез.

АНДРЕЙ СЕМЕНОВИЧ МЕНДКОВИЧ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИОХ РАН. Область научных интересов: моделирование химических микро- и макропроцессов, компьютерное обеспечение химических исследований.

119991 Москва, ГСП-1, Ленинский просп., д. 47, ИОХ РАН, тел. (495)137-74-59, E-mail guvp@ioc.ac.ru

Введение

Химическое поведение сульфонов являлось предметом многочисленных исследований (см. например монографию [1] и ссылки в ней), в том числе электрохимических. Процессы катодного восстановления сульфонов представляют интерес не только с точки зрения электрохимического синтеза, но и с точки зрения развития соответствующих теоретических представлений о химическом поведении интермедиатов электродных реакций. Последнее связано с тем, что сульфонильная группа способна активировать сопряженные с ней фрагменты, в первую очередь, содержащие ароматические ядра и кратные связи, а также повышать сродство к электрону молекул деполяризатора и стабилизировать анион-радикалы (АР), образующиеся при переносе на них первого электрона. Поэтому не удивителен тот факт, что электрохимическое поведение такого рода сульфонов являлось предметом многочисленных исследований, подробная библиография которых дана в работах [1, 2]. В частности, систематические исследования электрохимического восстановления (ЭВ) ароматических сульфонов в апротонных средах в течение ряда лет проводятся Ж. Симоне и сотр. [3, 4].

Данный обзор посвящен анализу представленных в литературе результатов такого рода исследований и их интерпретации в рамках теории реакционной способности [5] органических анион-радикалов и дианионов. Поэтому из довольно обширного перечня публикаций, посвященных ЭВ-замещенным сульфонам, наибольшее внимание было уделено исследованиям, проводимым в условиях, в которых образующиеся в результате одно-электронного переноса АР существуют в качестве кинетически независимых частиц, о чем свидетельствуют прямые или косвенные экспериментальные данные.

Как будет показано ниже, реакции, которым могут подвергаться электрохимически генерируемые АР сульфонов достаточно разнообразны**, и зависят как

от структуры деполяризатора, так и от условий проведения ЭВ.

Арилалкенилсульфоны

Наибольшим разнообразием отличаются реакции с участием АР арилалкенилсульфонов. Наряду с реакциями, характерными для АР активированных олефинов (димеризация, изомеризация, гидрирование) [5, 6], в результате ЭВ арилалкенилсульфонов при потенциалах переноса первого электрона образуются продукты, указывающие на протекание реакций с расщеплением С—S-связи. Одним из основных факторов, определяющих направление процесса ЭВ, как будет показано ниже, является их структура, в первую очередь, природа заместителей как при двойной связи, так и в ароматическом фрагменте.

Димеризация

Региоселективность димеризации. Образование димерных продуктов в результате катодных реакций может происходить как в результате рекомбинации двух АР, так и при взаимодействии АР или дианиона с молекулой деполяризатора [5]. Образующиеся димерные продукты, в свою очередь, могут иметь как симметричную, так и несимметричную структуру. Теоретический подход к предсказанию констант скорости перечисленных реакций и структуры продуктов димеризации АР замещенных ароматических и алифатических соединений на основании их электронной структуры описан в работах [5, 7]. Указанный подход будет использован в дальнейшем при интерпретации рассматриваемых в этом обзоре экспериментальных данных.

Систематическое исследование электрохимической димеризации арилалкенилсульфонов с алкильными заместителями при двойной связи **1** (табл. 1) принято в работе [8], а с ароматическими заместителями **2** — в работе [9]:



Полученные в работе [8] результаты показывают, что структура димерных продуктов, образующихся при восстановлении арилалкенилсульфонов **1** в первую очередь определяется природой заместителя R.

* © Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН.

** В данный обзор не включен раздел «протонирование», так как эта реакция сопровождает все типы превращений как АР, так и дианионов, приводящих к конечным продуктам. Поэтому, там где это необходимо, будет особо отмечена роль протондонорности среды. Теоретические аспекты реакции протонирования АР рассмотрены в монографии авторов данного обзора [5] (разд. 3.2.3).

