



*А. С. Днепровский  
Т. И. Темникова*

# **Теоретические основы органической химии**

**СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**2-е издание, переработанное**

*Допущено Государственным комитетом СССР  
по народному образованию в качестве учебника  
для студентов химических специальностей  
высших учебных заведений*



*Ленинград, «Химия»  
Ленинградское отделение  
1991*

ББК 547  
Д543  
УДК 547:541 (075.8)

Рецензенты: чл.-корр. АН УССР, д-р хим. наук, проф. А. Ф. Попов; зав. отделом строения и реакционной способности НИИ ФОХ при Ростовском государственном университете чл.-корр. АН СССР, д-р хим. наук, проф. В. И. Минкин.

1991

Д543 Днепровский А. С. и др.  
Теоретические основы органической химии/А. С. Днепровский, Т. И. Темникова: Учебник для вузов.— 2-е изд., перераб.— Л.: Химия, 1991.— 560 с.: ил.  
ISBN 5—7245—0206—2.

Систематизированы и обобщены сведения по строению, реакционной способности и механизмам реакций органических соединений. Показана взаимосвязь реакционной способности и термодинамических характеристик молекул с их строением, рассмотрена роль ион-радикальных стадий в органических процессах. Второе издание (1-е изд.—1979 г.) переработано с учетом новых теоретических представлений и физико-химических исследований.

Студентам химических специальностей вузов и университетов для углубленного изучения курса органической химии. Может быть полезна преподавателям вузов и слушателям факультетов повышения квалификации.

Д 1705000000—053 53—91  
050(01)—91

ББК 547

ISBN 5—7245—0206—2 © А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, 1991.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
<b>ЧАСТЬ ПЕРВАЯ</b>	
<b>СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b> 11	
Глава I. Химические связи в органических соединениях	12
Типы химических связей	13
Метод локализованных пар и метод молекулярных орбиталей. Гибридизация	17
Понятие об электроотрицательности	20
Свойства ковалентных связей и соединений, образующихся при их участии	23
Принцип аддитивности. Общие представления	23
Энтальпии образования органических соединений. Энергии ковалентных связей	24
Длина ковалентных связей. Понятие о ковалентном радиусе	28
Поляризуемость молекул и ковалентных связей	30
Полярность ковалентных связей и дипольные моменты молекул	33
Строение соединений с продолженной системой непосредственно связанных между собою атомов, находящихся в состоянии $sp^2$ -гибридизации	38
Строение алифатических соединений	39
Строение ароматических соединений. Молекулярно-орбитальное описание	41
Строение циклических соединений с $4n+2$ -электронами. Ароматичность и антиароматичность	45
Гомоароматичность	49
Представление о нецелочисленных кратных связях	49
Глава II. Теория взаимного влияния атомов в органических соединениях	52
Общие представления о поляризации связей в органических молекулах вследствие внутримолекулярного взаимодействия атомов	53
Методы оценки взаимного влияния атомов	54
Полярный эффект (эффект поля + индуктивный эффект)	55
Передача полярного эффекта в молекуле	60
Недостаточность представлений о полярном эффекте для объяснения передачи эффектов заместителей через систему $\pi$ -электронов	63
Эффект сопряжения	64
Влияние структурных факторов на степень проявления эффекта сопряжения	68
Эффекты сопряжения атомов элементов третьего периода	74
Эффекты сверхсопряжения и обратного сверхсопряжения	76
Эффект обратного сверхсопряжения	76
Эффект обратного сверхсопряжения	78
Методы графического изображения влияния заместителей на изменение распределения электронной плотности	79
Метод электронного резонанса	80
Количественная оценка влияния заместителей на равновесные процессы	84
Корреляционное уравнение Гаммета	84
$\sigma$ -Константы Гаммета	85
Множественность $\sigma$ -констант заместителей	87
Стерические константы заместителей	97

Глава III. Кислотные и основные свойства органических соединений. Кислотно-основные взаимодействия	98
Бренстедовская кислотность и основность органических соединений	99
Бренстедовская кислотность	101
Бренстедовская основность	112
Льюисовская кислотность и основность органических соединений	116
Концепция жестких и мягких кислот и оснований	118
Водородная связь	120
Донорно-акцепторные комплексы	133
Глава IV. Карбокатионы	142
Методы генерирования карбокатионов	144
Методы регистрации карбокатионов в растворах	147
Влияние структурных факторов на стабильность карбокатионов и закономерности делокализации в них положительного заряда	150
Количественная оценка влияния заместителей на стабильность карбокатионов	154
Неклассические карбокатионы	156
Карбокатионы с двумя $\sigma$ -связями при $\bar{C}$ -атоме	158
Глава V. Карбанионы	161
Методы генерирования карбанионов	162
Влияние структурных факторов на стабильность карбанионов	165
Методы количественной оценки влияния заместителей на стабильность карбанионов	167
Стереохимия процессов, протекающих с промежуточным образованием карбанионов	171
Глава VI. Свободные радикалы и радикал-ионы	175
Методы регистрации свободных радикалов	175
Типы свободных радикалов, их структура и распределение в них спиновой плотности	178
Энергии диссоциации связей. Термодинамическая и кинетическая стабильность свободных радикалов	181
Свободные радикалы, содержащие в качестве радикального центра атом кислорода или азота	184
Генерирование свободных радикалов	187
Основные пути превращения свободных радикалов	189
Методы обнаружения свободных радикалов как интермедиатов в реакциях органических соединений	191
Карбены	192
Ион-радикалы	196
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
<b>МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ</b>	199
Глава VII. Общие представления о механизмах органических реакций	200
Классификация органических реакций. Механизм реакции	201
Методы установления механизмов реакций	204
Кинетические методы изучения механизмов органических реакций	209
Теория переходного состояния	211
Кинетические изотопные эффекты	217
Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов реакции	221
Принцип Белла — Эванса — Поляни. Постулат Хэммонда. Уравнение Маркуса	222

Глава VIII. Растворители и их роль в химических процессах	227
Типы межмолекулярных взаимодействий в растворах	230
Физические константы растворителей и их классификация	232
Роль растворителей в химических процессах	237
Количественные параметры полярности растворителей	240
Глава IX. Количественное рассмотрение реакционной способности органических соединений	245
Соотношение линейности свободных энергий. Корреляционные уравнения	246
Использование корреляционных уравнений для изучения механизмов реакций	253
Энергии локализации и их использование	260
Метод возмущенных молекулярных орбиталей	263
Донорно-акцепторное взаимодействие	266
Метод граничных орбиталей. Оценка возможности протекания согласованных реакций	270
Глава X. Реакции переноса протона	272
Кинетическая кислотность. Уравнение Бренстеда	273
Механизм переноса протона	275
Кислотно-основный катализ	277

### ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

### МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Глава XI. Диссоциативные нуклеофильные процессы. Мономолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление	282
Общие представления о механизмах реакций нуклеофильного замещения	282
Стереохимическое течение реакций нуклеофильного замещения	284
Кинетический характер реакций нуклеофильного замещения	285
Кинетика реакций мономолекулярного замещения	286
Влияние структурных факторов на скорости $S_N1$ -реакций	289
Электронные факторы	289
Стерические факторы	291
Участие соседних групп	294
Влияние растворителей в реакциях мономолекулярного замещения	296
Взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом. Избирательность реакций мономолекулярного замещения	300
Реакции мономолекулярного отщепления. Соотношение скоростей мономолекулярного замещения и отщепления	304
Ионнопарный механизм реакций нуклеофильного замещения и отщепления	308
Глава XII. Синхронные нуклеофильные процессы. Бимолекулярное нуклеофильное замещение	316
Влияние строения субстрата на реакционную способность в реакциях $S_N2$	319
Стерические факторы	320
Электронные эффекты заместителей в субстрате	321
Природа уходящей группы	325
Роль нуклеофила. Нуклеофильная реакционная способность реагента	327
Стерические факторы	327
Электронные факторы	328
Влияние растворителя на скорость $S_N2$ -реакций	331
Квантовохимическая интерпретация нуклеофильной реакционной способности	336
Реакционная способность амбидентных нуклеофилов. Правило Корнблюма	338

Конкуренция моно- и бимолекулярного замещения . . . . .	340
Механизмы реакций сольволиза . . . . .	343
<b>Глава XIII. Синхронные нуклеофильные процессы. Реакции нуклеофильного отщепления . . . . .</b>	<b>350</b>
Карбанионный механизм реакций отщепления. Различия между карбанионным и синхронным механизмами . . . . .	352
Бимолекулярный механизм реакций отщепления . . . . .	357
Влияние строения реагентов на скорость бимолекулярного отщепления . . . . .	358
Позиционная селективность в реакциях бимолекулярного отщепления. Правила Зайцева и Гофмана . . . . .	364
Стереохимия бимолекулярного отщепления . . . . .	369
Конкуренция бимолекулярного замещения и отщепления . . . . .	373
<b>Глава XIV. Ассоциативные электрофильные процессы. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду . . . . .</b>	<b>375</b>
Характер электрофильного реагента . . . . .	375
Механизм реакций электрофильного ароматического замещения. Роль промежуточных комплексов . . . . .	378
Реакционная способность полициклических углеводородов . . . . .	385
Ориентация в реакциях электрофильного замещения. Влияние строения субстрата на скорость и избирательность процесса . . . . .	385
Влияние заместителей на относительное количество <i>орто</i> - и <i>пара</i> -изомеров . . . . .	391
Аномальная селективность в реакциях электрофильного замещения . . . . .	392
Ион-радикальный механизм электрофильного замещения . . . . .	396
<b>Глава XV. Ассоциативные электрофильные процессы. Реакции электрофильного присоединения к кратным связям . . . . .</b>	<b>398</b>
Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Реакции сопряженного присоединения и «аномальное» галогенирование . . . . .	400
Стереохимия присоединения галогенов и понятие о мостиковых ионах . . . . .	402
Стереохимия и механизм присоединения галогеноводородов . . . . .	411
<b>Глава XVI. Ассоциативные нуклеофильные процессы. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду . . . . .</b>	<b>415</b>
Мономолекулярное замещение . . . . .	416
Двухстадийный механизм реакций нуклеофильного замещения. Комплексы Мейзенгеймера . . . . .	418
Влияние строения реагентов и природы нуклеофила на скорость замещения . . . . .	421
Нуклеофильное замещение в неактивированных системах . . . . .	427
Ион-радикальный механизм нуклеофильного замещения . . . . .	428
<b>Глава XVII. Ассоциативные нуклеофильные процессы. Реакции нуклеофильного присоединения к кратным связям углерод-кислород и углерод-азот . . . . .</b>	<b>431</b>
Механизм присоединения по С=О-связи. Влияние строения реагентов на скорость реакции . . . . .	435
Взаимодействие карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофильными реагентами. Проблема смены скоростьопределяющей стадии процесса . . . . .	437
Роль кислотно-основного катализа в реакциях нуклеофильного присоединения по кратным связям . . . . .	442
Механизмы конденсации карбонильных соединений . . . . .	445
Гидролиз и образование сложных эфиров . . . . .	449
Зависимость механизма гидролиза производных карбоновых кислот от их строения и условий проведения реакций . . . . .	457

<b>Глава XVIII. Нуклеофильное замещение у винильного атома углерода . . . . .</b>	<b>462</b>
Мономолекулярное нуклеофильное замещение . . . . .	464
Нуклеофильное присоединение — отщепление . . . . .	468
Отщепление — присоединение . . . . .	472

#### ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

<b>МЕХАНИЗМЫ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ И СОГЛАСОВАННЫХ РЕАКЦИЙ . . . . .</b>	<b>474</b>
---	------------

<b>Глава XIX. Диссоциативные гомолитические процессы. Реакции термоллиза органических соединений . . . . .</b>	<b>476</b>
--	------------

Диалкилпероксиды . . . . .	478
Диацилпероксиды . . . . .	479
Азосоединения . . . . .	484

<b>Глава XX. Синхронные гомолитические процессы. Реакции свободнорадикального замещения в алифатическом ряду . . . . .</b>	<b>488</b>
--	------------

Общие закономерности протекания цепных свободнорадикальных реакций . . . . .	491
Селективность свободнорадикального замещения . . . . .	494
Факторы, влияющие на реакционную способность органических соединений в реакциях свободнорадикального отрыва атома водорода . . . . .	497
Тепловой эффект реакции и природа радикала . . . . .	497
Влияние полярных заместителей на скорость свободнорадикального замещения . . . . .	499
Роль стерических факторов в реакциях свободнорадикального замещения. Стереохимия реакций . . . . .	503
Роль сольватационных эффектов в реакциях свободнорадикального замещения . . . . .	505
Установление механизма передачи цепи . . . . .	509

<b>Глава XXI. Ассоциативные гомолитические процессы. Реакции свободнорадикального присоединения . . . . .</b>	<b>513</b>
---	------------

Обратимость свободнорадикального присоединения . . . . .	514
Влияние структуры субстрата на направление и скорость присоединения . . . . .	517
Стереохимия свободнорадикального присоединения . . . . .	523
Реакции гомолитического замещения в ароматическом ряду . . . . .	524

<b>Глава XXII. Согласованные процессы. Реакции циклоприсоединения . . . . .</b>	<b>529</b>
---	------------

Возможные механизмы реакции Дильса — Альдера. Кинетические и стереохимические закономерности реакции . . . . .	530
Механизм реакции Дильса — Альдера. Молекулярно-орбитальное рассмотрение . . . . .	538
Заключение . . . . .	544
Библиографический список . . . . .	547
Предметный указатель . . . . .	552



Настоящая книга написана на базе курса теоретических основ органической химии, читаемого на химическом факультете Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени государственного университета. Курс читается после общих курсов органической химии, химической термодинамики и кинетики, квантовой химии и предполагает знакомство с основными положениями этих дисциплин, в том числе с элементарными представлениями о строении органических соединений и механизмах реакций. Параллельно данному курсу читаются курсы стереохимии и физических методов исследования органических соединений. Прохождение этих дисциплин учитывалось при составлении программы по теоретическим основам органической химии, и понятия этих курсов рассматриваются как знакомые студентам. При обсуждении вопросов, связанных со строением органических соединений, в книге широко используются данные, полученные с применением физических методов, однако основы методов, как правило, не рассматриваются, так как в противном случае это привело бы к неоправданному расширению соответствующих разделов.

Учение о реакционной способности органических соединений и механизмах их реакций составляет основную часть книги. Со времени выхода первого издания (1979 г.) методология исследования механизмов органических реакций, а также интерпретации влияния строения органических соединений на их реакционную способность сохранила свою принципиальную основу, но продолжала развиваться, вовлекая в сферу своего внимания новые классы органических соединений и новые типы реакций, которые ранее были исследованы недостаточно. В последнее время органическая химия от качественных теоретических представлений все шире переходит к количественной трактовке реакционной способности органических соединений, широкому использованию структурно-кинетических закономерностей, корреляционного анализа, результатов изучения термодинамики органических соединений и реакций. Все шире для фундаментального обоснования концепций физической органической химии, возникших на обобщении экспериментальных данных, используются квантовохимические представления. В то же время развитие экспериментальных методов позволяет более детально исследовать элементарные стадии органических реакций на количественном уровне.

Ограниченный объем книги не позволил детально рассмотреть все механизмы реакций основных классов органических соединений. Мы вынуждены были сосредоточиться на наиболее

принципиальных и подробно изученных примерах. Рассмотренные на их базе закономерности являются общими для всех органических процессов, и эту общность мы стремились проследить во всем курсе. По сравнению с первым изданием в книгу включены две новые главы. Одна из них посвящена реакциям переноса протона, поскольку именно на этих процессах проверялись некоторые общие концепции современной теоретической органической химии. Кроме того, знание закономерностей этих реакций необходимо для понимания природы одного из важнейших типов катализа в органической химии — кислотно-основного катализа. Вторая глава охватывает вопросы, связанные с исследованием механизмов нуклеофильного замещения у винильного атома углерода. Мы сочли целесообразным включить эту главу в курс, поскольку механизмы указанной реакции отличаются большим многообразием. Небольшие изменения в строении реагирующих соединений способны привести к изменению как механизма, так и основного направления реакции. Предсказание вероятных следствий таких изменений возможно только при глубоком понимании общих закономерностей, связывающих строение органических соединений с их реакционной способностью.

В книге не рассматриваются процессы электрофильного замещения в алифатическом ряду, поскольку их подробное обсуждение подразумевает знание многих экспериментальных фактов из химии металлорганических соединений, которые не входят в общие курсы органической химии. С этими вопросами читатель может ознакомиться в книге *О. А. Реутова, И. П. Белецкой, В. И. Соколова «Механизмы реакций металлорганических соединений»* (М.: Химия, 1972). Очень кратко в настоящей книге рассматриваются механизмы согласованных процессов. Данные разделы являются, бесспорно, очень важными и бурно развивающимися, но их подробное изложение потребовало бы резкого увеличения объема курса. В связи с этим мы вынуждены были ограничиться только самыми общими принципами рассмотрения этих реакций. Для более глубокого изучения этих вопросов следует воспользоваться литературой, рекомендованной в соответствующих разделах.

Основой, на которой строится курс, является теория химического строения и взаимного влияния атомов, а также теория переходного состояния, которые в настоящее время не потеряли актуальности и наиболее широко используются химиками-органиками и специалистами в области физической органической химии. Бурное развитие квантовохимической теории реакционной способности, и в первую очередь метода возмущений молекулярных орбиталей, побудило нас в ряде случаев продемонстрировать как возможности этих методов для интерпретации механизмов реакций и реакционной способности органических соединений, так и их связь с классическими представлениями каче-

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ственной электронной теории в органической химии. Конечно, по необходимости это делалось в очень лаконичной форме и на небольшом числе наиболее простых примеров, но мы надеемся, что основная задача авторов в этой области — стимулировать интерес читателя к глубокому изучению этих методов — будет в какой-то степени решена.

Для развития научного мышления студентов и молодых специалистов, а также для детального знакомства с проблемами, излагаемыми в учебнике, большое значение имеет чтение монографий, обзоров и оригинальных статей. С целью экономии места библиография в книге дается в определенном порядке. Сначала цитируются общие монографии, сборники, периодические сборники. Для наиболее распространенных журналов в списке литературы указывается только порядковый номер, а ссылки на год, том и страницу приводятся в тексте. Далее в обычном порядке цитируется литература к конкретным разделам курса. Естественно, что в учебнике невозможно привести исчерпывающую библиографию, в связи с чем цитируются только наиболее принципиальные работы, а также работы, носящие обзорный характер. Читателям, желающим познакомиться более подробно с литературой по отдельным типам органических реакций, мы рекомендуем обратиться к блестящей книге Дж. Марча «Органическая химия» (М.: Мир, 1987), в которой содержится обширная библиография, а также приводится множество примеров использования закономерностей физической органической химии для целей органического синтеза.

Материал второго издания подвергся существенной переработке за счет как включения результатов работ последнего десятилетия, так и развития тех теоретических концепций, которые кратко излагались в первом издании, но были более детально разработаны в последние годы. Это относится прежде всего к роли ион-радикалов в механизмах реакций органических соединений, а также к использованию представлений о варьированном строении активированного комплекса для предсказания изменений в селективности органических реакций. В ряд разделов внесены исправления, обусловленные пересмотром некоторых положений теории в связи с появлением новых экспериментальных данных.

Авторы глубоко признательны чл.-корр. АН УССР А. Ф. Попову, чл.-корр. АН СССР В. И. Минкину, коллективу Научно-исследовательского института физической и органической химии при Ростовском государственном университете, чья доброжелательная критика способствовала улучшению этой книги, а также читателям первого издания, замечания которых помогли исправить вкравшиеся ошибки и неточности. Эта книга не могла бы появиться без поддержки коллектива кафедры физической органической химии ЛГУ, которую авторы все время ощущали во время работы над курсом.

Как из ряда слов составляется речь, а из совокупности теней — определенные образы, так из массы постигнутых фактов, состоящих в связи друг с другом, рождается знание в его возвышенном, лучшем смысле.

А. М. Бутлеров

Основой для описания реакционной способности органических соединений является теория химического строения органических молекул. Представление о том, что органическая молекула может быть описана как набор атомов, связанных в определенной последовательности ковалентными связями, оказалось очень плодотворным и дало возможность построить единую структурную теорию в органической химии. Впоследствии теория химического строения была расширена и уточнена за счет введения электронных представлений. Это дало возможность не только классифицировать органические соединения и реакции, но и предсказывать, хотя бы на качественном уровне, к каким изменениям в физических или химических свойствах молекул приведет то или иное изменение ее структуры.

В настоящее время с развитием квантовохимических представлений для описания строения молекул пользуются одним из двух методов. В методе молекулярных орбиталей молекула рассматривается как система, состоящая из ядер и электронов, находящихся в поле всех ядер и размещающихся на молекулярных орбиталях, охватывающих всю молекулу. При использовании второго метода — метода локализованных пар — предполагается, что электроны находятся на локализованных двухцентровых двухэлектронных орбиталях, расположенных между парами ядер. Бесспорно, первый из этих методов является более строгим и общим. В то же время теоретический анализ показывает, что результаты, получаемые при использовании этих двух методов, могут быть достаточно близкими, если рассматриваются свойства молекулы, обусловленные суммарной энергией всех электронов, а также если в молекуле отсутствуют низкие по энергии вакантные орбитали. Поэтому для большинства органических молекул метод локализованных пар дает хорошие результаты. Именно с этим и связан тот факт, что теория химического строения молекул оказалась столь плодотворной в органической химии и до настоящего времени не потеряла своего значения.

В первом приближении свойства химических связей в органических молекулах считаются постоянными. Отклонения от этого постоянства связывают с проявлением взаимного влияния атомов в молекуле. Использование представлений о взаимном влиянии позволяет не только предсказывать, как будут изменяться свойства стабильных молекул при изменении их строения, но и делать выводы об устойчивости малостабильных органических частиц — карбокатионов, карбанионов и свободных радикалов. Хотя теория взаимного влияния атомов и возникла в результате обобщения экспериментального материала, в настоящее время ее представлениям можно найти четкие квантовохимические аналоги (см., например, [10, 70]). Как правило, при использовании квантовохимических методов и подходов, основанных на электронной теории химического строения, мы приходим к аналогичным выводам. В то же время применение последнего подхода позволяет более четко проследить общность, имеющуюся между отдельными органическими соединениями, и пользоваться той классификацией органических молекул и реакций, которая оказалась столь плодотворной в структурной органической химии.

## Глава I

### ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Всякая химическая реакция сопровождается разрывом старых и образованием новых связей. Поэтому знание характеристик химических связей, хотя бы и приближенных, оказывается очень полезным для понимания природы химического процесса. Прежде всего это относится к энергиям связей, а также к дипольным моментам. Последние характеризуют распределение электронной плотности в молекуле и позволяют оценить заряды на атомах, между которыми осуществляется взаимодействие.

Представления о постоянстве свойств ковалентных связей, а также о возможности использования принципа аддитивности для расчета свойств органических молекул, не являются строго обоснованными теоретически. Наоборот, можно было бы ожидать, что за счет взаимного влияния атомов все характеристики ковалентных связей будут изменяться при переходе от одной молекулы к другой. Однако обобщение большого эмпирического материала показывает, что при рассмотрении свойств углеводородов, их монофункциональных, а также полифункциональных производных, в которых функциональные группы находятся на значительном удалении друг от друга, эти предположения выполняются достаточно хорошо. С их помощью можно с достаточной степенью точности оценивать энергетические и геометрические

характеристики большинства сравнительно простых органических молекул. При переходе к более сложным, полифункциональным молекулам результаты такого расчета могут сильно отличаться от экспериментальных значений. В этом случае мы можем рассматривать различия между расчетом и экспериментом как проявление взаимного влияния атомов и рассматривать разность экспериментального и вычисленного значений как количественную характеристику этого влияния.

В настоящей главе мы рассмотрим свойства химических связей в таких органических молекулах, где отсутствует существенное взаимное влияние несвязанных атомов.

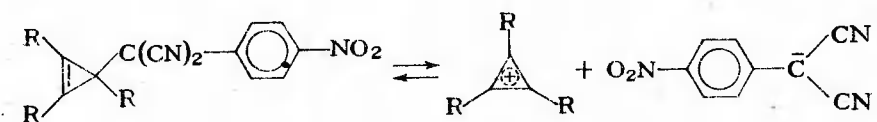
### ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Молекулы органических соединений построены из атомов, как правило, соединенных друг с другом посредством ковалентных связей. Ионные связи в индивидуальных органических соединениях встречаются редко, особенно, если заряд в ионе локализован в основном на атоме углерода. Атом углерода в ионных соединениях может быть как положительно, так и отрицательно заряженным, т. е. могут существовать органические катионы и анионы, противоположными для которых являются, как правило, соответственно неорганические анионы и катионы:



Примерами соединений, содержащих органические катионы, являются трифенилметановые красители.

В растворе многие органические соединения, имеющие ковалентные связи между атомом углерода и гетероатомом (галогена, кислорода), способны распадаться на ионы вследствие взаимодействия с растворителем. В последние годы обнаружены примеры соединений, диссоциирующих в растворе с образованием ионов с разрывом связи C—C [44, 1984, т. 106, с. 6726]:



В начальной стадии развития электронной теории Льюисом (1916 г.) было выдвинуто представление о ковалентной связи как обобществленной паре электронов. Для объяснения свойств различных атомов образовывать определенное число ковалентных связей было сформулировано правило октета, согласно которому при образовании молекул из атомов второго периода происходит заполнение внешней электронной оболочки с образованием устойчивой восьмиелектронной системы (оболочки инертного газа). Четыре электронные пары могут образовывать ковалент-

ные связи или находиться в виде неподеленных электронных пар. Поскольку у атомов элементов второго периода имеются четыре достаточно низких по энергии орбитали, способные принимать участие в образовании химических связей (одна  $2s$ -орбиталь и три  $2p$ -орбитали), а  $3s$ - и  $3p$ -орбитали значительно выше по энергии и не принимают существенного участия в связывании, наиболее выгодное энергетическое состояние достигается при наличии у каждого атома восьмиэлектронной оболочки.

При переходе к элементам третьего и последующего периодов правило октета теряет свою силу, так как появляются достаточно низкие по энергии  $d$ -орбитали. В связи с этим атомы высших периодов могут образовывать более четырех ковалентных связей, так, например, известны соединения пятивалентного фосфора  $P(C_6H_5)_5$ , шестивалентной серы  $SF_6$  и т. д. В металлокомплексных соединениях, как правило, наиболее устойчивыми оказываются соединения с восемнадцатизлектронной внешней оболочкой, т. е. в образовании связей принимают участие все  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбитали внешнего электронного слоя.

Несмотря на приближенность, октетная модель оказалась удачной для описания строения органических соединений: она дает возможность делать правильные выводы о их строении и обладает предсказательной силой. В большинстве случаев выводы, сделанные на основе октетной модели, совпадают с получаемыми при применении более строгого метода описания строения органических молекул — метода молекулярных орбиталей — и согласуются с физическими и химическими свойствами молекул. Приведем несколько примеров.

Для молекулы оксида углерода можно написать две структурные формулы\*:

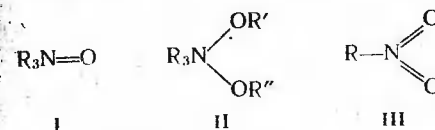


В первой, соответствующей формуле  $C=O$ , атом углерода имеет 6 электронов, во второй 8, что было достигнуто смещением неподеленной электронной пары кислорода на связь между атомами O и C.

Правильность заключения о том, что в оксиде углерода между атомами кислорода и углерода имеется тройная связь, подтверждена спектроскопически: в ИК-спектре оксида углерода имеется максимум при  $2155 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует частоте валентных колебаний атомов, соединенных тройной связью; характеристическая частота  $C=O$ -связи равна  $1700 \text{ см}^{-1}$ . Со второй формулой согласуется и весьма малый дипольный момент оксида углерода:  $\mu = 0,12D$ . Дипольный момент двойной связи  $C=O$  (например, в молекулах карбонильных соединений) составляет  $2,4-2,6D$ .

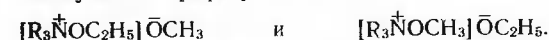
\* Здесь и в некоторых случаях далее для четкого указания о распределении в молекуле электронов, принадлежащих разным атомам, они изображаются по-разному: ●, ○, × и т. п.

До работы Льюиса считали, что атом азота, находящийся в V группе таблицы Д. И. Менделеева, может быть пятивалентным. К соединениям с пятивалентным атомом азота относили следующие:

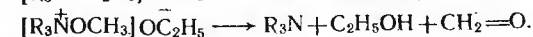
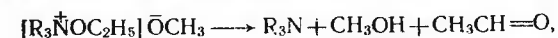


В соответствии с октетной теорией Льюиса атом азота не может иметь более четырех ковалентных связей и, следовательно, все эти формулы неверны. Оксид амина должен иметь координационную связь между атомами азота и кислорода  $R_3\overset{+}{N}::\overset{-}{O}$ :

Вопрос о строении соединений типа II был разрешен Мейзенхеймером в 1913 г. Им было показано, что эти соединения, существующие только в растворах, при разных  $R'$  и  $R'' = CH_3$  и  $C_2H_5$  могут быть в виде двух изомеров, для которых он предложил следующие формулы:

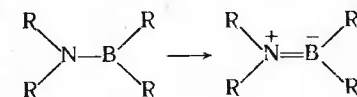


Они получают в растворах при добавлении к оксидам аминов последовательно либо  $C_2H_5I + CH_3ONa$ , либо  $CH_3I + C_2H_5ONa$ ; при нагревании эти соединения разлагаются с образованием различных продуктов распада, что и подтверждает их строение:



Структура нитросоединений(III) будет рассмотрена ниже.

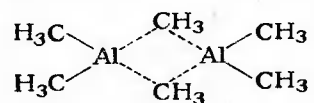
На основании правила октета следует, что в аминоборпроизводных между атомами азота и бора должна быть двойная связь (простая и координационная), образовавшаяся вследствие перекрывания орбиталей неподеленной электронной пары азота с вакантной орбиталью бора:



И действительно, такие соединения могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров.

Во всех рассмотренных случаях мы считали, что ковалентная связь образуется за счет обобществления пары электронов, которая локализуется в поле двух ядер (локализованная двухцентровая связь). Наряду с этим возможно образование двухэлектронных трехцентровых связей. Такие связи часто встречаются в борорганических и металлоорганических соединениях. Например,

для димера триметилалюминия предложено следующее строение:



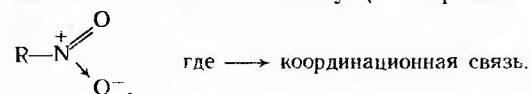
Каждый атом алюминия связан с двумя метильными группами обычными ковалентными связями. Две трехцентровые связи связывают оставшиеся две метильные группы одновременно с двумя атомами алюминия. О различном характере связей C—Al свидетельствует их неодинаковая длина (0,20 и 0,23 нм).

Две формально трехэлектронные связи имеются в карбоксилат-анионе и в нитрогруппе:

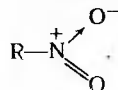


В нитрогруппе в образовании дополнительной к ковалентным связям между атомами азота и кислорода двухэлектронной трехцентровой связи принимают участие электроны неподеленной пары азота, который получает полный положительный заряд, а отрицательный заряд распределен между двумя атомами кислорода.

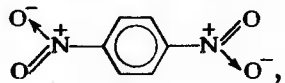
Соединения с двумя формально трехэлектронными связями могут быть изображены в виде соединений только с двухэлектронными связями по Льюису (с сохранением правила октета):



Но с тем же правом можно написать и такую формулу:



Обе формулы отвечают соединениям, равноценным по энергии образования, но имеют разной кратности связи между атомами азота и кислорода. Путем определения межъядерных расстояний установлено, что длины обеих связей одинаковы. Равноценность обеих связей следует также из определения дипольного момента *n*-динитробензола. Если бы NO-связи были неравноценны по распределению в них электронной плотности, то вследствие вращения по связи N—C<sub>аром</sub> следовало ожидать у *n*-динитробензола дипольного момента, так как при любой взаимной ориентации NO<sub>2</sub>-групп, кроме centrosymmetricной, соединение



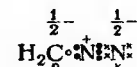
должно характеризоваться дипольным моментом, отличным от нуля. Экспериментально показано, что *n*-динитробензол не имеет дипольного момента и, следовательно, обе нитрогруппы имеют одинаковое распределение электронов между атомами N и O.

Существует общее правило, с которым мы более подробно познакомимся при рассмотрении метода электронного резонанса: если соединение может быть изображено двумя или несколькими электронными формулами, близкими по энергиям и различающимися только распределением электронов, то ни одна из этих формул не отражает истинного строения молекулы. В действительности молекула имеет распределение электронов по связям, промежуточное между изображаемыми этими формулами.

В качестве еще одного примера рассмотрим строение диазومتана. Установлено, что диазومتан имеет линейное строение. С использованием правила октета строение молекулы можно изобразить в виде двух структур:



Поскольку обе эти формулы имеют одно и то же расположение ядер и различаются только по распределению электронов по связям, действительное строение молекулы является промежуточным, т. е. между C и N должна быть трехэлектронная связь, а между двумя атомами азота — пятиэлектронная, и отрицательный заряд распределен между крайними атомами:



Критерием правильности представлений о строении соединений в виде структур, промежуточных по распределению электронов между структурами с целочисленными связями, служат длины связей, являющиеся промежуточными между длинами простой и двойной или двойной и тройной связей, а также спектральные характеристики, в частности, частоты валентных колебаний в ИК-спектрах, о чем речь будет ниже.

#### МЕТОД ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ПАР И МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ГИБРИДИЗАЦИЯ.

Предположение Льюиса о химической связи как обобществленной паре электронов носило сугубо качественный характер. Значительно более строгая интерпретация природы химической связи была дана на основе квантовой механики. Образование ковалентной связи между атомами в двухатомной молекуле рассматривается как результат взаимодействия двух орбиталей, на каждой из которых находится по одному электрону. При этом происходит образование молекулярных орбиталей. Если атомные



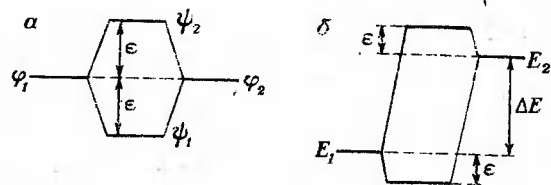


Рис. 1-1. Схема возмущения первого порядка при взаимодействии орбиталей с равными энергиями (а) и возмущение второго порядка при взаимодействии орбиталей, сильно различающихся по энергии (б)

орбитали описываются волновыми функциями  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , то молекулярные орбитали можно рассматривать как линейную комбинацию атомных орбиталей (метод МО ЛКАО):

$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2; \quad \psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2.$$

Используя метод возмущений молекулярных орбиталей, который более подробно будет рассмотрен в гл. IX, можно показать, что энергия одной из молекулярных орбиталей ниже, чем энергия атомных орбиталей, участвующих во взаимодействии, а энергия второй выше. В первом приближении можно считать, что расщепление орбиталей симметрично\*, т. е. понижение энергии орбитали с волновой функцией  $\psi_1$  равно повышению энергии орбитали с волновой функцией  $\psi_2$ . Если атомные орбитали имеют одинаковую энергию (рис. 1-1, а) величина расщепления определяется как  $\beta$ , где  $\beta$  — резонансный интеграл. Для орбиталей, сильно различающихся по энергии (рис. 1-1, б), величина расщепления определяется выражением:

$$\epsilon = \beta^2 / (E_2 - E_1),$$

где  $(E_2 - E_1)$  — разница в энергиях взаимодействующих орбиталей; величина резонансного интеграла  $\beta$  пропорциональна перекрытию орбиталей.

Поскольку электроны оказываются на наиболее низкой по энергии орбитали  $\psi_1$ , при взаимодействии орбиталей происходит выигрыш в энергии. Очевидно, что аналогичный выигрыш будет и в том случае, если на одной из взаимодействующих орбиталей первоначально находятся два электрона, а вторая орбиталь является свободной (донорно-акцепторная связь). Если же взаимодействуют две занятые орбитали, то в первом приближении можно считать, что суммарная энергия электронов при этом не изменяется.

При рассмотрении электронного строения многоатомных молекул обычно используется один из двух подходов. Согласно одному из них, рассматривается взаимодействие пар атомных орбиталей с образованием локализованных двухцентровых орбиталей. При другом подходе молекулярные орбитали делокали-

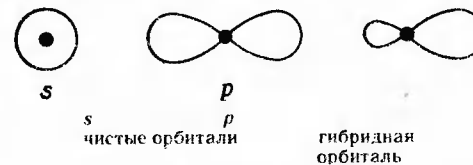
зованы по всей молекуле и строятся как линейная комбинация всех атомных орбиталей. Первый из этих подходов, хотя и является менее строгим, позволяет провести параллель между методом молекулярных орбиталей и классической теорией химического строения.

Подробный анализ двух подходов показывает [10, с. 57], что в тех случаях, когда рассматриваются коллективные свойства молекулы (геометрия, энергия образования, распределение электронной плотности), эти подходы дают практически эквивалентные результаты, и различия наблюдаются только в тех случаях, когда сравниваются энергии отдельных орбиталей.

При использовании модели с локализованными связями необходимо использовать такой набор орбиталей, при котором перекрывание орбиталей максимально. В связи с этим вводится понятие гибридизации орбиталей. Атом углерода в основном состоянии имеет следующую электронную конфигурацию  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ; при возбуждении атома один из  $s$ -электронов переходит в  $2p$ -состояние:

1s	2s	2p
↑↓	↓	↓ ↓ ↓

Как уже говорилось, энергия взаимодействия орбиталей тем больше, чем больше их перекрывание. Поэтому в образовании связей с атомами водорода участвуют гибридные орбитали, являющиеся линейной комбинацией  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Если атом углерода образует четыре  $\sigma$ -связи, он находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации: за счет взаимодействия одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей образуются четыре гибридные орбитали:



Если атом углерода имеет три  $\sigma$ -связи, три гибридные орбитали образуются за счет смешения одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей ( $sp^2$ -гибридизация); в случае образования атомом углерода двух  $\sigma$ -связей образуется две  $sp$ -гибридные орбитали. За счет перекрывания гибридных орбиталей с орбиталями других атомов образуются  $\sigma$ -связи, а за счет перекрывания  $p$ -орбиталей, не участвующих в образовании гибридных орбиталей, происходит образование  $\pi$ -связей.

Гибридизационная модель достаточно хорошо описывает особенности геометрического строения органических молекул. Можно показать, что угол между гибридными орбиталями зависит от характера гибридизации и увеличивается при увеличении  $s$ -характера орбитали. Кроме того, чем больше  $p$ -характер гибри-

\* Более точное рассмотрение показывает, что увеличение энергии орбитали  $\psi_2$  несколько больше, чем уменьшение энергии орбитали  $\psi_1$ .

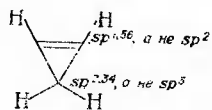
ной орбитали, тем более она вытянута и тем дальше центр тяжести ее электронного облака от ядра атома. Различие в форме и направленности орбиталей проявляется в длинах связей, валентных углах и других характеристиках.

В настоящее время для экспериментальной оценки характера гибридной орбитали с успехом используют значения констант спин-спинового взаимодействия ядра углерода  $^{13}\text{C}$  с протоном в связи  $^{13}\text{C}-\text{H}$ .

Показано, что между степенью  $s$ -характера орбитали и этой величиной ( $J_{\text{C-H}}$ ) есть линейная корреляция:

Гибридная орбиталь	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
Степень $s$ -характера, %	25	33	50
$J_{\text{C-H}}$ , Гц	125 (метан)	159 (бензол)	249 (ацетилен)

Представление о строгой эквивалентности гибридных орбиталей является достаточно упрощенным и соблюдается только для симметричных молекул. В более общем случае можно говорить о регибридизации орбиталей — увеличении  $s$ -характера одних гибридных орбиталей и  $p$ -характера других. Уменьшение угла между орбиталями, образующими связь  $\text{C}-\text{C}$  в напряженных циклических углеводородах, приводит к росту их  $p$ -характера. В результате увеличивается  $s$ -характер орбиталей, образующих связь  $\text{C}-\text{H}$ , что находит отражение в значениях  $J_{\text{C-H}}$ . Так, в циклопропане эта величина составляет 160 Гц и, таким образом, орбитали, участвующие в образовании связи с  $\text{H}$ , значительно ближе к  $sp^2$ , чем к  $sp^3$ -орбиталям. В циклопропане в образовании связей  $\text{C}-\text{H}$  принимают участие следующие гибридные орбитали атома  $\text{C}$ :



Если гибридные орбитали образованы с нецелочисленным соотношением  $s$ - и  $p$ -составляющих, то и углы между ними являются промежуточными между указанными выше [13, 1961, т. 61, с. 275].

Для элементов третьего и последующих периодов возможна гибридизация с включением  $d$ -орбиталей. Подробное рассмотрение типов такой гибридизации можно найти в книге Пирсона [84].

## ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

Электроотрицательность [77; 11, 1968, т. 37, с. 778; 16, 1968, т. 6, с. 111] характеризует способность атома, связанного с другим атомом ковалентной связью, поляризовать электроны связи. Качественно понятие электроотрицательности очень простое: если

в связи  $\text{A}-\text{B}$  электронное облако связи смещено в сторону  $\text{A}$ , то  $\text{A}$  более электроотрицателен, чем  $\text{B}$ .

Полинг пытался оценить количественно относительные электроотрицательности, исходя из экспериментально установленного факта большей энергии связи между различными атомами  $\text{A}-\text{B}$ , чем полусумма энергий связей между соответствующими одинаковыми атомами  $\text{A}-\text{A}$  и  $\text{B}-\text{B}$ . Полинг предположил, что между этой разностью  $\Delta$  и разностью электроотрицательностей  $\chi$  атомов  $\text{A}$  и  $\text{B}$  должна существовать функциональная зависимость:

$$(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}) = f \Delta; \quad \Delta = E_{\text{A-B}} - 0,5(E_{\text{A-A}} + E_{\text{B-B}}).$$

Он показал, что атомам можно приписать такие значения электроотрицательности, разность которых приблизительно равна  $\sqrt{\Delta}/23,06$ . Следует иметь в виду, что попытка Полинга была чисто эмпирической.

Физически обоснованная попытка установления значений электроотрицательности атомов почти одновременно с Полингом была сделана Малликемом. Малликен пришел к выводу, что в качестве меры электроотрицательности можно использовать полусумму первого потенциала ионизации  $I^{\circ}$  и сродства к электрону  $E^{\circ}$  атома  $\text{X}$  в данном валентном состоянии:

$$\chi = 0,5(I_{\text{X}}^{\circ} + E_{\text{X}}^{\circ}).$$

Между шкалой Малликема и шкалой Полинга в общем существует соответствие. Ниже приведены относительные атомные электроотрицательности по Полингу  $\chi_{\text{П}}$  и Малликену  $\chi_{\text{М}}$ :

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$\chi_{\text{П}}$	2,1	1	1,5	2	2,5	3,0	3,5	4
$\chi_{\text{М}}$	7,17	2,96	4,60	6,34	8,30	7,74	9,94	12,32
Атом	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
$\chi_{\text{П}}$	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
$\chi_{\text{М}}$	2,94	4,18	5,69	7,68	5,72	7,60	9,49	

Из этих данных видно, что электроотрицательность атома в пределах одного и того же периода растет с увеличением заряда ядра и, следовательно, во втором периоде увеличивается по мере перехода от углерода к фтору. Внутри группы она тем больше, чем меньше экранировано ядро электронами, например, уменьшается в ряду:

$$\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}.$$

Электроотрицательность зависит от эффективного заряда атома в конкретной молекуле и от состояния его гибридизации. Значения электроотрицательностей для атома  $\text{C}$  в различных гибридных состояниях следующие:

Тип связи $\chi$	C— 2,6	C... 2,3	(...C)— 2,7	C=— 2,1	C≡ 2,0	(=C)— 2,8	(≡C)— 3,2
---------------------	-----------	-------------	----------------	------------	-----------	--------------	--------------

Впоследствии Притчард и Скиннер [13, 1955, т. 55, с. 745], а затем Хинце и Джаффе [44, 1963, т. 85, с. 148] предложили определять орбитальную электроотрицательность как характеристику энергии взаимодействия ядра с электроном данной орбитали. Ицковский и Маргрэйв [44, 1961, т. 83, с. 3547], а затем Хинце и Джаффе определили электроотрицательность как производную энергии по заряду. Эти представления получили в дальнейшем строгое физическое обоснование [46, 1978, т. 68, с. 3801; т. 69, с. 4431].