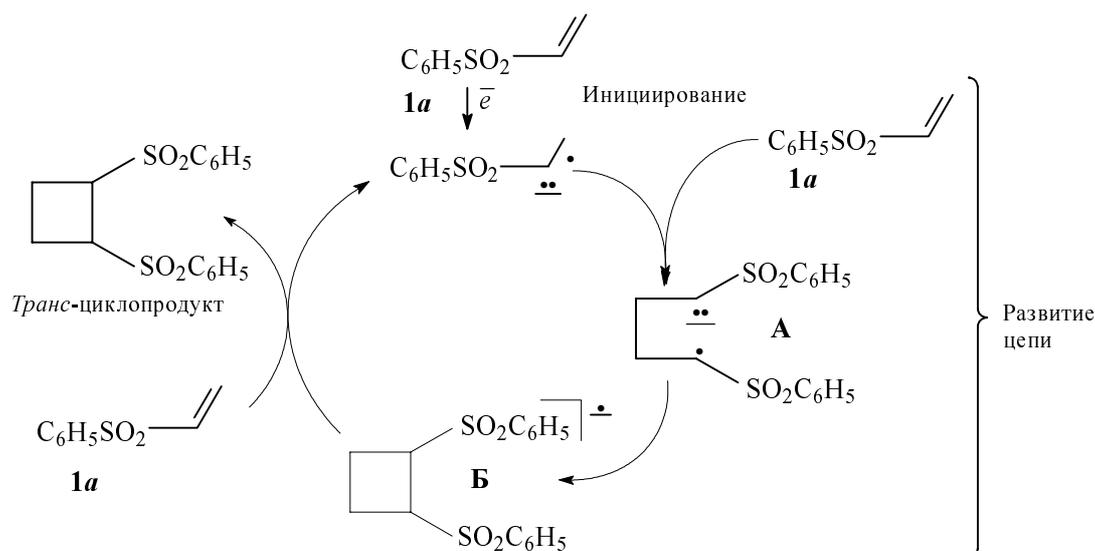


Схема 1

В случае **1a** (табл. 1) продуктом его электроиницируемого (с потреблением лишь 0,1 Ф/моль) восстановления является соответствующий 1,2-диарилсульфонилциклобутан [4, 10–12], образующийся, как предполагается [8, 12], в результате циклизации симметричного димерного АР (**A**), являющегося, в свою очередь, продуктом сочетания АР **1a** и исходной нейтральной молекулы (схема 1). Замыкание повторяющегося цикла происходит при переносе от АР 1,2-диарилсульфонилциклобутана (**B**) на исходную молекулу **1a**.

Высокая региоселективность данного процесса определяется, по-видимому, тем, что, как показывают квантовохимические расчеты*, в АР **1a** атом углерода СН-группы, имеющий наибольшую спиновую плотность, несет сравнительно невысокий отрицательный заряд, тогда как для атома углерода СН₂-группы имеет место обратная ситуация. Таким образом, согласно теоретической модели [5, 7], димеризация с участием атомов углерода двух СН-групп должна протекать со значительно более высокой скоростью, чем образование других димеров, как при взаимодействии двух АР, так и АР с исходным соединением. Следовательно,

сделанное авторами [8] предположение, что димеризация протекает с участием атомов углерода СН₂-групп с образованием димерного АР **A** не согласуется с данными об электронной структуре АР **1a**. Однако очевидно, что факт димеризации с участием СН-групп не должен отразиться на строении циклического АР **B**.

Замена атома водорода при двойной связи на алкильный заместитель (соединения **1b**, **1c**, **1d** и **1e**) приводит даже при потенциале первой стадии восстановления (как прямого, так и с использованием переносчика электрона-медиатора) к образованию смеси несимметричных димерных продуктов (**3–7**), в том числе образовавшихся при отщеплении арилсульфонильных групп (**4**, **6**, **7**). Структура этих димерных продуктов зависит от размера алкильного заместителя R (см. табл. 1):

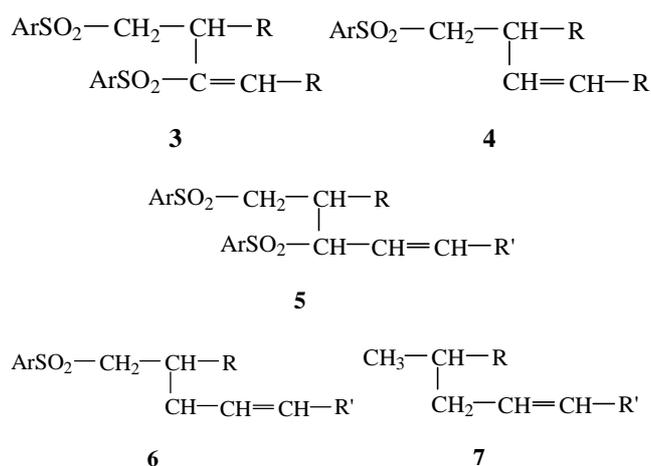


Таблица 1

Арилалкенилсульфоны с алкильными заместителями

№	Ar	R	R'
1a	C ₆ H ₅	H	—
1b	C ₆ H ₅	CH ₂ -R'	H
1c	C ₆ H ₅	CH ₂ -R'	CH ₃
1d	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₂ -R'	C ₅ H ₁₁
1e	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₂ -R'	C ₉ H ₁₉

* Результаты расчета методом функционала плотности ВЗLYP предоставлены авторам В. Солканом (ИОХ РАН, Москва).

Как показано в работе [8], ЭВ **1b**, в отличие от **1a**, приводит не к циклическому продукту, а к образованию несимметричных ненасыщенных продуктов сочетания, как с сохранением обеих сульфогрупп (**3b**) (схема 2), так и с отщеплением одной из них (**4b**).

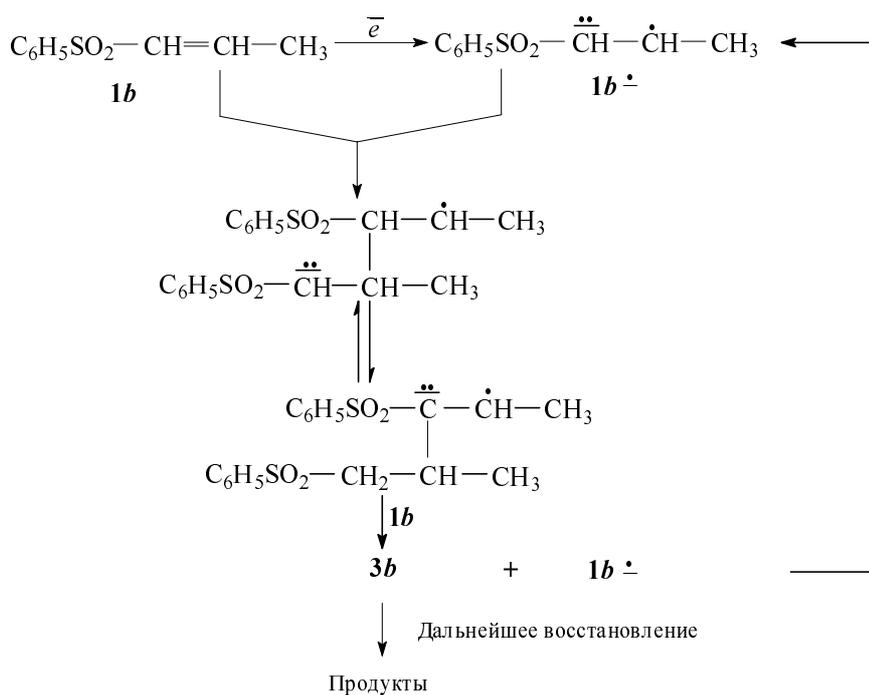
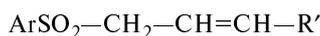


Схема 2

Продукты подобной структуры образуются и при ЭВ соединений с более длинными алкильными цепями с тем только отличием, что двойная связь в них находится не у третичного, как в **3** и **4**, а у вторичного атома углерода (**5–6**).