Энергия отдельной орбитали по Хинце и Джаффе есть функция ее заселенности:

$$E_i = f(n_i),$$

где  $E_i$  — энергия  $i$ -й орбитали;  $n_i$  — ее заселенность (число электронов на орбитали).

Электроотрицательность определяется как производная от энергии орбитали по ее заселенности:

$$\chi = \frac{\partial E_{n_i}}{\partial n_i}$$

На основании сказанного следует, что электроотрицательность атома не является постоянной величиной. Электроотрицательность одного и того же многовалентного атома различна в направлении различных связей и зависит от других заместителей, входящих в состав молекулы, особенно от атомов, непосредственно соединенных с рассматриваемым атомом. Отсюда возник интерес к созданию шкал электроотрицательностей атомных групп. Так, электроотрицательность групп, содержащих при атоме углерода различные электроотрицательные заместители, изменяется следующим образом [44, 1985, т. 107, с. 7271]

Группа $\chi$	C≡N 3,46	C≡CH 3,10	COOH 3,15	CN=O 2,89	CH <sub>3</sub> 2,32	CF <sub>3</sub> 3,46	CCl <sub>3</sub> 2,89	CVBr <sub>3</sub> 2,72
------------------	-------------	--------------	--------------	--------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------	---------------------------

Считается, что при образовании химической связи за счет изменения зарядов на атомах происходит частичное выравнивание атомных электроотрицательностей [104; 44, 1985, т. 107, с. 829; 54, 1980, т. 36, с. 3219]. Это позволяет, исходя из электроотрицательностей атомов, приближенно рассчитывать распределение электронной плотности в молекуле. Хотя понятие электроотрицательности и является весьма приближенным, получаемые значения зарядов хорошо согласуются с результатами более строгих квантовохимических расчетов [44, 1986, т. 108, с. 4315].

Как мы видели ранее, орбитальная электроотрицательность зависит от гибридизации атома. С другой стороны, если в моле-

куле  $\text{CH}_4$  заменить атом водорода на более электроотрицательный, например  $F$ , происходит изменение гибридизации отдельных орбиталей. Орбитали атома углерода, осуществляющие связи с электроотрицательными атомами, увеличивают свой  $p$ -характер, а остальные орбитали —  $s$ -характер. Чем выше электроотрицательность атома  $X$ , тем более орбиталь углерода в связи  $\text{C}-X$  вытянута в сторону заместителя, т. е. тем больше ее  $p$ -характер. Соответственно происходит увеличение  $s$ -характера орбитали углерода в связи  $\text{C}-\text{H}$  при переходе от  $\text{CH}_4$  к  $\text{CH}_3X$ , что приводит к росту орбитальной электроотрицательности.

При переходе от этана к трихлорэтану по мере накопления у соседнего атома электроотрицательных заместителей увеличивается  $p$ -характер связи  $\text{C}-\text{C}$  и, следовательно, растет  $s$ -характер связей  $\text{C}-\text{H}$  в метильной группе. Это приводит к росту константы спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}-\text{H}$  в ЯМР-спектре:

Соединение $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}, \text{Гц}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$ 126	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ 128	$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ 131	$\text{CH}_3-\text{CCl}_3$ 134
---	----------------------------------	---	------------------------------------	-----------------------------------

## СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИХ УЧАСТИИ

### Принцип аддитивности. Общие представления

Ковалентные связи характеризуются энергией, длиной — расстоянием между центрами соединенных этой связью атомов, поляризуемостью и в большинстве случаев полярностью. Зная длины связей и валентные углы, можно представить геометрическое строение молекулы. Зная энергии отдельных связей и их поляризуемость, можно рассчитать значения этих величин для молекулы, состоящей из известных связей, в целом; эти свойства являются алгебраической суммой соответствующих свойств отдельных связей, а полярность, характеризующая дипольным моментом, является векторной суммой дипольных моментов связей. Длины связей можно рассчитать, зная вклад, вносимый каждым атомом при образовании связи.

Такие свойства связей или молекулы в целом, которые можно разложить расчетным путем на отдельные вклады, вносимые элементами строения, а путем суммирования этих вкладов, установить значение величины, характеризующей конкретное свойство связи или молекулы в целом, называются аддитивными.

В основе аддитивных схем лежат следующие положения:

1) значение данного свойства связи или молекулы в целом может рассматриваться как сумма вкладов отдельных структурных элементов: атомов, групп атомов, связей и т. п.;

2) вклады этих структурных элементов остаются постоянными в любых молекулах.



Вклады отдельных структурных элементов не имеют прямого физического смысла и используются лишь как расчетные величины, но суммирование их дает значение реальной величины.

Аддитивным свойством, например, является энтальпия образования органических соединений. Ее можно рассматривать как сумму энтальпий, приходящихся на образование каждой связи в рассматриваемом соединении: энтальпия образования углеводорода  $C_5H_{12}$  примерно равна сумме энтальпий образования четырех C—C-связей и 12 C—H-связей. Аддитивным свойством является также поляризуемость молекулы, т. е. способность ее электронного облака изменять свое состояние под влиянием внешнего электрического поля. Поляризуемость молекулы можно рассматривать как сумму вкладов, вносимых каждым ковалентно-связанным атомом, входящим в состав молекулы.

### Энтальпии образования органических соединений. Энергии ковалентных связей \*

В энергетическом отношении органические соединения могут быть охарактеризованы энтальпией образования из простых веществ  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  или из атомов (энтальпией атомизации)  $\Delta H_{обр}^{ат}$ . Последняя величина с обратным знаком является энтальпией диссоциации соединения на атомы. Эти величины связаны между собой следующим соотношением:

$$\Delta H_{обр}^{ат} = \Delta H_{обр}^{\circ} - \sum \Delta H_{обр}^{\circ} (\text{атомы}).$$

$\Delta H_{обр}^{\circ}$  (атомы) представляет собой сумму энтальпий образования атомов в основном состоянии из соответствующих простых веществ. В случае соединений, состоящих из углерода и водорода, простыми веществами являются алмаз или графит и газообразный водород. Энтальпия диссоциации соединения на атомы равна сумме энергий всех связей в соединении. Для расчета  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  экспериментально определяют теплоту сгорания последнего  $\Delta H_c^{\circ}$  до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Энтальпия образования равна разности энтальпий образования  $CO_2$  и  $H_2O$  и  $\Delta H_c^{\circ}$ . Энергетические соотношения могут быть представлены схемой, изображенной на рис. 1-2. Например:

$$\Delta H_{обр}^{\circ}(C_nH_m) = n\Delta H_{обр}^{\circ}(CO_2) + 0,5m\Delta H_{обр}^{\circ}(H_2O) - \Delta H_c^{\circ}(C_nH_m),$$

$$\Delta H_{обр}^{\circ}(CO_2[\text{графит}]) = -393,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{обр}^{\circ}(CO_2[\text{алмаз}]) = -394,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{обр}^{\circ}(H_2O_{ж}) = -285,6 \text{ кДж/моль}.$$

Для расчета энтальпий диссоциации соединения на атомы к значению  $\Delta H_{обр}^{\circ}(C_nH_m)$  надо прибавить сумму энтальпий образования атомов из простых веществ — сумму значений энтальпий

\* См. [60, 61].

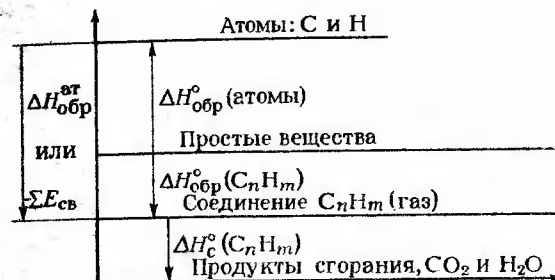


Рис. 1-2. Энергетическая схема, связывающая энтальпии образования  $H_{обр}^{\circ}$ , сгорания  $H_c^{\circ}$  и энергии связей  $\sum E_{св}$

диссоциации молекулы водорода и сублимации графита или алмаза:

$$\Delta H_d(H_2) = -435,6 \text{ кДж/г-ат.}$$

$$\Delta H_{обр}^{ат}C_{\text{графит}} = 714,4 \text{ кДж/г-ат}^*.$$

$$\Delta H_{обр}^{ат}C_{\text{алмаз}} = 522,5 \text{ кДж/г-ат.}$$

Энтальпию образования углеводорода из простых веществ и энтальпию его атомизации — величину, обратную энтальпии образования из атомов, — можно рассматривать как сумму соответствующих вкладов, приходящихся на каждый элемент строения (C—C и C—H-связи). Для установления их значений определяют теплоты сгорания серий углеводородов нормального строения, отличающихся друг от друга лишь на гомологическую разность. Полученные данные используют для расчета значений энергий C—C и C—H-связей, например:

$$\Delta H_{обр}^{ат}(C_5H_{12}) = 4E_{C-C} + 12E_{C-H},$$

$$\Delta H_{обр}^{ат}(C_7H_{16}) = 6E_{C-C} + 16E_{C-H}.$$

Экспериментально установлено, что значения вкладов для разных связей зависят от природы атомов, участвующих в образовании связи, от типа связей и от гибридного состояния связанных атомов. В табл. 1-2 приведены значения вкладов связей C—C и C—H в энтальпию атомизации и энтальпию образования из простых веществ.

Для вычисления энтальпии образования  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  какого-либо соединения или энтальпии атомизации  $\Delta H_{обр}^{ат}$  надо просуммировать значения соответствующих вкладов. При отсутствии факторов, изменяющих состояние связей (например, возникновения в молекуле старического напряжения), значения указанных

\* Теплота сублимации графита зависит от метода его приготовления, поэтому значения  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  углерода из графита отличаются друг от друга. За отсутствием новых расчетов мы будем для иллюстрации методов расчета использовать ранее принятые значения.

Таблица 1-2

Аддитивные вклады в энтальпию образования  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  и энтальпию атомизации  $\Delta H_{ат}^{\circ}$  органических соединений\* [54, 1962, т. 18, с. 1337; 54, 1963, т. 19, с. 1175]

Тип связи, или группа	Вклад в $\Delta H_{обр}^{\circ}$ , кДж/моль	Вклад в $\Delta H_{ат}^{\circ}$ , кДж/моль	Тип связи, или группа	Вклад в $\Delta H_{обр}^{\circ}$ , кДж/моль	Вклад в $\Delta H_{ат}^{\circ}$ , кДж/моль
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	355,3	+1,7	$C_6H_4$	4658,6	+140,8
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	375,8	-18,4	$C_{sp^3}-FCF_3$	476,9	-220,7
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	409,64	-52,3	$C_{бенз}-F$	478,6	-222,4
$C\equiv C$	555,9	+158,4	$C_{sp^3}-FCF_2$	453,9	-198,1
$C_{sp^3}-H_{перв}$	410,9	-14,2	$C_{sp^3}-FCF$	446,0	-183,8
$C_{sp^3}-H_{втор}$	407,6	-10,9	COOH	1604,3	-352,8
$C_{sp^2}-H_{CH_2}$	423,0	-26,8	$C_{sp^3}-O$	383,3	-80,3
$C_{sp^3}-H_{трет}$	403,8	-7,1	$C_{sp^2}-O$	392,5	-89,5
$C_{sp^2}-H_{CN}$	420,1	-23,8	O—H	452,0	-109,1
$C_{sp^3}-C=O$	389,2	-31,8	$C_{sp^3}-N$	301,4	+34,7
$C_{sp^3}-C_{CN}$	433,9	-75,7	N—N	175,62	-137,9
$C_{бенз}-C=O$	415,5	-58,1	$C_{sp^3}-Cl$	344,8	-45,1
$C_{бенз}-C\equiv N$	442,7	-85,3	$C_{бенз}-Cl$	358,2	-58,5
$C=O$	670,9	-64,9	$C_{sp^3}-Br$	294,3	-3,8
$C\equiv N$	815,9	+199,1	$C_{sp^2}-Br$	296,8	-8,36
$C_6H_5$	5085,1	+172,0	N—H	386,6	-11,7

\* При расчетах вкладов использовались следующие значения  $0,5\Delta H_{обр}^{\circ}$  (в кДж/г-ат):  $F_{2(1,23)}77,33$ ;  $Cl_{2(1,23)}120,97$ ;  $N_{2(1,23)}471,9$ .

энтальпий образования, рассчитанные по данным таблицы (вычисленные) и рассчитанные на основе экспериментального определения теплоты сгорания (найденные), различаются незначительно.

Приведем в качестве примера расчет этих величин для пентана, теплота сгорания которого равна 3533,23 кДж/моль:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ . Этот углеводород содержит

$$4(C_{sp^3}-C_{sp^3}) + 6(C_{sp^3}-H_{перв}) + 6(C_{sp^3}-H_{втор}).$$

Вычислено:

$$\Delta H_{обр}^{\circ} = 4(1,70) + 6(-14,2) + 6(-10,9) = -143,8 \text{ кДж/моль.}$$

Найдено:

$$\Delta H_{обр}^{\circ} = 5(-393,1) + 6(-285,6) + 3533,2 = -145,9 \text{ кДж/моль.}$$

Вычислено:

$$\Delta H_{ат}^{\circ} = 4 \cdot 355,3 + 6 \cdot 410,9 + 6 \cdot 407,55 = 6331,9 \text{ кДж/моль.}$$

Найдено:

$$\Delta H_{ат}^{\circ} = 145,9 + 5 \cdot 714,4 + 12 \cdot 217,8 = 6331,4 \text{ кДж/моль.}$$

При сопоставлении приведенных в табл. 1-2 данных видно, что энергия углерод-углеродных связей тем больше, чем больше содержание s-орбитали в орбиталях, перекрывающихся при образовании связи:

$$E_{C_{sp^3}-C_{sp^3}} < E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} < E_{C_{sp^2}-C_{sp^3}}$$

Энергия кратных связей больше, чем простых:

$$E_{C_{sp^2}-O} = 392,5; \quad E_{C=O} = 670,9.$$

Всякая аддитивная схема носит приближенный характер. Так, используя только значения вкладов C—C и C—H-связей, вычисленные нами ранее, мы для всех изомерных соединений получим одно и то же значение  $\Delta H_{обр}^{\circ}$ . В то же время экспериментальные значения достаточно сильно различаются:

Соединение	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-C_2H_5$	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$
$\Delta H_{обр}^{\circ}$	-146,5	-154,5	-166,0

Для того чтобы учесть эти различия, необходимо использовать более детализированный набор групповых вкладов (инкрементов):

$$E_{C-C}, E_{C-H_{перв}}, E_{C-H_{втор}}, E_{C-H_{трет}} \quad \text{или} \quad E_C, E_{CH}, E_{CH_2}, E_{CH_3}$$

Следует подчеркнуть, что значения энергий связей не имеют прямого физического смысла и не отражают энергетических изменений в конкретном физическом процессе, в отличие, например, от энергий диссоциации связи (см. гл. VI). Единственное требование, которому они должны удовлетворять — их сумма должна достаточно точно давать значение  $\Delta H_{обр}^{\circ}$ .

При построении аддитивных схем мы пренебрегали взаимным влиянием атомов, так как считали, что вклад каждого структурного фрагмента постоянен и не зависит от окружения. В действительности взаимное влияние атомов может приводить к значительным отклонениям от аддитивности. Так, аддитивные схемы дают одно и то же значение для  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  *n*-ди-трет-бутилбензола и *орто*-изомера. В действительности, если для первого соединения экспериментально найденное значение  $\Delta H_{обр}^{\circ}$  очень близко к расчетному, то для второго оно на  $93,2 \pm 4,2$  кДж/моль больше расчетного. Несомненно, это связано с наличием стерического отталкивания между близко расположенными большими по объему группировками.

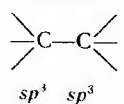
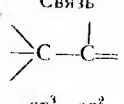
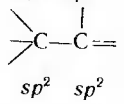
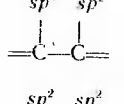
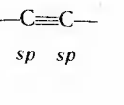
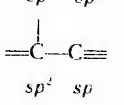
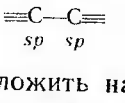
Дальнейший путь использования аддитивных схем зависит от поставленной задачи. Если мы заинтересованы в высокой точности расчета, можно вводить соответствующие поправки на

взаимное влияние атомов и таким образом улучшать схему. Следует, однако, учитывать, что при этом резко возрастает число необходимых исходных экспериментальных данных для построения схемы. С другой стороны, можно сопоставлять полученные в результате расчета значения с экспериментальными и их разницу использовать в качестве количественной характеристики взаимного влияния атомов. Естественно, это относится не только к методам расчета энтальпий образования, но и к другим аддитивным схемам. Именно второй подход мы и будем в дальнейшем использовать.

### Длина ковалентных связей. Понятие о ковалентном радиусе

Длина ковалентной связи (равновесное расстояние между центрами взаимосвязанных атомов) является приближенно постоянной величиной. Длины связей определяются различными дифракционными методами, а также при анализе спектров поглощения в инфракрасной и микроволновой областях. Поскольку различные методы дают несколько различающиеся результаты, рекомендуется сравнивать данные, полученные одним методом.

Длина ковалентной связи зависит от ее кратности. Длина связи тем меньше, чем больше кратность связи и содержание *s*-орбитали в гибридной орбитали, участвующей в образовании связи. Проиллюстрируем эти закономерности на примере углеродных связей:

Связь	<i>l</i> , нм	Связь	<i>l</i> , нм
	0,154		0,152—0,153
	0,1338		0,148
	0,1205		0,143
			0,138

Длину связи можно условно разложить на доли, вносимые каждым атомом в общую длину связи, приписав атомам характерные для них «ковалентные радиусы» связей, и приближенно рассматривать ее как сумму ковалентных радиусов, характерных для каждого из ковалентно-связанных атомов:

$$l_{A-A} = 2r_A; \quad l_{A-B} = r_A + r_B,$$

где  $l_{A-A}$  и  $l_{A-B}$  — межъядерные расстояния в ковалентных связях;  $r_A$  и  $r_B$  — ковалентные радиусы атомов А и В.

Если ковалентно связаны одинаковые атомы, то значение ковалентного радиуса атома приравнивается к половине значения длины связи; если ковалентно связаны различные атомы и связь между ними полярна, то оценить долю, вносимую каждым атомом, сложнее.

Ниже приведены ковалентные радиусы (в нм) атома водорода и атомов элементов второго периода для различных связей:

Атом	В	С	N	O	F	H
Простая	0,088	0,077	0,070	0,066	0,064	0,030—0,037
Двойная	0,076	0,067	0,060	0,055	—	—
Тройная	—	0,060	0,055	—	—	—

Как видно из этих данных, значения ковалентных радиусов уменьшаются при повышении заряда ядра (С → F) и кратности связи. Ковалентные радиусы увеличиваются с ростом числа электронных оболочек, т. е. при переходе в одной и той же группе к более тяжелым атомам:

$$r_{Cl} = 0,099 \text{ нм}; \quad r_{Br} = 0,114 \text{ нм}; \quad r_I = 0,133 \text{ нм}.$$

Ковалентные радиусы только приближенно остаются постоянными; они изменяются при изменении полярности связи и для неполярных связей они больше, чем для полярных; в неполярной связи  $r_N = 0,074$  нм.

Ковалентные радиусы атомов углерода тем меньше, чем больше содержание *s*-орбитали в гибридной орбитали; в настоящее время для них приняты следующие значения, нм:

$$r_{C_{sp^3}} = 0,077; \quad r_{C_{sp^2}} = 0,074; \quad r_{C_{sp}} = 0,069.$$

Вследствие изменения соотношений *s*- и *p*-орбиталей при гибридизации соответственно изменяются и ковалентные радиусы этих атомов, что в свою очередь приводит к изменению длин связей при замещении атома водорода на более электроотрицательные атомы. Этим объясняется наблюдаемое уменьшение длин С—F-связей во фторзамещенных метана по мере накопления атомов фтора в молекуле:

Связь	H <sub>3</sub> C—F	FH <sub>2</sub> C—F	F <sub>2</sub> HC—F	F <sub>3</sub> C—F
Длина связи, нм	0,139	0,1358	0,1326	0,1323

Аналогичное изменение длин связей С—Si наблюдается при замене Н на F в кремнийорганических соединениях:

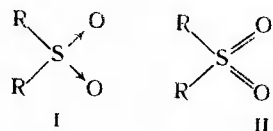
Связь	H <sub>2</sub> C—SiH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C—SiH <sub>2</sub> F	H <sub>3</sub> C—SiF <sub>3</sub>
Длина связи, нм	0,1867	0,1848	0,1833

Если атомы связаны координационной связью, то ковалентные радиусы соответствуют полярной ординарной связи; в оксиде триметиламина (СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N → О расстояние между ядрами N и O равно 0,136 нм, т. е. равно сумме  $r_N$  и  $r_O$ . Длина одноэлектронной связи больше, чем простой, трехэлектронной меньше, чем простой, но больше, чем двойной.

Аддитивность ковалентных радиусов широко используется для вычисления длин связей, а длина в свою очередь является важным критерием при обсуждении вопроса о распределении электронов по связям.

В нитрогруппе  $\text{NO}_2$  длина  $\text{NO}$ -связи равна 0,122 нм, тогда как в случае простой связи она должна бы быть равной 0,136 нм, в случае двойной — 0,115 нм. Эти данные подтверждают представление о том, что в нитрогруппе атомы азота и кислорода связаны трехэлектронной связью.

Определение длины связи  $\text{SO}$  в сульфонах и в сульфоксидах позволило разрешить вопрос о типе связей в этих соединениях — имеют ли они между атомами серы и кислорода координационную (I) или двойную (II) связь:



Например, в сульфонах длина связи I вычислена равной  $0,104 + 0,066 = 0,17$  нм, а связи II  $0,094 + 0,055 = 0,149$  нм. Экспериментально определенная длина связей  $\text{SO}$  в сульфонах и в сульфоксидах равна 0,142 и 0,147 нм соответственно; отсюда следует, что в этих соединениях между атомами серы и кислорода имеется двойная связь.

### Поляризуемость молекул и ковалентных связей \*

Поляризуемостью молекулы называют способность ее к поляризации, т. е. к изменению положения ядер и состояния электронного облака под влиянием внешнего электрического поля; в результате такой деформации в молекуле индуцируется дипольный момент  $\mu_e$ , пропорциональный напряженности поля  $E$  и поляризуемости молекул  $\mu_e = E_e$ . При прекращении действия внешнего поля молекула возвращается в исходное равновесное состояние.

Под влиянием внешнего электрического поля в основном происходит электронная поляризация, т. е. изменение электронного облака по отношению к ядрам; атомная поляризация, т. е. изменение положения ядер атомов по отношению друг к другу, составляет 5—9% общей поляризации. Электронная поляризуемость отдельных неполярных или малополярных соединений связана с показателем преломления для бесконечно большой длины волны  $n_\infty$  следующим соотношением:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_A} \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3}{4\pi N_A} MR_\infty$$

\* См. [63].

$M$  — молекулярная масса;  $\rho$  — плотность;  $MR_\infty$  — молекулярная рефракция для длины волны, равной бесконечности;  $N_A$  — число Авогадро.

Так как молекулярная рефракция пропорциональна поляризуемости для качественной оценки последней можно использовать значения  $MR_\infty$ . Для получения этих значений можно, измерив показатель преломления для  $D$ -линии натрия и  $\alpha$ -линии водорода, экстраполяцией определить значение  $n_\infty$ , а затем вычислить  $MR_\infty$  по формуле:

$$MR_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

Однако обычно не делают пересчета, а сравнивают непосредственно молекулярные рефракции для  $D$ -линии натрия, так как  $R_D$  только на несколько процентов больше, чем  $R_\infty$ .

Молекулярная рефракция и, следовательно, поляризуемость зависят от состава и структуры молекулы и есть свойство аддитивное: она может быть представлена как сумма рефракций отдельных атомов, входящих в состав молекулы, или рефракций связей.

Рефракции связей могут быть легко рассчитаны из значений рефракций атомов; если связь включает атом, имеющий одну или несколько неподеленных электронных пар, то рефракция их или их долей, естественно, включается в рефракцию связи. Например, рефракция связи  $\text{C}_{sp^3}-\text{Cl}$  включает  $0,25R_C + R_{\text{Cl}}$ , а рефракция связи  $\text{C}_{sp^3}-\text{O}$   $= 0,25R_C + 0,5R_O$ . При расчете по аддитивной схеме атомных или связей рефракций рефракции, приходящиеся на неподеленные электронные пары, отдельно не учитываются. Например \*:

$$R_{\text{C}-\text{H}} = 0,25R_C + R_{\text{H}} = 0,606 + 1,100 = 1,705;$$

$$R_{\text{C}-\text{C}} = 0,25R_C + 0,25R_C = 1,209.$$

где  $R_C$  — рефракция атома С, равная 2,418;  $R_{\text{H}}$  — рефракция атома Н, равная 1,100.

Рефракции связей могут быть также рассчитаны из молекулярных рефракций.

Повышенную поляризуемость имеют кратные связи, содержащие  $\pi$ -электроны. При вычислении  $MR_D$  к сумме атомных рефракций добавляют рефракции, приходящиеся на эти связи (инкременты): для двойной связи 1,733, для тройной 2,398. При расчете рефракций кратных связей эти величины добавляются к сумме рефракций атомов:

$$R_{\text{C}=\text{C}} = R_C + 1,733 = 4,15; \quad R_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,5R_C + 2,398 = 6,03.$$

\* Здесь и далее будут использоваться значения для спектральной  $D$ -линии (натрия), взятые из таблицы Фогеля.

При сравнении инкрементов для двойной и тройной связей видно, что каждая π-связь в последней имеет меньшую поляризуемость, чем в двойной.

Таблицы атомных и связевых рефракций [63] широко используются для расчетов молекулярных рефракций соединений с целью сравнения вычисленных и экспериментально найденных значений. Разница между этими значениями свидетельствует о наличии внутримолекулярных взаимодействий, не учтенных при расчете.

Рефракция атомов и соответственно связей, включающих эти атомы, тем больше, чем больше заряд ядра атома второго периода:

Атом	F	O	N
$R_D$	0,81	1,764	2,744
Связь	C—F	C—O	C—N
$R_D$	1,44	1,54 (эфиры)	1,57

Рефракция атома тем больше, чем больше у него электронных оболочек:

Атом	Cl	Br	I
$R_D$	5,821	8,741	13,954

Поляризуемость атомов в различных состояниях — ионном и ковалентно-связанном — различна; это можно иллюстрировать рефракциями атома хлора: ион  $Cl^-$  имеет рефракцию 9,30; атом хлора, ковалентно-связанный в молекуле  $Cl_2$  — 5,84, а в молекуле  $HCl$ , где хлор имеет значительный заряд, его рефракция 6,68.

Поляризуемость аниона тем больше, чем больше отрицательный заряд; наоборот, электронные оболочки ионов, имеющих положительный заряд, деформируются слабо и тем слабее, чем больше положительный заряд ядра при одном и том же числе электронов. В паре анион — катион, оказывающих взаимное воздействие, анион преимущественно деформируется, а катион главным образом является деформирующим агентом. Силовое поле катиона тем больше, чем меньше его размеры и чем больше его положительный заряд. Выяснено, что силовое поле катиона, имеющего в последней оболочке 18 электронов ( $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^+$ ), больше, чем силовое поле катиона с 8 электронами во внешней оболочке.

Так как состояние электронного облака несколько изменяется вследствие взаимного влияния атомов, рефракция, а следовательно, и поляризуемость групп зависят от порядка расположения одних и тех же атомов, в молекуле. Например, рефракция группы  $O=N=O$  равна 7,234; группы  $NO_2$  — 6,713.

Также могут различаться рефракции атомов, соединенных с различными заместителями. Например, различны рефракции атома азота в разных соединениях:

Первичные амины	2,322
Вторичные амины	2,502
Третичные амины	2,840
Нитрилы	3,118

В связи с этим для более точных расчетов пользуются таблицами групповых рефракций.

Использовать вычисленные значения рефракций даже для качественного суждения о поляризуемости молекул следует с большой осторожностью, так как поляризуемость зависит от многих факторов. Следует также учитывать, что поляризуемость зависит главным образом от подвижности электронов, находящихся на самой высокой занятой молекулярной орбитали, и поэтому аддитивные схемы имеют в данном случае ограниченное применение.

### Полярность ковалентных связей и дипольные моменты молекул \*

Полярными связями являются такие ковалентные связи, у которых центр тяжести положительного заряда не совпадает с центром тяжести отрицательного. Подавляющее большинство ковалентных связей полярны. Исключением являются только связи в двухатомных молекулах, состоящих из одинаковых атомов, и в многоатомных молекулах между одинаковыми группами:  $Cl-Cl$ ,  $CH_3-CH_3$ ,  $C_6H_5-C_6H_5$ .

В рамках метода молекулярных орбиталей полярность связи объясняется следующим образом. При взаимодействии двух атомных орбиталей с различными энергиями вклады атомных волновых функций в волновую функцию молекулярной орбитали неодинаковы. Наибольшим является вклад той орбитали, которая ближе по энергии к возникающей молекулярной орбитали. В результате атомная орбиталь с меньшей энергией вносит больший вклад в связывающую орбиталь, на которой находится пара электронов.

Полярность связи обычно пытаются оценить, исходя из дипольного момента молекулы. Дипольный момент соединения  $\mu$  равен произведению элементарного заряда  $e$  на расстояние  $l$  между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов:  $\mu = el$ . Дипольный момент измеряют в единицах Дебая ( $D$ ) или в кулон-метрах (Кл·м):  $1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м =  $10^{-18}$  ед. дипольного момента СГС.

Дипольный момент молекулы можно рассматривать как векторную сумму дипольных моментов отдельных связей. Для двухатомной молекулы типа  $H_2E$  составляющую дипольного момента  $\mu'$  в направлении линии связи рассчитывают по следующей формуле:

$$\mu' = \mu / \sqrt{2 + 2 \cos \theta}$$

где  $\theta$  — угол между направлениями связей.

Аналогично по векторной схеме рассчитывают значения составляющих дипольного момента в направлении линии связи

\* См. [64; 34, 1970, т. 82, с. 534].

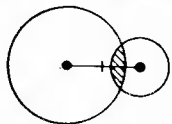
у многовалентных атомов. Получены следующие значения дипольных моментов связей:

Связь $\mu', D$	H—C	H—N	C—O	C—N	C—F	C—Cl
	0,4	1,4	1,10	0,4	1,83	2,05

Значение  $\mu'$  состоит из ряда слагаемых:

$$\mu' = \mu_{эл} + \mu_{эл} + \mu_{гом} + \mu_{неп},$$

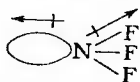
где  $\mu_{эл}$  — доля дипольного момента, возникающего вследствие смещения электронной плотности связи в сторону более электроотрицательного атома;  $\mu_{эл} = \delta e r$  (где  $r$  — межъядерное расстояние — длина связи, а  $\delta e$  — доля заряда электрона, т. е. частичный заряд);  $\mu_{эл}$  — доля дипольного момента, возникающего при образовании гибридной орбитали;  $\mu_{гом}$  — доля дипольного момента, возникающего в результате перекрывания орбиталей в том случае, если центр области перекрывания не находится на середине линии, соединяющей ядра атомов:



$\mu_{неп}$  — слагаемое, вносимое гибридной орбиталью неподеленной электронной пары вследствие того, что центр тяжести отрицательного заряда этой пары не совпадает с центром ядра атома, имеющего эту пару электронов

Таким образом, расчет частичного заряда атомов, образующих связь, из дипольного момента связи и ее длины является очень приближенным, так как необходимо определить значения отдельных составляющих дипольного момента. Из них  $\mu_{гом}$  проявляется главным образом в связях с атомом водорода. Значение  $\mu_{гом}$  может составлять 1,4—1,5 D.

Дипольный момент неподеленной пары вносит большой вклад в полярность молекулы. Это отчетливо видно при сопоставлении дипольных моментов  $NH_3$  ( $\mu = 1,46 D$ ) и  $NF_3$  ( $\mu = 0,2 D$ ). Различие в электроотрицательностях атомов N и H, а также N и F практически одинаково, и полярности связей должны быть близки. В молекуле  $NH_3$  дипольные моменты связей и неподеленной пары направлены в одну сторону, тогда как в молекуле  $NF_3$  — в противоположные:



Это и приводит к столь различным значениям дипольного момента для этих соединений.

В последние годы было проведено много работ по количественной оценке составляющей дипольного момента неподеленной электронной пары. При квантовохимических расчетах были получены следующие значения  $\mu_{неп}$  для ряда атомов:

Атом	$O_{H_2O}$	$N_{NH_3}$	$N_{N(CH_3)_3}$
$\mu_{неп}, D$	1,69	1,45	0,64

В некоторых случаях  $\mu_{неп}$  можно вычислить, используя метод, основанный на аддитивной векторной схеме и исходя из экспериментальных значений дипольных моментов подобных по структуре соединений. Таким путем был определен  $\mu_{неп}$  трехвалентного фосфора, который равен 0,9 D [65, 66].

Оценка полярности связи может быть сделана путем измерения интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектре, так как известно, что последние тем интенсивнее, чем полярнее связь. На основании этих данных рассчитаны дипольные моменты C—H-связей и получены следующие значения:

Связь $\mu_{C-H}, D$	$C_{sp^2}-H$	$C_{sp}-H$
	0,64—0,7 (этилен, бензол)	1,05—1,1 (ацетилен, циановодород)

Этим же методом экспериментально показано, что полярность связи  $C_{sp^2}-H$  в  $CH_3$ -группе тем больше, чем выше электроотрицательность заместителя X в соединении  $CH_3X$ :

X $\mu_{C-H}, D$	$CH_3I$	$CH_3Br$	$CH_3Cl$	$CH_3F$
	0,20	0,20	0,25	0,413

Введение электроотрицательного атома в молекулу увеличивает p-характер орбитали атома углерода, участвующей в образовании связи C—X. В результате увеличивается s-характер орбиталей, образующих связи C—H и за счет увеличения разности электроотрицательностей атомов растет дипольный момент связи.

Поскольку в настоящее время нет данных о том, в какой мере  $\mu_{эл}$  и  $\mu_{гом}$ , имеющие противоположные значения по отношению к  $\mu_{неп}$ , уменьшают последний, значения векторного дипольного момента в направлении линии связи можно использовать лишь для сравнительной качественной оценки ее относительной полярности. В органической химии часто используют понятие «частичный заряд»  $\delta$ , означающий долю электрона, приходящуюся на данный атом; ее обычно определяют путем деления дипольного момента связи на межъядерное расстояние и на заряд электрона:

$$\delta = \mu / l e \quad \text{и} \quad \delta e = \mu / l.$$

При этом  $\mu_{неп}$  во внимание не принимают и, следовательно, этими данными можно пользоваться лишь для качественного сравнения.

Полярность связи (о чем можно судить путем сравнения дипольных моментов соединений) тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов — компонентов связи:

Связь $\mu, D$	C—N	C—O	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
	0,4	1,1	1,83	2,05	2,04	1,8

Исключение составляют связи C—O и C—S, C—F и C—Cl  
 $\mu_{C-O}(1,1D) < \mu_{C-S}(1,56D); \quad \mu_{C-F}(1,83D) < \mu_{C-Cl}(2,05D).$

Это объясняется тем, что при переходе от элемента второго периода к элементам третьего периода сильно увеличивается



длина связи  $l$ , а так как  $\mu = \delta el$ , то и дипольный момент, даже при меньшем значении  $\delta e$ , получается больше. Если определить  $\delta e$  для атомов в этих связях, то получаются следующие значения:

Атом $\delta e, D$	O	S	F	Cl
	0,16	0,13	0,27	0,25

т. е. отрицательный заряд на атоме кислорода больше, чем на атоме серы, а на атоме фтора больше, чем на атоме хлора. Эти значения находятся в полном согласии с электроотрицательностями соответствующих атомов.

Дипольные моменты групп, имеющих между атомами кратные связи, больше, чем групп, в которых те же атомы соединены простыми связями:

Связь $\mu, D$	C—O	C—N	C=O	C≡N
	1,1	0,4	2,5	3,3

Полярность простой связи зависит от других заместителей при том же атоме. Это очень наглядно видно при сравнении дипольных моментов хлорзамещенных метана:

Соединение $\mu, D$	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>
$\angle \text{ClCCl}, ^\circ$	—	111,47	112,0
$l_{\text{C—Cl}}, \text{нм}$	0,1781	0,1772	0,1761

Пренебрегая некоторым различием в значениях дипольных моментов C—H-связей, из этих данных можно вычислить векторные дипольные моменты в направлении отдельных связей. Для связи C—Cl в метилхлориде дипольный момент получается равным 1,35 D, а для той же связи в хлороформе 1,28 D. Уменьшение дипольного момента связи C—Cl в хлороформе по сравнению с метилхлоридом ( $\mu = 1,86 D$ ) достигает примерно 30%.

Теоретически можно было бы ожидать, что уменьшение полярности связи C—Cl будет приводить к ее удлинению. В действительности же при переходе от моно- к тригалогензамещенному происходит укорочение связи. Это объясняют изменением состояния гибридных орбиталей атома углерода при замещении атома

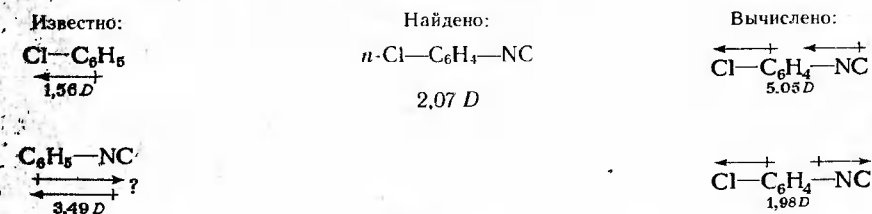
Дипольные моменты некоторых замещенных бензола (в D) Таблица 1-3

X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	
		Найдено	Вычислено
CH <sub>3</sub>	0,4	0,5	0,7
F	1,57	2,4	2,48
Cl	1,55	2,27	2,67
Br	1,52	2,0	2,63
I	1,3	1,7	2,25
NO <sub>2</sub>	3,95	6,0	6,86

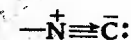
углерода на электроотрицательный атом хлора (см. стр. 23). Вследствие регибридизации изменяется также полярность связей [3, 1961, т. 61, с. 275].

Дипольный момент орто-дизамещенных бензола меньше, чем вычисленный по аддитивной схеме (табл. 1-3). Уменьшение дипольного момента может быть обусловлено двумя причинами: изменением полярности связей и увеличением угла между ними. Последний фактор имеет большее значение. Этот вывод можно сделать при сопоставлении разностей между вычисленными и найденными значениями дипольных моментов для дифтор- и ди-хлорпроизводных.

О направлении дипольного момента связи можно судить по электроотрицательностям атомов — компонентов связи: атом, имеющий меньшую электроотрицательность, является положительным концом диполя. В некоторых случаях, однако, такой вывод сделать нельзя и приходится определять направление диполя экспериментально. С этой целью определяют дипольный момент пара-двузамещенного бензола, содержащего изучаемый заместитель и заместитель, для которого известны как значение дипольного момента, так и его направление. Целесообразно брать такой заместитель, вектор дипольного момента которого совпадает с линией связи заместитель — бензольное ядро; этому условию удовлетворяют группы CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и CN, можно использовать также одноатомные заместители Cl, Br. Например, для определения направления дипольного момента в изонитрильной группе —NC делают следующее сопоставление:



Так как экспериментальные данные согласуются со вторым предположением, можно сделать вывод, что дипольный момент в фенилизонитриле направлен от ароматического ядра к атому углерода изонитрильной группы. В соответствии с октетной теорией Льюиса строение изонитрильной группы должно быть таким:



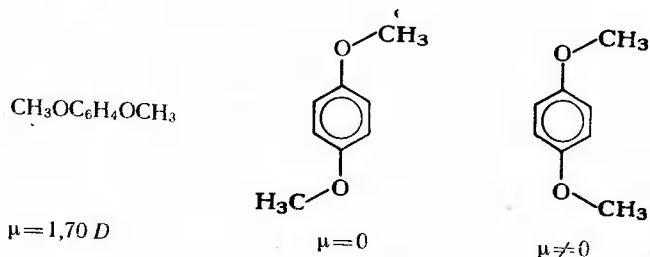
Таким образом, определение направления дипольного момента в фенилизонитриле подтверждает правильность представления о строении изонитрильной группы.

Столь простой метод расчета дипольного момента для пара-дизамещенного соединения возможен только в том случае, когда

направление диполя совпадает с направлением связи, т. е. для тех заместителей, которые имеют ось симметрии, совпадающую с этим направлением. Такие заместители называются регулярными. Для остальных заместителей групповой момент расположен под некоторым углом  $\Theta$  к связи (нерегулярные заместители). Групповые моменты и углы  $\Theta$  для некоторых заместителей (бензол, 25 °С) приведены ниже:

Группа X	CHO	COCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$\mu_{C_6H_5X}, D$	-2,96	-2,96	-1,83	1,55	1,28	1,53	1,58
$\Theta, ^\circ$	146	132	110	90	72	48,5	30

В результате, в отличие от пара-замещенных бензолов  $C_6H_4X_2$ , в которых X — регулярный заместитель, соединения с нерегулярными заместителями имеют дипольные моменты, не равные нулю, например:



Молекула существует в виде набора конформаций, только одна из которых имеет нулевой дипольный момент.

Дипольные моменты молекул, содержащих две свободно вращающиеся полярные группы, рассчитывают по следующей формуле:

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 \cos \omega}$$

где  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  — углы, образуемые направлениями осей вращения и векторами дипольных моментов;  $\omega$  — угол между осями вращения.

Подробно методы определения  $\Theta$ , а также расчета дипольных моментов органических соединений изложены в [64].

Значения  $\Theta < 90^\circ$  и  $\Theta > 90^\circ$  свидетельствуют о том, что заместитель проявляет донорные и соответственно акцепторные свойства.

### СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОДОЛЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ НЕПОСРЕДСТВЕННО СВЯЗАННЫХ МЕЖДУ СОБОЮ АТОМОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В СОСТОЯНИИ $sp^2$ -ГИБРИДИЗАЦИИ

Системы, все атомы которых находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и, следовательно, содержат в соседнем положении атомы с  $p$ -электронами, могут быть нескольких типов: 1) алифа-

тические диеновые и полиеновые соединения; 2) циклические ароматические; 3) циклические неароматические и антиароматические.

### Строение алифатических соединений

До сих пор мы рассматривали строение таких соединений, которые с достаточной степенью точности могут быть описаны в рамках представлений о локализованных двухэлектронных связях.

Как уже говорилось, эти представления являются приближенными и могут оказаться малопригодными в тех случаях, когда связи в молекуле в значительной степени делокализованы. Для описания строения таких соединений необходимо использовать метод молекулярных орбиталей.

Простейшим классом соединений, в которых связи в значительной степени делокализованы, являются полиены с чередующимися простыми и двойными связями. При описании таких систем считают, что в значительной степени делокализуются только  $p$ -электроны;  $\pi$ -связи рассматривают независимо от  $\sigma$ -остова.

Разберем описание сопряженных систем в рамках метода молекулярных орбиталей на примере бутадиена-1,3 (рис. 1-3).

Невзаимодействующие связывающие орбитали имеют равную энергию  $\epsilon$ . При перекрывании  $\pi$ -орбиталей происходит увеличение энергии одной из них и уменьшение энергии другой. Приближенно можно считать, что энергии орбиталей становятся равными  $\epsilon + \beta$  и  $\epsilon - \beta$ , где  $\beta$  — резонансный интеграл. Так как орбитали имеют одинаковую энергию, их взаимодействие достаточно велико. Однако поскольку при этом в образовании связи участвуют четыре  $p$ -электрона, два из них попадают на орбиталь с меньшей энергией, а два — на орбиталь с большей энергией, и суммарная электронная энергия системы не меняется.

В дальнейшем за счет взаимодействия связывающих орбиталей  $\pi_1$  и  $\pi_2$  с разрыхляющими  $\pi_3^*$  и  $\pi_4^*$  происходит понижение энергии связывающих орбиталей, на которых находятся четыре

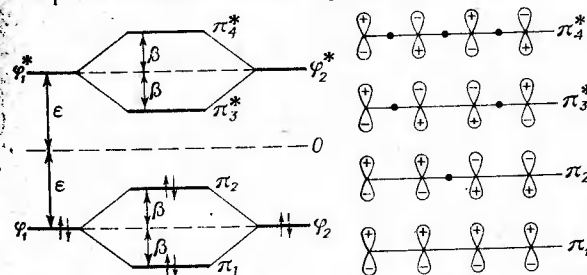


Рис. 1-3. Схема взаимодействия  $\pi$ -связей в бутадиене-1,3



электрона, повышение энергии незаполненных разрыхляющих орбиталей и, следовательно, понижение суммарной энергии. Однако это взаимодействие очень мало, так как различие в энергиях связывающих и разрыхляющих орбиталей велико, и не вносит существенного вклада в суммарную энергию молекулы.

Из этого можно сделать важный вывод. Так как в результате сопряжения суммарная энергия всех электронов не изменяется, коллективные свойства молекулы, т. е. зависящие от общей электронной энергии, не должны существенным образом меняться при сопряжении, и аддитивные соотношения должны выполняться для сопряженных систем. Следовательно, длины связей, а также энергии образования молекул не должны существенно отличаться от аддитивных значений. Действительно было показано, что при правильном учете характера гибридизации атомов углерода представление об укорочении центральной связи в бутадиене (а также аналогичных связей) за счет делокализации на ней  $\pi$ -электронов не является необходимым и длина связи — строго аддитивная величина.

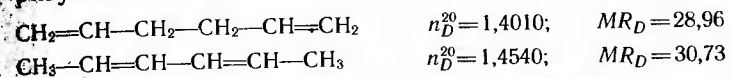
К аналогичным выводам можно прийти, рассматривая данные по энтальпиям образования полиенов. Так как очень незначительные отклонения от аддитивности не могут быть с достаточной точностью определены из теплот сгорания, для оценки различия в теплотах образования изомерных соединений, содержащих сопряженные и несопряженные кратные связи, используют экспериментальные значения теплот гидрирования соответствующих соединений [44, 1936, т. 57, с. 146]. Ниже приведены теплоты гидрирования пентадиена-1,4, бутадиена-1,3 и соединений с одной двойной связью типа  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , кДж/моль:

Пентадиен-1,4	254,1
Бутадиен-1,3	238,7
Соединения с одной двойной связью	126,6

Таким образом, теплота гидрирования бутадиена-1,3 до бутана на 14,6—15,5 кДж/моль меньше, чем теплота гидрирования пентадиена-1,4 или удвоенная теплота гидрирования бутена-1 до бутана, что можно приписать существованию в бутадиене-1,3 дополнительного стабилизирующего фактора.

Однако и в этом случае различие в теплотах гидрирования можно объяснить зависимостью вклада простой связи  $\text{C}-\text{C}$  в теплоту образования от состояния гибридизации атома углерода. Было показано, что при учете гибридного состояния атомов углерода, образующих связь  $=\text{C}-\text{C}=\text{}$ , теплоты образования сопряженных соединений хорошо подчиняются правилам аддитивности [10, 73]. Таким образом, существование делокализованной системы  $\pi$ -связей в линейных полиенах не сказывается существенным образом на коллективных свойствах молекулы.

Свойства молекулы, зависящие от энергии отдельных электронов, могут значительно изменяться при наличии сопряжения. Действительно, эти свойства определяются главным образом энергией высшей занятой орбитали ( $\pi_2$ ), а она существенно увеличивается при сопряжении. В результате потенциалы ионизации молекул, поляризуемость, а также энергии возбуждения (последние представляют собой разность энергий занятой и незанятой орбиталей, например,  $\varphi_1$  и  $\varphi_1^*$  в исходной молекуле в отсутствие сопряжения и  $\pi_2$  и  $\pi_2^*$  в сопряженной молекуле) должны изменяться при появлении сопряжения. Например, соединения с сопряженными кратными связями обладают повышенной поляризуемостью:



Оба соединения имеют один и тот же состав, и вычисленное для них значение молекулярной рефракции равно 28,97.

Разность между найденным и вычисленным значениями молекулярной рефракции предложено называть экзальтацией молекулярной рефракции  $EM_D$ . Для гексадиена-2,4  $EM_D=1,76$ . Высокие значения экзальтации характерны и для других сопряженных систем.

Наличие в молекуле системы сопряженных кратных связей приводит к снижению разности энергий между основным и возбужденным состояниями и к появлению вследствие этого цветности у такого типа соединений. Для таких молекул также характерно резкое понижение потенциала ионизации по сравнению с соединениями, содержащими изолированные кратные связи.

Вывод о малом влиянии сопряжения на общую электронную энергию является справедливым только для систем, в которых различие в энергиях занятых и свободных орбиталей очень велико, и их взаимодействие не приводит к существенному изменению энергии. В то же время в органических ионах и свободных радикалах, где такие взаимодействия достаточно велики, сопряжение приводит к значительной стабилизации этих частиц. Аналогичная картина наблюдается и в случае присутствия в молекуле гетероатомов. Этот вопрос будет подробно рассмотрен позднее.

### Строение ароматических соединений. Молекулярно-орбитальное описание

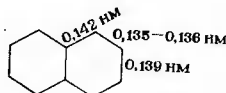
Ароматические соединения были выделены в особый класс вследствие их отличной от соединений алифатического ряда реакционной способности и высокой стойкости многих из этих соединений: родоначальник этих соединений — бензол — не только сохраняется, но и образуется при пиролизических про-

цессах. Также большой стойкостью характеризуются многоядерные ароматические соединения: нафталин, антрацен, фенантрен. Молекула бензола представляет собою правильный шестиугольник, все углерод-углеродные связи равноценны, длина их 0,139 нм и 6  $\pi$ -электронов распределены равномерно. Поэтому молекулу бензола правильнее изображать следующим образом:

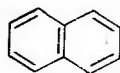


Однако обычно ее изображают формулой Кекуле с чередующимися двойными и простыми связями, но при этом помнят, что это изображение не соответствует действительному распределению электронов по связям.

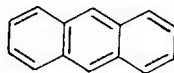
В других ароматических соединениях, например в нафталине и антрацене,  $\pi$ -электроны (10 и соответственно 14) также распределены по всем углерод-углеродным связям цикла. При этом распределение  $\pi$ -электронного облака неравномерно, что следует из различия межъядерных расстояний; например, в нафталине:



Отразить распределение  $\pi$ -электронов в формулах многоядерных ароматических соединений затруднительно, поэтому эти соединения обычно изображают так же, как бензол, — шестичленными циклами с чередующимися простыми и кратными связями:



нафталин



антрацен

При этом также имеют в виду, что общепринятое изображение не отвечает действительности.

Описание строения ароматических соединений не может быть корректно проведено в рамках представлений о локализованных двухэлектронных связях, необходимо использовать метод молекулярных орбиталей. При этом считается, что  $\sigma$ -электроны находятся на локализованных орбиталях, а  $\pi$ -электроны — на делокализованных орбиталях, охватывающих всю молекулу.

Расположение молекулярных  $\pi$ -орбиталей по энергиям можно представить графически следующим образом: если циклическая система состоит из  $k$  атомов, следует вписать правильный  $k$ -угольник в окружность радиуса  $2\beta$  (где  $\beta$  — резонансный интеграл) таким образом, чтобы одна из вершин оказалась в нижней точке

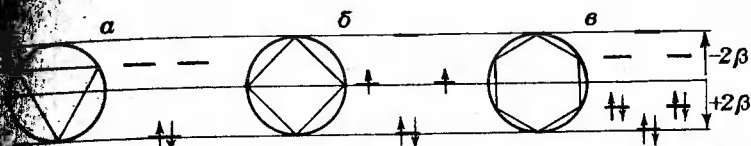
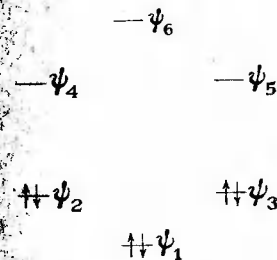


рис. 1-4. Графическое изображение энергий молекулярных орбиталей Хюккеля для некоторых моноциклических систем:

$a$  — циклопропильный катион;  $b$  — «квадратный» бутадиен;  $v$  — бензол

(рис. 1-4). Тогда расстояние от каждой из вершин до нулевого уровня, проходящего через центр окружности, будет равняться энергии молекулярной орбитали в единицах  $\beta$ . Чтобы соединение проявляло ароматические свойства, необходимо, чтобы все связывающие орбитали были заполнены, а разрыхляющие — свободны. Это возможно, если система содержит  $4n + 2$  электронов. Правило об ароматическом характере циклических соединений с  $4n + 2$  электронами было выведено Хюккелем и носит его имя. Кроме того, ароматические соединения должны удовлетворять следующим условиям: циклы должны быть плоскими, все атомы цикла должны иметь  $p$ -орбитали. Правило  $4n + 2$  относится только к моноциклическим соединениям.

Для последующего обсуждения реакционной способности ароматических соединений полезно более подробно рассмотреть вид молекулярных орбиталей молекулы бензола. Шесть  $\pi$ -орбиталей имеют вид:



Орбитали  $\psi_1 - \psi_6$  изображены на рис. 1-5,  $a$ . Первые три являются связывающими, и в молекуле бензола они заняты электронами. Орбитали  $\psi_2$  и  $\psi_3$  являются вырожденными, т. е. их энергия одинакова, и различаются они только по симметрии. То же относится к орбиталям  $\psi_4$  и  $\psi_5$ .

Часто орбитали бензола изображают так, как это сделано на рис. 1-5,  $b$ . Диаметр кружка пропорционален коэффициенту данной атомной орбитали в молекулярной орбитали, а наличие или отсутствие штриховки соответствует знаку волновой функции. Легко видеть, что орбиталь  $\psi_1$  не имеет узлов — не происходит обращения волновой функции в нуль с последующим изменением ее знака; орбитали  $\psi_2$  и  $\psi_3$  имеют два узла, орбитали  $\psi_4$  и  $\psi_5$  —

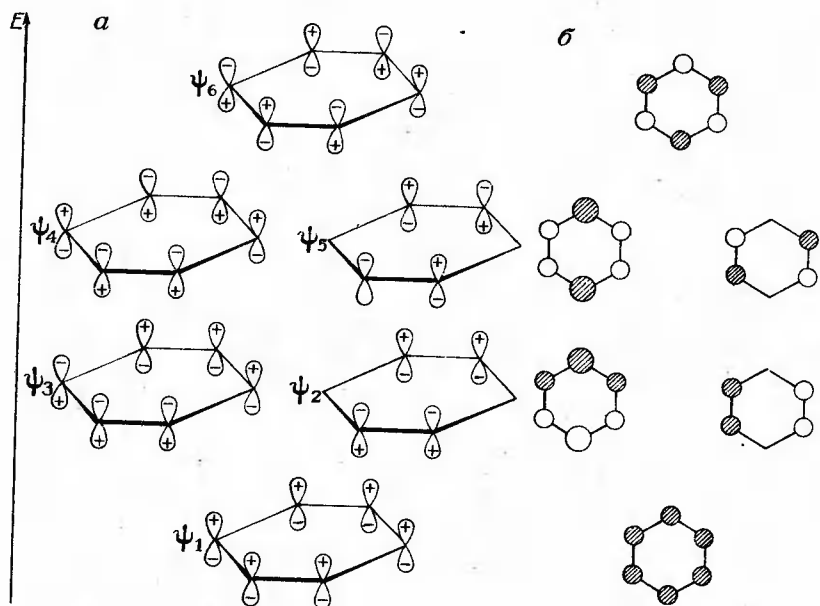
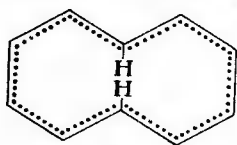


Рис. 1-5. Молекулярные орбитали бензола:

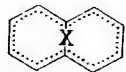
а — симметрия орбиталей; б — атомные орбитальные коэффициенты

четыре, а орбиталь  $\psi_6$  — шесть узлов. Аналогично можно построить набор молекулярных орбиталей и для других моноциклических полиенов.

Были получены моноциклические соединения, соответствующие формуле Хюккеля и содержащие 10, 14 и 18  $\pi$ -электронов; они называются аннуленами (перед названием в скобках указывают число  $\pi$ -электронов). [10]-Аннулен при условии сохранения плоской структуры и валентных углов в  $120^\circ$  должен иметь следующую формулу:

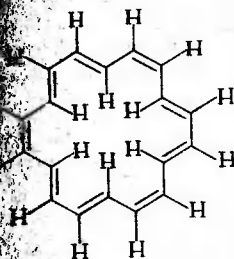


Из формулы видно, что она не может реализоваться из-за сильного взаимного отталкивания атомов водорода, находящихся в 1,6-положении. Если же оба атома водорода заменить на O, NH или группу  $\text{CH}_2$ , кольцо оказывается почти плоским, и эти соединения имеют ароматический характер [59, 1971, т. 25, с. 573; 41, 1968, т. 22, с. 26]:

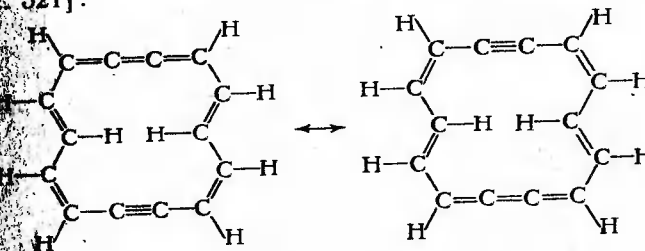


где  $X = \text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2$ .

В [18]-аннулене, формулу которого по аналогии с формулой бензола Кекуле можно изобразить так



атомы водорода внутри цикла не взаимодействуют, и соединение имеет ароматический характер, что следует из его ПМР-спектра. Близкой к ароматической является система, в которой в образовании единой  $\pi$ -системы участвуют 14  $\pi$ -электронов [44, 1964, т. 86, с. 521]:



### Строение циклических соединений с $4n$ $\pi$ -электронами. Ароматичность и антиароматичность

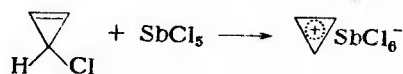
Основным признаком ароматического характера соединения является его повышенная энергетическая устойчивость, т. е. энергия делокализованных  $\pi$ -электронов в циклической системе оказывается ниже, чем в ациклической сопряженной системе с тем же числом  $\pi$ -электронов. Так, в бензоле суммарная энергия шести  $\pi$ -электронов равна  $8\beta$ , а в гексатриене эта энергия приблизительно равна энергии трех изолированных  $\pi$ -связей, т. е.  $6\beta$ . Точный расчет энергии стабилизации затруднителен, так как необходимо сравнивать бензол с гипотетическим циклогексатриеном, который реально не существует. Принимавшаяся в качестве меры стабилизации бензола разность между теплотой гидрирования бензола ( $208,2$  кДж/моль) и утроенной теплотой гидрирования циклогексена ( $119,6$  кДж/моль) не является корректной, так как здесь накладываются дополнительные факторы: переход почти плоского цикла циклогексена в имеющий форму кресла циклогексан, изменение гибридизации атомов углерода, образующих простые связи в циклогексане и циклогексене и т. д. Таким образом, абсолютное значение энергии стабилизации сильно зависит от метода ра-

счета и должно определяться в условных единицах (например, в единицах  $\beta$ ).

Одним из наиболее характерных признаков ароматичности является положение сигналов протонов, стоящих при ароматических ядрах, в ПМР-спектрах. Вследствие кольцевых токов  $\pi$ -электронов, возникающих под влиянием приложенного магнитного поля, эти протоны в значительной степени дезэкранируются и их сигналы в ПМР-спектре находятся в более слабом поле, чем сигналы олефиновых протонов [69]:  $\delta_{C_6H_6} = 7,27$  млн $^{-1}$ ;  $\delta_{C_6H_4} = 5,29$  млн $^{-1}$ .

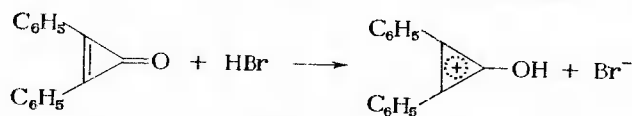
В связи с тем, что многие циклические соединения, не относящиеся к ароматическому ряду, также удовлетворяют перечисленным условиям, возникло представление о существовании небензоидных ароматических соединений, причем таковыми могут быть также катионы и анионы [67, 68; 44, 1970, т. 92, с. 984]. Возможность их существования может быть предсказана с использованием метода молекулярных орбиталей.

Из рис. 1-4 и из формулы Хюккеля следует, что для того чтобы система с трехчленным циклом проявляла ароматический характер, в ней должно быть только два  $p$ -электрона. Такой частицей является катион циклопропенилия. Он может быть получен в растворе следующим путем:



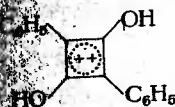
Согласно ИК-спектру катион имеет симметричную структуру (равносторонний треугольник) и все атомы водорода в нем равноценны. В ПМР-спектре имеется только один сигнал ароматического протона ( $\delta = 11,1$ ). Несмотря на напряженность цикла, энергия стабилизации довольно значительна.

Повышенная стабильность циклопропенильного катиона проявляется и в химических свойствах производных циклопропена. Так, при взаимодействии дифенилциклопропена с бромоводородом образуется солеобразное соединение:



Если, используя рис. 1-4, проанализировать электронную конфигурацию циклопропильного свободного радикала с тремя  $p$ -электронами и циклопропильного аниона с четырьмя  $p$ -электронами, можно видеть, что в первом соединении один электрон, а во втором два электрона попадают на разрыхляющие орбитали и, следовательно, эти частицы не имеют ароматического характера.

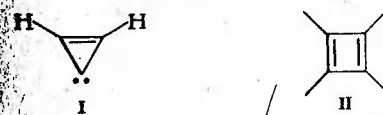
Для четырехчленного цикла ароматический характер также должна иметь система с двумя  $p$ -электронами. Действительно, это показано, что возможно существование производных дикатиона  $C_4H_4^{2+}$ , например:



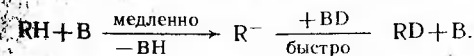
К числу ароматических соединений с шестью  $\pi$ -электронами в цикле кроме бензола и ряда гетероциклических соединений относятся также циклопентадиенильный анион и циклопентадиенильный катион. Эти ионы достаточно стабильны; многие их производные подробно описываются в курсах органической химии. Все связи  $C-C$ , а также атомы водорода и углерода в ионах равноценны и расположены в углах правильного пятиугольника и семиугольника соответственно.

Если в образовании циклической сопряженной системы участвуют  $4n$   $\pi$ -электронов, такие соединения могут быть антиароматическими и неароматическими. В антиароматических системах энергия делокализации  $p$ -электронов меньше, чем в нециклическом сопряженном полиене с тем же числом  $\pi$ -электронов, т. е. они оказываются дестабилизированными и их энергия выше, чем вычисленная по аддитивной схеме для рассматриваемого соединения. При этом, как и в случае ароматических соединений, для проявления антиароматичности необходимо, чтобы циклическая система имела плоское строение. Выводы о пониженной стабильности антиароматических соединений могут быть сделаны как на основании квантовохимических расчетов, так и из экспериментальных данных (рассмотрение антиароматичности в рамках метода возмущений молекулярных орбиталей см. в [10]).

Простейшими представителями антиароматических соединений, содержащих  $4n$ -электронов, являются циклопропенильный анион (I) и циклобутадиен-1,3 (II):

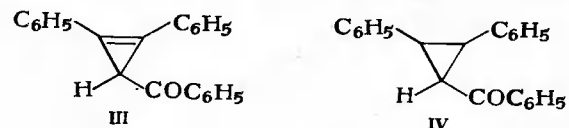


Получить циклопропенильный анион в виде компонента соли не удастся. Вывод о его чрезвычайно малой стабильности можно сделать на основании данных по кинетике дейтерообмена в присутствии оснований. Этот процесс протекает по следующей схеме:



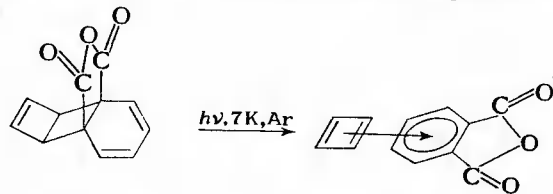
Медленная стадия образования аниона определяет скорость процесса в целом. Если  $\text{R}^-$  не способен к существованию, то

обмен H на D не происходит. Экспериментально показано, что циклопропены, содержащие при атоме углерода электроотрицательные группы (C=O, C≡N), вступают в реакцию обмена, но крайне медленно, что указывает на исключительно малую стабильность промежуточно образующегося аниона. Так, обмен H и D в дифенилбензоилциклопропене (III) протекает в 6000 раз медленнее, чем в дифенилбензоилциклопропане (IV) (энергия активации  $E_a$  равна 108,7 и 84,9 кДж/моль соответственно;  $\lg A = -11,2$  и  $10,8$ ) [59, 1971, т. 28, с. 111]:



Очень большая нестабильность циклопропенильного аниона обуславливает очень малую кислотность соединений этого ряда. У триметилциклопропена  $pK_a \approx 65$  или больше.

Циклобутadiен-1,3 является простейшим незаряженным соединением, которое, в соответствии с теоретическими представлениями, должно быть антиароматическим. Циклобутadiен-1,3 в чистом виде до настоящего времени не получен. Спектроскопическими методами удается зафиксировать в растворах лишь комплексы его с различными электроноакцепторными молекулами:



Такие комплексы получают при фотолизе ангидридов двухосновных кислот, содержащих в качестве заместителя циклобутеновую группировку; фотолиз замороженных растворов этих соединений проводится при низких температурах [34, 1974, т. 86, с. 491; 52, 1976, т. 41, с. 3058; 55, 1976, с. 3594].

Циклическим соединением, имеющим 8  $p$ -электронов, является циклооктатетраен:

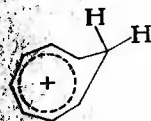


Атомы углерода в циклооктатетраене не находятся в одной плоскости, и углеводород в целом имеет форму ванны с чередующимися простыми и двойными связями. Поэтому молекула не проявляет антиароматических свойств и относится к неароматическим циклическим соединениям, имеющим все атомы углерода цикла в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Энтальпия образования

циклооктатетраена лишь незначительно отличается от вычисленной по аддитивной схеме. По своему химическому поведению он подобен алифатическим непредельным соединениям.

### Гомоароматичность

В некоторых случаях образование замкнутой ароматической системы электронов возможно даже тогда, когда цепь сопряженных  $\pi$ -связей разорвана включением в нее насыщенного фрагмента. Если, тем не менее, за счет благоприятного геометрического строения цикла отдельные  $\pi$ -орбитали сближены в пространстве, они могут эффективно перекрываться, и это приводит к образованию делокализованных систем, называемых гомоароматическими [15, 1969, т. 23, с. 141; 44, 1959, т. 81, с. 6524]. Примером гомоароматической системы является циклооктатриенильный, или гомотропилиевый ион [12, 1984, т. 17, с. 347]:



Стабильность данного катиона достаточно велика, и он был изолирован в виде соли [44, 1962, т. 84, с. 2842]. Доказательства ароматичности гомотропилиевого иона получены на основании анализа спектральных и кристаллографических данных.

Для нейтральных молекул четкого доказательства их стабилизации в результате гомоароматичности не получено, и в настоящее время считается [44, 1981, т. 103, с. 1375], что она важна только для ионов.

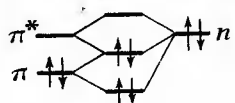
### ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О НЕЦЕЛОЧИСЛЕННЫХ КРАТНЫХ СВЯЗЯХ

При рассмотрении строения сопряженных углеводородов мы видели, что сопряжение не приводит к существенному изменению свойств молекулы, зависящих от общей электронной энергии (энергия образования, длины связей и т. д.). Вследствие этого, хотя частичная делокализация  $\pi$ -электронов за счет сопряжения и происходит, она не сказывается существенным образом на коллективных свойствах молекулы, и строение молекулы можно достаточно точно описывать, используя представления о целочисленных связях, т. е. двухэлектронных двухцентровых связях. Только в тех случаях, когда рассматриваются свойства молекулы, определяющиеся энергией отдельных молекулярных орбиталей (поляризуемость, потенциалы ионизации), используемая модель перестает давать хорошие результаты.

Иная ситуация возникает, если  $\pi$ -орбитали кратной связи взаимодействуют с неподеленной парой электронов гетероатома,

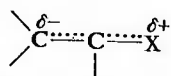


например, в соединениях типа  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{NR}_2$ ,  $\text{OR}$ , галоген и т. д. Энергия несвязывающей орбитали, на которой находится неподеленная пара электронов, существенно выше, чем энергия связывающих  $\pi$ -орбиталей. В результате имеется значительное взаимодействие несвязывающей орбитали не только со связывающей  $\pi$ -орбиталью, но и с разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью. Последнее приводит к уменьшению суммарной электронной энергии:



В результате происходит уменьшение суммарной энергии электронов по сравнению с молекулой с локализованными связями. Это различие в энергиях называется энергией сопряжения. Изменяются и другие характеристики молекулы: длины связей, дипольные моменты и т. д. Аналогично можно рассматривать взаимодействие  $\pi$ -орбитали с анионным центром. Представление о целочисленных связях оказывается уже слишком грубым приближением, и для описания строения молекулы используется понятие о нецелочисленных связях.

В результате взаимодействия орбиталей неподеленная пара электронов гетероатома частично принимает участие в связывании, и связь  $\text{C}-\text{X}$  приобретает частичный двоевязанный характер. Строение таких соединений обычно изображают следующим образом:



Аналогично можно рассмотреть взаимодействие неподеленной пары электронов с  $\pi$ -системой ароматического кольца.

Экспериментальным подтверждением взаимодействия орбиталей являются уменьшение длины связи  $\text{C}-\text{X}$ , уменьшение теплоты гидрирования, появление экзальтации молекулярной рефракции. Например, длины связей в сопряженных соединениях отличаются от рассчитанных по аддитивной схеме с учетом гибридизации:

Соединение	$\text{CH}_3-\overset{\text{F}}{\underset{\text{C}}{\text{=}}}\text{CH}_2$		
Связь	$\text{C}-\text{F}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{N}$
Длина связи, нм			
вычислено	0,138	0,140	0,144
найдено	0,1324	0,136	0,141

Степень сопряжения зависит от энергии взаимодействия орбиталей, которая, в свою очередь, тем больше, чем больше перекрывание орбиталей. Так как перекрывание наиболее эффективно, когда орбитали близки по размерам, следует ожидать, что в наибольшей степени (при одном и том же эффективном заряде ядра) сопряжение будет проявляться при взаимодействии углерод-углеродной кратной связи с атомом элемента второго периода, а при переходе к последующим периодам степень сопряжения будет уменьшаться. Это будет приводить к уменьшению различия между вычисленными и найденными значениями длин связей:

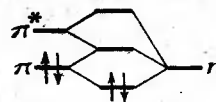
Связь	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{=}}}\text{F}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$
Длина связи, нм			
вычислено	0,138	0,1727	0,188
найдено	0,1324	0,169	0,186

Если же сравнивать гетероатомы, находящиеся в одном периоде, то степень взаимодействия орбиталей зависит в основном от разности их энергий. Так как энергия разрыхляющей орбитали выше, чем энергия несвязывающей орбитали, на которой находится неподеленная пара, сопряжение должно уменьшаться по мере роста атомного номера гетероатома, т. е. в ряду  $\text{N} > \text{O} > \text{F}$ , так как при этом понижается энергия несвязывающей орбитали и уменьшается ее взаимодействие с разрыхляющей орбиталью кратной связи. Это можно проиллюстрировать сравнением экзальтации молекулярной рефракции:

Соединение	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$\text{EM}_D$	0,00	0,31	1,35

Поскольку энергия взаимодействия орбиталей пропорциональна степени их перекрывания, максимальное сопряжение достигается в том случае, если оси орбиталей  $p$ -электронов, участвующих в сопряжении, параллельны, т. е. при плоскостном (копланарном) строении той части молекулы, в которой имеет место взаимодействие электронов  $\pi$ -связей. Если такая копланарность не достигается, перекрывание и степень сопряжения уменьшаются (перекрывание пропорционально косинусу угла между осями взаимодействующих  $p$ -орбиталей). Таким образом, если плоскости кратных связей или ароматических ядер находятся под углом  $90^\circ$ , сопряжение отсутствует.

Нецелочисленные кратные связи могут также образовываться вследствие взаимодействия заполненных орбиталей (связывающих  $\pi$ -орбиталей кратных связей или несвязывающих орбиталей неподеленных пар) с вакантными  $p$ - или  $d$ -орбиталями:



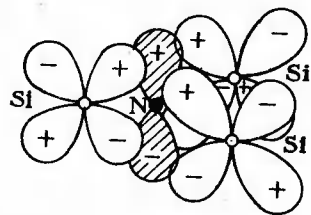


Рис. 1-6. Схематическое изображение  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связей в трисилиламинне

В трифенилборе, как следует из УФ-спектров, за счет взаимодействия  $p$ -орбиталей бензольного ядра с вакантной  $p$ -орбиталью бора атом бора связан с атомами углерода нецелочисленными связями [25, 1972, т. 207, с. 99].

Вакантные  $d$ -орбитали атомов третьего периода также могут перекрываться со связывающими  $\pi$ -орбитальными кратных связей или  $n$ -орбитальными неподеленных электронных пар. При этом происходит образование дополнительной  $\sigma$ -связи  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи [ $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -связи]. Эти связи отличаются по свойствам от обычных связей между атомами элементов второго периода.

Наиболее интересным соединением является трисилиламин  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ , в котором атом азота находится в центре треугольника (длина связи  $\text{Si}-\text{N}$  равна 0,174 нм, валентный угол при азоте  $119,6^\circ$ ) и, следовательно, неподеленная пара находится на чистой  $p$ -орбитали. Предполагаемое перекрывание орбиталей трисилиламина представлено на рис. 1-6 [20, 1969, с. 66].

Вследствие участия орбиталей неподеленной электронной пары в перекрывании трисилиламин не имеет основных свойств.

## Глава II

### ТЕОРИЯ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

При рассмотрении свойств ковалентных связей в органических молекулах, которое было проведено в предыдущей главе, мы убедились, что в первом приближении их можно считать постоянными характеристиками связей. Такой подход является достаточно плодотворным, если нас интересует только принципиальная возможность органической молекулы вступать в те или иные реакции. Однако он оказывается явно недостаточным, если мы пытаемся объяснить, почему изменения в строении молекул приводят к изменениям в их реакционной способности. Бесспорно, это связано с тем, что имеющиеся в молекуле группировки взаимодействуют друг с другом. Это взаимодействие приводит к изменениям в распределении электронной плотности в молекуле, меняет ее геометрическое строение, что неизбежно будет сказываться

на физических и химических свойствах. Необходимость учета различий привела к созданию теории взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений.

Первоначально для выводов о том, к каким изменениям в электронном строении молекулы приводит введение тех или иных заместителей, использовались данные по химическим и физико-химическим свойствам органических молекул. Особенно подробно изучено влияние заместителей на кислотно-основные свойства органических соединений. Основная идея такого рассмотрения заключалась в том, что введение заместителя приводит к изменению делокализации заряда в образующемся в результате диссоциации ионе и тем самым к изменению его устойчивости. Таким образом, процесс диссоциации карбоновой кислоты на этом этапе рассматривался как модельный для описания влияния заместителей на распределение электронной плотности и в других случаях. С развитием физико-химических и спектральных методов исследования, а также с появлением квантовохимических методов расчета стали доступными более прямые методы оценки распределения электронной плотности в органических молекулах. Важным является то, что принципиальные выводы, сделанные на основе таких расчетов, а также полученные за счет обобщения эмпирического материала, совпадают. Поэтому и до настоящего времени методы, основанные на исследовании зависимости констант равновесия и скорости от введения в молекулу тех или иных структурных фрагментов, не потеряли своего значения.

### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ ВСЛЕДСТВИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ

Представление о неизменности свойств связей, лежащее в основе аддитивных схем, является весьма грубым приближением. В действительности введение заместителя в молекулу углеводорода приводит к изменению распределения электронной плотности в молекуле. Способность заместителей передавать свое влияние по цепи ковалентно-связанных атомов является одним из характерных свойств органических соединений. При этом заместитель также испытывает на себе влияние остатка молекулы, к которому он присоединен, и, таким образом, состояние заместителя зависит от природы окружающих его атомов и от структуры остатка молекулы.

Передача влияния заместителя по линии  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей приводит к изменению электронного состояния этих связей. Характер поляризации связи при этом оказывается зависящим от ее типа. Обычно системы  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей рассматриваются отдельно, и считается, что поляризация этих систем независима. В действительности этот подход является столь же приближенным, как и

представление о двухцентровых связях, однако это приближение оказывается достаточно удачным, и только в отдельных случаях необходимо рассматривать влияние  $\sigma$ -остова на  $\pi$ -систему и наоборот.

Если влияние заместителя передается за счет последовательной поляризации  $\sigma$ -связей, такая поляризация называется индукционной, а заместитель проявляет индуктивный эффект (*I*-эффект). Если заместитель имеет положительно или отрицательно заряженные атомы, то вокруг них создается электрическое поле, которое действует не только по линии связей, но и непосредственно через пространство; в этом случае сила воздействия заместителя на другие атомы зависит от конфигурации и конформации молекулы. Аналогично действуют и заместители, образующие сильнополярные связи C—X. Такое влияние заместителя называется эффектом поля (*F*-эффект). Если в цепи имеется система сопряженных кратных связей, либо заместитель находится при кратной связи или ароматическом ядре, то передача влияния, проходящая по системе  $\pi$ -связей, описывается при помощи эффекта сопряжения заместителя (*C*-эффект).

Заместители могут увеличивать электронную плотность в остальной части молекулы, их называют электронодонерами, и могут уменьшать, тогда они являются электроноакцепторами.

При смене заместителей одновременно с изменением поляризации молекулы могут возникнуть стерические взаимодействия между введенным заместителем и остальными атомами молекулы. Эти взаимодействия зависят от объема и радиуса действия атомов (ван-дер-ваальсовы радиусы). В результате этих взаимодействий может измениться конформация молекулы, что в свою очередь будет влиять на электронное состояние связей. В массе, особенно в растворах, отдельные молекулы одного и того же соединения, сохраняя неизменной одну и ту же последовательность атомов, могут иметь несколько изменяющееся при изменении конформации молекулы распределение электронной плотности.

Электронное состояние молекулы в растворе зависит от растворителя (поляризующего молекулы растворенного вещества, образуя с ним разного рода сольваты), что легко обнаруживается путем измерения дипольных моментов одного и того же соединения в различных растворителях. Ниже приведены дипольные моменты дихлорэтана, *D*:

Тетрахлорметан	1.89	Сероуглерод	1.70
Бензол	1.88	Циклогексан	1.56

#### МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ

Основная задача теории взаимного влияния атомов заключается в предсказании влияния заместителей на физико-химические и химические свойства органических соединений. Для изу-

характера и интенсивности влияния заместителей широко используется метод сравнения, при котором сопоставляются характеристики соединения с заместителем и стандартного соединения, содержащего в качестве заместителя атом водорода. С целью характеристики эффектов заместителей часто сопоставляли дипольные моменты. Однако такой подход имеет ограниченное применение, поскольку, как мы видели, дипольный момент имеет сложную природу, и необходимо учитывать гомеомерные диполи и дипольные моменты неподеленных пар, что затруднительно. Поэтому данный метод можно применять только в тех случаях, когда заместитель с неподеленной электронной парой постоянен.

Для экспериментальной оценки степени проявления заместителями электронных эффектов обычно применяют сравнение значений химических сдвигов в ЯМР-спектрах для ядер водорода, фтора и, в особенности, фтора. Наиболее подробно электронные эффекты изучают с привлечением данных по константам диссоциации замещенных кислот. С этой целью рассматривают константы диссоциации соответствующих кислот и сравнивают значения  $K_a$  или  $pK_a$ :  $pK_a = -\lg K_a$ .

Электроноакцепторные заместители должны делокализовать отрицательный заряд в анионе кислоты и стабилизировать анион. В то же время влияние заместителя на стабильность исходного состояния существенно меньше. Таким образом, чем сильнее кислота, тем больше электроноакцепторный эффект заместителя. Электронодонорные заместители оказывают противоположное действие.

Хотя подобное рассмотрение является весьма упрощенным (более строгий разбор влияния заместителей на кислотно-основные свойства органических соединений проводится в гл. III), именно на основе рассмотрения кислотно-основных свойств была построена теория электронных эффектов заместителей.

#### ПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ (ЭФФЕКТ ПОЛЯ + ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ) \*

Индуктивный эффект заместителей и эффект поля на близком расстоянии нельзя отделять друг от друга, и определение относительного вклада этих двух эффектов затруднительно. Влияние заместителей на атомы, находящиеся на более далеком расстоянии (в 1,3-положении и далее), в основном сводится к влиянию через пространство. Таким образом, эффект поля является более общим эффектом, чем индуктивный эффект. Обычно оба эффекта рассматриваются совместно и их общее влияние объединяют под названием «полярный эффект». Первоначально, когда влияние эффекта поля недооценивалось, более распространен-

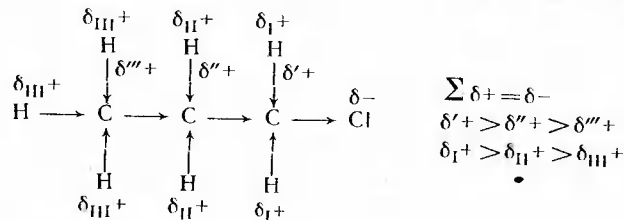
\* См. [16, 1983, т. 14, с. 165; 139].



ным был термин «индуктивный эффект», однако в настоящее время от этого термина следует отказаться, так как четко показано, что в большинстве случаев эффект поля вносит определяющий вклад в полярный эффект.

Под индуктивным эффектом, как уже говорилось, подразумевается поляризация молекулы по системе  $\sigma$ -связей.

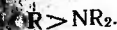
Если заместитель по сравнению с водородом увеличивает электронную плотность по цепи атомов или уменьшает имеющиеся в ней положительные заряды, обусловленные присутствием другой полярной группы, то такое влияние оценивается как положительное и эффект обозначается как  $+F(+I)$ -эффект. Если же заместитель оттягивает на себя электроны и атомы цепи оказываются положительно заряженными или происходит снижение отрицательной заряженности цепи, если таковая была до введения заместителя, то его действие оценивается как отрицательное и такой эффект обозначается как  $-F(-I)$ -эффект. Следует ожидать, что влияние заместителя, благодаря проявлению им полярного эффекта, должно падать с расстоянием, так как заряд, возникающий при поляризации связей на атоме, возбуждает на соседних атомах меньшие заряды. В итоге, например, в пропиленхлориде имеется приближенно следующее изменение состояния заряженности атомов, по сравнению с их заряженностью в пропане ( $\rightarrow$  означает поляризацию ковалентной связи со смещением электронной плотности в сторону, указываемую стрелкой):



Одной из причин поляризации связей может быть регибридизация атома углерода. При введении электроотрицательного заместителя, как уже говорилось и раньше, увеличивается  $p$ -характер орбитали атома углерода, образующего связь с заместителем. (Это, в свою очередь, приводит к увеличению  $s$ -характера орбиталей, участвующих в образовании связей с атомами водорода и следующим углеродным атомом.) Поскольку при этом возрастает орбитальная электроотрицательность, происходит увеличение полярности связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ .

Если заместители, вследствие проявления ими полярного эффекта, оказывают влияние только по линии связей, то следует ожидать, что  $-F$ -эффект заместителя будет увеличиваться с ростом электроотрицательности атома, находящегося при углеродном атоме цепи, и заместители в порядке убывания их  $-F$ -эф-

фекта можно расположить в следующий ряд:



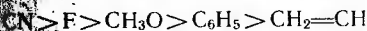
Эффект поля должен быть пропорционален полярности связи  $\text{X}$ . Поскольку в большинстве случаев полярность связи возрастает с увеличением разности электроотрицательностей атомов, то эффект поля и индуктивный эффект меняются параллельно. В тех случаях, когда между дипольными моментами и электроотрицательностью нет корреляции, полярный эффект в основном изменяется параллельно с изменением эффекта поля [139].

Как говорилось выше, для оценки полярного эффекта можно использовать данные по кислотно-основным равновесиям, например, константы диссоциации замещенных уксусных кислот в водных растворах:

$$\text{XCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{XCH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

	$K_a \cdot 10^5$		$K_a \cdot 10^5$
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$	1,34	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	29,4
$\text{H}_2\text{FCOOH}$	1,76	$\text{F}-\text{CH}_2\text{COOH}$	259
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$	4,52	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH}$	356
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{COOH}$	4,88		(классич.)

На основании этих данных можно разместить заместители в убывающему проявлению ими  $-F$ -эффекта в следующий ряд:



Поскольку  $\text{CH}_3$ -группа уменьшает константу диссоциации, ее обычно относят к заместителям, проявляющим  $+F$ -эффект.

Прямым методом, позволяющим оценивать относительные значения положительного заряда, возникающего на атомах углерода и водорода при смене заместителей  $\text{X}$  в молекуле  $\text{CH}_3\text{X}$ , является метод ЯМР, а именно ПМР-спектроскопия:

	$\tau$ (газ) *, $\text{млн}^{-1}$		$\tau$ (газ) *, $\text{млн}^{-1}$
$\text{CH}_4$	0**	$\text{CH}_3\text{I}$	-1,85
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	-3,91	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	-1,90
$\text{CH}_3\text{F}$	-4,00	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	-3,10
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-2,71	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-2,03
$\text{CH}_3\text{Br}$	-2,32	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	-0,75

\* Снято при разных температурах. \*\* Внутренний эталон.

Чем в более слабое поле смещен сигнал, тем более дезэкранировано ядро, т. е. тем более оттянуты с него валентные электроны.

Из рис. II-1 видно, что имеется хорошая корреляция между химическим сдвигом и электроотрицательностью. Правда, атомы галогена легли на отдельную линию вследствие влияния магнит-

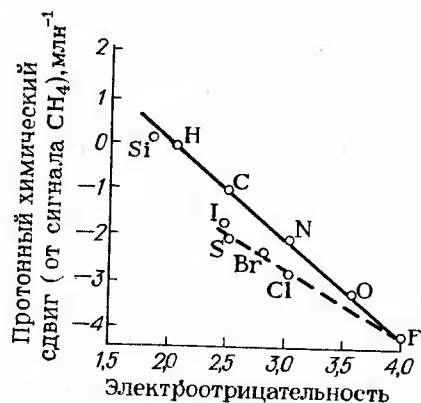


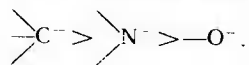
Рис. II-1. Корреляция химических сдвигов с электроотрицательностью атомов

ной анизотропии связи C—Hal на экранирование протонов [61, т. 2, с. 9; 71, т. 1, с. 126]. Для остальных элементов положительный заряд, генерируемый на протоне, находится в прямой зависимости от электроотрицательности заместителя, проявляющего полярный эффект.

Как следует из приведенных данных о химических сдвигах и как можно ожидать при учете электроотрицательности атомов, заместители с атомом, примыкающим к углеводородной цепи и находящимся в таблице Д. И. Менделеева левее и ниже атома углерода [B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и т. п.], проявляют +F-эффект.

Положительно заряженные атомы должны проявлять значительно более сильный +F-эффект, чем те же атомы в незаряженном состоянии: N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Отрицательно заряженные атомы проявляют эффект с противоположным знаком по сравнению с теми же атомами, но в незаряженном состоянии. Так, OH-группа в спиртах ROH проявляет -F-эффект, а отрицательно заряженный атом кислорода в анионах спиртов RO<sup>-</sup> проявляет +F-эффект. У отрицательно заряженного атома +F-эффект тем больше, чем меньше заряд ядра атома. По силе проявляемого ими эффекта атомы располагаются в следующий ряд:



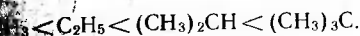
Если в молекуле имеется полярный заместитель, то при введении второго заместителя, как правило, наблюдается приближенная аддитивность их действия. При более точной оценке необходимо учитывать взаимное влияние заместителей, в результате которого происходит изменение силы проявляемых ими эффектов.