Соотношение выхода продуктов **3** и **4** или **5–7** может зависеть не только от структуры деполаризатора, но и от потенциала и режима (прямое, косвенное) восстановления. Так, переход от прямого катодного восстановления **1b** (1 Ф/моль) к использованию органических переносчиков электрона и электрокаталитическому режиму (0,1 Ф/моль) сопровождается значительным увеличением выхода **3b** (с 8 до 56%) и исчезновением **4b** [8]. Однако для **1c** и **1d** столь выраженного эффекта не наблюдается. Выход **6c** практически не зависит от режима восстановления. Переход к непрямому ЭВ сопровождается в этом случае, как будет показано ниже, ускорением реакции изомеризации и увеличением выхода **8c**. При восстановлении **1d** этот переход хотя и приводит к исчезновению из смеси продукта **5d**, но не сопровождается одновременным увеличением выхода **8d**, который даже несколько снижается (с 20 до 15%).

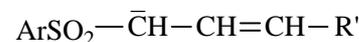


8

Образование димера **3b** по мнению авторов [8] происходит по электроиницируемому механизму (схема 2). Предлагаемый механизм в целом аналогичен механизму образования циклического продукта при ЭВ **1a** (см. схему 1) с тем отличием, что включает стадию переноса атома водорода в димерном АР. Каких либо аргументов в пользу существования такой реакции авторами не приводится.

Следовательно, механизмы электроиницируемого образования циклического и несимметричного димера с сохранением двойной связи идентичны.

Для объяснения образования димерных продуктов **5–7** при ЭВ **1c–1e** (см. табл. 1) авторами работы [8] предлагается механизм (схема 3 в обсуждаемой работе [8]), принципиально отличный от схем, используемых ими для описания механизма ЭВ **1a** и **1b**. Согласно этому механизму димеры образуются не в результате взаимодействия АР с молекулой деполаризатора или друг с другом, а в результате взаимодействия аниона **9** с исходным соединением.

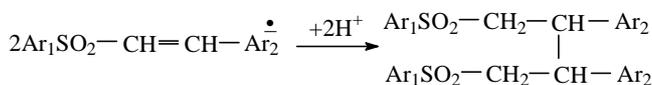


9

Предполагается [8], что карбанион **9** образуется в результате реакции **1** с электрогенерируемым основанием (ЭГО), природа которого авторами не уточняется.

Образующийся димерный анион протонируется исходным **1**, благодаря чему происходит регенерация аниона **9**. Таким образом, и в этом случае предполагается, хотя и не в явном виде, цепной характер образования димерных продуктов. Однако остается неясным, почему для описания образования **5** авторам потребовалось предложить новый механизм (схема 3 в работе [8]), а не воспользоваться механизмом образования димерных продуктов **3** (схема 2), что на наш взгляд более логично.

АР аралалкенилсульфонов **2**, в которых в качестве заместителя R выступает арил, димеризуются с образованием симметричных димеров **10**, выход которых может достигать 75% [8]:



2

10

Исследование [9] процесса ЭВ в апротонном растворителе на фоне соли лития разнообразных аралалкенилсульфонов **2**, содержащих различные ароматические и гетероароматические заместители Ar₂ (табл. 2), показало, что образование симметричных димеров характерно для всех соединений этого класса, причем выход димера зависит главным образом от конкуренции димеризации с реакцией разрыва связи.

Высокий выход димеров **10** наблюдается при ЭВ именно на фоне солей лития, тогда как восстановление в апротонных растворителях, содержащих соли тетраалкил-аммония, сопровождается процессами полимеризации [8, 9]. Так, при ЭВ в этих условиях соединений **2** после потребления 0,1–0,2 Ф/моль практически полностью исчезает деполаризатор [9] в катодите.

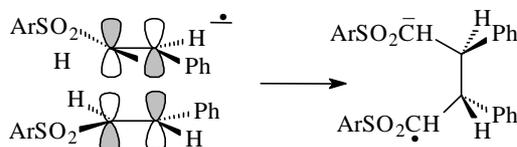
Таблица 2

Диарил(гетеро)арилсульфоны		
№	Ar ₁	Ar ₂
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
2b	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
2c	<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
2d	<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
2e	<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄
2f	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>n</i> -Cl-C ₆ H ₄
2g	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	2-пиридил
2h	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	2-нафтил
2i	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>n</i> -бифенил
2j	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	9-антрил
2h	C ₆ H ₅	2-фурил

Подобные явления характерны для ЭВ многих ароматических и ненасыщенных соединений с полярными группами, в которых имеется несколько реакционных центров с близкой по величине спиновой плотностью [5], в том числе и расположенных в арильных фрагментах. Для такого рода АР характерны реакции полимеризации [13–15]. В свою очередь, наличие в растворе катионов, способных образовывать тесные ионные пары, сопровождается перераспределением граничной электронной плотности и ее локализации на полярной группе, у которой располагается катион [5, 14]. Следствием этого является подавление процессов полимеризации. Довольно часто такая картина наблюдается в случае ароматических [14, 15] и гетероароматических [13, 16] соединений с полярными заместителями, содержащими кратные связи.