Весьма сложным является вопрос о полярном эффекте алкильных групп. При сравнении дипольных моментов соединений RX можно видеть, что дипольный момент увеличивается с ростом

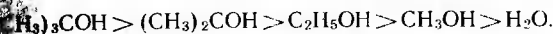
длин углеводородной цепи, а также с увеличением ее разветвленности [36, 1941, т. 9, с. 356]:

	$\mu$ (газ), D	$\mu$ (газ), D	
Cl	1,87	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2,12
CH <sub>2</sub> Cl	2,05	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCl	2,15
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2,10	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	2,13
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2,11		

Отсюда можно вывести ряд, отражающий изменение +F-эффекта углеводородных групп:



Подобное изменение +F-эффекта алкильных групп согласуется с относительной кислотностью спиртов в водных растворах: кислотность метилового спирта меньше, чем трет-бутилового. В то же время, кислотность спиртов в газообразном состоянии изменяется в следующем порядке [44, 1968, т. 90, с. 6561]:



Эта последовательность противоречит приведенному ряду эффектов алкильных заместителей, так как увеличение +F-эффекта должно приводить к уменьшению кислотности. Было высказано предположение, что влияние алкильных заместителей на стабильность катионов и анионов в газовой фазе связано прежде всего с их поляризуемостью [11, 1979, т. 48, с. 1523]; в растворе появляется дополнительный фактор, связанный с затруднениями сольватации. Так как в трет-бутоксид-анионе атом кислорода экранирован значительно больше, чем в метилат-анионе, стабилизация последнего растворителем больше. В связи с этим ряд исследователей считают, что алкильные заместители не проявляют F-эффекта, а влияние их на кислотно-основные свойства связано с поляризационными и сольватационными эффектами [44, 1980, т. 102, с. 7988]. Тем не менее, преобладает точка зрения, согласно которой F-эффект алкильных заместителей является реальным [39, 1979, т. 57, с. 1772; 51, 1984, с. 101].

Если атом углерода находится в sp<sup>2</sup>- и особенно в sp-состоянии, то его электроотрицательность сильно возрастает. Вследствие этого винильная и в большей степени ацетиленильная группы проявляют -F-эффекты, что подтверждается сопоставлением констант диссоциации соответствующих кислот:

	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	4,82
CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —COOH	4,34
HC≡C—CH <sub>2</sub> —COOH	3,59

### ПЕРЕДАЧА ПОЛЯРНОГО ЭФФЕКТА В МОЛЕКУЛЕ \*

Полярный эффект заместителя быстро затухает по мере увеличения длины цепи и в  $\gamma$ -положении его влияние очень мало. Это следует из сопоставления констант диссоциации хлорзамещенных кислот:

	$K_a \cdot 10^9$ (классич.)	$K_a \cdot 10^9$ (термодинамич.)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1,50	139,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$		8,9
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$		3,0

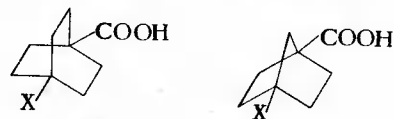
Это же заключение можно сделать и при сравнении значений химических сдвигов (шкала  $\tau$ ) в ЯМР-спектрах  $\alpha$ -замещенных пропанов  $\text{CH}_3-\overset{\gamma}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2\text{X}$  [40, 1973, т. 106, с. 246; 71, т. 2, с. 11]:

	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_3$
Cl	-3,25	-1,58	-0,83
$\text{NO}_2$	-4,05	-1,78	-0,80
$\text{NH}_2$	-2,38	-1,20	-0,70
-O-	-3,05	-1,32	-0,70
-S-	-2,20	-1,37	-0,75
H	-	-1,12	-0,68

Данные ЯМР-спектров дают возможность получить картину постепенного убывания заряженности углеродных атомов по цепи. Наиболее сильное действие оказывают заместители на непосредственно примыкающий к нему атом.

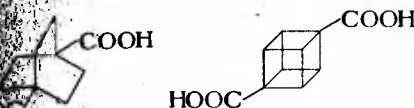
Как уже говорилось, на близком расстоянии индуктивный эффект и эффект поля действуют совместно и определить долю влияния каждого из них не удастся. На более далеком расстоянии — через две-три C—C-связи — влияние индуктивного эффекта затухает, осуществление же эффекта поля возможно в той конформации, где взаимодействующие группы сближены.

Доказательство существования эффекта поля было проведено на примере кислот бициклического ряда путем сравнения влияния заместителей на константу диссоциации 4-замещенных бицикло [2.2.2]октан- и бицикло [2.2.1]гептанкарбоновых кислот [44, 1953, т. 75, с. 2167; 44, 1968, т. 90, с. 336]



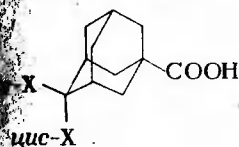
\* О количественной оценке затухания F-эффекта при введении  $\text{CH}_2$ -группы см. раздел «Количественная оценка влияния заместителей на равновесные процессы».

карбоксильной группы на константы диссоциации бицикло [2.2.2]октан- и 1,4-кубандикарбоновых кислот [44, 1953, т. 75, с. 2167; 44, 1968, т. 90, с. 336]:



В обоих сравниваемых случаях расстояние между заместителем и карбоксильной группой было практически одинаковым, число же связей, при посредстве которых осуществляется передача влияния по цепи, было разным. На основании этих работ был сделан вывод, что влияние заместителя в данных системах передается в основном непосредственно в пространство (эффект поля). Следует, однако, отметить, что в этих работах менялось не только число связей в сравниваемых соединениях, но и их состояние вследствие изменения углов, особенно в случае кубана.

Передача через пространство имеет место и в других жестких системах. На основании изучения влияния заместителей на константу диссоциации замещенных адамантанкарбоновых кислот (расчета проводимости этого влияния как непосредственно эффекта), так и по связям (I-эффект) для *цис*- и *транс*-изомеров был сделан вывод, что передача влияния протекает по обоим механизмам [28, 1977, т. 13, с. 28]:



Серьезное подтверждение определяющей роли эффекта поля было получено при изучении констант диссоциации кислот сложного строения [48, 1982, с. 273]:

	X	H	Br	Cl
$pK_a$		4,42	4,70	4,90

Уменьшение кислотности галогензамещенных соединений не может быть объяснено в рамках индуктивного эффекта. В то же время относительная ориентация заместителя и карбоксильной группы в пространстве такова, что диполь-дипольное взаимодействие дестабилизирует образующийся анион, и в рамках эффекта поля эти данные находят вполне логичное объяснение.

Наиболее убедительно важность эффекта поля была продемонстрирована при изучении соединений с заряженным заместителем. Энергия ион-дипольного взаимодействия выражается следующей формулой [44, 1980, т. 102, с. 1245]:

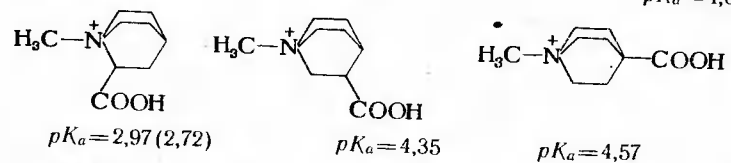
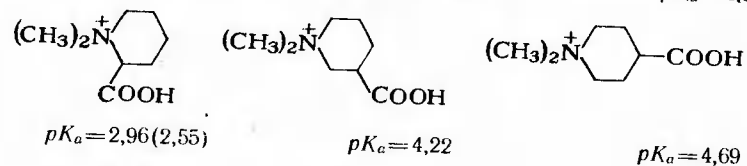
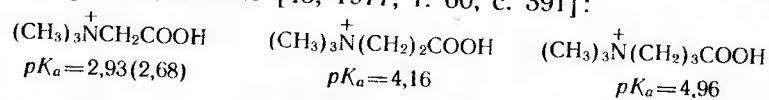
$$E = q\mu \cos \theta / \epsilon r^2.$$

Для вычисления энергии диполь-дипольного взаимодействия используется следующее выражение:

$$E = -\mu_1\mu_2(2\cos \Theta \cos \Phi - \sin \Theta \sin \Phi) / \epsilon r^3.$$

Таким образом, если влияние заместителя сводится к эффекту поля, закономерности его распространения должны быть различными для незаряженных и заряженных заместителей, причем это различие в соответствии с приведенными выше формулами особенно сильно проявляется на больших расстояниях.

При изучении влияния заместителей на константы диссоциации кислот, содержащих заряженную электроноакцепторную группу  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$  (50%-й водный этиловый спирт), было установлено, что влияние этой группы зависит только от расстояния до карбоксильной группы и практически не меняется при изменении структуры соединения [43, 1977, т. 60, с. 391]:



Параллельно было изучено влияние стерического фактора на примере аналогичных кислот, содержащих вместо группы  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$  группу  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , и введена поправка на стерический фактор, который оказался существенным только для  $\alpha$ -кислот (приведенные в скобках цифры дают значения  $pK_a$ , исправленные путем исключения стерического фактора). При сопоставлении этих данных видно, что все  $\beta$ -кислоты значительно менее кислые, чем  $\alpha$ -кислоты; различие между  $\beta$ - и  $\gamma$ -кислотами зависит от геометрии молекул, а не от длины цепи между группами  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$  и  $\text{COOH}$ , которая у всех  $\gamma$ -изомеров одинакова.

Энергия взаимодействия заряженного и дипольного заместителя была строго рассчитана неэмпирическими квантовохимическими методами на следующих системах [44, 1981, т. 103, с. 39]:



$\Delta\Delta E = 5,9$  кДж/моль

$\Delta\Delta E = 14,8$  кДж/моль

$\Delta\Delta E = 15,5$  кДж/моль

Таким образом, при одинаковом расстоянии между заместителем и группой  $\text{COOH}$  эта энергия практически одинакова, независимо от числа метильных групп в системе. В настоящее время считается установленным, что эффект поля играет определяющую роль уже при удалении заместителя на две  $\sigma$ -связи [44, 1980, т. 102, с. 1245; 51, 1980, с. 985].

#### ДОСТАТОЧНОСТЬ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПОЛЯРНОМ ЭФФЕКТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ ПЕРЕДАЧИ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ $\pi$ -ЭЛЕКТРОНОВ

До сих пор мы рассматривали системы, содержащие в цепи родных атомов только  $\sigma$ -связи. Было установлено, что влияние заместителей на константы диссоциации органических кислот соответствует их электроотрицательностям и быстро затухает при увеличении числа  $\sigma$ -связей между заместителем и карбоксильной группой. Совершенно иначе проявляется влияние заместителей на константы диссоциации ароматических кислот:

	$K_a \cdot 10^5$		$K_a \cdot 10^5$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6,50	$n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	36,0
$m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	10,4	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	35,1
$o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	15,0	$n\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3,38
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	7,22	$m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	8,17

Из приведенных данных видно, что Cl как заместитель оказывает ожидаемое влияние: как в *meta*-, так и в *para*-положении он увеличивает константу диссоциации; при этом *meta*-замещенная кислота сильнее, чем *para*-замещенная. Но совершенно неожиданно *n*-фторбензойная кислота, содержащая самый электроотрицательный заместитель — фтор, оказывается слабее, чем *o*-хлорбензойная, и лишь несколько сильнее, чем бензойная.

*n*- и *m*-Нитробензойные кислоты, содержащие нитрогруппу с положительно заряженным атомом азота, являются значительно более сильными, чем бензойная кислота, причем *n*-нитробензойная кислота, в которой нитрогруппа более удалена, чем в *meta*-изомере, сильнее *m*-нитробензойной.

И, наконец, метоксильная группа, которая в алифатическом ряду (при введении ее вместо водорода в уксусную кислоту) увеличивает силу кислоты, при введении в ароматическое ядро ведет себя, казалась бы, аномально. В *мета*-положении она несколько повышает силу кислоты, но *n*-метоксибензойная кислота оказывается почти в 2 раза слабее бензойной.

Из разбора приведенных данных с полной очевидностью следует, что кроме полярного эффекта заместитель может оказывать значительное влияние еще одним способом. Так как это влияние проявляется, когда заместитель сопряжен с остатком молекулы, его называют эффектом сопряжения.

### ЭФФЕКТ СОПРЯЖЕНИЯ

Эффект сопряжения (*C*-эффект) проявляется в тех случаях, когда заместитель имеет  $\pi$ -связи, *p*-электроны или вакантную низколежащую орбиталь (атомы бора, кремния или положительно заряженный атом углерода) и находится при атоме углерода в состоянии  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридизации (при атоме углерода с двойной или тройной связью либо при ароматическом ядре). При таком сочетании структуры заместителя и основной части молекулы происходит перекрывание *p*- или  $\pi$ -орбиталей заместителя с орбиталями углеродных связей цепи или ароматического кольца. В результате заместитель оказывается связанным с остатком молекулы кроме обычной  $\sigma$ -связи дополнительным посредством небольшого  $\pi$ -электронного облака; *p*-электроны или  $\pi$ -связи заместителя оказываются сопряженными с  $\pi$ -связями остатка молекулы\*. Если в этилене (субстрат) атом водорода заменен на один из заместителей, способных участвовать в сопряжении, то происходит следующее смещение облаков *p*-электронов:



Начало стрелки указывает, какие *n*-, *p*- или  $\pi$ -электроны смещаются, а конец стрелки — связь или атом, к которому они смещаются. В отличие от индуктивного эффекта, когда происходит лишь изменение полярности  $\sigma$ - или  $\pi$ -связи, при сопряжении электронное облако частично смещается в область соседней  $\sigma$ -связи. Если в сопряжении принимают участие только атомы второго периода, то смещение электронов не может приводить к увеличению электронной плотности сверх 8 электронов (электронный октет не может быть нарушен). В связи с этим дозволена только

\* Так как в зарубежной литературе в соответствии с концепциями мезомерии и резонанса для изображения этих соединений используют набор резонансных (мезомерных) структур, эффект, проявляемый заместителем, называют мезомерным или резонансным (*M*- или *R*-эффект).

смещение, указанное стрелками; любое встречное смещение приводит бы к нарушению октета. Если в сопряжении участвуют атомы третьего и выше периодов, то так как на их внешней оболочке может быть до 18 электронов, они могут иметь электроны дополнительно к октету.

Принято считать положительными (как и при оценке полярного эффекта) такой эффект сопряжения, при котором заместитель подтягивает электроны в цепь (+*C*-эффект), а отрицательным, — если заместитель оттягивает на себя электроны (−*C*-эффект). +*C*-эффект проявляют все атомы, имеющие неподеленные электронные пары, причем внутри второго периода он тем больше, чем меньше заряд ядра соответствующего атома\*. Поэтому +*C*-эффект атомов изменяется в следующем порядке:  $\text{N} > \text{O} > \text{F}$  (заряды ядер соответственно равны 7, 8 и 9). +*C*-эффект проявляют отрицательно заряженные атомы; их эффект также тем больше, чем больше заряд ядра, и больше, чем тех же атомов в незаряженном состоянии.

При переходе вниз внутри одной и той же группы +*C*-эффект ослабевает, что объясняют большей выгодностью перекрывания орбиталей, близких по размерам. Вследствие этого 2*p*-орбитали лучше перекрываются также с 2*p*-орбиталями, хуже с 3*p*-орбиталями и еще хуже с 4*p*-орбиталями.

−*C*-эффект проявляют заместители, имеющие вакантную низколежащую орбиталь (бор,  $\text{C}^+$ ), и заместители, имеющие  $\pi$ -связи между атомами с разной электроотрицательностью, если при этом группа присоединена к остатку молекулы менее электроотрицательным атомом ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{NH}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Вследствие сдвига электронов в сторону более электроотрицательного атома менее электроотрицательный атом имеет дефицит электронов, т. е. он заряжен положительно. Следует ожидать, что чем больше разность электроотрицательностей, тем больше −*C*-эффект заместителя.

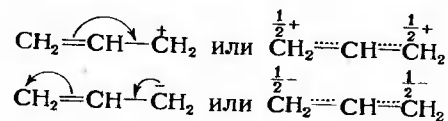
Группы, имеющие связи между одинаковыми атомами ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), являются проводниками эффектов сопряжения обоих знаков.

Смещение электронов обычно незначительно, и длины связей практически не изменены. О незначительности смещения электронной плотности судят по дипольным моментам. Даже в случае относительно больших эффектов сопряжения частичные заряды на крайних атомах сопряженной системы невелики и составляют, например, в *n*-нитроанилине максимум 0,25 заряда электрона. Если в системе сопряженных связей на концах имеются атомы с целым положительным или отрицательным зарядом, то, так как эффекты сопряжения таких заместителей очень большие, может происходить выравнивание состояния связей и получается со-

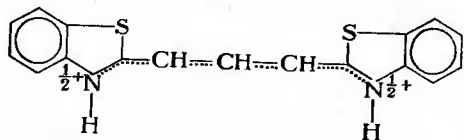
\* +*C*-эффект также проявляются алкильные группы (см. стр. 76).



единение с примерно полуторными связями; например, в аллильном катионе или анионе заряды распределены практически полностью между двумя крайними атомами:



В качестве примера устойчивых соединений такого типа можно привести цианиновые красители, в которых имеется выравнивание кратных связей:



Для экспериментального доказательства существования эффекта сопряжения и его относительной силы обычно сопоставляют значения дипольных моментов соединений, в которых заместитель X стоит при бензольном ядре, и таких, в которых эффект сопряжения заместителя X проявиться не может, например производных метана. Ниже приведены дипольные моменты соединений  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  и  $\text{CH}_3\text{X}$  (в газообразном состоянии)\*:

X	F	Cl	Br	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{NO}_2$
$\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}, D$	-1,57	-1,69	-1,64	-4,39	-3,54
$\mu_{\text{CH}_3\text{X}}, D$	-1,81	-1,86	-1,78	-3,94	-4,23
$\Delta\mu, D$	+0,24	+0,17	+0,07	-0,45	-0,69

Разность значений дипольных моментов  $\Delta\mu$  со знаком (+) или (-) указывает на знак эффекта сопряжения и качественно свидетельствует о силе проявляемого заместителем эффекта сопряжения. Следует, однако, иметь в виду, что в соединениях предельного и ароматического рядов гибридные орбитали атома углерода в связи  $\text{C}-\text{X}$  различны ( $sp^3$  и  $sp^2$ ) и электроотрицательность атома углерода ароматического ядра больше, чем атома углерода в соединениях предельного ряда. Вследствие этого дипольный момент связи  $\text{C}_{sp}-\text{X}$  меньше, если X проявляет -F-эффект, и больше, если X проявляет +F-эффект, чем в соответствующих соединениях  $\text{CH}_3\text{X}$ . Кроме того, происходит поляризация  $\pi$ -электронного облака бензольного ядра под влиянием заместителя [55, 1972, с. 4613].

\* Знак (-) означает, что отрицательный конец диполя направлен в сторону заместителя.

приведенных данных, несмотря на указанную нестрогость в определении  $\Delta\mu$ , все же можно сделать некоторые выводы. Например, так как дипольный момент связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в хлорбензоле\* имеет то же направление, как и в метилхлориде (от C к Cl), можно считать, что в хлорбензоле электроны  $\sigma$ -связей в большей степени смещены в сторону хлора, чем  $p$ -электроны хлора в сторону бензольного ядра (вследствие сопряжения). Таким образом, атом хлора, стоящий при ароматическом ядре, проявляет в большей степени -F-эффект, чем +C-эффект.

Аналогичный подход можно использовать и при решении вопроса о направлении дипольного момента метоксильной и диалкиламиногруппы в ароматических соединениях. При этом следует учитывать, что эти заместители являются нерегулярными, поэтому расчет значения дипольного момента нужно проводить по более сложной схеме (см. стр. 38). Для расчета можно использовать экспериментально определенные значения дипольных моментов следующих соединений:

Соединение	$\mu, D$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,56
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	1,30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	2,24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3,0

В результате расчета получаем значения углов  $\theta$ , равные  $33^\circ$  для группы  $\text{OCH}_3$  и  $33^\circ$  для группы  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , что хорошо согласуется с данными, приведенными на стр. 38. Как уже говорилось, при  $\theta < 90^\circ$  заместитель является электронодонором, т. е. положительный конец диполя находится на заместителе. Таким образом, для рассмотренных заместителей их +C-эффект преобладает над -F-эффектом.

Если при одинаковом направлении дипольного момента переход от алифатического соединения к ароматическому приводит к увеличению дипольного момента (например, дипольный момент нитробензола больше дипольного момента нитрометана), то электронное облако смещается в ту же сторону, что и электроны связей. Благодаря проявлению эффекта сопряжения электроны оказываются больше сдвинутыми в сторону замещающей группы, чем при проявлении ею только одного эффекта поля.

По убыванию проявляемого ими эффекта сопряжения заместители можно поставить в следующий ряд:

+C-эффект:  $(\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{CH}_3\text{O} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$   
 -F-эффект:  $\text{NO}_2 > \text{C}\equiv\text{N}$

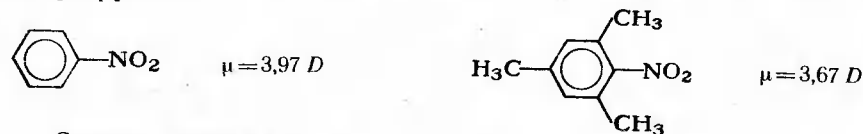
\* Вывод о направлении дипольного момента в хлорбензоле можно сделать при сопоставлении дипольных моментов нитробензола (4,19D) и  $p$ -хлорнитробензола (2,78D) (в газообразном состоянии). Так как дипольный момент  $p$ -хлорнитробензола значительно меньше, дипольный момент на участке ароматическое ядро-хлор имеет направление в сторону хлора.

Таким образом, заместитель, находящийся при ароматическом ядре, характеризуется двумя эффектами: полярным эффектом и эффектом сопряжения. Эти эффекты могут проявляться в разном сочетании в зависимости от природы заместителя:  $+F$  и  $+C$ ;  $-F$  и  $+C$ ;  $+F$  и  $-C$ ;  $-F$  и  $-C$ ; при этом существенное значение имеет относительная сила каждого из них.

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА СОПРЯЖЕНИЯ

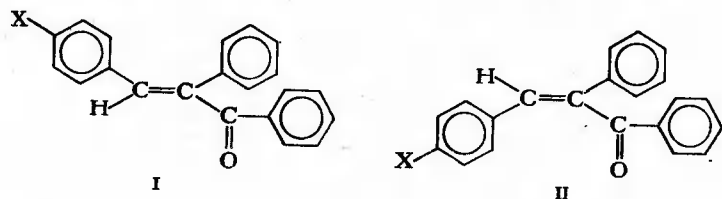
Эффект сопряжения в наибольшей степени проявляется в том случае, когда перекрывание  $p$ - или  $\pi$ -орбиталей максимально, условием чего является копланарность осей  $p$ -орбиталей, участвующих в сопряжении. Поскольку величина перекрывания пропорциональна косинусу угла между осями орбиталей, сопряжение отсутствует, если плоскости кратных связей или ароматических ядер находятся под углом  $90^\circ$ .

Отсутствие копланарности может быть вызвано стерическими причинами. Так, при введении двух метильных групп в *орто*, *орто*-положения диметиланилина происходит увеличение угла между осью орбитали неподеленной пары электронов и осями  $p$ -электронов бензольного ядра от  $31^\circ 39'$  до  $61^\circ 55'$  [51, 1977, с. 559]. Это приводит к значительному уменьшению дипольного момента. Аналогично влияет на дипольный момент молекулы введение метильных групп в *орто*-положение по отношению к нитрогруппе:



Следует иметь в виду, что векторная составляющая дипольных моментов трех  $\text{CH}_3\text{—C}$ -связей в положениях 2, 4 и 6 равна нулю.

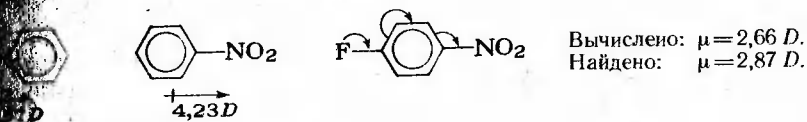
Передача эффекта сопряжения в боковую цепь соединений из ароматического ядра в боковую цепь также может быть ограничена структурными факторами. Так, из двух стереоизомеров I и II в соединении I заместитель и  $\text{C=O}$ -группа находятся в единой системе сопряженных кратных связей, что подтверждается закономерным изменением характеристических для  $\text{C=O}$ -группы частот в ИК-спектре от  $1657\text{ см}^{-1}$  ( $\text{X}=\text{CH}_3\text{O}$ ) до  $1667\text{ см}^{-1}$  ( $\text{X}=\text{NO}_2$ ):



в спектре соединения II характеристические частоты  $\text{C=O}$  остаются практически постоянными ( $1660\text{ см}^{-1}$ ) независимо от  $\text{C}$ -эффекта заместителя X. По-видимому, это обусловлено тем, что *орто*-атомы водорода бензольного ядра и кислород карбонильной группы не могут поместиться в одной плоскости, вследствие этого карбонильная группа выводится из нее и сопряжение этой группы с заместителем нарушается [52, 1972, т. 37, с. 117].

Степень проявления эффекта сопряжения зависит от наличия заместителей в сопряженном положении, т. е. в том положении, при котором эффект одного заместителя передается на атом, к которому стоит второй заместитель. Если оба заместителя имеют эффекты сопряжения разных знаков, то эффект каждого усиливается, если же эффекты сопряжения заместителей имеют одинаковый знак, то эффект каждого ослабляется.

Взаимное влияние обоих эффектов при наличии двух заместителей с одинаковыми по направлению эффектами сопряжения приводит к значительному увеличению дипольного момента по сравнению с тем случаем, в котором такое взаимное влияние не учитывается. Известно:



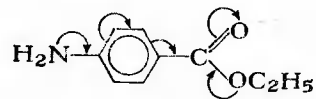
Чем больше эффекты сопряжения заместителей, тем сильнее проявляется свой эффект каждый из них. Так как наибольший эффект проявляют атомы с вакантными орбиталями, в частности карбокатионы, имеющие положительно заряженный атом водорода, заместители с  $+C$ -эффектом, находящиеся в сопряжении с карбокатионным центром, проявляют его в наибольшей степени и тем самым стабилизируют катионы.

Электронные эффекты групп могут зависеть от растворителя. В относительном изменении их силы можно судить по смещению химических сдвигов с спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  при смене растворителя. Ниже приведены химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  (в млн  $^{-1}$ ) атомов углерода в *орто*-положении монозамещенных бензолов в различных растворителях (внутренний стандарт — бензол) [72, с. 117]:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$
бензол	4,0	5,7	-7,7
хлорформ	4,2	5,8	-7,7
этиловый спирт	5	6,4	-7,9
уксусная кислота	5,1	6,2	-7,8
ортоуксусная кислота	7,2	7,5	-5,7

Взаимодействие растворителей, содержащих ОН-группу, с заместителем обусловлено либо образованием водородной связи с атомом кислорода заместителя, либо даже передачей протона на указанный атом; и в том и в другом случае происходит рост положительной заряженности атома С или N, что повышает их  $-F$  и  $-C$ -эффекты. Если же такое взаимодействие растворителя имеет место с заместителем типа  $\text{CH}_3\text{O}$ , то электроны неподеленной электронной пары участвуют во взаимодействии и атом кислорода становится в большей или меньшей степени положительно заряженным. Это приводит к увеличению его  $-F$ -эффекта и сильному уменьшению  $+C$ -эффекта (растворитель трифторуксусная кислота).

Если в молекуле между  $C$ -акцепторными группами находится атом с неподеленной электронной парой или имеется скрещенная \* система сопряженных кратных связей, то происходит «рассеивание»  $C$ -эффектов атома или группы, являющихся общими для обеих сопряженных систем. Например, в случае эфира *n*-аминобензойной кислоты происходит рассеивание влияния углеродного атома карбонильной группы; при этом влияние группы  $\text{C}=\text{O}$  на этоксильную и аминифенильную группы оказывается уменьшенным по сравнению с тем действием, которое оказывала бы группа  $\text{C}=\text{O}$  на каждую из названных групп при отсутствии другой:



Если две группы находятся в одной системе сопряженных связей на более далеком расстоянии друг от друга, то степень их взаимодействия (передача взаимовлияния заместителей) зависит от силы проявляемых ими эффектов, расстояния между группами и от природы фрагментов молекулы, через которые происходит передача влияния (мостиковых групп). Обычно введение таких групп приводит к ослаблению эффекта заместителя. \*\* Однако, как показано в работах Литвиненко [11, 1975, т. 44, с. 1593], если в качестве мостиковой группы выступает атом с неподеленной парой электронов, передача влияния может увеличиваться (положительный мостиковый эффект).

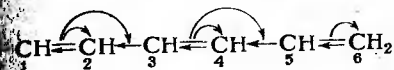
\* Скрещенной системой сопряженных кратных связей называется такая система связей, когда одна кратная связь с одной и той же стороны сопряжена с двумя кратными связями; схематически это можно изобразить следующим образом:



\*\* Подробнее этот вопрос рассмотрен на стр. 96.

Более было показано, что полярный эффект, приводящий к поляризации  $\sigma$ -связей, быстро затухает с расстоянием и в 1,4-положении он практически не проявляется. Эффект сопряжения падает с расстоянием и, если в сопряжении не участвуют  $p$ -орбитали или отрицательно заряженные атомы, затухает примерно через три двойные связи.

Рассмотрим, какое распределение зарядов следует ожидать в системе сопряженных кратных связей с одним из вышеуказанных заместителей при крайнем атоме этой системы, принимая во внимание одновременное влияние только  $F$ - и  $C$ -эффектов. Например, на конце цепи стоит атом хлора, смещение можно изобразить следующим образом:



Обоснование для такого смещения  $p$ -электронов при их делокализации следующее.

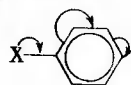
В связи с тем что для атомов элементов второго периода преобразование октета (8 электронов) запрещено, смещение неподеленной электронной пары на связь  $\text{Cl}-\text{C}$  вызывает смещение  $\pi$ -электронов двойной связи  $\text{C}^1-\text{C}^2$  на атом  $\text{C}^2$  и на связь  $\text{C}^2-\text{C}^3$ ; это смещение вызывает смещение  $\pi$ -электронов связи  $\text{C}^3-\text{C}^4$  на атом  $\text{C}^4$  и на связь  $\text{C}^4-\text{C}^5$ . Таким образом, заряженность атомов  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$  вследствие сопряжения не изменяется; но они заряжены положительно, поскольку атом хлора проявляет  $-F$ -эффект. Атомы  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^4$  и  $\text{C}^6$  получают некоторый отрицательный заряд благодаря эффекту сопряжения; эти атомы сопряжены с  $\text{Cl}$ . Так как  $-F$ -эффект хлора больше, чем  $+C$ -эффект, все атомы в цепи заряжены положительно, но в положениях 2 и 4 заряженность меньше, чем в положениях 1 и 3. Получается альтернирование поляризации по величине зарядов. Если же заместитель проявляет  $-F$ - и  $-C$ -эффекты, то нетрудно вывести, что также будет иметь место альтернирование поляризации, но атомы в положениях 2 и 4 будут иметь больший положительный заряд, чем в положениях 1 и 3.

Если  $-F$ -эффект заместителя и его  $+C$ -эффект соизмеримы по силе воздействия ( $\text{CH}_3\text{O}$ -группа), то в положениях 1 и 3 атомы будут иметь положительные заряды, а в положениях 2 и 4 — отрицательные. Поляризация будет альтернирована по знаку. При этих рассуждениях не был принят во внимание  $\pi$ -индуктивный эффект, т. е. поляризация  $\pi$ -связи под влиянием полярного заместителя.

Большое число экспериментальных данных по передаче влияния заместителей на электронное состояние второго заместителя в общем подтверждает развитые представления [11, 1976, т. 45, с. 1646; 54, 1974, т. 29, с. 2053].



Заместители, стоящие при ароматических ядрах, также вызывают альтернирование заряженности атомов углерода цикла, различной в зависимости от природы заместителя, характера проявляемых им полярного эффекта и эффекта сопряжения. Бензольное ядро имеет кольцевое  $\pi$ -электронное облако, и смещение электронов в нем при наличии такого типа заместителей надо изображать следующим образом. Например, если X проявляет +C-эффект, т. е. связь X—C является частично двойной, увеличивается порядок связи  $C^2—C^3$ :



Атомы  $C^2$  и  $C^4$  (сопряженные с заместителем) получают некоторый отрицательный заряд, который гасит или усиливает заряд, возникший на этих атомах вследствие полярного эффекта. Кроме того, происходит поляризация  $\pi$ -связей, которая, по-видимому, имеет большое значение.

*мета*-Положение не является сопряженным, однако косвенно эффект сопряжения передается вследствие сопряжения с *орто*-углеродными атомами, которые в свою очередь сопряжены с рассматриваемым углеродным атомом.

Для оценки изменения электронной плотности в бензольном ядре при введении заместителей используют метод ЯМР, в частности, резонанса на ядрах  $^1H$ ,  $^{19}F$  и  $^{13}C$ . Химические сдвиги могут находиться в сложной зависимости от электронной плотности около ядра. Тем не менее, в настоящее время установлено, что качественно химические сдвиги в отдельных положениях бензольного ядра можно объяснить, зная полярные эффекты и эффекты сопряжения заместителей. Прямая зависимость между электронным влиянием заместителей и химическими сдвигами на ядрах  $^{13}C$  и  $^1H$  имеется в *пара*- и *орто*-положениях. В *орто*-положении существенное значение для химического сдвига имеют также другие факторы, из которых наиболее важным является магнитная анизотропия; точный учет последней в настоящее время затруднителен.

В последние годы появилось очень много работ, посвященных анализу спектров ЯМР  $^{13}C$  с целью выявления влияния заместителей на распределение электронной плотности в бензольном ядре и на передачу влияния в боковую цепь. В табл. II-1 и II-2 приведены данные спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  соединений серий X— $C_6H_5$  и *n*-X— $C_6H_4—C\equiv CH$ .

Из приведенных в табл. II-2 данных видно, что в бензольном ядре имеется альтернирование заряженности атомов углерода, но зависимость от электронных эффектов заместителей сложная. Это объясняют большим значением поляризации  $\pi$ -системы бензольного ядра полярным заместителем; степень поляризации

Таблица II-1

Химические сдвиги  $^{13}C$  (в млн $^{-1}$ ) замещенных бензола [72] \*  
внутренний стандарт бензол; 10%-е растворы в  $CCl_4$ .

Заместитель	Положение заместителя			
	$C^1$	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
$\equiv C$	+8,9	+0,7	-0,1	-2,9
	+13,1	-1,1	+0,4	-1,2
	-6,1	+3,8	+0,4	-0,2
	+34,8	-12,9	+1,4	-4,5
	+6,2	+0,4	+1,3	-1,9
$\equiv O$	-5,5	+3,4	+1,7	-1,6
	+31,4	-14,4	+1	-7,7
	+18,0	-13,3	+0,9	-9,8
	+20,0	-4,8	+0,9	+5,8
	-15,4	+3,6	+0,6	+3,9
$\equiv N$	-9,0	-2,2	+0,3	+3,2
	+8,6	+1,3	+0,6	+5,5
	+2,1	+1,5	0,0	+5,1

\* Положительные значения соответствуют смещениям в слабое поле.

зависит от расстояния заместителя от бензольного ядра и от природы [44, 1976, т. 98, с. 7296; 35, 1976, т. 29, с. 2607]. Влияние заместителя на  $\beta$ -ацетиленовый атом C и на H в X— $C_6H_4—C\equiv CH$  передается закономерно в соответствии с электронными эффектами заместителей (табл. II-2).

Таблица II-2

Химические сдвиги  $^1H$  и  $^{13}C$  (в млн $^{-1}$ ) *n*-X— $C_6H_4—C\equiv CH$  [39, 1975, т. 53, с. 373] \*  
внутренний стандарт тетраметилсилан.

X	$\delta_H$	$\delta_{C\beta}$	$\delta_{C\alpha}$	$C^1$	$C^2, C^6$	$C^3, C^5$	$C^4$
$(CH_3)_2N$	2,6413	74,78	84,52	109,81	132,86	111,51	149,85
$H_2O$	2,6928	75,67	83,52	114,57	133,25	113,61	159,68
$(CH_3)_3C$	2,7928	76,36	83,62	119,54	131,71	124,81	151,09
$CH_3$	2,7302	76,36	83,62	119,54	131,86	128,67	137,67
	2,7735	76,82	82,43	118,42	133,79	115,36	162,60
$CH_3S$	2,7796	77,07	83,28	118,60	132,07	125,60	139,67
H	2,7883	77,06	83,52	122,52	131,96	127,94	128,24
Cl	2,8391	78,03	82,36	120,75	133,04	128,40	134,77
Br	2,8566	78,21	82,38	121,14	133,21	131,32	122,93
$CF_3$	2,9475	79,49	82,08	126,02	132,16	125,05	130,79
CN	3,0394	81,08	81,83	126,55	132,36	131,57	113,28
$NO_2$	3,0907	81,74	81,59	128,39	132,52	123,26	147,58

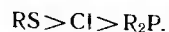
\* Химический сдвиг  $^{13}C$  бензола равен 128,5 млн $^{-1}$ ; большие значения соответствуют смещениям в более слабое поле по сравнению с атомами углерода бензола, а меньшие — в более сильное поле.

Если между заместителем и бензольным ядром включена группа  $\text{CH}_2$ , то заместитель не может проявить эффект сопряжения и оказывает влияние на состояние бензольного ядра только вследствие  $F$ -эффекта и  $\pi$ -поляризационного эффекта. Этот вывод сделан на основании сопоставления химических сдвигов атомов  $^{13}\text{C}$  (в  $\text{млн}^{-1}$ ) в разных положениях бензольного ядра замещенных толуолов (растворитель  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) [39, 1973, т. 51, с. 1860]:

Атом $^{13}\text{C}$	$\text{C}^1$	$\text{C}^2, \text{C}^6$	$\text{C}^3, \text{C}^5$	$\text{C}^4$
$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2}$ , $\text{млн}^{-1}$	+2,27	+0,49	+1,32	+2,13
$\nu_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ , $\text{млн}^{-1}$	+16,84	-0,41	0,00	+2,88
$\Delta\delta$ , $\text{млн}^{-1}$	-14,57	+0,90	+1,32	+5,01

### ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА

Атомы элементов третьего периода, стоящие правее кремния, — фосфор, сера и хлор — могут проявлять эффекты сопряжения двух знаков:  $+C$ -эффект при наличии у них неподеленных электронных пар и  $-C$ -эффект вследствие вовлечения в сопряжение  $d$ -орбиталей. Способность проявлять  $+C$ -эффект уменьшается в следующем ряду:



Предполагается, что такая последовательность, а также меньшая способность к проявлению эффекта сопряжения по сравнению с элементами второго периода обусловлены значительной долей  $s$ -орбитали в гибридных орбиталях неподеленных электронных пар этих элементов, особенно у атома трехвалентного фосфора. Характер гибридизации неподеленной электронной пары фосфора зависит от заместителей при атоме фосфора. По данным ПМР-спектроскопии  $p$ -характер (в %) орбиталей неподеленной электронной пары наименьший в фосфине и наибольший в трифенилфосфине [11, 1971, т. 40, с. 178; 56, 1975, т. 14, с. 337]:

$\text{PH}_3$	19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$	32
$\text{CH}_3\text{PH}_2$	26	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$	45
$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$	34	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	55
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	41		

Неспособность неподеленной пары атома фосфора к сопряжению подтверждена с помощью фотоэлектронной спектроскопии.

Атомы элементов третьего периода, имея вакантные  $p$ -орбитали, могут проявлять  $-C$ -эффект. В случае атома фосфора

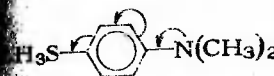
этот эффект превалирует над  $+C$ -эффектом, что существенно образом сказывается на направленности и скорости химических процессов и на других свойствах при наличии в молекуле в качестве заместителя  $\text{R}_2\text{P}$ .

Атомы серы проявляют как  $+C$ -, так и  $-C$ -эффект в зависимости от заместителей, имеющих в той же молекуле в сопряженном положении. Так, при введении в *para*-положение тиоанизола  $\text{O}_2$ -группы атом серы проявляет  $+C$ -эффект, причем эффекты обеих групп ( $\text{CH}_3$  и  $\text{NO}_2$ ) усиливаются по сравнению с их действием в отсутствие второго заместителя, что видно из сопоставления вычисленных по правилу аддитивности и экспериментально найденных значений дипольных моментов:



Вычислено:  $\mu = 4,29 D$ .  
Найдено:  $\mu = 4,43 D$ .

При введении в *para*-положение тиоанизола электронодонорной группы  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  сера проявляет  $-C$ -эффект, причем и в этом случае эффекты обоих заместителей усиливаются:



Вычислено:  $\mu = 1,87 D$ .  
Найдено:  $\mu = 2,82 D$ .

В первом случае сопряжение обусловлено участием неподеленной электронной пары атома серы ( $2p_\pi - 3p_\pi$ -взаимодействие), во втором случае атом серы представляет при сопряжении вакантные  $d$ -орбитали ( $2p_\pi - 3d$ -взаимодействие). В отсутствие электронодонорной группы с большим  $+C$ -эффектом последний вид сопряжения либо совсем не проявляется, либо имеет лишь небольшое значение.

Проявлением  $2p_\pi - 3p_\pi$ -сопряжения объясняют большую силу *n*-триметилсилилбензойной кислоты по сравнению с *n*-трет-бутилбензойной кислотой [растворитель — 60%-й (по объему) этиловый спирт]:

кислота	$n-(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	$n-(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
$\alpha \cdot 10^6$	1,10	0,70

Если бы  $2p_\pi - 3p_\pi$ -эффект не проявлялся, то следовало бы ожидать, что в силу меньшей электроотрицательности кремния по сравнению с углеродом (1,8 и 2,5 соответственно) *n*-триметилсилилбензойная кислота должна была бы быть слабее, чем *n*-трет-бутилбензойная. Наличие  $2p_\pi - 3p_\pi$ -сопряжения подтверждается анализом многих физико-химических и спектральных свойств кремнийорганических соединений [11, 1984, т. 53, с. 772].

## ЭФФЕКТЫ СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ И ОБРАТНОГО СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ

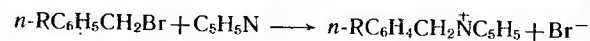
### Эффект сверхсопряжения \*

Из сопоставления констант диссоциации бензойной и толуиловых кислот следует, что метильная группа должна проявлять положительный эффект сопряжения:

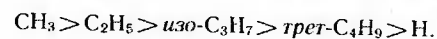
Кислота	$C_6H_5-COOH$	$m-H_3C-C_6H_4-COOH$	$p-H_3C-C_6H_4-COOH$
$K_a \cdot 10^5$	6,27	5,33	4,33

Действительно, если бы сила кислоты изменялась только за счет  $+F$ -эффекта метильной группы, следовало ожидать, что *m*-толуиловая кислота будет слабее, чем *p*-толуиловая. Аналогичное влияние на силу бензойных кислот оказывают и другие алкильные группы. В связи с этим считается, что все они проявляют  $+C$ -эффект. Природа этого эффекта подробно рассматривалась в литературе и обычно связывалась с эффектом сверхсопряжения.

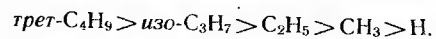
При изучении Бекером и Натаном влияния алкильных групп на кинетику взаимодействия *n*-алкилбензилбромидов с пиридином



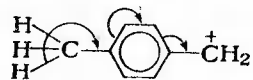
неожиданно было обнаружено, что влияние заместителей на скорость реакции изменяется в следующем порядке:



Напомним, что по проявлению полярного эффекта эти заместители располагаются в обратном порядке:



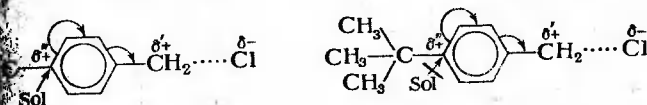
Новый эффект алкильных групп был назван эффектом Бекера — Натаиа. В дальнейшем было показано, что в таком же порядке располагаются алкильные группы по их влиянию на константы диссоциации *n*-алкилбензойных кислот. Для объяснения наблюдаемых фактов было высказано два предположения. Согласно Уэланду и Малликену,  $\sigma$ -электроны  $C-H$  связи под поляризующим влиянием большого положительного заряда, возникающего в переходном состоянии на  $\alpha$ -углеродном атоме, способны к делокализации, т. е. к смещению на соседнюю связь. Это схематично можно изобразить так:



\* См. [73; 59, 1984, т. 56, с. 1753].

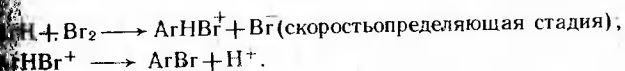
Такое смещение электронов было названо сверхсопряжением гиперконъюгацией. Естественно, что чем больше атомов водорода при атоме углерода, тем сильнее этот эффект.

Согласно второму предположению (Шуберт), решающее влияние на изменение скорости реакции при смене  $CH_3$ -группы на  $(H_3)_3C$ -группу оказывает различие в энергиях сольватации положительных зарядов, возникающих в процессе реакции на атомах углерода в *para*-положении бензольного ядра: чем менее объемная группа стоит при этом атоме, тем более он доступен для взаимодействия с растворителем и тем больше делокализация заряда; в конечном итоге, тем больше скорость реакции:



Так как *трет*-бутильная группа создает стерическое препятствие подходу растворителя к атому углерода бензольного ядра, электронное влияние этой группы практически обусловлено только полярным эффектом [52, 1971, т. 36, с. 204; 54, 1962, т. 17, с. 193].

Для подтверждения своего предположения Шуберт изучил сравнительную кинетику бромирования неопентилбензола  $(CH_3)_3CCH_2-C_6H_5$  и толуола, а также *трет*-бутилбензола и толуола в трифторуксусной кислоте, содержащей различное количество воды (93,3; 86,1 и 78,3%). Реакция протекает по следующей схеме:



Выбор трифторуксусной кислоты в качестве растворителя обусловлен ее ничтожно малой нуклеофильностью. Таким образом, сольватация, в которой растворитель участвует как нуклеофил, протекает за счет взаимодействия с атомом кислорода воды, и энергия этого взаимодействия зависит от концентрации воды.

В случае неопентил- и *трет*-бутилбензола получается только *para*-производное. Было показано, что отношение констант бромирования  $k_{\text{трет-}C_4H_9} / k_{CH_3}$  и  $k_{(CH_3)_3CCH_2} / k_{CH_3}$  понижается при переходе к более разбавленной трифторуксусной кислоте. Эти данные свидетельствуют в пользу концепции Шуберта.

Поскольку для описания влияния алкильных групп на физические свойства органических соединений также нет необходимости в привлечении представлений о сверхсопряжении, большинство авторов в настоящее время считает, что эффект сопряжения алкильных групп может быть объяснен совместным действием стерических и поляризационных эффектов, а введение понятия гиперконъюгации является необязательным [52, 1982, т. 47 с. 8].

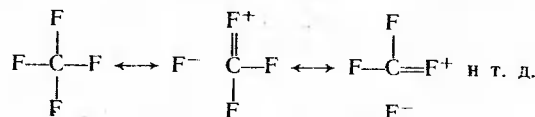
## Эффект обратного сверхсопряжения \*

При изучении перфторалканов был обнаружен ряд необычных свойств, в частности, меньшая длина связи С—F в них и большая энергия ее образования по сравнению с обычными С—F-связями:

Соединение	CH <sub>3</sub> F	CF <sub>4</sub>
Длина связи С—F, нм	0,139	0,132
E <sub>св.</sub> кДж/моль	447	485

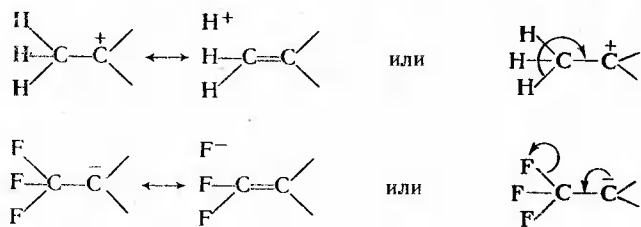
Объяснение этих отклонений встречает затруднения при допущении только двух эффектов у атома фтора — сильного —F-эффекта, обусловленного его наибольшей из всех элементов электроотрицательностью, и значительного +C-эффекта.

Было высказано предположение о способности связи С—F к делокализации электронов, что приводит к дополнительному электростатическому взаимодействию возникающих разноименных зарядов на атомах. По Полингу, в символике теории резонанса, состояние молекулы тетрафторметана может быть представлено наложением ряда структур [44, 1950, т. 72, с. 408]:



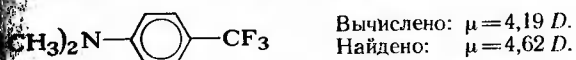
В соответствии с концепцией резонанса, чем больше равных по энергии структур может быть написано, тем больше энергия образования соединения. Предположение о существовании такого типа резонанса привлекается для объяснения повышенной устойчивости перфторкарбанионов и направленности реакций присоединения и замещения в соединениях, содержащих перфторалкильные группы в положениях, сопряженных с реакционным центром.

Для такого типа влияния перфторалкильных групп были предложены следующие названия: гиперконъюгация фтора и обратная гиперконъюгация фтора. Последнее название указывает на обратное направление смещения электронов по сравнению с обычной гиперконъюгацией при участии атомов водорода:



\* См. [74; 11, 1974, т. 43, с. 64; 13, 1971, т. 71, с. 139; 16, 1971, т. 8, с. 1].

Для доказательства обратной гиперконъюгации был использован метод дипольных моментов. Было обнаружено, что разность дипольных моментов CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (2,32 D) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> (2,61 D) отрицательна. Это указывает на наличие сильного смещения электронов в сторону заместителя, которое можно объяснить обратной гиперконъюгацией. В дизамещенных бензолах также имеется существенное различие между вычисленным и найденным значениями дипольного момента:



## МЕТОДЫ ГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

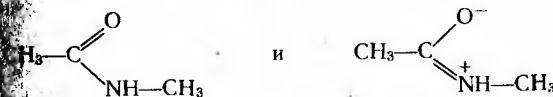
Влияние заместителей на изменение состояния σ-связей незначительно и обычно в формулах не показывается.

Влияние заместителей на изменение состояния π-электронного облака в молекуле в основном отображают двумя способами:

1) с помощью кривых стрелок — метод электронных смещений;

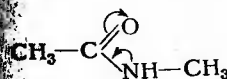
2) с помощью резонансных структур.

В методе электронных смещений соединение изображается одной формулой с целочисленными связями, которая оснащается кривыми стрелками, указывающими, какие p- или π-электроны смещаются и на какой атом или на какую связь происходит этот сдвиг. При этом, поскольку действительное состояние молекулы является промежуточным между двумя предельными структурами, следует выбирать ту структуру, которая больше соответствует истинному строению соединения; например, если хотят изобразить метилацетамид, то из двух структурных формул



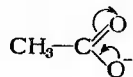
выбирают первую.

С помощью кривых стрелок указывают те изменения, которые происходят в результате смещения электронов неподеленной пары:

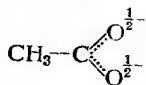


Недостаток этого метода заключается в том, что в случае более сложных соединений (особенно ароматических) приходится загромождать формулу большим числом стрелок.

Изобразить соединения с симметричным перераспределением электронов по связям этим методом не удается. Например, анионы органических кислот приходится изображать так:



Поскольку из этой формулы не следует равноценность обеих связей между С и О, карбоксилат-анион правильнее изображать без использования кривых стрелок:



При изображении с помощью кривых стрелок влияния заместителя на изменение электронной плотности по сравнению с соединением, в котором вместо этого заместителя стоял атом водорода, указывают только те смещения, которые произошли дополнительно при введении заместителя:



Из первой формулы видно, что неподеленная электронная пара кислорода не сопряжена с карбонильной группой, во второй такое сопряжение есть.

Достоинством метода электронных смещений, которым в основном мы будем далее пользоваться в этой книге, является возможность изобразить распределение электронов в молекуле при помощи одной формулы. В то же время использование этого метода не позволяет отобразить эквивалентность нескольких атомов в тех случаях, когда смещение электронов велико. Особенно часто это встречается в заряженных частицах — катионах и анионах. В этом случае более удобным оказывается метод электронного резонанса.

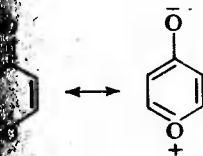
### Метод электронного резонанса \*

В начале нынешнего столетия было выдвинуто представление о мезомерии, т. е. о существовании соединений, состояние которых не отражается обычными структурными формулами, а является промежуточным между ними. Такие соединения изображались двумя обычными структурными формулами, отличающимися друг от друга только расположением кратных связей, и

\* См. [62].

между ними ставился знак  $\longleftrightarrow$ . Например, пирон, который можно изобразить следующей единой формулой

изображался так:



Обе формулы назывались «предельными структурами», так как они как бы отображали такие состояния, когда смещение электронов происходило бы до предела в ту или иную сторону с образованием двухэлектронных связей.

Несколько позднее для объяснения особенностей такого типа соединений, а также для возможности квантовохимических расчетов энергий их образования Полинг разработал концепцию электронного резонанса. В дальнейшем символика, основанная на концепции электронного резонанса, получила широкое распространение, особенно за рубежом.

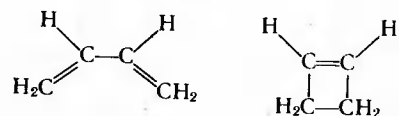
Так же, как при мезомерии, соединение, содержащее нецелочисленные  $\pi$ -связи, изображается набором структур — резонансных структур, — а само соединение рассматривалось как гибридный тип структур. То, что ни одна из этих структур не отражает истинного строения соединения в отношении распределения электронов по связям, а его состояние является промежуточным, указывалось двухконечной стрелкой  $\longleftrightarrow$ , соединяющей резонансные структуры. Отдельным резонансным структурам приписывался определенный вес (вклад), отражающий долю, которая приходится на данную структуру; чем ближе истинное строение молекулы соединения к резонансной структуре, тем больше вес последней. При изображении строения соединения этим методом следует иметь в виду, что все ковалентные связи в резонансных структурах считаются неполярными.

### Правила написания резонансных структур

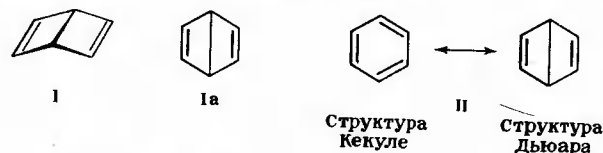
1. Поскольку набором резонансных структур изображают лишь распределение электронов по связям, расположение ядер атомов в резонансных структурах должно быть одинаковым или почти одинаковым и соответствовать расположению их в реальной молекуле. Так, бутадиев-1,3 и циклобутен являются структурными



изомерами, а не резонансными структурами, так как валентные углы у них различны:

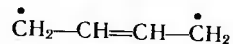


Также бицикло [2.2.0] гексадиен-2,5 (I) не является резонансной структурой бензола (II)



так как в первом соединении, обычно изображаемом как Ia, атомы углерода лежат в двух плоскостях и находятся практически на равных расстояниях друг от друга (I), а в резонансной структуре Дьюара — в одной плоскости и расстояния между атомами углерода в положениях 1,4 больше, чем в положениях 2,3.

2. Число неспаренных электронов во всех резонансных структурах должно быть одинаковым. Так, структура



не является резонансной структурой бутадиена.

3. Если можно написать несколько валентных структур для молекулы, истинное строение молекулы не соответствует ни одной из этих структур, а является промежуточным.

4. Энергия образования соединения \* всегда ниже, чем рассчитанная для любой из резонансных структур.

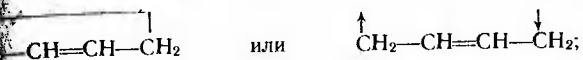
5. Увеличение числа возможных резонансных структур, а также близость их по энергиям увеличивает резонансную энергию, т. е. разницу между истинной энергией образования молекулы и энергией, рассчитанной для резонансной структуры. Чем ближе по энергиям резонансные структуры, тем больше отличие истинной структуры соединения от отдельных резонансных структур.

6. Повышение энергетической стабильности резонансной структуры увеличивает ее вклад в структуру гибрида. Отсюда следует, что для того чтобы оценить вклад резонансной структуры, необходимо учесть ее энергию. Поскольку резонансные структуры не являются реальными, такой учет можно сделать лишь приближенно. Для оценки относительной стабильности структур используются следующие правила:

а) увеличение числа ковалентных связей повышает стабильность структуры. Так, структура  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (II кова-

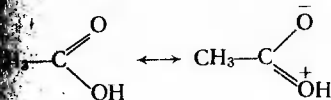
лентных связей) стабильнее, чем структура  $\bar{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  (ковалентных связей);

б) резонансные структуры, которые содержат связи, значительно превышающие их обычную длину, являются энергетически более выгодными и не вносят существенного вклада в структуру гибрида. Такой резонансной структурой для бутадиена-1,3 является следующая:\*

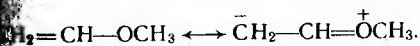


в) структура с отрицательным зарядом на более электроотрицательном атоме более стабильна, чем структура с положительной зарядностью атомов; например, структура  $\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{-}{\text{O}}$  стабильнее, чем структура  $\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{O}}$ ;

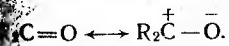
г) разделение одноименных зарядов увеличивает стабильность, разделение разноименных зарядов уменьшает стабильность. Вследствие этого дипольные структуры обычно менее стабильны, чем неполярные:



При этом первая структура имеет значительно больший вес, чем вторая. С другой стороны, участие неподеленных электронных пар в образовании связей часто бывает выгодным, и в таких случаях удается лишь приближенно оценить относительный вес дипольных структур:



Для отражения с помощью резонансных структур полярности ковалентных связей выписывают структуры с разделением противоположных зарядов, например:



Если хотят отразить полярность простой связи, то в число резонансных структур включают «ионную» структуру  $\text{HF} \longleftrightarrow \text{H}^+\text{F}^-$ .

Во второй структуре отрицательно заряженный атом фтора находится на том же расстоянии, что и в реальной молекуле HF.

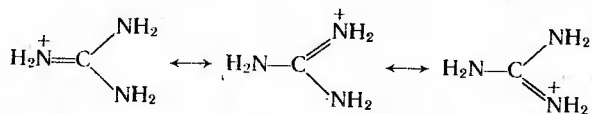
\* Так называемая «длинная связь» не вносит вклада в энергию структуры, а только указывает на то, что электроны на крайних атомах являются спаренными.



Вследствие большого различия в электроотрицательности Н и F вклад ионной структуры значителен.

При использовании символики концепции резонанса необходимо строго соблюдать правила и помнить, что выражение «в молекуле имеется резонанс между данными структурами» следует понимать только в том смысле, что ни одна из этих структур не соответствует истинному строению молекулы и что это строение является промежуточным между строением отдельных идеализированных структур. Отсюда следует, что молекула может быть описана только полным набором резонансных структур, и отождествление строения этой молекулы с одной из резонансных структур, а также выводы о ее реакционной способности на основании только этой резонансной структуры ошибочны.

Резонанс не есть реальное физическое явление, и его можно использовать только как метод изображения. Недостатком этого метода является то, что мы вынуждены изображать единое строение молекулы набором из нескольких структур. В то же время этот метод имеет и определенные достоинства. Так, например, из резонансного изображения протонированной молекулы гуанидина следует, что все три атома азота заряжены абсолютно одинаково, так как все три резонансные структуры вносят равный вклад в структуру гибрида:



Метод электронных смещений и метод резонанса являются эквивалентными, и выбор одного из них обусловлен только удобством изображения.

#### КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ \*

##### Корреляционное уравнение Гаммета \*\*

В середине нынешнего столетия, благодаря разработке точных методов изучения состояния равновесных систем и скоростей химических реакций, появились работы по установлению количественных соотношений между структурой и реакционной способностью и по влиянию заместителей на изменение констант

\* См. [2, 3, 7, 120].

\*\* В данном разделе даются только основные представления, необходимые для использования в последующих главах, которые посвящены равновесным процессам. В гл. VII корреляционные уравнения рассматриваются применительно к химическим реакциям.

тей  $k$  и констант равновесия  $K$  в сериях соединений, отличающихся друг от друга только заместителем. Из этих соотношений наибольшее значение получило уравнение Гаммета. В дальнейшем оно было распространено на серии, относящиеся ко всем классам органических соединений, и в некоторых случаях получило более сложное выражение.

Уравнение Гаммета имеет вид:

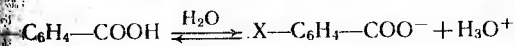
$$\lg(K_X/K_H) = \sigma\rho; \quad \lg(k_X/k_H) = \sigma\rho,$$

где  $K_X$  и  $k_X$  константы равновесия незамещенного соединения и имеющего заместитель  $X$ ;  $k_H$  и  $k_X$  — константы скоростей реакций незамещенного соединения и имеющего заместитель  $X$  (в настоящее время в литературе приняты соответственно следующие обозначения:  $K_0$  и  $K$ ,  $k_0$  и  $k$ );  $\sigma$  — константа, характеризующая способность заместителя  $X$  изменять электронную плотность на реакционном центре по сравнению с  $H$ ;  $\rho$  — параметр, отражающий чувствительность процесса к смене заместителя в конкретных условиях;  $\rho$  зависит от типа процесса, температуры и растворителя.

Знак  $\rho$  характеризует тип влияния заместителей на скорость реакции (или положение равновесия). Если процесс ускоряется при подаче электронов на реакционный центр, то знак  $\rho$  отрицательный, если замедляется, — положительный.

##### Константы Гаммета

В качестве стандартной серии для установления  $\sigma$ -констант Гаммет взял серию соединений, имеющих реакционный центр в положении к ароматическому ядру, поскольку для серий этих соединений в отношении как констант равновесных процессов, так констант скоростей реакций был накоплен обширный экспериментальный материал. В качестве стандартного процесса Гаммет выбрал диссоциацию бензойных кислот:



Изменение константы диссоциации при смене заместителя  $X$  определяется изменением электронной плотности на атоме углерода карбоксильной группы.

Стандартными условиями, для которых значение  $\rho$  было принято равным единице, являются: растворитель — вода, температура 25 °C. Отсюда следует:

$$\rho_X = \lg \frac{K_{XC_6H_4COOH}}{K_{C_6H_5COOH}} = -\rho K_a(XC_6H_4COOH) + \rho K_a(C_6H_5COOH).$$

Из уравнения вытекает, что  $\sigma_H = 0$ . Если константа диссоциации уменьшается, то это свидетельствует о том, что заместитель увеличивает электронную плотность на атоме углерода карбок-

Таблица II-3

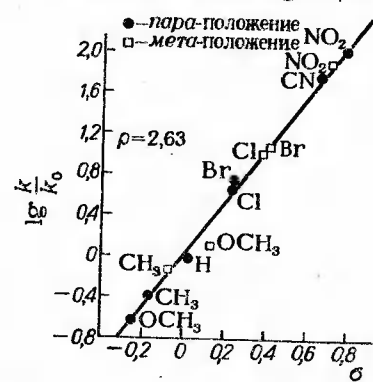
Значения  $\sigma$ -констант Гаммета для различных заместителей по Мак-Даниелю и Брауну

Заместитель	Положение		Заместитель	Положение	
	мета	пара		мета	пара
CH <sub>3</sub>	-0,07	-0,17	F	+0,34	+0,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,07	-0,15	Cl	+0,37	+0,23
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-0,15	Br	+0,39	+0,23
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,10	-0,20	I	+0,35	+0,18
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-0,83	CHO	+0,36	+0,44
H	0	0	C≡N	+0,56	+0,66
OH	+0,12	-0,37	NO <sub>2</sub>	+0,71	+0,78
OCH <sub>3</sub>	+0,12	-0,27	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,88	+0,82
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+0,06	-0,01	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	-0,07
COOH	+0,37	+0,45	SCH <sub>3</sub>	+0,15	0,00
COO <sup>-</sup>	+0,10	0,0	S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+1,00	+0,90
CF <sub>3</sub>	+0,43	+0,54			
C≡CH	+0,20	+0,23			

сильной группы (электронодонорные заместители); соответственно такие заместители характеризуются  $\sigma$  со знаком минус. Если же заместители являются электроноакцепторами, то значение  $\sigma$  для них положительны. Таким образом, знак  $\sigma$  и знак электронного эффекта для одного и того же заместителя противоположны: NO<sub>2</sub>-группа имеет  $-C$ - и  $-F$ -эффекты,  $\sigma$  имеет знак плюс, CH<sub>3</sub>-группа проявляет  $+C$ - и  $+F$ -эффекты.

В ароматическом ряду влияние заместителей передается наиболее однозначно из *мета*- и *пара*-положений; при этом  $\sigma$  характеризует общее влияние заместителя ( $F$ - и  $C$ -эффекты). В табл. II-3 приведены константы Гаммета, пересчитанные Мак-Даниелем и Брауном в связи с получением новых экспериментальных данных.

Очень часто соотношение Гаммета изображают графически, отложив значения  $\lg(K/K_0)$  или  $\lg K - \lg K_0$  по оси ординат, а

Рис. II-2. Корреляция скоростей метанолиза 1-метилловых эфиров бензойных кислот с  $\sigma$ -константами Гаммета

значение  $\sigma$  — по оси абсцисс;  $\rho$  соответствует тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. II-2).

Используя графический метод, можно, например, оценить константу диссоциации X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—COOH в метиловом спирте, зная константу диссоциации этой же кислоты в воде, если известны в метиловом спирте константы диссоциации трех или четырех заместителей бензойных кислот, содержащих заместители с известными  $\sigma$ . Построив график в координатах  $pK_a - \sigma$ , можно определить наклон корреляционной прямой, а затем по известной  $\sigma$  для исследуемой кислоты определить ее  $pK_a$ .

Этим же методом можно устанавливать значения новых констант  $\sigma$  для различных заместителей. При наличии в соединении нескольких заместителей для оценки их влияния можно использовать сумму их  $\sigma$ -констант. Благодаря этому, можно графически разделять, например,  $pK_a$  ароматических кислот, содержащих несколько заместителей [11, 1968, т. 37, с. 1303].

Использование  $\sigma$ -констант Гаммета возможно для тех реакционных серий, в которых влияние заместителя осуществляется, как и в случае замещенных бензойных кислот, за счет совместного действия полярного эффекта и эффекта сопряжения. Так,  $\sigma$ -константы Гаммета можно использовать для корреляции скоростей метанолиза в нейтральной и щелочной средах производных карбоновых кислот X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COY (см. рис. II-2) [3, с. 17].

Если в новой реакционной серии появляется дополнительный вид взаимодействия,  $\sigma$ -константы использовать нельзя. Например, в случае *цис*-замещенных акриловых кислот возможно прямое взаимодействие заместителя с карбоксильной группой, тогда как в *транс*-производных такого взаимодействия нет. В результате корреляции констант диссоциации с  $\sigma$ -константами имеется только для *транс*-замещенных кислот.

#### Множественность $\sigma$ -констант заместителей

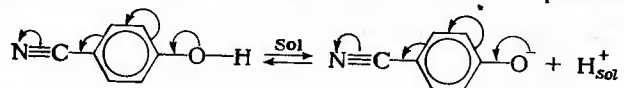
Влияние заместителя на реакционную способность производных замещенных фенилуксусных кислот связано только с полярным эффектом замещенного бензольного ядра, так как введение метиленового мостика приводит к тому, что эффект сопряжения не передается на реакционный центр. В связи с этим можно ожидать, что  $\sigma$ -константы Гаммета будут непригодны для корреляции подобных реакционных серий, и необходимо использовать другой набор констант заместителей.

Диссоциацию замещенных фенилуксусных кислот было предложено использовать в качестве стандартной реакционной серии для тех процессов, в которых на реакционный центр передается только полярный эффект ароматического кольца. Получаемый набор констант заместителей обозначают как  $\sigma^\circ$ . Ниже приведены значения  $\sigma^\circ$ -констант для некоторых заместителей (уточнен-

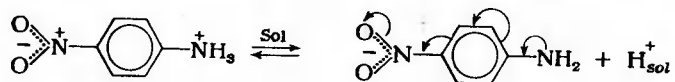
ные Маремьяэ и Пальмом) [124, с. 324; 32, 1964, т. 1, с. 85]:

Заместитель	H <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
$\sigma_c$	-0,134	+0,118	-0,076	+0,816
$\sigma_l$	-0,371	-0,141	-0,138	+0,895

При попытках коррелировать константы диссоциации замещенных фенолов с  $\sigma$ -константами Гаммета было показано, что точки для всех *мета*-заместителей, а также *пара*-заместителей, не способных к проявлению сильного  $-C$ -эффекта, хорошо ложатся на корреляционную прямую (рис. II-3) [120, с. 45]. В то же время заместители, стоящие в *пара*-положении и способные проявлять значительный  $-C$ -эффект, увеличивают константы кислотности гораздо сильнее, чем это следовало из корреляции с  $\sigma$ -константами Гаммета. Было высказано предположение, что это связано с возможностью прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром, которое особенно сильно проявляется в конечном состоянии — в фенолят-анионе:



Такое же сильное увеличение кислотности происходит при диссоциации анилиновых ионов при введении заместителей с большим  $-C$ -эффектом в *пара*-положении ароматического ядра, например:



Такое взаимодействие отсутствует в стандартной серии Гаммета, поэтому его проявление вызывает существенные отклонения от корреляции. В связи с этим для корреляции констант скоростей и равновесий реакций, в которых акцепторный заместитель способен находиться в прямом полярном сопряжении с реакционным центром (причем, разумеется, степень этого сопряжения должна изменяться в процессе реакции), используется новый

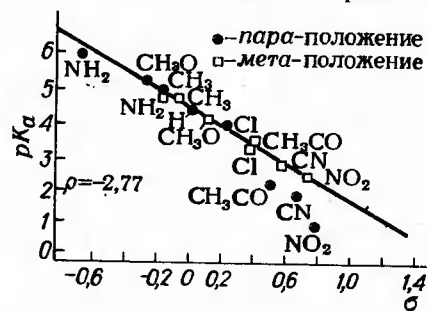
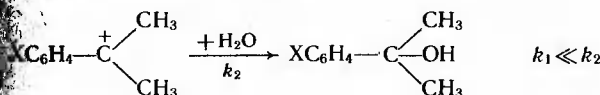
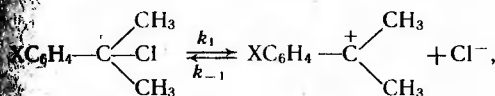


Рис. II-3. Корреляция  $pK_a$  анилиновых ионов с  $\sigma$ -константами Гаммета

бор констант заместителей —  $\sigma^-$ -констант, определенных из двух серий (констант диссоциации фенолов и анилиновых ионов) тем же методом, что и при установлении  $\sigma$ -констант Гаммета. Как ясно из изложенного, значения  $\sigma$ - и  $\sigma^-$ -констант будут совпадать для *мета*-заместителей и *пара*-заместителей, не проявляющих  $-C$ -эффекта. В то же время для заместителей с сильным  $-C$ -эффектом значения  $\sigma^-$  будут более положительными, чем значения  $\sigma$ :

Заместитель	NO <sub>2</sub>	CH=O	C≡N	COCH <sub>3</sub>
$\sigma^-$	+1,27	+1,03	+0,88	+0,84
$\sigma$	+0,43	+0,43	+0,6	+0,50

Аналогично, если на реакционном центре в процессе реакции появляется или исчезает свободная орбиталь, что имеет место при образовании карбокатиона, то заместители, находящиеся в *пара*-положении и способные проявлять  $+C$ -эффект, будут обладать большей донорной способностью, чем в стандартной серии Гаммета. Так, при корреляции скоростей сольволиза *пара*-замещенных сумилхлоридов, протекающего по следующему уравнению



такие заместители, как *n*-CH<sub>3</sub>O, NH<sub>2</sub>, ускоряют процесс в большей степени, чем это следует из их  $\sigma$ -констант (рис. II-4). Это является следствием того, что на промежуточной скоростьюопределяющей стадии образуется катион, который очень сильно стабили-

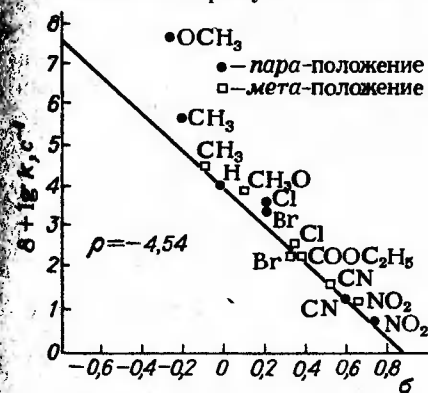


Рис. II-4. Корреляция констант скорости сольволиза диметил-арилхлорметанов с  $\sigma$ -константами Гаммета

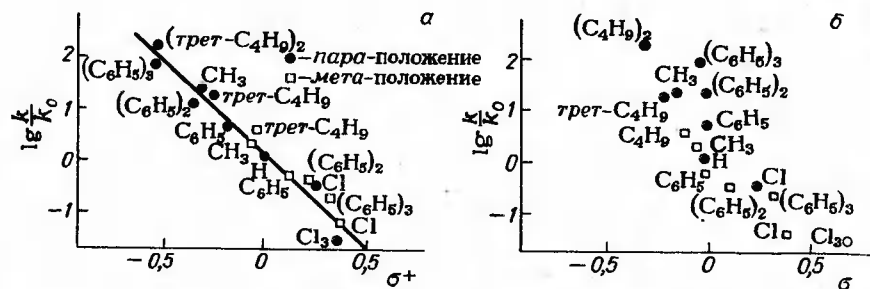


Рис. II-5. Корреляция  $\sigma^+$ -констант Брауна с константами ионизации триарилхлорметанов (а) и отсутствие корреляции с  $\sigma$ -константами Гаммета (б)

зируется заместителями, проявляющими +С-эффект и находящимися в прямом полярном сопряжении с реакционным центром.

Реакция сольволиза кумилхлоридов в 90%-м ацетоне была взята в качестве стандартной для определения набора  $\sigma^+$ -констант — так называемых электрофильных констант заместителей или констант Брауна [44, 1958, т. 80, с. 4980; 44, 1973, т. 95, с. 5357]:

	$\sigma_M^+$	$\sigma_n^+$		$\sigma_M^+$	$\sigma_n^+$
CH <sub>3</sub>	-0,066	-0,311	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	—	-1,7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	-0,059	-0,256	F	10,352	-0,073
CF <sub>3</sub>	+0,520	+0,612	Cl	+0,399	+0,114
NO <sub>2</sub>	+0,674	+0,790	CH <sub>3</sub> S	+0,158	-0,604
CH <sub>3</sub> O	+0,047	-0,778			

Важно иметь в виду, что необходимость применения  $\sigma^+$ -констант обусловлена наличием на реакционном центре свободной орбитали, а не положительного заряда. Так, кислотности по Льюису арилдиалкилборанов должны коррелироваться именно с  $\sigma^+$ -константами.

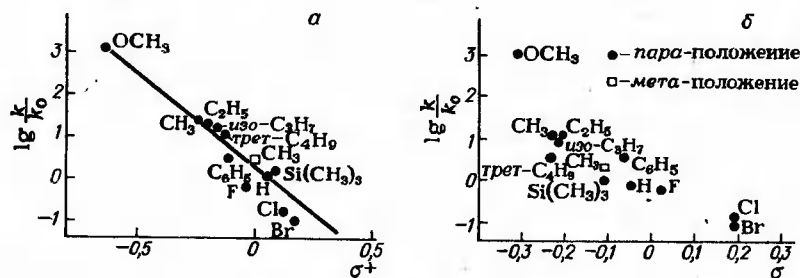


Рис. II-6. Корреляция констант скорости протонолиза триметиларилсиланов (HClO<sub>4</sub>; в 72%-м метиловом спирте) с  $\sigma^+$ -константами Брауна (а) и отсутствие корреляции с  $\sigma$ -константами Гаммета (б)

В качестве примеров, иллюстрирующих отсутствие корреляции констант равновесия или констант скоростей реакции при образовании положительно заряженных частиц (в виде промежуточных или конечных продуктов реакции) с  $\sigma$ -константами Гаммета и наличие хорошей корреляции с  $\sigma^+$ -константами Брауна, приведем ионизацию триарилхлорметанов (рис. II-5) и протолиз триметиларилсиланов (рис. II-6) [44, 1958, т. 80, с. 4979].

Для характеристики влияния электронных эффектов заместителей на константы диссоциации замещенных уксусных кислот  $\sigma$ -константы Гаммета непригодны, так как в этом случае нет системы сопряженных связей и наряду с электронным проявляется историческое влияние заместителя. В качестве одной из возможных стандартных реакционных серий Робертс и Мореланд предложили диссоциацию 4-замещенных бицикло [2.2.2] октанкарбоновых кислот, где влияние заместителя передается только по полярному механизму. Эти  $\sigma$ -константы были обозначены  $\sigma'$ . Индукционные константы были определены также Тафтом на основании сопоставления констант скоростей реакции гидролиза в щелочной кислой среде серии замещенных уксусных кислот; для этих индукционных констант было предложено обозначение  $\sigma^*$ . Было показано, что константы  $\sigma^*$  линейно связаны с  $\sigma'$ -константами  $\sigma^* = 0,45\sigma_{CH_2R}^*$  (подробная сводка уточненных значений  $\sigma^*$  приведена в [51, 1987, с. 44]). Используя это соотношение, Тафт оставил единую шкалу индукционных констант, обозначив их новым индексом  $I$ . Константа  $\sigma^I$  отражает совместное влияние эффекта поля и индуктивного эффекта заместителя:

	$\sigma^I$		$\sigma^I$
CH <sub>3</sub> O	+0,23	CH <sub>3</sub>	-0,00
F	+0,50	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04
Cl	+0,47	NO <sub>2</sub>	+0,63
Br	+0,45	C≡N	+0,58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	+0,86	COOCH <sub>3</sub>	+0,32
<sub>3</sub> C	+0,41		

Значения индукционных констант  $\sigma^I$  могут быть также определены на основании влияния заместителей на химический сдвиг фтора в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F *мета*-замещенных фторбензолов [44, 1957, т. 79, с. 1046]. Поскольку между  $\sigma^I$  и  $\sigma_M^I$  имеется хорошая корреляция, этот метод дал возможность составить большую шкалу констант.

В настоящее время имеются разнообразные наборы  $\sigma$ -констант, характеризующих влияние заместителей в конкретных сериях; их различие обусловлено различным соотношением электронных эффектов. Особенно сильно меняется вклад эффекта сопряжения. Например, значения  $\sigma$ -констант заместителей, стоящих при ароматическом ядре, зависят от того, какие электрон-

Таблица II-4

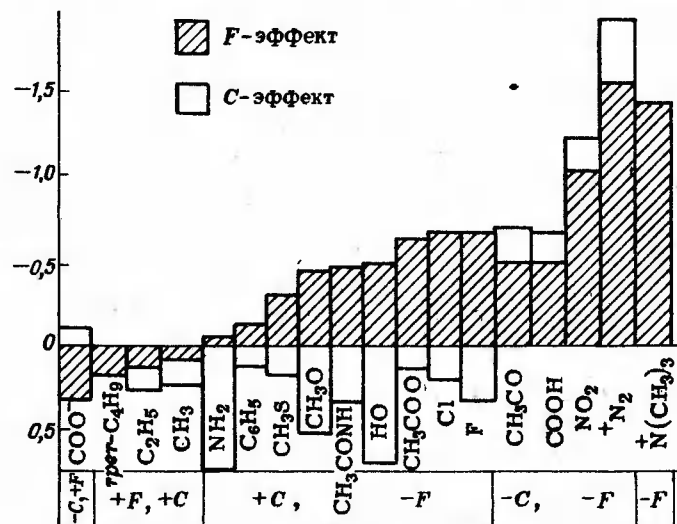
Зависимость значений  $\sigma$ -констант заместителя от эффектов сопряженной с ним группировки

Заместитель	Эффекты, проявляемые группировкой в <i>p</i> -положении			
	Очень большой +C-эффект	-F-эффект	-F- и -C-эффекты (COOH)	Очень большой -C-эффект
CH <sub>3</sub> O	-0,13	-0,12	-0,27	-0,78
CH <sub>3</sub>	-0,15	-0,13	-0,17	-0,31
NO <sub>2</sub>	+1,24	+0,82	+0,78	+0,79

ные эффекты проявляет неизменная для данной серии группа, которая находится в *para*-положении к этому заместителю, и какова относительная сила ее эффекта сопряжения, т. е. какое значение имеет ее  $\sigma$ -константа (табл. II-4).

Поскольку каждый заместитель обычно проявляет два эффекта — полярный и сопряжения, значение  $\sigma$ -константы зависит от соотношения этих эффектов. Свенном и Лаптоном было показано, что все  $\sigma$ -константы могут быть представлены как линейная комбинация двух вышеуказанных влияний [44, 1968, т. 90, с. 4328].

Наглядная диаграмма, в которой представлены относительные значения *F*- и *C*-эффектов заместителей по данным Свена и Лаптона, составлена Беккером (рис. II-7) [4, с. 97]. Тафт произвел количественное разделение  $\sigma$ -констант Гаммета на эти состав-

Рис. II-7. Соотношение *F*- и *C*-эффектов заместителей.

ощи; при этом он принял, что индуктивный эффект и эффект сопряжения действуют независимо друг от друга и общий эффект является их суммой:

$$\sigma = \sigma^I + \sigma^C (\sigma^R).$$

Это предположение является упрощением, но его принятие позволило провести отдельную оценку эффектов. При оценке было принято, что индуктивный эффект в одинаковой мере передается из *meta*- и *para*-положений, причем  $\sigma^I = \sigma^O$  для *para*-положения. Последнее предположение сделано на основании измеренного равенства расстояний между углеродом карбоксильной группы и *para*-углеродным атомом бензойной кислоты, с одной стороны, и атомом углерода в положении 4 в бицикло [2.2.2] октан-карбоновой кислоте, с другой стороны. Отсюда:

$$\sigma = \sigma^I + \sigma^C \quad \text{и} \quad \sigma^C = \sigma_n - \sigma^I.$$

Так как заместитель в *meta*-положении проявляет незначительное сопряжение, которое может быть выражено как доля сопряжения ( $\alpha$ ), проявляемого заместителем, который находится в *para*-положении, то

$$\sigma = \sigma^I + \alpha \sigma^C.$$

На основании того, что  $\sigma_n - \sigma^I$  примерно в 3 раза больше, чем  $-\sigma^I$  и имеют одинаковый знак, Тафт пришел к выводу, что эффект заместителя передается из *meta*-положения в 3 раза слабее и, следовательно, можно считать, что  $\alpha = 0,33$  [7]. Имея эту величину, Тафт провел расчет вклада каждого эффекта заместителей [44, 1954, т. 79, с. 1046]:

	$\sigma^I$	$\sigma^R$		$\sigma^I$	$\sigma^R$
NO <sub>2</sub>	+0,10	-0,76	CH <sub>3</sub>	-0,05	-0,13
CH <sub>3</sub> O	+0,23	-0,50	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	+0,86	0,00
H <sub>5</sub> O	+0,38	-0,41	C≡N	+0,59	+0,07
	+0,50	-0,44	CF <sub>3</sub>	+0,41	+0,14
	+0,47	-0,24	NO <sub>2</sub>	+0,63	+0,15
	+0,45	-0,22	CH <sub>3</sub> CO	+0,24	+0,25

Наиболее важным методом, применяемым в последнее время для отдельного установления вкладов индуктивного эффекта и эффекта сопряжения, проявляемых заместителем, является ЯМР-спектроскопия на ядрах <sup>19</sup>F, так как химические сдвиги <sup>19</sup>F очень чувствительны к незначительным изменениям  $\pi$ -электронной плотности у ядра фтора, происходящим при смене заместителя в *meta*- или *para*-положении.

Тафт [3, с. 382] установил следующие соотношения:

$$\delta_n^F = -7,1\sigma^I + 0,6; \quad \delta_n^F = -7,1\sigma^I - 29,5\sigma^C + 0,6.$$



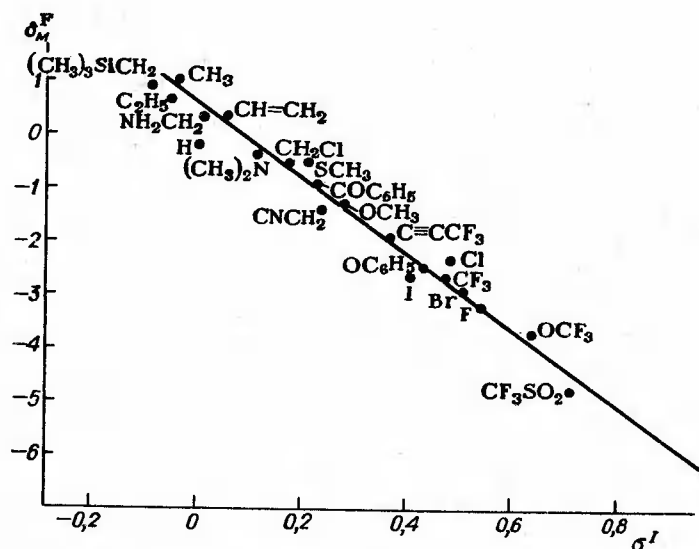


Рис. 11-8. Корреляция химических сдвигов *мета*-производных фторбензола  $\delta_m^F$  с константами полярных эффектов  $\sigma^I$

Отсюда

$$\delta_n^F - \delta_m^F = -29,5\sigma_c^F,$$

где  $\delta^F$  — химический сдвиг замещенного фторбензола по сравнению с химическим сдвигом фторбензола;  $\sigma_c^F$  — константа, характеризующая совместное проявление полярного эффекта и эффекта сопряжения.

Из приведенных данных видно, что полярное влияние передается из *мета*- и *пара*-положений одинаково и может быть непосредственно определено из значений химического сдвига (рис. 11-8). Для установления значения  $\sigma_c^F$  определяют разность  $\delta_n^F - \delta_m^F$ , снимая спектры ЯМР соответственно замещенного *п*-фторбензола с внутренним стандартом *м*-фторбензолом, имеющим тот же заместитель. Затем рассчитывают значения постоянной сопряжения для данного заместителя.

Как видно из рис. 11-9, имеется очень хорошая корреляция между  $\sigma_c^F$  заместителя и разностью значений химических сдвигов  $\delta_n^F - \delta_m^F$ . Все точки в соответствии с последним уравнением хорошо ложатся на корреляционную прямую, за исключением электроноакцепторных заместителей. Это обусловлено наличием прямого полярного сопряжения заместителя с атомом фтора, проявляющим  $+C$ -эффект.

Значения вкладов прямого полярного сопряжения были определены путем установления корреляционных соотношений хими-

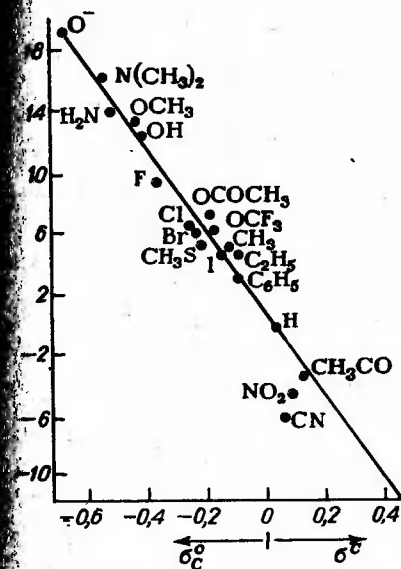


Рис. 11-9. Корреляция разности химических сдвигов  $\delta_n^F - \delta_m^F$  *пара*- и *мета*-производных фторбензола с константами эффектов сопряжения  $\sigma^F$

ческих сдвигов  $\delta^F$  *пара*-замещенных фторбензолов и химических сдвигов  $\delta_n^{13C}$  и  $\delta_n^H$  в бензольном кольце для тех же заместителей. На основе полученных данных определены значения вклада  $\sigma_c^F$  для электроноакцепторных заместителей.

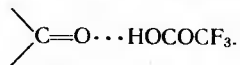
Анализируя результаты количественного определения эффектов полярного и сопряжения, нетрудно видеть, что качественные суждения о силе и направлении влияния заместителей были правильными.

Влияние растворителя на электронные эффекты заместителей было также изучено методом спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  [27, 1969, 1395]. Было установлено, что растворитель почти не влияет на значение полярного эффекта, а эффект сопряжения может сильно меняться, если заместитель способен взаимодействовать с молекулами растворителя.