Ранее было показано [16], что, при ЭВ 2-тиофенальдегида в ДМФ на фоне солей тетраалкиламмония выход по веществу 1,2-ди(2-тиенил)этандиола-1,2 не превышает 15–16% из-за интенсивного смолообразования. Однако в присутствии солей катионов щелочных металлов он резко возрастает, достигая 80–95%.

Стереоселективность димеризации. Димеризация АР **2** протекает с высокой степенью стереоселективности. После проведения электролиза в ДМФ, содержащем в качестве электролита перхлорат лития, наблюдается [9] значительное (в 10–15 раз) преобладание в реакционной смеси *d,l*-изомера димера **10** относительно *meso*-формы, выход которой не превышает 5%. Исключения составляют соединения **2h** и **2j**, когда с димеризацией АР конкурирует реакция разрыва связи С–S. Очевидно, что высокая стереоселективность рассматриваемой реакции определяется тем, что в случае производных этилена реакции образования димерных продуктов при взаимодействии как двух АР, так и АР с исходной молекулой, контролируются взаимодействием граничных молекулярных орбиталей, которые относятся к π*-типу:



В связи с вышесказанным представляется непонятным, почему авторы работы [8] сочли необходимым для объяснения стереоселективности процесса предположить обратимое образование циклобутановой структуры при взаимодействии АР с исходным соединением (схема 4 в работе [8]). Тем более, что как показано в работе [11] на примере циклобутилдиарилсульфона, восстановление такого рода структур должно сопровождаться не раскрытием цикла, а отщеплением арилсульфонильной группы.

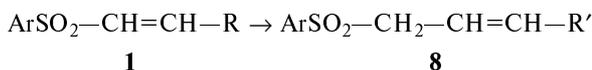
Нельзя признать успешной и попытку объяснения стереоселективности рассматриваемого процесса, предпринятую в работе [9]. В предложенной авторами схеме (схема 4 в публикации [9]) предполагается равновесие между *d,l*- и *meso*-формами димерного АР и дальнейшего восстановления до димерного дианиона его *d,l*-формы. Причины такой селективности восстановления авторами не объясняются.

В то же время заслуживает внимания то обстоятельство, что во всех рассматриваемых случаях ЭВ осуществлялось на фоне солей лития. Как было показано на примере ЭВ ацетофенона в апротонных растворителях [17], соотношение выхода *d,l*- и *meso*-изомеров образующегося пинакона в заметной мере зависит от природы катиона соли электролита. Влияние природы катиона на гидродимеризацию карбонилпроизводных тиофена было исследовано и в работах [16, 18]. Увеличение (до 10–15 раз) соотношения *d,l*-*meso*-изомеров образующегося пинакона, зависит не только от природы, но и от концентрации соли лития в растворе и даже от продолжительности электролиза [18].

Таким образом, селективное образование гидродимеров **10** с преобладанием *d,l*-изомера при исчерпывающем электролизе (1 Ф/моль) в присутствии соли лития наиболее вероятно обусловлено димеризацией двух анион-радикалов **2** в виде ионных пар с катионом лития.

Реакции изомеризации

Миграция двойной связи. Особенностью электрохимического поведения арилалкенилсульфонов является то, что наряду с достаточно типичной для ненасыщенных соединений реакцией *Z*→*E* изомеризации [19–22], наблюдается также реакция миграции двойной связи [3]. Естественно, что последняя из названных реакций характерна для соединений, содержащих алкильные группы при двойной связи:



Приведенная реакция была обнаружена в результате систематического исследования [8] влияния природы заместителя R (см. табл. 1) на механизм ЭВ **1**. Образование изомеров **8** наблюдалось в случае **1c**, **1d** и **1e** наряду с образованием димерных продуктов. Авторы [8] считают, что «миграция двойной связи осуществляется под действием электрохимически генерируемого основания (ЭГО)*, вызывающего каталитический процесс». Обращает на себя внимание тот факт, что выход **8** был существенно выше при непрямом

* Видимо, карбаниона.

фонов с использованием широкого спектра физико-химических методов было выполнено в работе [32] на примере **8b**, фенилпропаргилсульфона и его диметильного производного. Было показано, что образующийся при потенциалах первой стадии ЭВ АР **8b** подвергается быстрой фрагментации с образованием фенилсульфоаниона и свободного пропенового радикала (доказано методом спиновой ловушки):



Аналогичная реакция наблюдалась и для АР фенилпропаргилсульфона [32].

Поскольку в упомянутых выше случаях разрыв связи С—S происходит в АР, то для предсказания скорости и региоселективности этих процессов могут быть использованы соответствующие теоретические модели [5], подробно описанные в следующем разделе.

Реакция расщепления связи С—S наблюдается не только у аллилфенилсульфонов [3, 33], в которых атом серы связан, как и в арилалкилсульфонах, с sp^3 -гибридизованным атомом углерода, но и в арилвинилсульфонах, где двойная связь находится в сопряжении с сульфогруппой [34].

Насколько можно судить по приведенным в работе [9] данным, скорость расщепления С—S-связи увеличивается по мере увеличения размеров ароматической системы и она начинает успешно конкурировать с другими реакциями АР арилалкилсульфонов, в частности с димеризацией. Так, замена фенильного заместителя (**2b**) на 2-нафтильный (**2h**) приводит к существенному (с 68% до 43%) уменьшению выхода димерного продукта, а в случае 1-антрилпроизводного (**2j**) образование димерных продуктов вообще не наблюдается и доминирующей реакцией становится расщепление С—S-связи.

В отличие от арилалкилсульфонов, расщепление С—S-связи в арилалкилсульфонах происходит не только в АР, но и в анионах, являющихся продуктами их последующих реакций и содержащих анионный центр рядом с атомом углерода, несущим арилсульфонильную группу [30, 34]. Указанные анионы могут образовываться как в результате диспропорционирования АР [8, 34], так и в результате протонирования АР и последующего восстановления (схема 4) [9, 30].