Наиболее часто влияние растворителя обусловлено его способностью образовывать водородную связь с одним из атомов заместителя. Если в образовании водородной связи участвует свободная электронная пара заместителя, то  $+C$ -эффект последнего уменьшается и тем сильнее, чем интенсивнее взаимодействие. Например,  $\sigma_c^F$   $CH_3O$ -группы в 75%-м метиловом спирте  $-0,42$ , а уксусной кислоте  $-0,34$ . Наоборот, если заместитель проявляет  $-C$ -эффект, обусловленный наличием электроотрицательного атома при кратной связи, то образование водородной связи с этим атомом увеличивает его  $-C$ -эффект, и соответственно  $\sigma_c^F$  этого заместителя увеличивается. Например,  $-C$ -эффект  $CO$ -группы кетонов в циклогексане меньше, чем в трифторуксусной



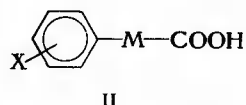
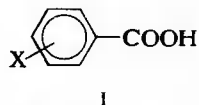
кислоте; в первом случае растворитель не образует водородной связи, во втором имеется интенсивное взаимодействие:



Этот вывод следует из сопоставления значений химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  *n*-фторацетофенона, растворенного в вышеуказанных растворителях: в циклогексане  $\delta = 9,15$ , в трифторуксусной кислоте  $\delta = 16,10$  [44, 1963, т. 85, с. 709, с. 3149].

Если заместитель является протодонорным, то он взаимодействует с молекулами растворителя, обладающими основными свойствами. В таком растворителе заместитель проявляет больший  $+F$ -эффект, чем в инертном растворителе (например,  $\sigma'$ -константа OH-группы в тетрахлорметане 0,25, в метиловом спирте 0,14, а в триэтилаmine 0,12).

Ранее было качественно рассмотрено затухание эффектов заместителей при удалении их от реакционного центра. Корреляционные соотношения могут дать количественную характеристику способности различных групп к передаче влияния заместителей — их трансмиссионную способность  $\rho'$ . С этой целью определяют  $\rho$  для однотипных процессов и для серий, различающихся только введением изолирующей группы. Например, если сравнивать  $\rho$ , характерные для процессов ионизации арилкарбоновых кислот, имеющих между бензольным ядром и карбоксильной группой различные группы M



то, вычислив значение  $\rho_{II}/\rho_I = \rho'$ , можно определить относительную способность M к передаче влияния заместителей.

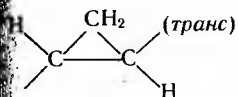
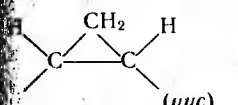
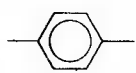
Величина  $\rho'$  мало зависит от строения реагирующих молекул и от типа реакции или равновесия. Например, способность группы  $\text{CH}_2$  к передаче влияния заместителя, находящегося в *para*-положении ароматического ядра, на реакционную способность карбоксильной группы или ее эфира при определении различными методами оказалась примерно равной:

По константам диссоциации	0,49
По взаимодействию с дифенилдиазометаном	0,37
По гидролизу этиловых эфиров	0,34
По константам равновесия	0,43

Среднее значение 0,41

Как видно из этих данных, точность определения равна 15—20%.

Ниже приведены усредненные значения  $\rho'$  для некоторых передающих влияние группы, находящихся между бензольным ядром и карбоксильной группой:

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$0,20 \pm 0,02$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$0,50 \pm 0,02$
	$0,28 \pm 0,07$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$0,36 \pm 0,03$
	$0,37 \pm 0,06$		$0,27 \pm 0,03$

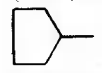
### Стерические константы заместителей \*

Стерические взаимодействия заместителя с реакционным центром могут в значительной степени изменять скорость реакции. Ввиду важности стерических взаимодействий предпринимались неоднократные попытки получить шкалу стерических констант заместителей. В качестве стандартной серии для установления стерических констант была взята реакция кислотного гидролиза сложных эфиров, поскольку этот процесс очень слабо чувствителен к электронным эффектам заместителей. \*\* В то же время скорость реакции сильно меняется при изменении объема алкильной группы.

В алифатическом ряду константы стерического влияния, обозначенные символом  $E_s$ , определяются из соотношения:

$$\lg(k_x/k_{\text{CH}_3}) = \delta E_s$$

Таким образом, в качестве стандартного заместителя избрана  $\text{CH}_3$ -группа, т. е. в качестве стандартного соединения —  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\delta$  отражает чувствительность процесса к стерическому влиянию заместителя. Значения стерических констант наиболее важных алкильных групп в алифатическом ряду [7, с. 598]:

$\text{H}^+$	+1,24	$\text{CCl}_3$	-2,06
$\text{CH}_3$	0,00	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	-1,98
$\text{C}_2\text{H}_5$	-0,07		-0,51
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	-0,36	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}$	-3,7
<i>iso</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	-0,47		
<i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	-1,54		

\* См. [16, 1976, т. 12, с. 91; 16, 1983, т. 14, с. 115].

\*\* Подробно эти реакции рассматриваются в гл. XVII.

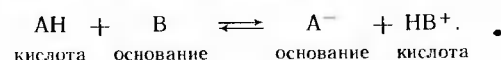
В отличие от  $\sigma$ -констант,  $E_s$ -константы не имеют универсального характера, и круг реакций, для которых их можно применять, достаточно ограничен. В связи с этим шкала  $E_s$ -констант неоднократно уточнялась [44, 1976, т. 98, с. 7903; 54, 1980, т. 36, с. 759, 919]. Чартоном [44, 1969, т. 91, с. 615; 44, 1974, т. 97, с. 1552] был предложен метод расчета стерических констант заместителей  $v$ , основанный на использовании ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, входящих в данную группу. Аналогичный подход использован и для вычисления конусных углов заместителей, характеризующих часть пространства, занятую у данного атома, связанными с ним радикалами [28, 1987, т. 23, с. 916]. Однако и эти константы нельзя считать универсальными. По-видимому, ограничения возможностей использования стерических констант связаны с необходимостью конформационного анализа геометрии заместителей [44, 1980, т. 102, с. 7741; 51, 1986, с. 1567; 52, 1981, т. 46, с. 3040].

### Глава III

#### КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Существуют два общепринятых определения понятий кислота и основание — определения Бренстеда и Льюиса.

По Бренстеду кислоты — это соединения, способные к отдаче протона, а основания — соединения, способные принимать протон (бренстедовская кислотность и основность):

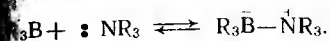


Кислота AH и основание  $\text{A}^-$ , так же как  $\text{HB}^+$  и B, являются сопряженными кислотно-основными парами.

Бренстедовская кислотность органических соединений обычно определяется по отношению к воде как к основанию и оценивается константой кислотной диссоциации этого соединения  $K_a$ . Бренстедовская основность оценивается как кислотность сопряженной основанию кислоты  $\text{HB}^+$ .

Кислотность и основность по Бренстеду являются частным случаем более широкого представления о кислотах и основаниях, данного Льюисом. Более общая формулировка Льюиса позволяет рассматривать большое число органических реакций, в которых участвуют кислоты Льюиса — электрофильные реагенты — или основания Льюиса — нуклеофильные реагенты, с единой позиции кислотно-основных взаимодействий.

По Льюису кислотами являются соединения, способные принимать электронную пару, а основаниями — соединения, предоставляющие электронную пару (льюисовская кислотность и основность). В результате этого взаимодействия образуется ковалентная связь:



Как видно из вышеприведенных определений, кислотность и основность есть относительные свойства, которые проявляются только в присутствии компонентов кислотно-основного взаимодействия: соединение, потенциально способное быть кислотой, становится таковой только в присутствии основания, и наоборот.

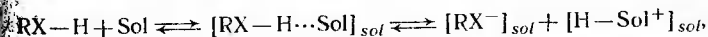
Поскольку равновесные процессы переноса протона имеют очень большое значение при химических процессах, бренстедовская кислотность органических соединений является их важной характеристикой.

Кислотно-основные свойства являются термодинамической характеристикой органических молекул, и положение равновесия при кислотно-основных взаимодействиях зависит от разности свободных энергий исходных и конечных соединений. Легкость их взаимного перехода — подвижность системы — определяется скоростью переноса протона. Для рассматриваемых в данной главе систем подвижность, как правило, очень велика: скорость переноса протона между атомами O или N близка к диффузионному пределу [136, с. 138].

Ниже на конкретных примерах кислотно-основного взаимодействия будет рассмотрено влияние различных факторов на положение равновесия.

#### БРЕНСТЕДОВСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При взаимодействии органических соединений, являющихся кислотами Бренстеда, с молекулой растворителя, функционирующей как основание, в растворе устанавливается равновесие:



где Sol — молекула растворителя; sol — молекулы растворителя, участвующие в сольватации, которые находятся в растворе.

Положение равновесия зависит от основности растворителя и его диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Способность растворителя взаимодействовать с растворенным соединением, содержащим протонизированный атом водорода, с образованием комплекса с водородной связью является одной из форм специфической сольватации (см. гл. VIII). В растворителях с высокой диэлектрической

проницаемостью происходит полный перенос протона с образованием противоположно заряженных ионов — имеет место диссоциация органической молекулы. При этом каждый из ионов оказывается сольватированным раздельно. Если сила рассматриваемой кислоты больше, чем сила кислоты, сопряженной основному растворителю, кислота является полностью диссоциированной. В менее основных растворителях положение равновесия зависит от основности растворителя. Чем меньше ионизирующая сила растворителя, а также его основность, тем больше различие между константами диссоциации кислот. Такие растворители являются дифференцирующими [11, 1970, т. 39, с. 1631].

В данной главе будут рассмотрены кислотно-основные взаимодействия в воде, диэлектрическая проницаемость которой равна 80, и, следовательно, в этом растворителе в равновесии будут находиться только недиссоциированные молекулы и свободные ионы; и те, и другие, естественно, будут сольватированы растворителем:

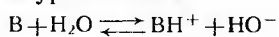


Способность соединения AH к ионизации оценивается константой кислотности AH в воде. При очень малой концентрации кислоты  $K_a$  определяется по следующему уравнению:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Аналогично происходит ионизация органических оснований в том случае, если в качестве растворителя используется соединение, являющееся кислотой Бренстеда.

Константа основности основания В в воде в соответствии с уравнением



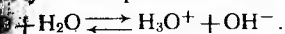
определяется следующим отношением:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

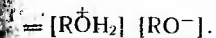
Константы кислотности и основности являются мерой силы кислоты и соответственно основания: чем больше константа кислотности, тем больше сила кислоты, чем меньше константа — тем слабее кислота.

AH и  $\text{A}^-$ , так же как В и  $\text{BH}^+$ , как указывалось ранее, являются сопряженными кислотно-основными парами. Между силой кислоты (AH или  $\text{BH}^+$ ) и сопряженного с ней основания  $\text{A}^-$  или В существует следующая зависимость: чем слабее кислота, тем больше сила сопряженного с ней основания, и наоборот. Основания часто оценивают константой кислотности соответствующей сопряженной кислоты  $K_{\text{BH}^+}^+$ , чем больше  $pK_{\text{BH}^+}^+$ , тем сильнее основание.

Как видно из вышеприведенных уравнений, вода выступает или как основания, так и кислоты. Вследствие амфотерных свойств молекулы воды в воде, в свою очередь, устанавливается следующее равновесие:



Способность растворителя передавать протон другой молекуле — же растворителя называется автопротолизом и характеризуется константой автопротолиза:



$K_{\text{авто}}$  является характерной для каждого амфотерного растворителя величиной. Ниже представлены значения  $pK_{\text{авто}}$ :

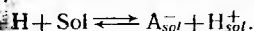
диэлектрический спирт	14
этанол	16,7
метиловый спирт	19,1

Очевидно, что произведение константы кислотности кислоты и константы основности сопряженного с ней основания для любого растворителя равно константе автопротолиза этого растворителя:

$$K_a + pK_b = pK_{\text{авто}}$$

### Бренстедовская кислотность

**Влияние различных факторов на состояние равновесия при ионизации органических соединений по O—H-связи\*.** Процесс полной диссоциации является обратимым процессом:



Константа равновесия зависит от разности энергий Гиббса исходного и конечного состояний.

Для рассмотрения влияния различных факторов, в частности, природы растворителя, на различие энергий исходного (I) и конечного (VI) состояний удобно использовать следующий термодинамический цикл (рис. III-1).

На стадии 1 затрачивается энергия на десольватацию молекулы кислоты AH. На стадии 2 затрачивается энергия на разрыв связи A—H в газообразном состоянии. Стадия 3 заключается в переносе электрона от H к A — затрачивается энергия отрыва электрона, равная потенциалу ионизации атома водорода, и выделяется энергия присоединения электрона к A, равная среднему потенциалу электрона радикала  $\text{A}\cdot$ . В результате передачи электрона образуются два противоположно заряженных иона в газообразном состоянии. Затем на стадиях 4 и 5 последовательно вы-

\* См. [6, гл. I; 16, 1983, т. 14, с. 247].

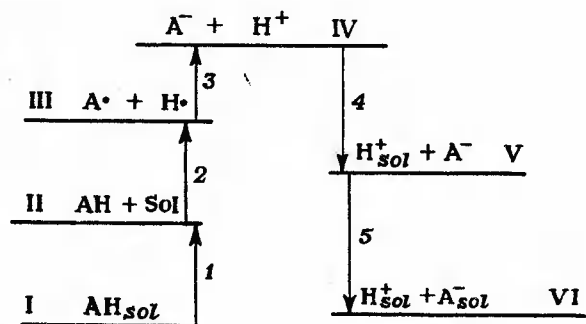


Рис. III-1. Термодинамический цикл процесса диссоциации по связи А—Н в растворе

рывается энергия сольватации протона и энергия сольватации аниона.

Рассмотрим в общем виде, как влияют различные факторы на относительное изменение энтальпии на отдельных стадиях. Это в конечном итоге определяет, как влияют эти факторы на разность энтальпий конечного и исходного состояний, а следовательно, на изменение этого вклада в изменение энергии Гиббса процесса:

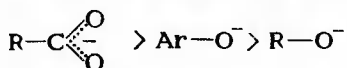
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

В качестве объектов возьмем соединения  $\text{ROH}$ , в которых диссоциация происходит по  $\text{O—H}$ -связи, в качестве растворителя — воду и рассмотрим влияние  $R$ .

На стадии  $I$  затрачивается энергия на десольватацию молекулы  $\text{R—OH}$ . Влияние  $R$  на эту стадию будет рассмотрено ниже.

На стадии  $2$  в рассматриваемых кислотах гомолитически разрывается одна и та же связь и, так как различие во влиянии  $R$  на относительную стабильность свободнорадикальных частиц  $\text{RO}\cdot$  мало,  $\Delta H^\circ$  во всех этих случаях имеет примерно одинаковое значение.

Большое влияние оказывает  $R$  на стадии  $3$ : сродство к электрону радикала  $\text{A}\cdot$  ( $\text{RO}\cdot$ ) тем больше, чем устойчивее образующийся анион, т. е. чем более делокализован в нем отрицательный заряд. Так как устойчивость анионов разных  $\text{OH}$ -кислот уменьшается в следующем порядке



то в том же порядке изменяется  $\Delta H^\circ$  на стадии  $3$ , т. е. чем устойчивее анион, тем ниже уровень  $\text{IV}$ . Снижение уровня  $\text{IV}$  соответственно на столько же понижает положение уровней  $\text{V}$  и  $\text{VI}$ . Поскольку в данной главе рассматривается брэнстедовская кислот-

ность, стадия  $4$  ( $\Delta H^\circ$  образования иона гидроксония) одинакова для всех рассматриваемых объектов. На последней стадии выигрывается энергия сольватации аниона кислоты. Так как энергия сольватации аниона водой значительно больше, чем недиссоциированной молекулы, стадия  $5$  имеет большее значение, чем стадия  $1$ . Энергия сольватации анионов тем больше, чем меньше делокализован в них отрицательный заряд атома кислорода. Следовательно, при наличии заместителей, делокализирующих электронную плотность, стабильность аниона повышается, а энергия его сольватации уменьшается.

Следует, однако, иметь в виду, что в процессе сольватации,ряду с изменением энтальпии молекулы и отвечающего ей аниона, происходит изменение энтропии системы в целом: чем больше молекул растворителя связывается с молекулой или ее анионом при сольватации и чем жестче это связывание, тем больше выигрыш в энтальпии, но тем больше потери энтропии системы в целом\*. Это обстоятельство, а именно большая потеря энтропии при сольватации аниона, чем недиссоциированной молекулы, может, как будет показано ниже, иметь существенное значение. Таким образом

$$-RT \ln K_a = RT \ln pK_a = \Delta H_{int}^\circ + \Delta H_{ext}^\circ - T\Delta S_{int}^\circ - T\Delta S_{ext}^\circ,$$

где  $\Delta H_{int}^\circ$  отражает изменение энтальпии при переходе от кислоты к аниону;  $\Delta H_{ext}^\circ$  — изменение энтальпии, обусловленное разностью энтальпий сольватации кислоты и аниона.\*\*

Поскольку энтропия недиссоциированных кислот в газообразном состоянии и соответствующих им анионов практически одинакова, энтропийные члены отражают изменение энтропии в целом главным образом вследствие изменения энтропии растворителя).

При определении термодинамических функций процессов диссоциации по связи  $\text{O—H}$  было установлено, что, как правило,  $\Delta S^\circ$  значительно больше, чем  $\Delta H^\circ$ . Так, при  $298^\circ\text{C}$  для  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\Delta S^\circ = 27,5$  кДж/моль,  $\Delta H^\circ = 0,5$  кДж/моль; для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$   $\Delta S^\circ = 23,5$  кДж/моль,  $\Delta H^\circ = 0,46$  кДж/моль.

Несмотря на преобладающее значение энтропийного фактора при диссоциации органических соединений в растворах, очень большое значение имеет энтальпийный фактор, а именно изменение его ( $\Delta H^\circ$ ) при смене заместителей, что будет разобрано в следующих разделах главы при рассмотрении влияния заместителей на  $K_a$  различного типа кислот.

Если изменяется атом, по связи которого с атомом водорода происходит ионизация, изменение  $\Delta H^\circ$  стадии  $2$  имеет существен-

\* В какой мере система теряет энтропию, зависит главным образом от растворителя, в основном от степени его структурирования.

\*\* *int* и *ext* — от латинских слов *internus* и *externus*, что означает внутренний и внешний.

ное значение. Чем больше прочность этой связи, тем меньше должна быть константа диссоциации. Такое соответствие действительно имеет место при сопоставлении кислот  $HX$  с атомами  $X$ , относящимися к элементам одной и той же группы таблицы Менделеева. Например:

Связь	O—H	S—H	N—H	P—H
$E_{св}$ , кДж/моль	459,8	365,7	349,9	263,3
$pK_a$	16( $H_2O$ )	7( $H_2S$ )	35( $NH_3$ )	27( $PH_3$ )

При сравнении же  $pK_a$  соединений  $HX$ , имеющих атомы  $X$ , которые относятся к элементам разных групп, но одного и того же периода, видно, что такое рассмотрение является упрощенным, так как природа атома  $X$  имеет существенное значение для следующей — третьей стадии: элементы второго периода имеют тем большее сродство к электрону, чем больше эффективный заряд ядра, и этот фактор является определяющим для элементов одного и того же периода. В результате  $H_2O$  и  $H_2S$  — более сильные кислоты, чем  $NH_3$  и  $PH_3$  соответственно, хотя энергии разрыва связей в первых соединениях больше, чем в последних.

**Влияние заместителей на константы диссоциации органических кислот.** Для определения влияния заместителей на константы диссоциации берут серию кислот, в которых остается неизменным скелет молекулы и меняется лишь заместитель. Обычно оценивается влияние заместителей на изменение  $K_a$  замещенных кислот по сравнению с  $K_a$  незамещенной кислоты (водные растворы, 25 °C).

При рассмотрении влияния заместителей можно вначале, не учитывая участия растворителя, проанализировать влияние заместителей на  $K_a$  соответственно замещенной кислоты в газовой фазе и, используя представления об электронных эффектах заместителей и о механизме передачи этих эффектов к реакционному центру, представить себе внутреннюю для данной молекулы причину изменения  $K_a$  при смене заместителей, т. е. относительную затрату энергии при переходе от уровня III на уровень IV (см. рис. III-1), в котором важным фактором является изменение стабильности аниона по сравнению с недиссоциированной молекулой в газообразном состоянии. Затем следует перейти к анализу термодинамических функций в растворителе, в которых отражаются изменения константы ( $\Delta H_{int}^\circ$ ) вследствие внутренних факторов и различия в сольватации недиссоциированной молекулы и соответствующего ей аниона ( $\Delta H_{ext}^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ ).

Влияние заместителей может передаваться на реакционный центр, в данном случае на атом кислорода OH-группы, вследствие проявления заместителями электронных эффектов: только полярного эффекта (алифатические кислоты), полярного эффекта и непрямого полярного сопряжения (ароматические кислоты) и полярного эффекта и прямого полярного сопряжения (фенолы).

серии алифатических кислот имеет значение при сольватации ирический фактор; он же проявляется в ароматических соединениях при наличии заместителей в орто-положении.

**Алифатические кислоты и спирты.** Рассмотрим влияние заместителей на изменение  $K_a$  в серии замещенных уксусных кислот. При замене водорода на любой заместитель изменение энтальпии десольватации исходного состояния незначительно. Также и влияние заместителей на стадии 2 — разрыв связи с образованием радикалов  $HCN_2COO\cdot$  и  $H\cdot$  в газообразном состоянии — не так много. Основное влияние оказывает заместитель при переходе на уровень IV. Определение  $\Delta \Delta G^\circ$  ионизации галогензамещенных уксусных кислот по сравнению с уксусной кислотой [1, 1973, т. 95, с. 6434; 44, 1976, т. 98, с. 5393], показало, что наибольшее значение  $\Delta \Delta G^\circ$  имеет бромуксусная кислота, а наименьшее — фторуксусная кислота:

Кислота	$CH_3COOH$	$FCH_2COOH$	$ClCH_2COOH$	$BrCH_2COOH$
$\Delta \Delta G_{газ}^\circ$	0	45,144	53,504	58,102

Большие константы ионизации хлор- и бромуксусной кислот по сравнению с фторуксусной кислотой объясняются тем, что в газовой фазе (в отсутствие растворителя) стабилизация аниона осуществляется внутримолекулярно и, чем больше поляризуемость примыкающего к анионному центру остатка ( $Br > Cl > F$ ), тем стабильнее анион.

Поскольку в газообразном состоянии разность энтропий молекулы и образующегося из нее иона при смене заместителей не так мала, основным фактором является разность энтальпий  $\Delta H^\circ$ . В результате, чем больше снижена энергия системы на уровне IV, тем соответственно более снижены энергии системы на уровнях V и VI. Для понимания участия растворителя в процессе диссоциации необходимо провести анализ изменений термодинамических функций (табл. III-1).

Как видно из табл. III-1, энтальпийный фактор при сольватации действует в направлении, противоположном внутренним факторам. Действительно, чем более делокализован заряд в анионе кислоты, тем меньше энергия сольватации этого аниона. В то же время уменьшение энергии сольватации приводит к меньшей потере в энтропии. Данные табл. III-1 показывают, что последний фактор имеет определяющее значение. Например,  $HCOOH$  значительно более сильная кислота, чем  $CH_3COOH$ , именно за счет меньшей потери энтропии при диссоциации. В результате имеется хорошее согласие между  $pK_a$  и потерей в энтропии. В других растворителях относительный вклад изменений в энтропии и энтальпии может изменяться, но и в них обычно эти изменения в значительной степени компенсируют друг друга. Именно поэтому результаты предсказаний о влиянии заместителей на силу кислот в газовой фазе оказываются справедливыми и для растворов.



Таблица III-1

## Термодинамические функции ионизации кислот алифатического ряда

Кислота	Газ	Раствор (вода, 25°C)			
	$\Delta G^\circ$	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$pK_a$
HCOOH	13,78	21,40	-0,2	-72,3	3,75
CH <sub>3</sub> COOH	0	27,13	-0,5	-92,4	4,76
ICH <sub>2</sub> COOH	—	18,10	-5,9	-80,7	3,17
BrCH <sub>2</sub> COOH	58,10	16,55	-5,2	-72,7	2,90
ClCH <sub>2</sub> COOH	53,50	16,34	-4,7	-70,6	2,87
FCH <sub>2</sub> COOH	45,14	14,75	-5,8	-69,0	2,59
N≡CCH <sub>2</sub> COOH	—	14,09	-3,7	-59,8	2,47
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	82,8	7,40	-0,4	-2,51	1,30
Cl <sub>3</sub> CCOOH	—	3,64	4,18	+8,36	0,64

Спирты диссоциированы в водных растворах значительно меньше, чем кислоты, что связано с меньшей делокализацией отрицательного заряда. Влияние заместителей на кислотность спиртов соответствует их полярным эффектам [51, 1986, с. 455]:

	$pK_a$		$pK_a$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH	15,90	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH	15,40
FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	14,20	HC=C-CH <sub>2</sub> OH	13,55
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	14,31	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH	12,37
BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	14,38	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	9,30
H-CH <sub>2</sub> OH	15,49	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	5,20

Влияние стерических факторов на константы диссоциации алифатических кислот будет рассмотрено ниже.

**Ароматические кислоты и фенолы.** Влияние заместителей очень наглядно проявляется на изменении констант диссоциации ароматических кислот и фенолов. Если рассматривать только *para*- и *meta*-замещенные соединения, то стерический эффект практически постоянен. Отличие ароматических кислот от фенолов заключается в том, что в первых атом кислорода в анионе не находится в прямом полярном сопряжении с заместителем, а в фенолят-анионе имеется прямое полярное сопряжение, что приводит к значительно более сильному влиянию заместителей, особенно проявляющих —C-эффект.

Начнем анализ влияния заместителей с рассмотрения констант диссоциации  $K_a \cdot 10^5$  (термодинамические) замещенных бензойных кислот (для бензойной кислоты  $K_a \cdot 10^5 = 6,27$ ):

Заместитель	CH <sub>3</sub>	F	Cl	Br	I	OH	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
Положение								
<i>орто</i> *	12,00	54,1	120,0	140,0	140,0	100,0	8,05	680
<i>meta</i>	5,33	13,65	15,0	15,4	13,9	8,3	8,17	35,1
<i>para</i>	4,33	7,22	10,3	11,0	12,0	4,9	3,38	36,0

\* Влияние заместителей на  $K_a$  *орто*-замещенных кислот будет рассмотрено ниже.

Следует иметь в виду, что *para*-положение является сопряженным с атомом углерода карбоксильной группы, а из *meta*-положения эффект сопряжения заместителя передается только на атомы углерода бензольного ядра.

Полярный эффект передается по углерод-углеродным связям затуханием, но в ароматическом ядре возможна значительная непосредственная передача влияния из *para*-положения.

Как в ароматических кислотах, так и в отвечающих им анионах до введения заместителя имеются группы, проявляющие свои электронные эффекты:

карбоксильная  $-\text{COOH}$   $\sigma_m = +0,37$ ;  $\sigma_p = 0,45$

карбоксилат-анионная  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$   $\sigma_m = -0,1$ ;  $\sigma_p = 0,0$

При замещении водорода в бензольном ядре влияние заместителя на энергетическое состояние кислоты и ее аниона различно. Так как  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  COOH-группы много больше, чем COO<sup>-</sup>-группы, заместители, особенно проявляющие +C-эффект, больше изменяют состояние кислоты, чем соответствующего ей аниона. Стабилизация кислоты понижает уровень I (см. рис. III-1).

Можно сделать вывод, что все заместители, проявляющие —F- и —C-эффекты (NO<sub>2</sub>, C=O), будут дестабилизировать кислоты (встречные эффекты), причем из *para*-положения больше, чем из *meta*-положения. Если заместитель проявляет —F- и значительный +C-эффекты (OH и OCH<sub>3</sub>), то из *para*-положения он стабилизирует кислоту, а из *meta*-положения дестабилизирует. Если же —F-эффект сильно превалирует над +C-эффектом (галогены), то относительная стабилизация зависит от соотношения этих эффектов и тем больше, чем меньше относительное значение +C-эффекта. Группа CH<sub>3</sub>, проявляющая в этих условиях +F- и +C-эффекты (гиперконъюгация), стабилизирует кислоту, вследствие чего константа диссоциации *n*-толуиловой кислоты несколько меньше, чем *meta*-изомера.

Для получения более точной информации о процессе ионизации, протекающем при активном участии растворителя, были определены термодинамические функции этого процесса для замещенных бензойных кислот X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH в воде при 25 °C [39, 1974, т. 52, с. 2909; 44, 1972, т. 94, с. 103]:

X	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>
$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	25,58	24,87	23,97	21,86	19,73	19,52
$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	2,5	1,0	0,5	0,8	1,6	1,8
$\Delta S^\circ$ , кДж/(моль·К)	-77,4	-79,92	-78,9	-70,52	-60,86	-59,39
$pK_a$	4,47	4,34	4,21	3,83	3,45	3,44

Из приведенных данных видно, что энтальпия ионизации положительна и относительно мала, основное же значение имеет энтропийный фактор  $T\Delta S^\circ$ , который тем меньше, чем больше

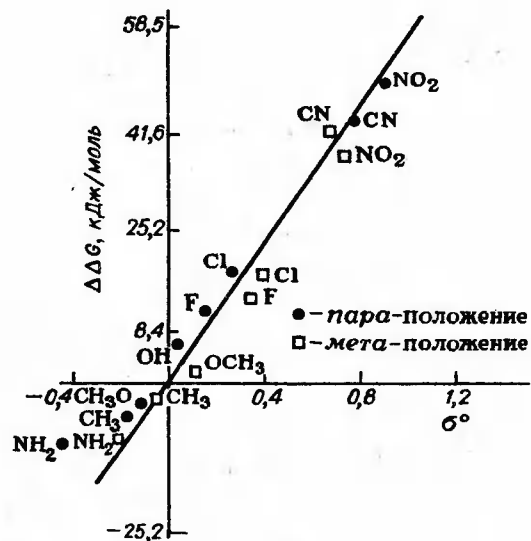


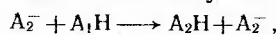
Рис. III-2. Корреляция  $\sigma^\circ$ -констант с изменением энергии Гиббса равновесного переноса протона в газовой фазе от замещенной бензойной кислоты к аниону бензойной кислоты

электроакцепторные свойства заместителей. При сопоставлении изменений термодинамической функции при смене заместителей с изменением  $pK_a$  соответствующих кислот видно, что в тех случаях, когда происходит уменьшение энтропии, снижаются значения  $pK_a$ .

Следует иметь в виду, что при сольватации как анионов, так и недиссоциированных кислот очень большое значение имеет специфическая сольватация: анионы специфически сольватируются протонодонорными растворителями, а кислоты — основными растворителями (см. гл. VIII); чем больше основность растворителя и меньше его кислотные свойства, тем в меньшей степени сольватирован анион (повышается уровень VI, см. рис. III-1) и тем выше энергия сольватации недиссоциированной молекулы (понижается уровень I).

Большое влияние относительной сольватации кислоты и отвечающего ей аниона на  $K_a$  четко проявляется при смене растворителя (см. стр. 239).

В связи с установлением важной роли растворителя при ионизации кислот и в изменении термодинамических функций при смене заместителей в бензойных кислотах представлялось интересным выяснить, как будут влиять те же заместители на кислотность замещенных бензойных кислот в газовой фазе. С этой целью было изучено равновесие



где  $A_1^-$  и  $A_2^- = XC_6H_4COO^-$  с разными X.

Было установлено, что в этих условиях влияние заместителей проявляется примерно в 10 раз сильнее, чем в растворах, и

изменение энергии ионизации  $\Delta\Delta G^\circ$  хорошо коррелируется с  $\sigma^\circ$ -константами заместителей (рис. III-2), а не с  $\sigma$ -константами Гаммета, установленными для водных растворов [44, 1974, т. 96, 4035].

Фенолы диссоциированы на ионы в водном растворе в значительно меньшей степени, но влияние заместителей проявляется сильнее, особенно когда последние являются электроакцепторами и характеризуются большим —С-эффектом:

Фенол	$C_6H_5OH$	$n-O_2N-C_6H_4OH$	$n-N\equiv C-C_6H_4OH$
$K_a$	9,95	7,14	7,52

Различие в значениях  $pK_a$   $C_6H_5COOH$  и  $n-O_2N-C_6H_4COOH$  оставляли лишь 0,8 единиц  $pK_a$ .

Такое большое различие в случае фенолов объясняется тем, что в *n*-нитрофенолят-анионе отрицательно заряженный атом кислорода находится в прямом полярном сопряжении с нитрогруппой; последняя стабилизирует анион значительно больше, чем это можно было бы ожидать на основании значений  $\sigma$ -констант Гаммета.

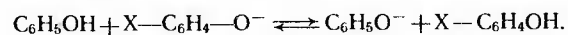
$pK_a$  *n*-нитрофенола меньше, чем  $pK_a$  *m*-нитрофенола, так как в последнем нитрогруппа не находится в прямом полярном сопряжении с отрицательно заряженным атомом кислорода. Расчетом получены следующие значения  $\Delta H_{int}^\circ$ : для *n*-нитрофенола 5,42 кДж/моль, для *m*-нитрофенола 8,9 кДж/моль. Таким образом, в фенолах изменение константы диссоциации при смене заместителей происходит в основном вследствие сильного изменения стабильности анионов. Изменения  $pK_a$  при смене заместителей в общем соответствуют их электронным эффектам. Ниже приведены термодинамические функции ионизации замещенных фенолов (вода, 25 °C) [6, с. 12]:

	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$pK_a$
-Крезол	58,6	23,0	-119,5	10,28
-Крезол	57,6	23,0	-115,8	10,10
Фенол	56,8	22,9	-113,7	10,02
-Хлорофенол	53,7	23,7	-100,7	9,38
-Нитрофенол	47,6	20,5	-91,1	8,35
-Нитрофенол	40,8	19,4	-71,5	7,15

Диссоциация фенолов характеризуется очень высоким положительным значением  $\Delta H^\circ$  и лишь несколько большим по сравнению с кислотами отрицательным значением  $T\Delta S^\circ$  (для  $C_6H_5OH$   $T\Delta S^\circ = -33,3$  кДж/моль). Таким образом, и здесь, как и для кислот, основным фактором является энтропийный; потеря в энтропии тем меньше, чем больше делокализован отрицательный заряд в анионе и, следовательно, чем меньше сольватирован анион. В конечном итоге, чем более заместитель стабилизирует

анион, тем больше константа диссоциации соответствующего соединения по сравнению с незамещенным.

Методом импульсной спектроскопии ионного циклотронного резонанса было изучено влияние заместителей на константу равновесия следующего процесса в газовой фазе [44, 1973, т. 95, с. 8462]:

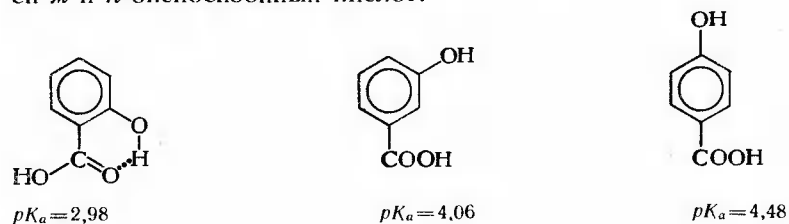


Ниже приведены значения  $\Delta G^\circ$  (в кДж/моль) для реакции фенола с замещенным фенолом в газовой фазе:

Заместитель	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	F	Cl
Положение				
орто	1,3	14,2	11,7	19,2
мета	-2,1	2,1	20,1	25,5
пара	-5,0	2,5	8,8	12,1

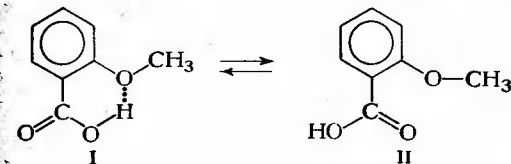
Влияние заместителей проявляется в газовой фазе более сильно, чем в воде и при этом имеется достаточно хорошая корреляция между  $pK_a$  в воде и в газовой фазе для *мета*- и *пара*-замещенных фенолов.

**Роль внутримолекулярного взаимодействия заместителя и карбоксильной группы.** Сильное влияние на константы диссоциации может оказывать заместитель, если он способен к непосредственному взаимодействию с карбоксильной группой с образованием псевдоциклических соединений. Одним из таких хорошо изученных взаимодействий является образование внутримолекулярной водородной связи. Последняя может образовываться в зависимости от природы заместителя либо при участии кислородного атома карбоксильной группы, либо за счет водородного атома той же группы. Первое взаимодействие приводит к увеличению  $K_a$ , второе — к уменьшению  $K_a$  по сравнению с соединением, не имеющим заместителя. Вследствие образования водородной связи  $K_a$  салициловой кислоты много больше, чем  $K_a$  изомерных ей *м*- и *п*-оксибензойных кислот:

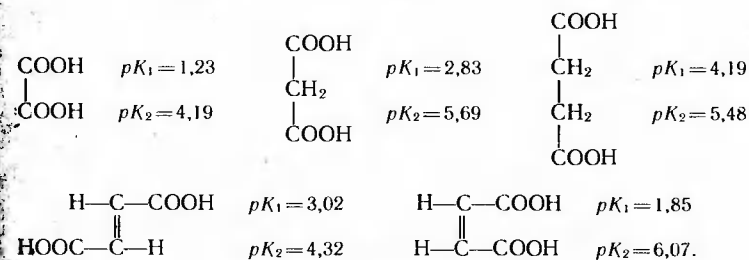


Увеличение константы диссоциации обуславливается большей энергией образования водородной связи в анионе салициловой кислоты, чем в недиссоциированной молекуле. Таким образом, водородная связь больше стабилизирует конечное состояние, чем исходное.

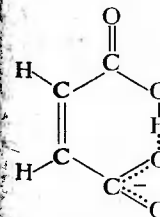
Если образование внутримолекулярной водородной связи происходит при участии водорода карбоксильной группы, как это имеет место в *о*-метоксибензойной кислоте (I), то, наоборот, стабилизируется исходное состояние и вследствие этого константа диссоциации уменьшается ( $pK_a = 4,02$ ); при этом возможно, что наблюдаемое значение  $pK_a$  в основном обусловлено существованием в равновесии открытой формы (II):



Из ИК-спектра следует, что отношение I:II=15:1. Если в молекуле имеется две карбоксильные группы, то кислота характеризуется двумя константами диссоциации  $K_1$  и  $K_2$ .  $K_1$ , т. е. константа диссоциации молекулы всегда больше, чем константа последующей диссоциации образовавшегося иона:

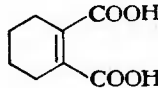
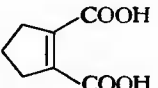
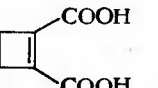


Приведенные значения легко объясняются, если принять во внимание —F и —C-эффекты COOH-группы и возможность образования в моноанионе дикарбоновой кислоты водородной связи, которая повышает его устойчивость и затрудняет диссоциацию по второй карбоксильной группе:



Чем прочнее водородная связь, тем стабильнее анион и тем меньше  $pK_a$ . Так как наиболее прочная водородная связь образуется, если расстояние между ядра-

ми атомов кислорода равно 0,245 нм, значение  $pK_a$  зависит от расстояния между карбоксильными группами [44, 1967, т. 89, с. 1973]:

Кислота			
O—H...O, нм	0,144	0,192	0,261
$pK_1$	3,3	1,64	1,12
$pK_2$	6,2	7,27	7,63

Кроме электронного влияния, передаваемого в основном по линии ковалентных связей, заместитель может оказывать влияние на константы ионизации органических кислот при введении объемистых заместителей, особенно на близком расстоянии от карбоксильной группы, так как эти заместители будут создавать препятствия для сольватации как кислоты, так и в большей степени соответствующего аниона. Это должно дестабилизировать конечное состояние больше, чем исходное. В результате это приводит к снижению константы диссоциации, что и наблюдается в алифатическом ряду при увеличении разветвления цепи, особенно на близком расстоянии от карбоксильной группы [43, 1977, т. 60, с. 482]:

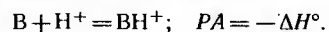
Кислота	$CH_3CH_2COOH$	$(CH_3)_3C(CH_2)_2COOH$	$(CH_3)_3CCH_2COOH$
$pK_a$ (50 %-й этиловый спирт)	5,98	6,12	6,37

По-видимому, эта же причина обуславливает резкое падение константы диссоциации при переходе от изопропилового к *трет*-бутиловому спирту:

Спирт	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	<i>изо</i> - $C_3H_7OH$	<i>трет</i> - $C_4H_9OH$
$pK_a$	15,22	15,84	16,94	19,2

### Бренстедовская основность

Для характеристики основности органических молекул в газовой фазе обычно используется их сродство к протону. Сродство к протону  $PA^*$  обычно измеряется методом ион-циклотронного резонанса (ИЦР) и характеризуется тепловым эффектом следующего процесса:



Чем больше значение  $PA$ , тем сильнее основание.

Основность кислородсодержащих соединений увеличивается с ростом числа алкильных групп, а также по мере увеличения

\*  $PA$  — от англ. *proton affinity*.

длины углеводородной цепи и ее разветвленности [44, 1986, т. 108, с. 8075]:

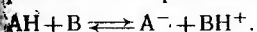
Соединение	$H_2O$	$CH_3OH$	$CH_3OCH_3$	$C_2H_5OH$	$(CH_3)_3COH$
$PA$ , кДж/моль	695	760	803	787	810

Аналогично изменяется основность аминов:

Соединение	$NH_3$	$CH_3NH_2$	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$	$C_2H_5NH_2$	$(CH_3)_3CNH_2$
$PA$ , кДж/моль	853	895	922	941	907	923

Влияние алкильных групп на основность обусловлено как  $F$ -эффектом алкильного заместителя, так и его поляризуемостью [52, 1977, т. 42, с. 916].

Поскольку изменение энтропии при присоединении протона к различным молекулам в газовой фазе практически одинаково, значения  $PA$  можно использовать для оценки относительной основности органических молекул, характеризующейся константой равновесия реакции переноса протона



В водных растворах устанавливается следующее равновесие:



Существование в водных растворах оснований комплексов с водородной связью подтверждено изучением ИК-спектров поглощения. Основность кислородсодержащих соединений по атому кислорода очень мала, и в водных растворах в равновесии находятся практически только комплексы с водородной связью. Основность аминов значительно больше, поэтому в растворах наряду с комплексами с водородной связью находятся также и ионы в концентрации, достаточной для их регистрации. Последние, естественно, сольватированы растворителем.

В качестве меры основности органических соединений используют  $pK_a$  сопряженной основанию кислоты  $BH^+$ .

На основании сказанного на стр. 100, зная  $pK_a$   $BH^+$ , можно рассчитать  $pK_b$ :

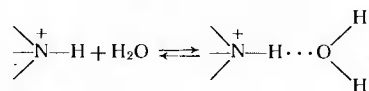
$$pK_b = 14 - pK_{BH^+}.$$

Чем больше  $pK_{BH^+}$ , тем больше сила основания, сопряженного с  $BH^+$ .

Ниже приводятся значения  $pK_{BH^+}$  для некоторых аминов в воде при 25 °С:

	$pK_{BH^+}$		$pK_{BH^+}$		$pK_{BH^+}$
$NH_3$	9,21	$C_2H_5NH_2$	10,63	<i>изо</i> - $C_3H_7NH_2$	10,63
$CH_3NH_2$	10,62	$(C_2H_5)_2NH$	10,98	$(\textit{изо-C}_3\text{H}_7)_2NH$	10,98
$(CH_3)_2NH$	10,71	$(C_2H_5)_3N$	10,65	$(\textit{изо-C}_3\text{H}_7)_3N$	10,30
$(CH_3)_3N$	9,76				

Как видно из приведенных данных, в отличие от газовой фазы переход от вторичных к третичным аминам приводит к понижению основности. Уменьшение основности может быть обусловлено тем, что при протонировании аминов, имеющих при атоме азота несколько алкильных заместителей, и образовании аммониевого основания увеличивается пространственное отталкивание между алкильными группами. Возникающее напряжение дестабилизирует аммониевое основание, и основность амина понижается. Однако снижение основности по этой причине не объясняет столь высокого наблюдаемого уменьшения  $pK_{\text{BH}^+}$ , так как молекула амина имеет форму низкой пирамиды и переход в аммониевое основание не связан со значительным изменением валентных углов. Снижение основности амина можно также объяснить уменьшением возможности сольватации образующихся ионов аммония в результате образования водородных связей:



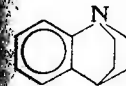
Как число образующихся водородных связей, так и их прочность уменьшается по мере увеличения числа алкильных заместителей. Таким образом, конкуренция полярных эффектов алкильных групп, повышающих основность, и приведенных факторов, снижающих ее, приводит к наблюдаемым значениям  $pK_{\text{BH}^+}$ . Эти предположения, однако, не могут объяснить меньшего снижения  $pK_{\text{BH}^+}$  при переходе от диэтиламина к триэтиламину, чем при переходе от диметиламина к триметиламину [25, 1976, т. 226, с. 1121; 44, 1976, т. 98, с. 318]. Кроме того, различие в относительной основности первичных, вторичных и третичных аминов остается практически одинаковым при переходе от водных растворов к растворам в нитрометане. Последний факт заставляет предполагать, что основное влияние оказывает уменьшение электростатического взаимодействия с полярным растворителем при увеличении объема протонированной молекулы амина [11, 1980, т. 49, с. 2065]. В слабополярных растворителях ряд относительной основности аминов такой же, как в газовой фазе [39, 1980, т. 58, с. 953].

Если неподеленная пара электронов атома азота находится в сопряжении с двойной связью или ароматической системой, основность существенно понижается. Так,  $pK_{\text{BH}^+}$  анилина 4,60, диметиланилина 5,05, т. е. значительно меньше, чем у алифатических аминов. Сопряжение стабилизирует исходное состояние — молекулу амина. При протонировании происходит разрушение сопряженной системы, что и приводит к понижению основности.

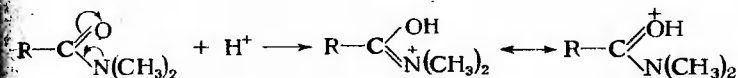
Влияние заместителей в ароматическом ядре на константу ионизации анилиниевых ионов проявляется в соответствии с их электронными эффектами:

	$pK_{\text{BH}^+}$		$pK_{\text{BH}^+}$
$\text{—CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	5,29	$n\text{-Br—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	3,91
$n\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	5,12	$m\text{-Br—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	3,51
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$	4,58	$m\text{-O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	2,50
$n\text{-Cl—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	3,98	$n\text{-O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$	1,02

Если неподеленная электронная пара атома азота, стоящего при бензольном ядре, по стерическим причинам не может перекрываться с  $\pi$ -электронным облаком бензольного ядра, то основность амина сильно возрастает по сравнению с диметиланилином, например, у бензохиноклидина  $pK_{\text{BH}^+} = 7,79$ :

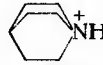


Если неподеленная электронная пара атома азота имеет не  $sp^3$ -, а близкую к  $sp^2$ -гибридизацию, то основность этих соединений значительно понижена; например  $pK_{\text{BH}^+}$  пиперидина 11,22, а пиридина 5, 17. Для атома азота, непосредственно связанного с группой, проявляющей большой  $-C$ -эффект, его неподеленная электронная пара настолько сильно смещена в сторону электроотрицательного атома, что более основным становится последний:



В результате протонирование осуществляется по атому кислорода, так как при этом прямое полярное сопряжение между группами  $\text{NR}_2$  и  $\text{C=O}$  возрастает.

В отличие от  $\text{O—H}$ -кислот, в которых из нейтральных частиц образуется при диссоциации два противоположно заряженных иона, каждый из которых в растворе оказывается специфически сольватированным, при диссоциации аммониевых катионов число ионов и их зарядность не изменяются. Это обстоятельство приводит к существенному различию процессов диссоциации  $\text{O—H}$ -кислот и аммониевых соединений. Ниже приводятся значения термодинамических функций ионизации двух аммониевых оснований — анилиниевых [44, 1973, т. 95, с. 2439; 47, 1969, с. 259] и хиноклидиниевых [43, 1976, т. 59, с. 264]:

Соединение	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	
$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	26,2	63,4
$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	31,0	46,7
$T\Delta S^\circ$ , кДж/моль	4,80	-16,7

В обоих случаях энтропийный член невелик. Основным параметром, контролирующим процесс, является энтальпийный.

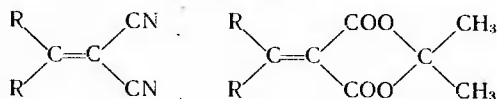


## ЛЬЮИСКОВАЯ КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ \*

В отличие от Бренстеда, положившего в основу характеристики кислотно-основных взаимодействий перенос протона от кислоты к основанию, Льюис предложил оценивать кислотные и основные свойства органических соединений по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием связи. Атом, принимающий электронную пару, является акцептором электронов и соединение, имеющее такой атом, функционирует как кислота, а атом, предоставляющий неподеленную электронную пару, является донором электронов и соединение, имеющее такой атом, является основанием. В более общем смысле основанием Льюиса является молекула, предоставляющая для межмолекулярного взаимодействия высокую по энергии заполненную молекулярную орбиталь, а кислотой Льюиса — молекула с низкой по энергии свободной молекулярной орбиталью.

В результате взаимодействия кислоты и основания Льюиса на атоме-акцепторе электронов возникает отрицательный заряд, а на атоме-доноре электронов — положительный заряд, и образуется либо соединение, содержащее координационную связь, либо комплексы, называемые, в соответствии с механизмом их образования, электронодонорно-акцепторными или просто донорно-акцепторными.

Кислотами Льюиса являются частицы, содержащие низкие по энергии вакантные орбитали ( $H^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ , катионы и галогениды переходных металлов  $Ag^+$ ,  $SnCl_4$ ) [15, 1975, т. 25, с. 171], а также соединения, содержащие  $\pi$ -связи, сопряженные с заместителями с большим —C-эффектом [41, 1970, т. 24, с. 165], например, тетрацианэтилен, тринитробензол и следующие структуры:



Основаниями Льюиса являются соединения, содержащие атомы с неподеленными электронными парами или  $\pi$ -связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения), донорная способность которых увеличена заместителями, проявляющими +C-эффект.

Льюисовские кислотность и основность органических соединений могут быть оценены лишь относительно — путем определения энергии взаимодействия различных соединений с одним и тем же стандартным соединением, являющимся соответственно

\* См. [13, 1978, т. 78, с. 1].

основанием или кислотой Льюиса. Все остальные факторы (в частности, растворитель, температура) должны быть одинаковыми.

Ряд относительной силы кислот и оснований Льюиса не носит столь универсального характера, как для кислот и оснований Бренстеда. Относительная основность оснований Льюиса может существенно зависеть от того, какая кислота принята за стандарт.

Для определения относительной льюисовской кислотности соединения  $E_A$  в качестве основания берут ацетофенон или камфару и измеряют смещение в ИК-спектре полосы поглощения связи  $C=O$  при добавлении кетона к бензольному раствору исследуемого соединения. Для определения относительной льюисовской основности  $E_B$  по аналогичной методике определяют смещение характеристической частоты связи  $O—D$  при добавлении  $CH_3OD$  к бензольному раствору соединения, являющегося основанием (метод Горди).

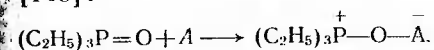
В последние годы часто применяют ПМР-спектроскопию: измеряется смещение сигнала химического сдвига протона  $CHCl_3$  при добавлении последнего к исследуемому соединению по сравнению с положением сигнала в циклогексане. Следует, однако, иметь в виду, что, если атомом-донором электронов является кислород или азот, может наложиться магнитная анизотропия этих атомов [71, т. 1, с. 126; 78, с. 16].

Для количественной характеристики оснований и кислот Льюиса было предложено использовать наборы донорных и акцепторных чисел ( $DN$  и  $AN$ ). Донорное число — это энтальпия образования комплекса основания Льюиса со стандартной кислотой — хлоридом сурьмы(V), взятая с обратным знаком. Предполагается, что энтальпии образования комплексов с другими кислотами Льюиса могут быть рассчитаны, исходя из следующего уравнения:

$$-\Delta H_{д.А} = aDN_{д. SnCl_5} + b.$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, характеризующие кислоту.

Аналогично строится ряд акцепторных чисел для кислот Льюиса. В качестве стандартной рассматривается следующая реакция [140]:



О степени взаимодействия с акцептором судят по изменению химического сдвига  $^{31}P$ .

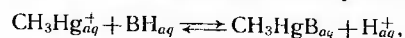
Для предсказания энтальпий реакций между кислотами и основаниями Льюиса в газовой фазе и некоординирующих растворителях Дрэгго предложил следующее уравнение [44, 1965, т. 87, с. 3571]:

$$\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B.$$

Величины  $E$  и  $C$  подбираются эмпирически из данных по энтальпиям образования комплексов;  $E$  характеризует способность молекул взаимодействовать за счет электростатического притяжения, а  $C$  — за счет ковалентного связывания. Значения  $E$  и  $C$  были определены более чем для ста соединений [173].

### Концепция жестких и мягких кислот и оснований \*

Согласно Пирсону [11, 1969, т. 38, с. 1223; 45, 1968, т. 45, с. 581 и 643], льюисовские кислоты и основания могут быть подразделены на два типа: жесткие и мягкие. Жесткие кислоты более энергично и с образованием более прочных соединений реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими (принцип ЖМКО). Это правило было установлено при измерении относительной устойчивости комплексных соединений. Образование более устойчивых комплексов при взаимодействии кислот и оснований одинакового характера было названо «симбиозом». Для установления степени жесткости или, соответственно, мягкости, органических соединений определяют состояние равновесия в водных растворах следующей системы:



в которой  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  является мягкой кислотой, а  $\text{H}^+$  — жесткой кислотой. Если константа равновесия больше 1, то основание  $\text{V}$  мягкое, если меньше 1, то жесткое.

Донорные атомы жестких оснований характеризуются высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, они с трудом теряют свои электроны и потому трудно окисляются; их занятые граничные орбитали имеют низкую энергию. Донорные атомы мягких оснований имеют малую электроотрицательность, большую поляризуемость, легко окисляются, их занятые граничные орбитали имеют более высокую энергию. На основании этих характеристик Пирсон предложил следующую классификацию оснований:

Жесткие	Пограничные	Мягкие
$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HO}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{RO}^-$ , $\text{R}_2\text{O}$ , $\text{ROH}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_3^{3-}$ , $\text{ClO}_4^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{Br}^-$	$\text{R}_2\text{S}$ , $\text{RSH}$ , $\text{R}_2\text{S}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{R}_3\text{P}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{CO}$ , $\text{H}^-$ , $\text{R}^-$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_6$

Жесткие основания легко образуют водородные связи.

Аналогично кислоты Льюиса могут быть подразделены на жесткие и мягкие. Акцепторные атомы жестких кислот обладают большим положительным зарядом, имеют малый объем, низкую поляризуемость, высокую электроотрицательность, их це-

\* Понятия жесткая и мягкая не однозначны с понятием сильная и слабая.

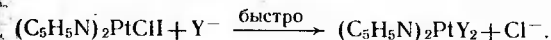
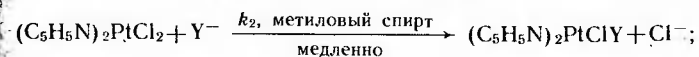
заполненная граничная орбиталь характеризуется низкой энергией. Мягкие кислоты имеют акцепторный атом большого объема с малой электроотрицательностью, высокую поляризуемость, их незаполненная граничная орбиталь отличается высокой энергией.

Самой жесткой кислотой является протон, самые мягкие кислоты — катионы переходных металлов, содержащие  $d$ -орбитали, заполненные или почти заполненные электронами и способные образовывать дативные связи ( $^+\text{HgBr}$ ).

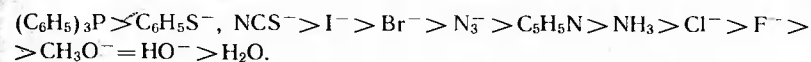
На основании этих характеристик Пирсон предложил следующую классификацию кислот:

Жесткие	Пограничные	Мягкие
$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ , $\text{R}_3\text{C}^+$ , $\text{SO}_2$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^+$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , $\text{I}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{ICN}$ , Карбены, тринитробензол, хиноны

Относительная мягкость оснований может быть также определена путем сопоставления констант скорости реакции замещения лигандов в комплексных соединениях, например:



На основании сопоставления констант скоростей этой реакции  $k_2$  Пирсон предложил следующий ряд оснований по уменьшению мягкости:



Для определения характера основания Яцимирский предложил использовать следующий графический метод (рис. III-3) [79]. По оси абсцисс откладывают  $pK$  реакции основания с самой жесткой кислотой  $\text{H}^+$ , по оси ординат —  $pK$  реакции основания с мягким катионом  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . По положению соответствующей точки можно судить о характере основания и степени его жесткости или мягкости. Если основание является в равной мере жестким и мягким, соответствующая ему точка ложится на прямую  $\text{tg } \alpha = 1$ . Направо от этой линии располагаются точки жестких оснований, налево и вверх — мягких оснований.

В качестве меры жесткости можно выбрать величину  $\Delta pK_b$ , т. е. расстояние до этой линии по оси ординат:

$$\Delta pK_b = pK_{\text{H}^+} - pK_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}.$$

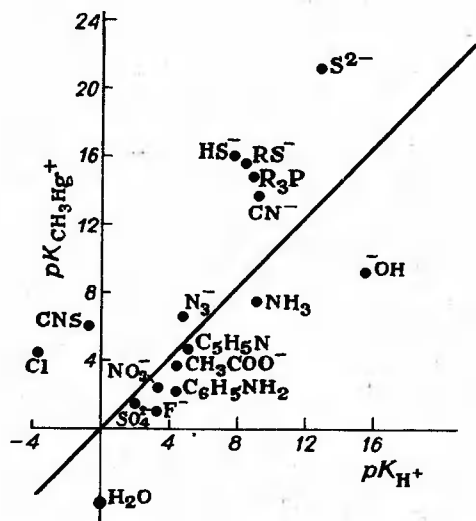
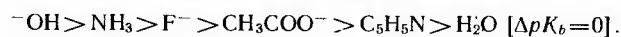


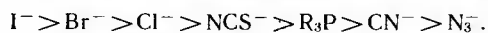
Рис. III-3. Диаграмма соотношения между жесткостью и мягкостью оснований

Если  $\Delta pK_b > 1$ , основание жесткое; если  $\Delta pK_b < 1$  — мягкое. Располагая в соответствии со значениями  $\Delta pK_b$  жесткие и мягкие основания, получаем следующие ряды.

По уменьшению жесткости:



По уменьшению мягкости:



Относительная мягкость или жесткость кислот и оснований зависит от растворителя. Растворители, хорошо сольватирующие жесткие анионы, т. е. анионы малого размера, уменьшают их активность и делают их менее жесткими. Мягкие основания сольватируются теми же растворителями значительно меньше и вследствие этого различия в жесткости и мягкости растворителей такого типа становятся менее выраженными.

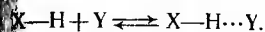
Изложенные представления широко используются в неорганической химии, а также при рассмотрении процессов сольватации. В последнее время теорию жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) начали применять и для интерпретации данных по равновесным органическим процессам, но здесь она имеет ограниченное применение [28, 1986 т. 22, с. 3041, 2050].

### Водородная связь\*

Водородная связь (Н-связь) представляет собою особый вид взаимодействия, осуществляющегося при участии группы Х—Н и

\* См. [75; 56, 1975, т. 5, с. 417].

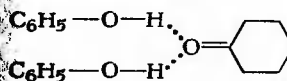
атома Y, имеющего неподеленную электронную пару. В результате два атома X и Y оказываются связанными друг с другом посредством атома водорода. При этом устанавливается следующее равновесие:



Образование Н-связей может происходить также при участии в качестве доноров электронов  $\pi$ -связей, т. е. электронов бензольных ядер и кратных связей. Атом водорода является акцептором электронов, т. е. функционирует как кислота, а атом Y или соединение, имеющее  $\pi$ -связь, — донором электронов, т. е. основанием. Таким образом, образование водородной связи является кислотно-основным взаимодействием.

Ограничивается ли кислотно-основное взаимодействие образованием водородной связи или происходит передача протона от кислоты к основанию с образованием ионных пар или ионов, зависит от растворителя: в неполярных углеводородных растворителях (гексане, циклогексане), а также в тетрахлорметане взаимодействие обычно доходит лишь до образования Н-связи. В полярных растворителях водородная связь образуется в тех случаях, когда большая электроотрицательность X все же не приводит к ярко выраженным кислотным свойствам водородсодержащего соединения и когда донор электронов не является сильным основанием, в противном случае происходит ионизация соединений [44, 1977, т. 99, с. 1316].

Обычно образуются комплексы состава 1 : 1, но иногда могут получаться и более сложные комплексы состава 1 : 2. Например:

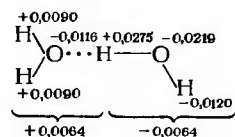


Водородные связи могут образовываться между разными молекулами, что приводит к их ассоциации, и внутри одной и той же молекулы при наличии в последней в благоприятном стерическом положении донорной и акцепторной групп. Поэтому различают межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи.

**Природа водородной связи\*.** Поскольку атом водорода не может иметь на своей внешней оболочке более двух электронов, он не может принимать электроны от донора, как это происходит при образовании координационных связей. Долгое время считали, что взаимодействие атома водорода с донором имеет чисто электростатический характер, однако такому представлению противоречили спектроскопические данные, большая полярность соединений с Н-связью и относительно малое расстояние между ядрами X и Y.

\* См. [26, 1972, т. 17, с. 299].

Для выяснения вопроса о природе Н-связи привлекаются квантовохимические методы, причем комплекс, содержащий Н-связь, рассматривается как единая квантовохимическая система с наиболее энергетически выгодным распределением электронов. При образовании комплекса происходит перенос электронов от донора к акцептору, причем в перераспределении зарядов участвуют не только атомы, непосредственно образующие комплекс, но и другие атомы обеих молекул. Например, для димерной молекулы воды по расчету получено следующее изменение зарядов на атомах:



Молекула-донор становится положительно заряженной, а молекула-акцептор — отрицательно заряженной. В итоге обе молекулы оказываются связанным донорно-акцепторной связью. Интересно отметить, что атом кислорода гидроксильной группы получает дополнительный отрицательный заряд при образовании Н-связи.

Таким образом, Н-связи образуются в результате проявления в основном следующих сил: кулоновского взаимодействия и переноса заряда. Современные квантовохимические расчеты показывают, что основной вклад вносит кулоновское взаимодействие.

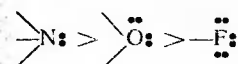
Согласно качественному описанию Н-связи в ионе  $\text{HF}_2^-$ , которое дал Пиментел с помощью метода молекулярных орбиталей, одна электронная пара находится на молекулярной орбитали, охватывающей 3 атома (трехцентровая молекулярная орбиталь), каждая связь, естественно, является слабой; другая электронная пара находится на несвязывающей орбитали. Аналогичное распределение четырех электронов имеется и в других водородных связях. Все три атома в водородной связи обычно изображаемые  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$  лежат на прямой линии и изгиб связи при Н энергетически невыгоден.

Энергия образования водородной связи тем больше, чем больше протонизация атома водорода\*, т. е. чем больше положительный заряд на атоме водорода связи  $\text{X}-\text{H}$ . Для соединений одного класса обычно имеется параллель между силой кислоты  $\text{H}-\text{X}$  и ее способностью образовывать водородные связи [11, 1976, т. 45, с. 1568]. В более общем случае такой корреля-

\* Следует различать термины «протонирование» и «протонизация». Протонирование — процесс присоединения протона к нейтральной молекуле или группировке. Протонизация — увеличение положительного заряда на атоме водорода, связанном ковалентной связью, за счет электронных влияний остальной части молекулы.

ции может и не наблюдаться. При диссоциации кислоты и образовании аниона его электронное строение, а также сольватация могут очень сильно отличаться от тех же характеристик исходной молекулы, что вносит большой вклад в термодинамические функции процесса диссоциации. При образовании водородной связи электронное строение молекулы меняется слабо, и энергия водородной связи зависит от распределения электронной плотности в основном состоянии [11, 1979, т. 48, с. 1600]. Поскольку основную роль играет электростатическое взаимодействие групп, между которыми образуется водородная связь, энергия этого взаимодействия зависит не от общей полярности молекулы, а от «локальной полярности» в области атомов, участвующих в образовании водородной связи [44, 1977, т. 99, с. 1316].

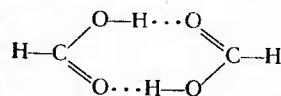
Водородная связь тем прочнее, чем больше основность донора. Донорная способность атомов основания тем меньше, чем больше эффективный заряд ядра атома, имеющего неподеленную пару электронов:



Прочность водородной связи резко уменьшается при переходе от оснований, в которых донорами являются атомы элементов второго периода, к производным элементов последующих периодов, так как увеличивается расстояние между взаимодействующими атомами и уменьшается энергия электростатического взаимодействия.

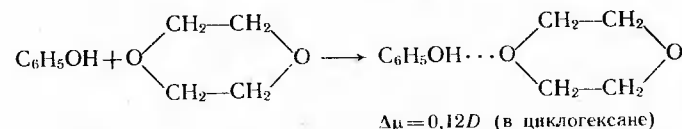
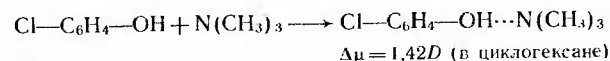
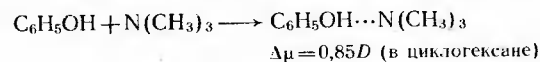
**Физические и физико-химические характеристики водородных связей.** В зависимости от энергии образования Н-связей их классифицируют как слабые, сильные и промежуточные; в органических соединениях Н-связи относятся к слабым или промежуточным. Энергия их образования составляет 12—33 кДж/моль, иногда она достигает 60—80 кДж/моль. Энергии обычных ковалентных связей значительно больше: 290—480 кДж/моль.

Длина водородной связи меньше, чем сумма длин ковалентной связи  $\text{X}-\text{H}$  и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и Y. Например, длина связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  в димере муравьиной кислоты равна  $0,273 \pm 0,005$  нм [44, 1944, т. 66, с. 574].:



Если бы в Н-связи эти параметры существенно не изменялись, то длина связи была бы равна:  $0,10 + 0,09 + 0,122 = 0,312$  нм.

Водородная связь является донорно-акцепторной, поэтому дипольный момент комплекса с Н-связью больше, чем сумма дипольных моментов компонентов комплекса. Чем больше увеличение дипольного момента  $\Delta\mu$  при образовании комплекса, тем больше энергии образования Н-связи:



**Спектроскопические характеристики водородной связи\*.** Образование водородной связи, при которой изменяется состояние связи Х—Н, естественно приводит к изменению спектра соединения при взаимодействии его с донором электронов. Поэтому спектроскопические методы широко используются для обнаружения Н-связей.

Наличие водородной связи хорошо проявляется в ИК-спектрах. Частота валентных колебаний О—Н-связи не участвующей во взаимодействии с другими группами примерно  $3600 \text{ см}^{-1}$ . При добавлении в раствор доноров образуется Н-связь и наблюдается смещение в сторону меньших частот, причем тем в большей степени, чем больше энергия связи. Вместе с тем наблюдается уширение полосы и увеличение ее интенсивности. Очень большое смещение от  $400$  до  $1100 \text{ см}^{-1}$  наблюдается при образовании прочных внутримолекулярных связей.

Весьма четко проявляется Н-связь в ПМР-спектрах: сигнал протона ОН-связи, не находящегося во взаимодействии с другими молекулами, при образовании Н-связи смещается в сторону более слабого поля, что можно толковать как дезэкранирование водорода при этом процессе. Метод ПМР-спектроскопии более чувствителен, чем метод ИК-спектроскопии: очень слабые водородные связи удается обнаружить только этим методом.

В последние годы благодаря применению физических методов установлено, что водород С—Н-связи может принимать участие в образовании слабых водородных связей, если при атоме углерода имеются заместители с большой электроотрицательностью ( $\text{HCCl}_3$ ;  $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ). При этом водородная связь тем прочнее, чем больше донорная способность второго компонента связи, что следует из данных ИК- и ПМР-спектроскопии.

\* См. [11, 1979, т. 48, с. 2216; 14, 1983, т. 12, с. 1].

При использовании в качестве доноров очень основных растворителей (пиридина, диметилсульфоксида и особенно гексаметилфосфортриамида) можно наблюдать образование Н-связей с участием винильных и ароматических атомов водорода. Методом ПМР-спектроскопии удалось определить константы образования большого числа комплексов при участии связей С—Н,  $\text{C}_{sp^2}$ —Н и  $\text{C}_{sp}$ —Н, а также влияние заместителей на изменение значений этой константы [52, 1976, т. 41, с. 2795].

**Термодинамические характеристики водородной связи\*.** Энтальпия образования комплексов с Н-связью может быть определена непосредственно путем калориметрического титрования [29, 1965, т. 39, с. 932]. При отсутствии взаимодействия компонентов между количеством выделяющейся теплоты  $Q$  и количеством добавленного второго компонента  $g$  имеется прямолинейная зависимость. Если же образуется комплекс, то при построении графика в координатах  $Q-g$  на прямой имеется перелом, на основании положения которого можно рассчитать энергию образования комплекса и определить соотношение компонентов в нем.

Энтальпия образования Н-связи может быть также рассчитана из дипольных моментов. Если межмолекулярное взаимодействие не осложнено влиянием стерических или других факторов, нарушающих аддитивность дипольных моментов, то имеется прямолинейная зависимость с удовлетворительным коэффициентом корреляции ( $0,946$ ) между  $-\Delta H^\circ$  и  $\Delta\mu/er$ , где  $\Delta\mu$  — приращение дипольного момента в образовавшемся комплексе по сравнению с суммой дипольных моментов компонентов;  $r$  — экспериментально найденное расстояние между атомами А и В в связи А—Н...В;  $e$  — заряд электрона.

Энтальпия образования Н-связи может быть определена из ИК-спектров путем измерения (в очень разбавленных растворах) интенсивности поглощения индивидуального соединения в присутствии донора электронов при разных температурах:

$$-\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{D^{T_2} (D_\infty^{T_1} - D^{T_1})}{D^{T_1} (D_\infty^{T_2} - D^{T_2})}$$

где  $D^{T_1}$  и  $D^{T_2}$  — оптические плотности полосы поглощения, характеризующей Н-связь, при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $D_\infty$  — оптическая плотность той же полосы, если равновесие полностью смещено в сторону формы с Н-связью.

В большинстве случаев, когда коэффициенты поглощения не изменяются с температурой, может быть применена более простая формула.

Сдвиг полосы поглощения может быть использован для суждения о силе водородной связи; прямая связь между энтальпией образования Н-связи, вернее  $(-\Delta H)^\circ$ , и  $\Delta\nu$  имеется лишь

\* См. [76; 11, 1976, т. 45, с. 1568; 16, 1981, т. 13, с. 485].



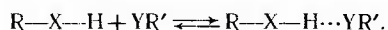
для серий, включающих один и тот же донор (или акцептор) и соответственно набор различных акцепторов (или доноров).

Энтальпия водородной связи зависит от кислотно-основных свойств взаимодействующих компонентов. Установлено, что между  $\Delta H^\circ$  взаимодействия кислот с основаниями и разностью  $pK_{\text{вн}^+}$  и  $pK_a$  имеется простая зависимость:

$$-\Delta H^\circ = 8,53 + 0,248 (pK_{\text{вн}^+} - pK_a).$$

Если  $\Delta pK \approx -9,0 \div -4,2$ , то соответствующие соединения в инертных растворителях находятся в виде комплексов с Н-связью [25, 1973, т. 212, с. 159].

Очень важной характеристикой процесса образования Н-связи, определяющей ее прочность, является константа равновесия  $K_p$ :



Положение равновесия зависит от донорной и акцепторной способности компонентов.  $K_p$  и состав комплекса могут быть определены на основании спектроскопических данных.

**Термодинамические характеристики процессов образования межмолекулярных водородных связей.** Межмолекулярные водородные связи могут образовываться между молекулами одного и того же вещества и между молекулами разных веществ. Энергия образования межмолекулярной Н-связи зависит от природы атомов, участвующих во взаимодействии: от льюисовской кислотности и основности акцептора и донора соответственно. Так, при увеличении кислотности ОН-соединения увеличивается энергия образования комплекса  $R-OH$  с  $N(C_2H_5)_3$ . В данном случае, поскольку атом водорода находится у одного и того же атома (кислорода), для оценки кислотности акцептора можно использовать  $pK_a$  сравниваемых соединений:

Соединение	$CH_3OH$	$C_6H_5OH$	$C_6H_5OH$	$Cl_3CCOOH$
$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	23	35	41	110
$pK_a$	15,5	9,9	9,38	0,89
Растворитель	Циклогексан	Циклогексан	Октан	

Энергия образования Н-связи увеличивается с ростом основности донора. Например, при взаимодействии *n*-хлорфенола с рядом доноров происходит следующее изменение энергии образования Н-связи  $-\Delta H^\circ$  (в кДж/моль):

Ацетон	21	Диметилсульфоксид	28
Тетрагидрофуран	24	Триметиламин	31

При повышении основности донора увеличивается  $K_p$  и, следовательно, прочность связи. В качестве примера приведем изме-

нение  $K_p$  при взаимодействии  $FC_6H_4OH$  с рядом соединений (тетрахлорметан, 25 °С) [44, 1969, т. 91, с. 4794]:

Диэтиловый эфир	9,5	Триэтиламин	82
Тетрагидрофуран	18,4	Диметилформамид	115
Циклогексанон	21,4	Диметилсульфоксид	338

При образовании межмолекулярной Н-связи энтропия системы сильно изменяется, причем, чем больше энергия образования водородной связи, тем больше потеря в энтропии:

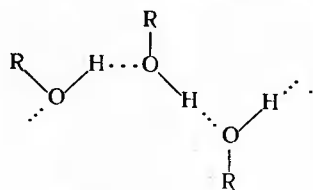
	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
$C_6H_5OH + CH_3COCH_3$	28	68,6
$(CF_3)_2CHOH + O=C(CH_3)OC_2H_5$	25	54,3
$C_4H_9OH + C_6N_5$	16	47,7

Энтальпия образования водородной связи и константа равновесия реакции комплексообразования  $K_p$  зависят от растворителя, причем их значения довольно сильно изменяются даже в неполярных растворителях, считавшихся одинаковыми по их способности к сольватации оснований. Так, при калориметрических измерениях образования комплексов *m*-фторфенола с различными основаниями в различных растворителях получены следующие результаты [45, 1974, т. 51, с. 300]:

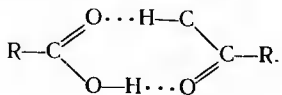
	$K_p$ , л/моль	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль
Этилацетат (основание)		
циклогексан	34	28
тетрахлорметан	19	22
бензол	5	17
Пиридин (основание)		
циклогексан	$262 \pm 11$	35
тетрахлорметан	$106 \pm 3$	31
бензол	$53 \pm 3$	26

**Свойства органических соединений, способных к образованию межмолекулярных водородных связей.** Если соединение содержит группу, проявляющую как донорную, так и акцепторную способность, например гидроксильную группу, то такие соединения, особенно с относительно малыми молекулярными массами, являются ассоциированными жидкостями со значительно более высокой температурой кипения, чем близкие к ним соединения, не способные к образованию Н-связей; например,  $CH_3OH$  (т. кип. 68 °С);  $CH_3OCH_3$  (т. кип. -23,6 °С). Степень ассоциации зависит от температуры и уменьшается по мере ее повышения (вследствие возрастающего значения энтропийного фактора). В парах, за немногими исключениями, соединения не ассоциированы.

Обычно при ассоциации образуются цепи:



Ассоциация органических кислот, как правило, ограничивается образованием димеров циклического строения:



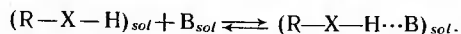
При ассоциации двух молекул одного и того же соединения молекула проявляет одновременно донорные и акцепторные свойства. При этом большее значение имеет основность, т. е. донорная способность:

Соединение *	CH <sub>3</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COOH
$\Delta H_{\text{дим.}}$ , кДж/моль	135,12	23,41
$K_{\text{дим.}}$ , л/моль	1400	150

\* Растворитель — тетрагидрометан.

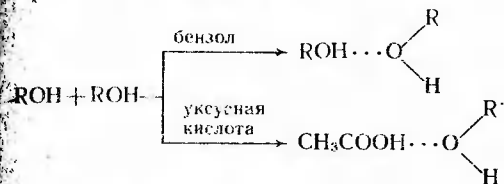
Способность соединений к ассоциации зависит от пространственной доступности реагирующих участков молекул; так, фенол представляет собою ассоциированную жидкость, а 2,6-диметилфенол не ассоциирован.

Если молекулы растворителя способны к образованию Н-связей с растворенным соединением, то происходит специфическая сольватация последнего (см. гл. VIII). При наличии в таком растворителе двух соединений, способных взаимодействовать друг с другом с образованием Н-связи, в растворе устанавливается равновесие между сольватированными компонентами водородной связи, образующими Н-связи с молекулами растворителя, и сольватированным комплексом:



Положение равновесия зависит от относительной способности растворителя к сольватации компонентов комплекса и комплекса в целом. Чем больше сольватация исходных соединений по сравнению с комплексом с Н-связью, тем больше равновесие сдвинуто влево. Так, гидроксилсодержащие соединения в бензоле ассоциированы и существуют в виде комплексов с Н-связью, поэтому определение молекулярной массы таких соединений криоскопическим методом в этом растворителе всегда приводит к получению

сильно завышенных значений. При растворении гидроксилсодержащих соединений в другом гидроксилсодержащем соединении, например в уксусной кислоте, равновесие нарушается и образуются новые более прочные комплексы с Н-связью между молекулой растворителя и молекулой растворенного соединения:

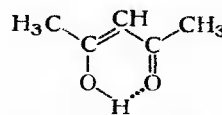
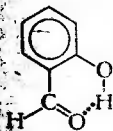


Если комплексы с Н-связью мало прочны, их ассоциация нарушается даже при разбавлении инертными растворителями.

Способность или неспособность соединений образовывать Н-связи с молекулами других соединений обуславливает различную их растворимость в растворителях разного типа, в частности в воде. Растворимость в воде тем больше, чем прочнее Н-связь растворенного соединения с водой. Ниже указана растворимость в воде некоторых соединений (в г/л):

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Неограниченная
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0,27
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	0,25
Бензол	0,082
Циклогексан	Не растворяется

**Свойства органических соединений, содержащих внутримолекулярную водородную связь\*.** Внутримолекулярная Н-связь образуется в тех случаях, когда в одной и той же молекуле в стерически благоприятном для замыкания цикла положении имеется группа, способная быть донором электронов, и Н-группа, содержащая протонированный атом водорода. Такие связи имеются, например, в салициловом альдегиде, в *цис*-енольной форме ацетилацетона и т. п.

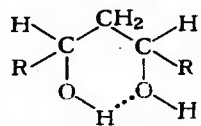


В приведенных соединениях в ОН...О-связи три атома не находятся на одной линии, что должно снизить энергию их взаимодействия по сравнению с подобными же межмолекулярными связями. Однако в этих комплексах Н-связь включена в круговую цепь сопряжения, благодаря чему повышается донорная способность кислорода и акцепторная способность водорода. Это должно

\* См. [11. 1970, т. 39, с. 380].

увеличивать энергию образования Н-связи. Экспериментально установлено, что такие внутримолекулярные связи более прочны, чем аналогичные им межмолекулярные.

Внутримолекулярные Н-связи могут образовываться также и в тех случаях, когда кругового сопряжения нет; например, в 1,3-гликолях:



Такие внутримолекулярные Н-связи слабее, чем аналогичные им межмолекулярные.

В зависимости от прочности внутримолекулярной Н-связи содержащие их соединения имеют различные свойства. Соединения с прочной внутримолекулярной Н-связью сильно отличаются по свойствам от изомерных им соединений, в которых по стерическим причинам такая связь образоваться не может.

Прочные внутримолекулярные связи, в отличие от межмолекулярных, не нарушаются в разбавленных растворах, а также в гидроксилсодержащих растворителях. Вследствие этого *орто*-замещенные соединения, в которых имеется внутримолекулярная Н-связь, сильно отличаются от изомерных им *мета*- и *пара*-замещенных по многим свойствам, в частности, по растворимости в разных растворителях. Ниже указана растворимость *о*-нитрофенола по отношению к *п*-нитрофенолу при 60 °С:

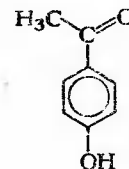
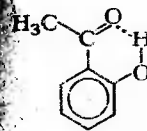
Вода	0,2
Бутиловый спирт	0,855
Бензол	127,5

Поскольку *пара*- и *мета*-изомеры нитрофенола образуют межмолекулярные связи и ассоциированы, а *о*-нитрофенол имеет внутримолекулярную Н-связь, он обладает более низкой температурой кипения и как очень малорастворимое в воде соединение с достаточным давлением паров перегоняется с водяным паром.

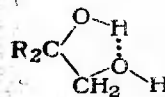
Образованием внутримолекулярной Н-связи обуславливается более низкая температура кипения салицилового альдегида (196,5 °С), по сравнению с *м*-гидроксибензойным альдегидом (240 °С).

Участие фенольного гидроксила в образовании внутримолекулярной Н-связи снижает кислотные свойства *орто*-замещенных фенолов\*. Так, кислотность 2-гидроксиацетофенона (I) значительно меньше, чем 4-гидроксиацетофенона (II):

\* О влиянии внутримолекулярной Н-связи на кислотные свойства органических кислот см. стр. 111.

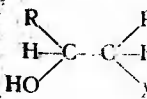


Внутримолекулярные Н-связи, в которых нет кругового сопряжения связей, менее прочны, чем межмолекулярные Н-связи, и очень чувствительны к изменению молекулярной структуры. Такие связи образуются в 1,2-, 1,3- и 1,4-диолах. В ИК-спектрах этих соединений имеется две полосы валентных колебаний ОН-группы: одна из них с большей частотой (3620—3640 см<sup>-1</sup>) принадлежит ОН-группе, атом водорода которой не участвует в образовании Н-связи, а другая низкочастотная (3540—3600 см<sup>-1</sup>) — ОН-группе, участвующей в Н-связи как донор водорода:

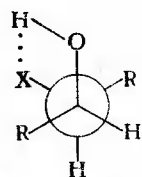


Такие Н-связи могут образоваться, если расстояние между атомами Н и О не более 0,33 нм, причем эти связи тем прочнее, чем более близка к линейной группировка О—Н...О. Поэтому при переходе от пятичленных к шестичленным циклам прочность Н-связей возрастает; наиболее прочными являются Н-связи в семичленных циклах (водород считается числом кольца). Интенсивность соответствующих полос в ИК-спектре не изменяется при разбавлении, что свидетельствует в пользу внутримолекулярной Н-связи. В концентрированных растворах образуются также и межмолекулярные Н-связи.

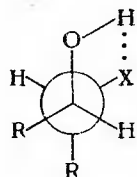
Таким образом, ясно, что для соединений алициклического ряда, содержащих две гидроксильные группы с разной конфигурацией (*цис*- и *транс*-), возможность образования Н-связи определяется размером цикла и взаимным расположением групп (1,2; 1,3; 1,4). В этих соединениях Н-связи имеют различную прочность, а в некоторых случаях (*транс*-циклопентандиол) внутримолекулярная Н-связь образоваться не может. Ясно также, что для 1,2-диолов в предельном ряду степень прочности Н-связи должна зависеть от заместителей, причем очень большое значение должна иметь конформация этих соединений [24, 1968, т. 5, с. 127]. Например, для



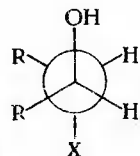
### Конформация *трео*-изомера:



Благоприятная конформация

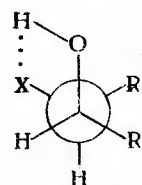


Неблагоприятная конформация

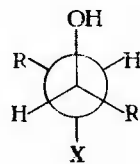
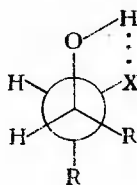


Н-Связь образоваться не может

### Конформация *эритро*-изомера:



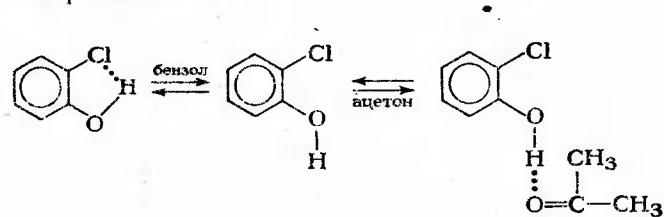
Энергетически невыгодные конформации



Н-Связь образоваться не может

Из приведенных формул видно, что выгодную конформацию может иметь *трео*-изомер.

Если внутримолекулярная Н-связь мало прочна, то соединения находятся в равновесии с открытой формой и, следовательно, все перечисленные выше структурные факторы влияют на состояние равновесия:

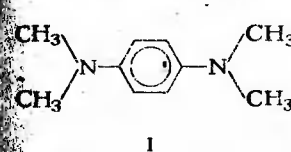


Если соединение образует слабую внутримолекулярную Н-связь, как это имеет место, например, в *о*-хлорфеноле или гваяколе, который существует в виде двух конфигураций — *цис* с внутримолекулярной Н-связью (характеристическая частота  $3542 \text{ см}^{-1}$ ) и *транс* (характеристическая частота  $3600 \text{ см}^{-1}$ ), — то растворители могут полностью уничтожить в растворе молекулы с Н-связью вследствие образования соответствующих межмолекулярных Н-связей.

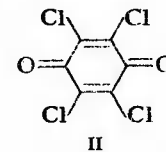
### ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ \*

Донорно-акцепторные комплексы (ДАК, ЭДА), получающиеся при взаимодействии кислот и оснований Льюиса друг с другом, имеют очень большое значение в органической химии. Их образование приводит, в частности, к различию свойств веществ в растворах, к специфическому взаимодействию реагентов с растворителями, влияя тем самым на кинетику, а иногда и на направление процесса.

Понятие донорно-акцепторный комплекс очень широкое, оно включает любые частицы, возникающие в результате взаимодействия соединений, являющихся донорами и акцепторами электронов, начиная от слабых стехиометрических ассоциатов, получающихся вследствие проявления диполь-дипольных или лондоновских сил, и кончая прочными соединениями, имеющими координационные  $\sigma$ -связи. Сюда же относятся частицы, представляющие собою ион-радикальные пары, образованные за счет переноса электрона от донора к акцептору без последующего возникновения между ними ковалентной связи. Если взаимодействующие частицы нейтральны (только о них в данной главе будет речь), то перенос электрона приводит к появлению зарядов (положительного на доноре и отрицательного на акцепторе) независимо от того, образуется ли затем ковалентная связь или нет. Вывод о том, происходит ли перенос электрона без изменения спина и оба электрона по-прежнему являются спаренными или образуются ион-радикальные пары, делают на основании определения магнитной восприимчивости. В первом случае комплекс диамагнитный, во втором парамагнитный. Ион-радикальные пары образуются, например, при взаимодействии  $N,N,N',N'$ -тетраметил-*п*-фенилендиамина (I) с тетрахлорхиноном (II):



I



II

Донорно-акцепторные комплексы могут образовываться в газовой или в жидкой фазе и в растворах; в последнем случае устанавливается равновесие:



где А — акцептор; Д — донор; Sol — молекула растворителя;  $m$ ,  $n$  и  $p$  — число молекул, сольватирующих комплекс в целом и молекулы, при участии которых он образовался.

\* См. [80—83; 11, 1986, т. 37, с. 1981; 19, с. 37; 56, 1975, т. 15, с. 377].

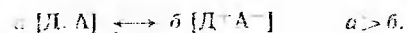
Согласно квантовохимическим представлениям, при образовании ДАК происходит перенос электрона с наиболее высокой занятой орбитали донора на наиболее низкую вакантную орбиталь акцептора. Так как перенос совершается без изменения спина, перешедший электрон остается в большей или меньшей степени спаренным с электроном, оставшимся у донора.

Как следует из сказанного, электронами донора могут быть  $n$ -электроны и  $\pi$ -электроны, занимающие соответствующие орбитали. Акцептирующими орбитальными могут быть несвязывающая орбиталь  $\sigma$  и вакантные  $\sigma^*$ - или  $\pi^*$ -орбитали. В образовании комплексов могут принимать участие также легко поляризуемые  $\sigma$ -связи.

Комплексы классифицируют в зависимости от того, какие орбитали участвуют в их образовании:

Тип	Пример	Тип	Пример	Тип	Пример
$np$	[R <sub>2</sub> O, BF <sub>3</sub> ]	$\sigma\sigma$	[RX, BF <sub>3</sub> ]	$\pi\pi$	[ArH, BF <sub>3</sub> ]
$n\pi$	[R <sub>2</sub> O, ArH]	$\sigma\pi$	[RX, ArH]	$\pi\pi$	[ArH, ArH]
$np$	[R <sub>2</sub> O, I <sub>2</sub> ]	$\sigma\sigma$	[RX, I <sub>2</sub> ]	$\pi\sigma$	[ArH, I <sub>2</sub> ]

По Малликену распределение зарядов в комплексе в основном состоянии может быть изображено следующей резонансной структурой:



В [D, A] взаимодействие осуществляется за счет электростатических сил; [D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>] отражает состояние при передаче электронов, в котором имеется сильное кулоновское взаимодействие и лишь частичное ковалентное связывание.