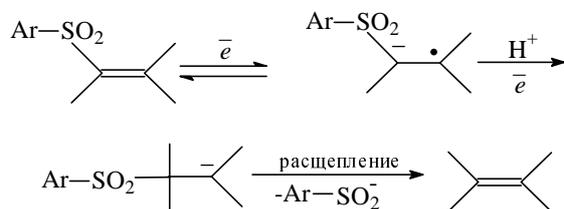


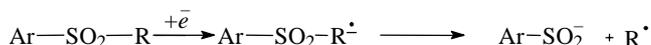
Схема 4

Аналогичный механизм предполагается в качестве основного [34] для ЭВ α,β -фенилпроизводных арилвинилсульфонов в ДМФ в присутствии избытка фенола. Образование продуктов фрагментации в отсутствие донора протонов объясняется восстановлением АР до дианиона и расщепления в нем С—S-связи. По мнению авторов работы [34] в α,β -фенилпроизводных арилвинилсульфонов соответствующие АР настолько стабильны, что расщепление С—S-связи в них вообще не происходит.

Арилалкилсульфоны

Реакции АР арилалкил- и диарилсульфонов не столь разнообразны как в случае арилалкилсульфонов. Наиболее характерной реакцией, сопровождающей ЭВ как арилалкил- так и диарилсульфонов является разрыв связи С—S [3]. С точки зрения органического синтеза ЭВ в данном случае может рассматриваться как удобная альтернатива «традиционному» химическому расщеплению сульфонов с использованием никеля Ренея [35], амальгамы натрия [36] и щелочных металлов [37].

Для арилалкилсульфонов **11** типичным результатом их восстановления является разрыв связи между сульфонильной группой и алкильным остатком [2]. Предполагается [38], что при потенциалах первой стадии ЭВ указанный разрыв связи происходит в АР арилалкилсульфонов, образующихся в результате переноса электрона.



11

О существовании АР арилалкилсульфонов в качестве кинетически независимых частиц свидетельствуют как наличие стадии одноэлектронного восстановления в апротонных средах фенилметилсульфонов, имеющих электроакцепторные заместители в фенильном фрагменте [33, 38, 39], так и данные других методов, например результаты исследования Келлера и Хайеса [40], зафиксировавших методом ЭПР образование АР при ЭВ фенилметилсульфона в жидком аммиаке.

Скорость и селективность реакции зависят как от природы алкильной группы R, так и от природы и местоположения заместителей в ароматическом фрагменте. Для предсказания поведения АР арилалкилсульфонов в реакции разрыва связи могут быть использованы современные подходы, базирующиеся на квантовохимических концепциях [5].

Как известно (см. например, разд. 2.1.2 в монографии [5]), перенос электрона на молекулы замещенных ароматических соединений приводит, за исключением некоторых специфических случаев, к образованию π^* -АР. Для АР данного типа, в том числе и АР фенилалкилсульфонов, процесс отщепления заместителя является запрещенным с точки зрения орбитальной симметрии, так как образующийся при этом радикал относится к σ -типу. Поэтому для реализации данного пути реакции необходим переход АР из π^* - в σ^* -состояние, в котором неспаренный электрон локализован на σ -связи. Такой переход возможен в точке пересечения потенциальных кривых указанных состояний, которой в приближении граничных орбиталей соответствует вырождение по энергии π^* - и σ^* -МО.

Результаты квантовохимических расчетов [5, 41] показывают, что увеличение длины σ -связи сопровождается стабилизацией σ^* - и дестабилизацией π^* -МО. Поэтому в качестве координаты рассматриваемой реакции естественно выбрать, как делается в ряде теоретических моделей [5, 42], увеличение длины σ -связи ($r - r^0$) по сравнению со значением в исходном состоянии (r^0). В этом случае значение $r = r^\#$, при котором $\epsilon_{\pi^*} = \epsilon_{\sigma^*}$, будет соответствовать длине

σ -связи в активированном комплексе. В работах [43–47] были предприняты попытки использовать величину $\Delta r^\ddagger = r^\ddagger - r_0$ в качестве индекса реакционной способности. В случае АР ароматических галогенпроизводных наблюдалась [45] качественная корреляция между логарифмами констант скорости расщепления связи углерод–галоген и значениями Δr^\ddagger . Количественная корреляция была получена при использовании модели, предложенной авторами данного обзора [5, 48].

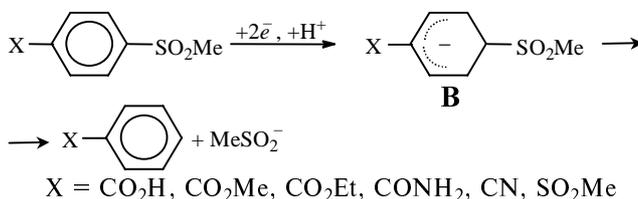
Величина Δr^\ddagger должна увеличиваться по мере понижения энергии π^* -МО, скорость разрыва связи С–S в АР арилалкилсульфонов должна снижаться по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителей в ароматической системе. Действительно, АР фенилметилсульфона отщепляет метильную группу с достаточно высокой скоростью (10^5 с^{-1}) [39, 49]. Кроме того, указанная реакция отличается довольно высокой региоселективностью. Выход метана при ЭВ фенилметилсульфона достигает 85% [33]. В то же время АР соответствующих 4-нитро- и 4-цианпроизводных, энергии π^* -МО которых вследствие наличия электроноакцепторных заместителей существенно ниже, чем в фенилметилсульфоне, почти на 10 порядков стабильнее и скорость разрыва связи для них составляет соответственно $3,5 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, соответственно [39].

Детальное квантовохимическое исследование процесса расщепления С–S-связи в АР производных арилметилсульфонов было выполнено в работе [39]. Анализ потенциальной энергии поверхностей показал, что в отличие от связи между атомом серы и углеродом метильной группы, растяжение которой приводит к образованию стабильных продуктов, увеличение расстояния между углеродом фенильного кольца и сульфогруппой сопровождается монотонным увеличением общей энергии системы без достижения сколь-либо выраженного переходного состояния. Таким образом, результаты теоретического исследования свидетельствуют, что реакция разрыва С–S-связи в АР арилалкилсульфонов должна обладать высокой степенью селективности.

Однако описанная выше региоселективность наблюдается только для арилалкилсульфонов, в которых сульфогруппа сопряжена с π -системой арильного фрагмента. Если указанное сопряжение нарушается, например, вследствие наличия в *орто*-положении по отношению С–S-связи объемных заместителей, может наблюдаться разрыв связи Аг–S. Так, в отличие от фенилметилсульфона [33] при ЭВ *о*-толилметилсульфона фиксируется образование заметного количества продукта разрыва связи Аг–S, а при электролизе *орто*-*трет*-бутилфенилметилсульфона это направление процесса становится доминирующим: выход продукта данного типа достигает 91% [50]. Разрыв связи Аг–S происходит и у циклических сульфонов, являющихся структурными аналогами ортозамещенных арилалкилсульфонов [51, 52]. В рамках описанной выше теоретической модели данный эффект может рассматриваться как следствие того, что в результате роста энергии π^* -МО (из-за нарушения сопряжения) $\Delta r^\ddagger_{\text{Аг-S}}$ уменьшается в большей степени, чем $\Delta r^\ddagger_{\text{Me-S}}$.

Существенное влияние на региоселективность десульфуризации арилалкилсульфонов может оказы-

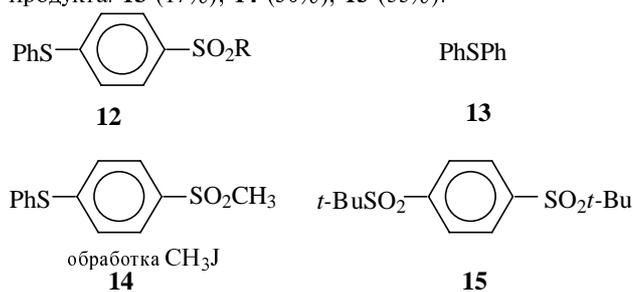
вать наличие заместителей не только в *орто*-, но и в других положениях фенильного фрагмента. В частности, для 4- и 2-замещенных фенилметилсульфонов [53, 50] было зафиксировано отщепление не алкильной, а арильной группы. По мнению авторов работ [53, 54] это обусловлено тем, что разрыв связи протекает не в АР соответствующих соединений, а в анионе В:



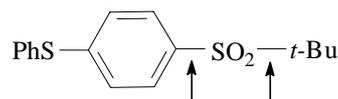
Анион В может образовываться не только в результате процесса, включающего перенос протона и двух электронов на молекулу сульфона при потенциалах второй стадии ЭВ, но и вследствие диспропорционирования АР, образующихся на первой стадии. Разрыв связи Аг–S характерен также для сульфонов, содержащих гетероароматические ядра [55].

Скорость и региоселективность реакции разрыва С–S-связи в АР арилалкилсульфонов, как уже отмечалось, может зависеть не только от структуры ароматического фрагмента, но и от природы алкильного заместителя R. Так, в случае АР 11 [56] наблюдаемая константа скорости первого порядка при R = Me относительно невелика и составляет $9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Замена метильной группы на *трет*-бутильную сопровождается значительным понижением стабильности АР и повышением константы скорости до $3 \cdot 10^2$.

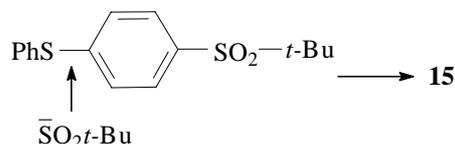
Авторами работы [56] было показано, что электролиз 12 при потенциалах переноса первого электрона (1 Ф/моль) протекает неселективно и приводит к продуктам, образующимся в результате разрыва как связи Аг–S, так и S–R. Методом ЭПР с использованием электрохимически неактивной спиновой ловушки было установлено, что в этих условиях образуется *трет*-бутильный радикал. После обработки катодита были выделены три продукта: 13 (17%), 14 (50%), 15 (33%):



На основании этого был сделан вывод о конкуренции двух реакций разрыва связи в 12:



Образование 15, по предположению авторов, происходит в результате реакции замещения:



Диарилсульфоны

ЭВ диарилсульфонов как и арилалкилсульфонов сопровождается расщеплением С—S-связи. Выполненные в 70-х годах прошлого столетия исследования [57, 58] ЭВ диарилсульфонов показали, что расщепление С—S-связи в них протекает не всегда достаточно селективно. Причем было установлено, что региоселективность реакции зависит не только от структуры деполаризатора, но и от материала электрода [57]. Последнее может быть обусловлено тем, что свободный радикал, образующийся при медленном распаде достаточно стабильного АР, взаимодействует с материалом электрода с последующим восстановлением ртутьорганического соединения или органической каломели по аналогии с представлениями, данными в работе [59].

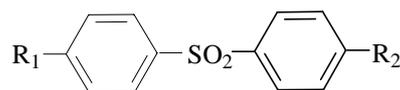
Основные структурные факторы, способствующие разрыву С—S-связи, — наличие объемных заместителей в *орто*-положении по отношению к сульфониальной группе [50, 57] и/или отсутствие электронодонорных заместителей в отщепляющемся арильном фрагменте [2, 3]. Существенное влияние на региоселективность реакции разрыва связи в АР диарилсульфонов оказывает также природа заместителей [56, 60–62].

Природа влияния *орто*-заместителей на региоселективность реакции расщепления С—S-связи в АР диарилсульфонов, по-видимому, та же, что и в АР арилалкилсульфонов. В пользу этого свидетельствует, в частности, тот факт, что введение заместителя в *орто*-положение одного из фенильных колец дифенилсульфона способствует при его ЭВ [57] увеличению выхода соответствующего 2-замещенного бензола до 70–80% независимо от природы заместителя.

Наличие заместителя в *пара*-положении по отношению к сульфониальной группе также влияет на региоселективность реакции деструкции АР диарилсульфонов [57]. В отличие от *орто*-заместителей, природа заместителя в *пара*-положении существенным образом сказывается на соотношении образующихся продуктов [57]. По аналогии с замещенными бензолами, можно полагать, что последнее связано с изменением симметрии граничной МО (см. разд. 2.1.2 в монографии [5]). Для заместителей, имеющих неподеленную пару электронов, эта МО будет иметь А-конфигурацию, а для заместителей, имеющих π -систему, — S-конфигурацию. Соответственно, в первом случае амплитуда волновой функции неспаренного электрона в АР на атоме углерода, несущем сульфониальную группу в АР, будет достаточно велика, а во втором — близка к нулю. Как следствие, в первом случае можно ожидать дестабилизации соответствующей связи С—S и предпочтительного отщепления арильного фрагмента, несущего данный заместитель. Во втором случае должен наблюдаться обратный эффект.

Необходимо, однако, принимать во внимание, что электроно-акцепторные заместители, обладающие π -системой, не только вызывают перераспределение электронной плотности, но и стабилизируют π^* -МО и согласно описанной выше теоретической модели уменьшают скорость расщепления связей. В частности, при ЭВ **16a–b** (DMCO, 0,1 M Вu₄NCIO₄) образуется их АР, стабильность которого достаточно велика для получения спектров ЭПР [63]. Исследование ме-

тодом циклической вольтамперометрии показало, что реакция, в которую вступает АР **16a**, является не реакцией разрыва связи С—S, как можно было бы ожидать по аналогии с другими диарилсульфонами, а реакцией второго порядка. По мнению авторов [63] этой реакцией является реакция диспропорционирования двух АР с образованием дианиона, в котором происходит разрыв С—S-связи. В свою очередь АР **16c** настолько стабилен, что авторы не предлагают возможные направления его фрагментации в отсутствие доноров протонов:



16

a R₁ = COMe, R₂ = H

b R₁ = R₂ = COMe

c R₁ = R₂ = H

Еще один возможный механизм образования продуктов расщепления С—S-связи при ЭВ диарилсульфонов предложен автором обзора [3], который предположил, что этот процесс протекает через образование аниона аналогичного **B**.

В заключение данного раздела следует отметить, что, хотя реакция разрыва С—S-связи наиболее характерна для АР диарил- и арилалкилсульфонов, она наблюдается также и при ЭВ некоторых других сульфонов, в частности бензоилсульфонов [64] дивинилсульфонов [65] и арилалкилсульфонов.

Заключение

Рассмотренные в обзоре данные позволяют отметить несколько существенных особенностей процесса ЭВ арилсульфонов в апротонных средах.

В настоящее время неизвестны примеры ЭВ в сульфониальной группе связей S=O. В то же время, разрыв связи С—S (десульфуризация) является типичной реакцией сульфонов как в случае sp^3 -, так и в случае sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Если указанная реакция протекает с участием анион-радикалов сульфонов, образующихся в результате переноса первого электрона, ее закономерности описываются в рамках развитых ранее теоретических моделей [5], учитывающих в том числе и влияние компонентов среды на их реакционную способность.

При восстановлении ненасыщенных сульфонов, в которых двойная связь сопряжена с сульфогруппой, наряду с характерными для активированных олефинов реакциями образования симметричных димеров происходит также образование несимметричных ненасыщенных димерных продуктов по цепному механизму. В зависимости от строения сульфона наблюдается как *Z*→*E*-изомеризация, так и изомеризация с изменением местоположения двойной связи. Оба процесса наиболее вероятно протекают по механизму электроиницируемых цепных реакций.

В ряде случаев механизм региоселективного образования продуктов описывается в литературе через образование карбанионов, возникающих за счет дальнейших превращений анион-радикалов и/или дианионов. Природа и выход продуктов электролиза в

каждом конкретном случае зависят не только от структуры исходного соединения и состава католита, но и от способа восстановления (прямое или медиаторное).

ЛИТЕРАТУРА

- The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides. Vd. S. Patai, S. Rappoport, S. Stirling. J. Wiley and Sons, Chichester, 1988, and references cited.
- Байзер М. (ред.) кн. «Органическая электрохимия». Под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. М.: Химия, 1988, 1023 с.
- Simonet J. «The Electrochemical reactivity of sulfones and sulfoxides», Chapter 22 in book 1.
- Volanschi E., Hillebrand M., Berganimi G.F., Simonet J. Proceeding Electrochem. Soc., 2003-12 Mechanistic and synthetic Aspects of Organ. and Biological Electrochemistry, p. 17–20.
- Мендкович А.С., Гультей В.П. Теоретические основы химии органических анион-радикалов. М.: Наука, 1990, 153 с.
- Baizer M., Anderson J.D. J. Org. Chem., 1975, v. 30, p. 31–38.
- Мендкович А.С. Электрохимия, 1992, т. 28, № 4, с. 485.
- Delaunay J., Orlic-Le M., Simonet J. New. J. Chem., 1993, v. 17, p. 393.
- Delaunay J., Orlic-Le M., Simonet J. J. Electrochem. Soc., 1995, v. 142, № 11, p. 3613.
- Delaunay J., Mabon G., Orlic-Le M., Simonet J. Tetrahedron Lett., 1990, v. 31, p. 667.
- Delaunay J., Orlic-Le M., Simonet J. Ibid., 1995, v. 36, p. 2083.
- Berganimi G.F., Delaunay J., Napiot P. e. a. J. Electroanal. Chem., 2004, v. 569(2), p. 175.
- Гультей В.П., Мендкович А.С., Рубинская Т.Я., Русаков А.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990, № 6, с. 1284.
- Гультей В.П., Мендкович А.С., Рубинская Т.Я. Там же, 1987, № 7, с. 1576.
- Salaun J.P., Salaun-Vouix M., Caullet C. C. r. Acad. sci., C., 1975, v. 280, № 2, p. 265.
- Гультей В.П., Коротаева Л.М., Радионов Н.П., Мусеенков А.М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, №11, с. 1150.
- Bewich A., Brown D.J. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1977, № 1, p. 99.
- Гультей В.П., Коротаева Л.М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1982, № 1, с. 165.
- Bellville D.J., Bould N.L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 294.
- Golebiewski A.A., Parkzewski A.A. Acta phys. pol. A., 1972, v. 41, p. 727.
- Bard A.J., Puglisi V.J., Kenkel J.V., Lomax A. Faraday Discus. Chem. Soc., 1973, v. 56, p. 353.
- Wang J.T., Williams F.J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2902.
- Inomata K., Sassoka S., Kobayachi T. e. a. Bull. Chem. Soc. Jap., 1987, v. 60, p. 1767.
- Prigent S., Cauliez P., Simonet J., Peters D.G. Acta Chem. Scand., 1999, v. 53, p. 892.
- Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972, 548 с.
- Hojtink G.J. Rec. trav. chim., 1957, v. 76, p. 885.
- Chien C.K., Wang H.C., Swarc M. e. a. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3100.
- Britton W.E. Topics in organic electrochemistry. Ed. A.J. Fry, W.E. Britton. N.Y.: Plenum press, 1986, p. 239–241.
- Suzuki H., Koyano K., Shida T., Kira A. Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, v. 52, p. 2794.
- Pape J.-Y., Simonet J. Electrochem. Acta, 1978, v. 23, p. 445.
- Lamm B., Ankner K. Acta Chem. Scand., 1978, v. B32, p. 264.
- Djehidiegh N., Mabon G., Simonet J. New. J. Chem., 1989, v. 13, p. 609.
- Horner L., Newman H. Chem. Ber., 1965, v. 98, p. 1715.
- Ankner K., Lamm B., Simonet J. Acta Chem. Scand., 1977, v. B31, p. 742.
- Mozingo R., Wolf D.E., Harris S.A., Folkers K. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 1013.
- Dabby R.E., Kenyon J., Mason R.F. J. Chem. Soc., 1952, p. 4881.
- Truce W.E., Tate D.P., Burdge D.N. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2872.
- Simonet J., Jeminet G. Bull. Soc. Chim., France, 1971, № 7, p. 2754.
- Botrel, Furet E., Fourets O., Pilard J.-F. New J. Chem., 2000, v. 24, p. 815.
- Keller E., Hayes R.G. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3901.
- Wentworth W.E., George R., Keith H. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 1791.
- Steelhammer J.C., Wentworth W.E. Ibid., 1969, v. 51, p. 1802.
- Villar H., Castro E.A., Rossi R.A. Can. J. Chem., 1982, v. 60, p. 2525.
- Rossi R.A. J. Chem. Educ., 1982, v. 59, p. 310.
- Villar H., Castro E.A., Rossi R.A. Z. Naturforsch., 1984, v. 39A, p. 49.
- Andrieux C.P., Saveant J.M., Su K.B. J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 3816.
- Amatore Ch., Combella C., Robveille S. e. a. J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 4754.
- Русаков А.И., Мендкович А.С., Лейбзон В.Н., Миронов Г.С., Гультей В.П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987, № 96, с. 2127.
- Mabon G., Chaquid M., Badre El, Simonet J. Bull. Soc. Chim. Fr., 1992, v. 129, p. 371.
- Lamm B., Ankner K. Acta Chem. Scand., 1977, v. B31, p. 375.
- Lamm B. Tetrahedron Letters, 1972, № 15, p. 1469.
- Lamm B., Simonet J. Acta Chem. Scand., 1974, v. B28, p. 147.
- Jeminet G., Simonet J. C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1971, v. 272, p. 661.
- Manousek O., Exner O., Zuman P. Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 3988.
- Delaunay J., Mabon G., Chaquid M., Orlic A., Simonet J. Tetrahedron Lett., 1992, v. 33, p. 2149.
- Djehidjeh N., Simonet J. Electrochimica Acta, 1989, v. 34 (11), p. 1615.
- Horner L., Meyer E. Liebigs Ann. Chem., 1975, p. 2053.
- Lamm B., Simonet J. Acta Chem. Scand., 1974, v. B28, p. 147.
- Kariv-Miller E., Andruzzi R. J. Electroanal. Chem., 1985, v. 187, p. 175.
- Ciureanu M., Hillebrand M., Volanschi F. J. Mol. Struct., 1993, v. 294, p. 267.
- Ciureanu M., Hillebrand M., Volanschi E. J. Electroanal. Chem., 1992, v. 322, p. 221.
- Cox J.A., Ozment C.L. Ibid., 1974, v. 51, p. 75.
- Constantinescu E., Hillebrand M., Volanschi E., Andrei M., Ivanescu G., Maior O. Ibid., 1995, v. 395, p. 211.
- Бердников Е.А., Савельев В.С., Каргин Ю.М. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 909.
- Арбузов Б.А., Бердников Е.А. Там же, 1966, т. 171, с. 870.