Напомним, что в соответствии с концепцией резонанса [D, A], так же как [D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>], — гипотетические состояния, в которых геометрическая структура такая же, как в реальном комплексе.

В зависимости от прочности образующегося комплекса (энергетический его образования) коэффициенты  $a$  и  $b$  имеют различное относительное значение. Чем больше коэффициент  $b$ , тем прочнее комплекс.

Наиболее слабыми комплексами являются  $\pi\pi$ - и  $\pi\sigma$ -комплексы, наиболее прочными  $\pi\pi$ ,  $\pi\sigma$  и особенно  $np$ , в которых между донором и акцептором образуется координационная связь. Между слабыми и сильными комплексами имеется очень большое различие, поскольку существенно различны их структуры.

Естественно ожидать, что чем меньше потенциал ионизации донора, тем прочнее комплекс. Для слабых комплексов такая закономерность имеется. При образовании же прочных комплексов большее значение имеет условие перекрывания взаимодействующих орбиталей донора и акцептора. Приведем значения  $-\Delta H^\circ$

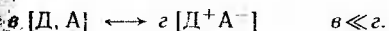
для комплекса иода I<sub>2</sub> и  $n$ -Cl—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OH с разными донорами [11, 1976, т. 45, с. 1571]:

Донор	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O
Потенциал ионизации, эВ	7,58	8,43	9,55
Интеграл перекрывания с 5p-орбиталью (I <sub>2</sub> )	0,29 (2sp <sup>3</sup> )	0,23 (3p)	0,14 (2sp <sup>2</sup> )
— $\Delta H^\circ$ , кДж/моль	47,7	35,5	17,6
Интеграл перекрывания с 1s-орбиталью (H в группе OH $n$ -хлорофенола)	0,48 (2sp <sup>3</sup> )	0,36 (3p)	0,43 (2sp <sup>2</sup> )
— $\Delta H^\circ$ , кДж/моль	41,4	20,9	26,3

Из приведенных данных видно, что прочность комплекса в основном зависит от значения интеграла перекрывания. Поскольку наиболее эффективны те перекрывания, которые осуществляются между орбитальными, близкими как по энергии, так и по геометрии, иод более эффективно взаимодействует с серой, чем с кислородом, а водород гидроксильной группы — наоборот. В рамках представлений о мягких и жестких кислотах и основаниях, иод является мягкой кислотой и более эффективно взаимодействует с мягким основанием — атомом серы. Протонизированный атом водорода — жесткая кислота — более эффективно взаимодействует с жестким основанием.

**Физические методы изучения донорно-акцепторных комплексов.** Для изучения строения ДАК широко применяются физические методы. При этом более или менее полную информацию, особенно о структуре слабых комплексов, получают только при комбинированном использовании нескольких методов.

Спектрометрия в видимой и ультрафиолетовой части спектра отражает возбужденное состояние комплекса. По Малликену строение такого комплекса может быть представлено следующим образом:



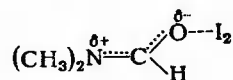
При сравнении этой формулы с формулой основного состояния (см. стр. 134) видно, что при переходе в возбужденное состояние степень переноса электрона и соответственно связывание возрастают. Вследствие этого в УФ-спектре комплекса имеется полоса, отсутствующая в спектре исходных соединений и называемая полосой переноса заряда (ПЗ).

ИК-спектры отражают взаимодействие донора и акцептора в невозбужденном состоянии. Если получается слабый комплекс, то спектр лишь с небольшими изменениями представляет собой наложение характеристических компонентов ДАК. Если же комплекс прочный, то наблюдается значительное смещение полос и увеличение их интенсивности, что дает возможность делать выводы о степени изменения связей по сравнению с их состоянием в исходных соединениях.



Образование ДАК четко проявляется в спектрах ЯМР. Этот метод дает информацию не только о структуре комплекса, но и о скорости образования и о времени его жизни.

**Строение донорно-акцепторных комплексов.** Состав комплекса устанавливается любым физическим методом. Обычно комплекс имеет состав 1 : 1. Место взаимодействия компонентов можно установить по сильному изменению в ИК-спектре колебательной частоты связи, один из атомов которой участвует во взаимодействии. Так, при смещении диметилформамида с иодом изменяется положение частоты связи C=O, и отсюда следует, что комплексообразование идет за счет неподеленных электронных пар атома кислорода, а не атома азота:

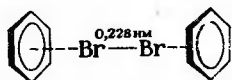


Значительно большее смещение электронов на связь N—C происходит при комплексообразовании с  $\text{BF}_3$ . В результате вращение по этой связи делается еще более затрудненным. Этот вывод подтверждается анализом ПМР-спектров: у диметилформамида барьер вращения равен 26 кДж/моль, а у комплекса с фторидом бора (III) 61 кДж/моль [39, 1965, т. 43, с. 2135].

Если донор (акцептор) имеет несколько атомов, способных к комплексообразованию, то он может реагировать тем или иным атомом в зависимости от природы акцептора (донора). Так, на основании УФ-спектров следует, что при образовании комплексов  $\text{Ag}-\text{CO}-\text{CH}_3$  с иодом донором электронов является атом кислорода, а при образовании комплексов тех же кетонов с тетрацианэтиленом —  $\pi$ -электроны бензольного ядра.

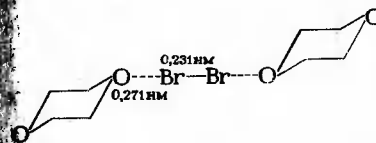
Важную информацию о структуре комплексов, к сожалению, в кристаллическом состоянии, когда большое значение может иметь упаковка молекулы в кристалл, получают при измерении межъядерных расстояний. Так, в комплексе  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{I}_2$   $r_{\text{N}-\text{I}}=0,227$  нм,  $r_{\text{I}-\text{I}}=0,283$  нм. Расстояние между N и I на 0,14 нм меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, а атомы иода отстоят друг от друга на 0,017 нм дальше, чем в молекуле иода.

В комплексе бензола с бромом:



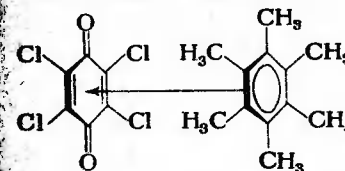
расстояние между атомами брома практически не изменено, что свидетельствует о слабом взаимодействии.

Исследование кристаллического комплекса диоксандибромиде рентгенографическим методом приводит к выводу о следующей структуре комплекса:



Нормальная длина связи между атомами брома в молекуле  $\text{Br}_2$  равна 0,228 нм, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и Br 0,303 нм; следовательно, в диоксандибромиде связь Br—Br несколько растянута, а расстояние между ядрами атомов кислорода и брома меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. Отсюда видно, что бром образует с диоксаном более прочный комплекс, чем с бензолом.

При образовании  $\pi$ ,  $\pi$ -комплексов имеет место нелокализованное взаимодействие. Например, в комплексе хлоранила с гексаметиленбензолом плоскости обоих ядер расположены параллельно:



Расстояние между плоскостями бензольных колец 0,30—0,35 нм.

Очень важной характеристикой ДАК является степень переноса заряда; чем больше перенос, тем прочнее комплекс. Некоторую информацию о перераспределении зарядов при образовании комплекса можно получить из спектральных данных, но главным образом из сопоставления дипольных моментов ДАК с суммой дипольных моментов его компонентов [11, 1976, т. 45, с. 2097]. При этом следует иметь в виду, что при комплексообразовании акцепторы, особенно при образовании прочных комплексов, сильно изменяют свою конфигурацию, а следовательно, и дипольный момент. Например, в  $\text{BF}_3$  атом бора находится в центре треугольника, а в комплексе с амином — в центре тетраэдра. Это изменение конфигурации вместе с изменением полярности связей B—F должно быть принято во внимание при расчете дипольного момента донорно-акцепторной связи. При расчетах, конечно, надо знать взаимное расположение атомов в комплексе.

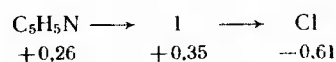
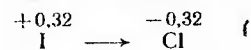
Таким образом, экспериментально определяемый дипольный момент комплекса приближенно равен сумме дипольных моментов донора  $\mu_{\text{Д}}$ , акцептора  $\mu_{\text{А}}$  и донорно-акцепторной связи  $\mu_{\text{Инд}} + \mu_{\text{ПЗ}}$ :

$$\mu_{\text{ДА}} = \mu_{\text{Д}} + \mu_{\text{А}} + \mu_{\text{Инд}} + \mu_{\text{ПЗ}}$$

Для оценки переноса заряда при образовании донорно-акцепторной связи обычно вычисляют эффективный заряд на концах

донорно-акцепторной связи путем деления полученного значения дипольного момента донорно-акцепторной связи на расстояние между соответствующими атомами и на заряд электрона  $\mu_{DA}/e$ . Следует, однако, иметь в виду, что полученные значения зарядов являются, по существу говоря, условными, поскольку, как уже было сказано, при образовании донорно-акцепторной связи не только атомы этой связи, но и атомы, примыкающие к ней в обоих компонентах меняют свою заряженность вследствие взаимной поляризации и переноса заряда; при этом в некоторых случаях сильное изменение заряженности происходит у атома соседнего с донорно-акцепторной связью [11, 1976, т. 45, с. 2097]. Вследствие этого находящиеся в непосредственном соседстве  $\sigma$ -связи удлинняются, а примыкающие к ним связи укорачиваются, т. е. меняется структура обоих компонентов ДАК [85].

В качестве примера рассмотрим перераспределение зарядов при комплексообразовании ICl с пиридином:



Как видно из сопоставления этих формул с атома иода 0,03 единицы заряда перешло дополнительно на атом хлора.

Если комплексы (например,  $\pi, \pi$ -комплексы) мало полярны, то их дипольные моменты незначительны. Например, дипольный момент комплекса 1, 3, 5-тринитробензола с гексаметилбензолом 0,87D. Так как расстояние между плоскостями ароматических ядер примерно 0,35 нм, можно прийти к выводу, что заряды, индуцированные на бензольных ядрах, малы. Эти комплексы в значительной степени стабилизированы за счет поляризационных сил.

**Термодинамические характеристики процесса образования донорно-акцепторных комплексов.** Константы равновесия реакции образования (или диссоциации) \* донорно-акцепторных комплексов в растворах  $K_c$  чаще всего определяют спектроскопическими методами. Пирсон установил, что  $K_c$  зависит от силы кислоты и основания Льюиса и от характера этих компонентов комплекса:

$$\lg K_c = S_A S_D + \sigma_A \sigma_D,$$

где  $K_c$  — константа равновесия реакции  $D + A \rightleftharpoons DA$ ;  $S_A$  и  $S_D$  — сила кислоты и основания соответственно;  $\sigma_A$  и  $\sigma_D$  — параметры, характеризующие жесткость или мягкость кислоты и основания.

При взаимодействии жесткой кислоты и жесткого основания или мягкой кислоты и мягкого основания произведение  $\sigma_A \sigma_D$  положительно и константа равновесия повышается, при взаимо-

\* Их называют также константы стабильности (нестойкости).

действии жесткого основания с мягкой кислотой и наоборот произведение  $\sigma_A \sigma_D$  отрицательно, константа равновесия понижается.

Любые растворители влияют на константу равновесия и тем большей степени, чем больше их взаимодействие хотя бы с одним из компонентов комплекса и чем слабее комплекс. В наибольшей степени при прочих равных условиях равновесие  $A + D \rightleftharpoons AD$  сминуто вправо в газообразном состоянии:

		$K_c$ , л/моль (25 °C)
Мезитилен — тетрацнанэтилен		
газ		1020 ± 350
в $CH_2Cl_2$		1,11
Бензол — иод		
газ		4,5 ± 0,6
в $CCl_4$		0,157

Растворитель влияет на состояние равновесия вследствие различия в сольватации комплекса и его компонентов. Так,  $K_c$  комплекса 1, 3, 5-тринитробензол — N, N-диметиланилин изменяется при смене растворителя следующим образом [14, 1973, т. 3, с. 193]:

	$K_c$ , л/моль
Циклогексан	9,6
Гексан	8,2
Декалин	7,2
Тетрахлорметан	3,4
1, 4-Диоксан	0,15

Сильное снижение  $K_c$  при переходе к тетрахлорметану и особенно к диоксану объясняется тем, что первый является акцептором по отношению к N, N-диметиланилину, а второй — эффективным донором и конкурирует с N, N-диметиланилином за взаимодействие с 1, 3, 5-тринитробензолом.

При образовании ДАК энтропия всегда уменьшается, причем чем больше энергия образования, тем больше потеря в энтропии. Энтальпия образования так же, как и  $K_c$ , зависит от силы кислоты и основания и от соответствия их характера [27, 1970, т. 40, с. 183; 29, 1965, т. 39, с. 932]:

	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	Растворитель
$(CH_3)_2O, BF_3$	57,25	138,36	Гексадекан
$(CH_3)_2S, BF_3$	14,67	58,94	»
$C_5H_5N, I_2$	33,44	64,79	Гептан
$(CH_3)_2S, I_2$	30,94	56,85	(Газ)

Энергия образования комплекса зависит от гибридного состояния неподеленной электронной пары донора: она тем меньше, чем меньше вклад  $p$ -орбитали [56, 1975, т. 15, с. 383]:

Орбиталь атома азота	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	Растворитель
$[(CH_3)_3N, I_2]$	$sp^3$ 50,6	Гептан
$[C_5H_5, I_2]$	$sp^2$ 31,2	»
$[CH_3CN, I_2]$	$sp$ 12,2	Тетрагидрометан

Если образование связи в ДАК приводит к незначительному изменению энергии связей в исходных компонентах, то тепловой эффект реакции можно использовать как меру энергии донорно-акцепторной связи. Чем больше степень переноса заряда, тем больше энергия образования комплекса, причем имеется удельно-творительная корреляция (коэффициент корреляции 0,933) между теплотой образования координационной связи  $\Delta H_{ДА}$  и дробными зарядами, возникающими на атомах, которые соединены ковалентной связью. Например:

$\mu, D$	$r, \text{нм}$	$\nu_{ДА}/\text{ге}$	$-\Delta H_{ДА}^\circ$ , кДж/моль	
$(C_2H_5)_2O \cdot I_2$	1,4	0,26	1,1	18
$(C_2H_5)_2S \cdot I_2$	3,1	0,28	2,5	32,6
$(CH_3)_3N \cdot B(CH_3)_3$	2,9	0,16	3,4	73,6

В связи с большим значением величин  $-\Delta H_{ДА}^\circ$  были проведены работы по выявлению эмпирических зависимостей [44, 1971, т. 93, с. 5014; 45, 1974, т. 51, с. 300; 86, с. 19].

По Дрэго и Виланду энтальпия образования ДАК в газообразном состоянии или в плохо сольватирующих растворителях может быть вычислена, если известен электростатический и ковалентный вклад взаимодействия донорных и акцепторных атомов друг с другом:

$$-\Delta H = E_B E_A + C_B C_A$$

где  $E_B E_A$  — вклад электростатического (жесткого) взаимодействия донора и акцептора;  $C_B C_A$  — вклад ковалентного (мягкого) взаимодействия.

Дрэго и Виланд условно приняли в качестве стандартного акцептора (кислоты) молекулу иода  $E_A = C_A = 1$ , в качестве жесткого донора (основание) — N, N-диметилацетамид, для которого принято  $E_B = 1,32$ , в качестве мягкого донора — диэтилсульфид  $C_B = 7,40$  и рассчитали значения этих величин для большого числа доноров и акцепторов (табл. III-2). Используя эти данные, можно рассчитать энтальпию образования комплексов (в ккал/моль), при этом получается очень хорошее совпадение между вычисленными и экспериментально определенными значениями. Сильные отклонения от экспериментальных значений имеются в тех случаях, когда образование комплекса затруднено из-за появления стерических препятствий при взаимодействии компонентов.

Как видно из табл. III-2, в случае акцепторов основное значение при взаимодействии имеет электростатический вклад, а в

Значения параметров Дрэго и Виланда

	Кислотные параметры		Основные параметры			
	Акцепторы	$C_A$	$E_A$	Доноры	$C_B$	$E_B$
Иод		1	1	Пиридин	6,40	1,17
Иодид иода	0,830	5,10		Метиламин	5,88	1,30
Фенол	0,198	0,987		Диметиламин	8,73	1,09
Фенол	0,442	4,33		Триметиламин	11,54	0,808
tert-Бутиловый спирт	0,300	2,04		Ацетонитрил	1,34	0,886
Эторид бора (III) *	3,08	7,96		Ацетон	2,33	0,987
Триметилбор	1,70	6,14		Диэтиловый эфир	3,25	0,963
Иодид сурьмы (V)	5,13	7,38		Тетрагидрофуран	4,27	0,978
Хлороформ	0,150	3,31		Диметилацетамид	2,58	1,32

\* Чувствителен к стерическим факторам.

случае доноров — ковалентный. Электростатический вклад тем больше, чем больше положительный заряд на атоме, с которым осуществляется взаимодействие при образовании комплекса. Ковалентный вклад доноров соответствует их льюисовской основности.

При сопоставлении данных табл. III-2 видно, что комплексобразование разных доноров, например  $(C_2H_5)_2O$  и  $(C_2H_5)_2S$  с иодом и с фенолом подчиняется разным закономерностям:

	$E_A E_B$	$C_A C_B$	$-\Delta H_{вза}^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta H_{вза}^\circ$ , кДж/моль
$(C_2H_5)_2O \cdot I_2$	0,963	3,25	17,6	17,6
$(C_2H_5)_2S \cdot I_2$	0,34	7,40	32,35	34,6
$(C_2H_5)_2O \cdot C_6H_5OH$	4,16	1,44	23,41	25,1
$(C_2H_5)_2S \cdot C_6H_5OH$	1,47	3,12	18,4	20,5

Если акцептором является  $I_2$ , при переходе от O-донора к S-донору  $-\Delta H$  растет, если же акцептором является  $C_6H_5OH$ ,  $-\Delta H$  падает. В первом случае акцептор мягкий и большее значение имеет поляризуемость донора — его мягкость, во втором — жесткий и соответственно большее значение имеет электростатический вклад взаимодействия.

**Влияние стерических факторов на образование донорно-акцепторных комплексов.** Взаимодействие доноров с акцепторами может быть сильно затруднено, если вблизи реагирующих атомов имеются заместители, создающие стерические препятствия сближению компонентов донорно-акцепторных комплексов. На стерические факторы, как всегда, накладываются электронные эффекты заместителей.

Совместное влияние электронных и пространственных факторов на реакционную способность алифатических аминов по отно-

шению к В (СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub> может быть количественно описано следующим уравнением:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sum \sigma^* + \delta E_N$$

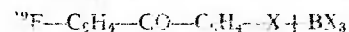
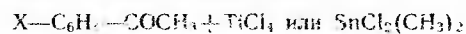
где  $\sum \sigma^*$  характеризует сумму индукционных эффектов заместителей при атоме азота в амине;  $E_N$  — константа стерического влияния амина [32, 1969, т. 5, с. 1911].

В случае возникновения стерических препятствий энтальпия образования комплексов меньше, чем вычисления по уравнению Древо и Виланда:

	$-\Delta H_{\text{ант.}}$ кДж/моль	$-\Delta H_{\text{найд.}}$ кДж/моль
(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N · В(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	102,4	73,6
(С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O · ВF <sub>3</sub>	51,8	49,7

Если при атоме донора или акцептора имеются атомы водорода, то при аналогичных реакциях стерических препятствий нет: для (СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>В · NH<sub>2</sub>СН<sub>3</sub> —  $\Delta H_{\text{вч}} = 75,2$  кДж/моль, а для —  $\Delta H_{\text{найд}} = 76,0$ .

Стерические препятствия образованию комплекса оказывают заместители, стоящие в *орто*-положениях бензольного ядра. Это было четко показано путем сравнения констант равновесия комплексообразования следующих систем [43, 1964, т. 47, с. 229; 44, 1967, т. 89, с. 2237].



Во всех случаях, если заместители X находились в *мета*- или *пара*-положении бензольного ядра, имелась хорошая корреляция  $\lg(K/K_0)$  с  $\sigma$ -константами Гаммета; корреляция с  $\sigma^*$ -константами обычно хуже. Если же заместители находились в *орто*-положении, то точки для соединений не попадали на корреляционную прямую, что указывает на существенное влияние стерических факторов.

## Глава IV

### КАРБКАТИОНЫ \*

Органические катионы, содержащие положительно заряженный атом углерода, могут быть двух типов: карбкатионы с трехвалентным атомом углерода R<sub>3</sub>C<sup>+</sup> и ониевые катионы, получающиеся при присоединении протона к насыщенному атому углерода.

\* См. [90—92].

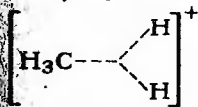
В катионах первого типа положительно заряженный атом углерода имеет на внешней оболочке 6 (секстет) электронов и, следовательно, находится в *sp*<sup>2</sup>-состоянии: все три атома, соединенные с ним  $\sigma$ -связями, расположены в углах правильного треугольника; в центре этого треугольника находится атом углерода, имеющий вакантную *p*-орбиталь, ось которой перпендикулярна плоскости треугольника \*. Карбкатионы изоэлектронны соединениям бора, которых, как показало электронографическое исследование, атом бора находится в центре треугольника.

Известны отдельные представители карбкатионов, в которых положительно заряженный атом углерода соединен  $\sigma$ -связями лишь с двумя атомами, а третья связь является  $\pi$ -связью: фенил-катион, винил-катион. Эти катионы рассмотрены в конце главы.

Катионы первого типа имеют очень большое значение в органической химии и им в основном посвящена данная глава.

Катионы второго типа — ониевые катионы — содержат пентакоординированный атом углерода [11, 1975, т. 44, с. 795; 59, 1981, т. 53, с. 201]. Известно очень мало представителей катионов этого типа. Доказано существование катиона метония СН<sub>5</sub><sup>+</sup>; он фиксируется в масс-спектрах метана наряду с другими углеводородными катионами [25, 1952, т. 88, с. 909; 44, 1965, т. 87, с. 3289]. По-видимому, этот же катион получается при растворении метана в большом избытке FSO<sub>3</sub>H — SbF<sub>5</sub> (1 : 1). Предполагается, что ониевые катионы образуются как промежуточные продукты при реакциях электрофильного замещения при насыщенном атоме углерода и в процессах поликонденсации метана и других алканов [44, 1968, т. 90, с. 2726].

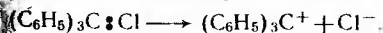
Катион СН<sub>5</sub><sup>+</sup>, по-видимому, содержит двухэлектронную трехцентровую связь, изображаемую по предложению Ола так:



\* Ранее такие катионы назывались карбониевыми, но в настоящее время использовать это название для катионов такого типа не рекомендуется. Ониевыми ионами называют катионы, в которых валентность положительно заряженного атома повышена на единицу вследствие присоединения протона или другой катионоидной частицы к нейтральной молекуле, как, например, при образовании аммониевых катионов:

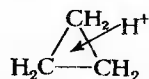


Карбкатионы формально имеют атом углерода с валентностью на единицу меньше, чем в насыщенном соединении, и процесс их образования по своей сущности является противоположным образованию ониевых ионов:



В связи с этим для таких ионов рекомендовано название карбениевый ион. Как карбениевые, так и карбониевые ионы обычно называют карбкатионами, и в данной книге будет использоваться это название.

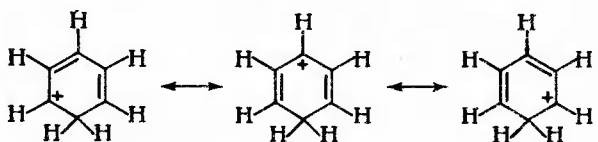
К окисленным катионам можно отнести протонированные циклопропаны — частицы, промежуточно образующиеся при многих химических процессах:



Аренониевыми ионами [174] называют катионы, образующиеся при присоединении протона или другой катионоидной частицы к ароматическому ядру; примером таких ионов является бензолониевый ион:



В этом катионе атом, к которому присоединен протон, находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Положительный заряд в основном локализован на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях, что наглядно видно при изображении его в виде трех резонансных структур:



Положительно заряженные атомы в бензолониевом ионе находятся в  $sp^2$ -состоянии.

#### МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ КАРБКРАТИОНОВ

Наиболее важные процессы, при которых получают карбокатионы, следующие:

- 1) гетеролитический распад по связи C—X, где X — остаток сильной кислоты;
- 2) гетеролитический распад диазокатионов по связи C—N с выделением молекулы азота;
- 3) присоединение протона или других катионоидных частиц по кратным связям;
- 4) окисление алкильных радикалов солями переходных металлов.

Получаемые по этим методам карбокатионы могут быть достаточно стабильными для регистрации их существования в растворе и изучения их строения физическими методами. При этих же реакциях могут образовываться очень нестабильные карб-

катионы, существующие в обычных условиях лабораторной работы вследствие очень большой реакционной способности только очень короткое время. Тем не менее, эти катионы являются кинетически индивидуальными частицами и их образование обуславливает специфику течения некоторых реакций. Такие кинетически самостоятельные, но короткоживущие частицы, промежуточно образующиеся во время химического процесса, называются интермедиатами. Во время течения процесса, протекающего с промежуточным образованием карбокатиона, последний может реагировать вследствие своей большой активности ранее, чем в нем произойдут необходимые структурные изменения, а также ранее образования около него равновесной сольватной оболочки, т. е. ранее достижения карбокатионом термодинамически стабильного состояния.

Гетеролитический распад по связи C—X, как правило, является эндотермическим процессом и происходит под влиянием растворителя:



Ионная диссоциация с образованием карбокатионов может произойти только в том случае, если как карбокатион, так и анион  $X^-$  достаточно стабильны.

Относительная стабильность аниона  $X^-$  определяется константой диссоциации сопряженной этому аниону кислоты HX; если кислота слабая, то отвечающий ей анион малостабилен и диссоциация R—X на ионы не происходит. Вследствие этого спирты, простые и сложные эфиры обычно не способны к ионизации на ионы по связи C—O, так как отвечающие им водородные соединения  $H_2O$ , ROH и RCOOH имеют малые значения  $K_a$ . Для осуществления ионизации этих соединений их надо протонировать по кислороду (добавляя в раствор минеральную кислоту).

Для повышения стабильности анионов (например,  $Cl^-$ ) эффективна добавка кислот Льюиса ( $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ ) образующих с анионами устойчивые комплексы:

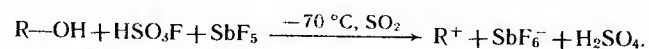
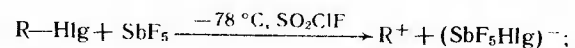


Диссоциация на ионы происходит только в том случае, если растворитель имеет большую ионизирующую способность и его диэлектрическая проницаемость велика (см. гл. VIII).

Комбинируя все факторы, обеспечивающие ионизацию соединения, и создавая условия, при которых взаимодействие карбокатиона с растворителем не происходит, а именно, увеличивая стабильность аниона комплексобразованием, используя растворитель с большой диссоциирующей способностью и очень малой нуклеофильностью (например,  $SO_2ClF$ ) и проводя опыты для уменьшения реакционной способности катионов при очень низких температурах ( $-78^\circ C$  и ниже), можно получить по этому методу

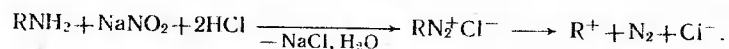


малостабильные катионы в растворе в концентрации, достаточной для их исследования физическими методами (метод Ола) [35, 1976, т. 29, с. 957; 44, 1965, т. 87, с. 2997, 3057; 52, 1984, т. 49, с. 4591]:



Среды, в которых проводятся эти процессы, называются суперкислотами. Получаемые гомогенные растворы могут быть непосредственно использованы для съемки спектров.

Для получения карбкатионов по второму методу обычно исходят из соответствующих первичных аминов. При действии на них нитрита натрия в присутствии соляной кислоты или эфиров азотистой кислоты получают крайне нестабильные диазокатионы, которые самопроизвольно разлагаются с выделением азота и образованием карбкатиона:



Поскольку последний процесс экзотермичен и переходное состояние близко по структуре к диазокатиону и, соответственно, к исходному амину, такой карбкатион обладает большим запасом энергии и реагирует с окружающими молекулами раньше перехода в термодинамически стабильное состояние. Образование очень реакционноспособных карбкатионов обуславливает особенности течения процессов, на промежуточной стадии которых образуются нестабильные диазокатионы.

Образование карбкатионов по третьему пути — при присоединении протона или катионоидных частиц к кратным связям или ароматическим ядрам — протекает через следующие стадии: образование л-комплекса и перестройка его в так называемый σ-комплекс, представляющий собой карбкатион [174]:



Этот процесс будет подробно рассмотрен при реакциях электрофильного присоединения к кратным связям и реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду.

σ-Комплексы, называемые часто аренииевыми катионами, могут быть получены в устойчивом состоянии при растворении ароматических углеводородов в жидком HF, насыщенном BF<sub>3</sub> [92, с. 5].

Последний из вышеупомянутых процессов, при котором образуется карбкатион, — окисление алкильных радикалов — также состоит из ряда стадий. В одну из промежуточных стадий образуется очень реакционноспособный свободный радикал, который тотчас отдает свой электрон металлу и переходит в катион [44, 1972, т. 94, с. 850]:



Процесс окисления радикала является сложным и протекает через промежуточное образование реакционноспособной метастабильной частицы алкилмеди, из которой образуется высокоактивный карбкатион.

### МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ КАРБКРАТИОНОВ В РАСТВОРАХ

Диапазон стабильности карбкатионов очень велик. В зависимости от стабильности карбкатионов (от их концентрации в растворах) применяют различные методы для их обнаружения.

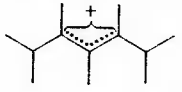
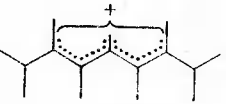
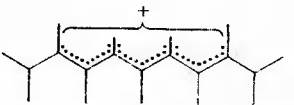
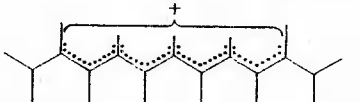
Если карбкатионы достаточно стабильны и в растворах, например вследствие ионной диссоциации, устанавливается равновесие



то константа этого равновесия может быть определена обычными физико-химическими методами, применяемыми для количественной оценки электролитической диссоциации. Зная константу диссоциации, можно рассчитать концентрацию ионов в растворе.

Большинство карбкатионов не обладает достаточной стабильностью, обеспечивающей способность их существования в растворе в концентрациях, необходимых для определения электрической проводимости раствора. Для их регистрации используют различные физические методы. Наиболее часто применяют УФ-спектроскопию, временная шкала которой (время жизни частицы, необходимое для ее регистрации) равна  $10^{-14} - 10^{-15}$  с<sup>-1</sup>. Точность определения примерно 2%.

Карбкатионы могут существовать в обычных условиях в концентрациях, достаточных для их обнаружения с помощью УФ-спектроскопии, только в том случае, если их заряд распределен между многими атомами; при этом, чем больше атомов охвачено молекулярной л-орбиталью, т. е. чем больше длина системы сопряженных связей, тем меньше разность энергий основного и возбужденного состояний и, следовательно, тем больше максимум поглощения смещен в сторону более длинных волн и тем выше интенсивность поглощения:

	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\lg \epsilon$
	305	4,03
	397	4,00
	473	5,04
	550	5,18

Как видно из приведенных данных, удлинение цепи сопряженных связей на одно звено приводит к смещению максимума примерно на 80 нм. Вследствие этого при наличии в карбкатионе достаточно продолженной системы сопряженных кратных связей максимум поглощения смещается в видимую часть спектра.

В последние годы для обнаружения очень мало стабильных карбкатионов, в которых заряд практически не делокализован, используется метод фотоэлектронной спектроскопии [34, 1972, т. 84, с. 144].

Для регистрации карбкатионов в растворах применяют также ЯМР-спектроскопию на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ; временная шкала этого метода равна  $10^{-1} - 10^{-4}$  с $^{-1}$ . Точность метода примерно 2% и зависит от прибора. ЯМР-Спектроскопию часто привлекают и для решения структурных вопросов. Образование карбкатионов проявляется в спектре ЯМР в значительном смещении сигналов протонов, находящихся при  $\text{C}^+$ -атоме или у соседнего атома, в слабое поле, что обусловлено смещением электронов в сторону положительного заряда и дезэкранирования этих протонов (рис. IV-1).

Если в соответствии с предполагаемым механизмом реакции ожидают промежуточное образование карбкатиона в виде интермедиата, но его не удается зарегистрировать с помощью ЯМР-спектроскопии, то для подтверждения правильности предположения комбинируют УФ- и ЯМР-спектроскопию. Сначала с помощью УФ-спектров удостоверяются, что в реакционной смеси присутствуют валентноненасыщенные частицы. Затем предполагаемый карбкатион получают тем же или другим методом в суперкислотной среде и с помощью ЯМР-спектра подтверждают правильность приписанного этому катиону строения. И, наконец, сняв УФ-спектр катиона, находящегося в суперкислотной среде, идентифицируют его с УФ-спектром катиона, полученного при химической реакции.

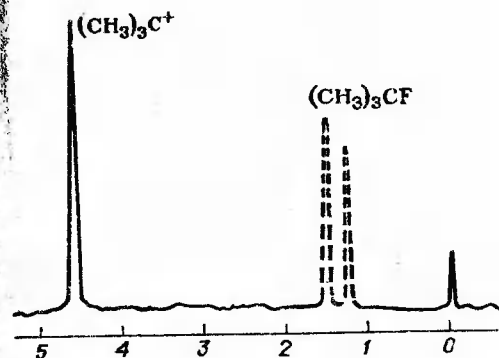


Рис. IV-1. ПМР-Спектры *трет*-бутилфторида и соответствующего ионного комплекса

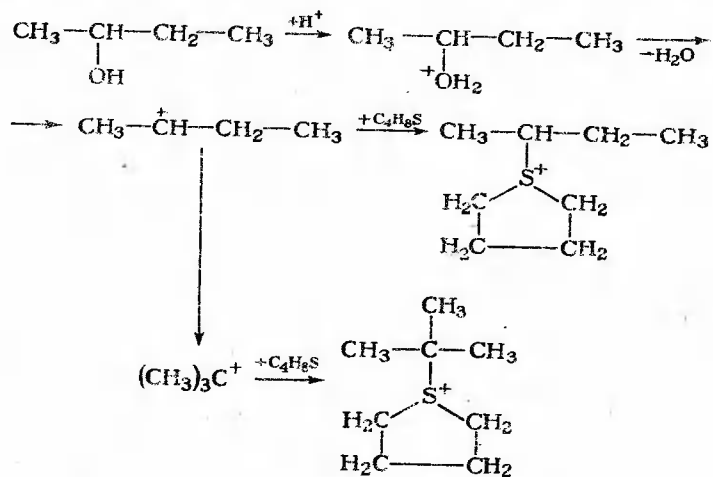
Катионы иногда образуются как интермедиаты в таком незначительном количестве, что современные физические методы не дают возможности непосредственно доказать их существование в растворе. В этих случаях одним из часто используемых критериев образования карбкатионов в промежуточную стадию процесса является стереохимический. Если атом углерода, на котором образуется катионный центр, в исходном соединении является хиральным, то оптическая активность теряется при образовании свободного карбкатиона. Учитывая, что рацемизация может происходить и по другим причинам, стереохимическим критерием следует пользоваться с большой осторожностью.

Характерным свойством карбкатионов, которое может быть использовано для доказательства их образования в растворе, является их способность обменивать водород в  $\alpha$ -положении к катионному центру на дейтерий [30, 1959, с. 433, 2007]. Подвижность водорода обусловлена большим  $-F$  и  $-C$ -эффектом атома углерода в карбкатионе. Если положительный заряд в карбкатионе сильно делокализован, то обмен  $\text{H}$  на  $\text{D}$  сильно замедляется. Дейтерообмен легко протекает у *трет*-галогениропроизводных в средах с большой ионизирующей способностью, а в средах с малой ионизирующей способностью только в присутствии соединений, способных к комплексообразованию с ионом галогена. Дейтерообмен протекает также при действии на спирты минеральных кислот, например, фосфорной, обогащенной дейтерием, в растворе абсолютного спирта [25, 1958, т. 120, с. 801].

Для доказательства образования малостабильных катионов используют метод улавливания их путем добавления в раствор веществ, активных по отношению к  $\text{C}^+$ . Из большого числа опробованных нуклеофилов по отношению к трифенил-карбкатиону очень активным оказался азид-анион. Если активность воды принять за единицу, то активность  $\text{N}_3^-$  по отношению к  $\text{C}^+$  примерно равна  $3 \cdot 10^4$  [44, 1986, т. 108, с. 7023].

Хорошей ловушкой для карбкатионов является тетрагидроиофен; он может быть использован также и в кислой среде [43, 1970, т. 53, с. 1272].

Так как карбокатионы очень быстро изомеризуются и переходят в более стабильные карбокатионы (например, изобутил-катион изомеризуется в *трет*-бутил-катион), применяемая ловушка может не успеть уловить менее стабильный карбокатион, поэтому, используя этот метод, не всегда можно быть уверенным в фиксации первично образовавшегося карбокатиона. Например, был изучен процесс ионизации *втор*-бутилового спирта в присутствии тетрагидротиофена. Полученные данные можно представить следующей схемой:

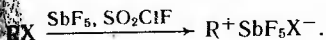


Изучение превращений *втор*-бутилового спирта в суперкислотной среде (с добавлением  $\text{HSO}_3\text{F}$ ) показало, что скорость изомеризации *втор*-бутил-катиона в *трет*-бутил-катион при температурах выше  $-100^\circ\text{C}$  очень велика.

#### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОКАТИОНОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ В НИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЗАРЯДА

В качестве характеристики стабильности карбокатионов можно использовать значения энергий ионной диссоциации по связи C—H или обратные им величины — сродство карбокатионов к гидрид-иону. Энергии ионной диссоциации могут быть вычислены с использованием значений энергий образования ионов, которые для газовой фазы могут быть получены масс-спектрометрически [44, 1976, т. 98, с. 1025, 1320 и 1567; 44, 1977, т. 99, с. 5417; 44, 1985, т. 107, с. 3747]. Для получения значений энергий образования карбокатионов в растворе измеряют теплоты растворения соответствующих алкилгалогенидов или спиртов в суперкислотных средах

[44, 1979, т. 101, с. 522; 44, 1980, т. 102, с. 3329]. В этих условиях происходит полная диссоциация исходного соединения с образованием свободных карбокатионов или ионных пар:

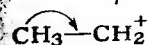


Ниже приведены значения энергий ионной диссоциации  $E_{di}$  по связи R—H (в кДж/моль) в газовой фазе [44, 1984, т. 106, с. 6917]:

R	$E_{di}(\text{R}^+\text{H}^-)$	R	$E_{di}(\text{R}^+\text{H}^-)$	R	$E_{di}(\text{R}^+\text{H}^-)$
$\text{CH}_3$	1310*	$\text{CH}_2=\text{CH}$	1200	$\text{CH}_3\text{CO}$	961
$\text{C}_2\text{H}_5$	1133	$\text{C}_6\text{H}_5$	1179	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$	911
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1053	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	1070	$\text{HO}-\text{CH}_2$	1053
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	974	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	995	$\text{NC}-\text{CH}_2$	1274

Значения энергий ионной диссоциации, как правило, близки в газовой фазе и ненуклеофильных растворителях (см., однако, [44, 1985, т. 107, с. 3747]).

Сравнивая значения  $E_{di}(\text{R}^+\text{H}^-)$  для  $\text{RCH}_2-\text{H}$  и  $\text{CH}_3-\text{H}$ , можно характеризовать влияние заместителя R на стабильность карбокатиона. Из приведенных данных следует, что алкильные заместители увеличивают стабильность катиона, что может быть связано как с их полярным эффектом, так и с тем, что возможна делокализация возникающего положительного заряда за счет гиперконъюгации:

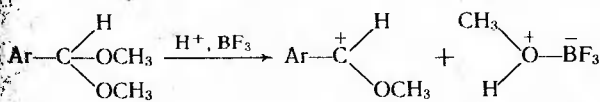


По-видимому, увеличение числа атомов углерода в алкильных радикалах всегда приводит к повышению стабильности карбокатиона и, следовательно, основную роль играет полярный эффект, а также поляризуемость алкильного радикала [44, 1984, т. 106, с. 6917].

Значительное увеличение стабильности карбокатиона достигается введением в  $\alpha$ -положение к катионному центру групп, способных к проявлению +C-эффекта:



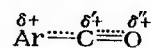
Такого типа карбокатионы образуются как интермедиаты при действии минеральных кислот на диалкилацетали альдегидов:



Эти катионы получают в концентрации, достаточной для съемки спектров, в растворе дейтерохлороформа при действии

фторида бора (III) на диметилацетали при  $-78^\circ\text{C}$ . Было установлено, как и следовало ожидать, что чем больше заместитель в бензольном ядре участвует в делокализации заряда, тем меньше дезэкранируется ацетальный атом водорода [51, 1975, с. 1656].

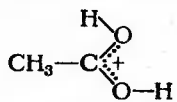
Достаточно стабильными являются также ацилиевые катионы, строение которых может быть представлено следующей формулой [44, 1973, т. 95, с. 3706]:



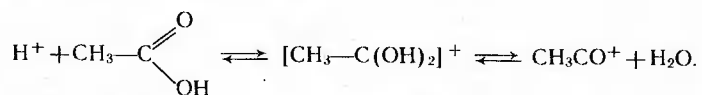
Эти катионы образуются как интермедиаты в химических реакциях, а также могут быть получены в достаточно стабильном состоянии из ароматических кислот в суперкислотных средах. На основании ИК-спектра был сделан вывод о наличии в катионе тройной связи (характеристическая частота  $2300 \text{ см}^{-1}$ ) [43, 1965, т. 48, с. 630; 44, 1966, т. 88, с. 1488]. Детальное изучение влияния заместителей на распределение электронной плотности в ядре методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  выявило, однако, наличие сопряжения между бензольным ядром и  $\text{C}\equiv\text{O}^+$ -группой.

Можно предполагать, что образование ацилиевых катионов протекает через стадию протонирования кислоты. Протонированные кислоты и их эфиры могут образовываться на промежуточной стадии многих процессов, поэтому представлялось интересным изучить процесс последовательного образования катионов.

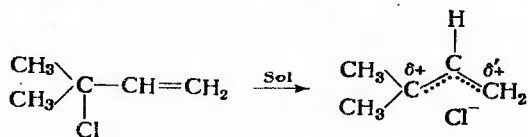
При протонировании уксусной кислоты (раствор кислоты в  $\text{HF} - \text{BF}_3$ ) при  $-80^\circ\text{C}$  образуется только один катион, которому согласно ПМР-спектру следует приписать следующую структуру:



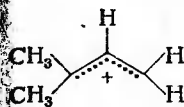
При повышении температуры до  $-23^\circ\text{C}$  в растворе устанавливается равновесие [94]:



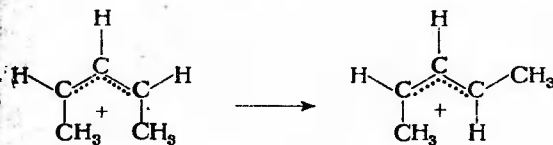
При делокализации положительного заряда в алифатической цепи наибольшие заряды создаются по концам сопряженной системы. В приведенном ниже примере положительно заряженными являются атомы углерода в положениях 1 и 3, по которым затем может происходить взаимодействие с реагентом:



Обычно такие катионы изображают следующим образом:



Вследствие делокализации  $\pi$ -связи соседняя с ней связь становится частично кратной и, следовательно, увеличивается барьер вращения по этой связи. При достижении им значительной величины появляется возможность существования карбокатиона в виде двух геометрических изомеров — *цис* и *транс*. Экспериментально (метод ПМР) установлено, что действительно диметилаллил-катион существует в виде двух изомеров:



Величина  $E_A = 73,15 \text{ кДж/моль}$  может служить мерой стабилизации катиона сопряжением.

Если при положительно заряженном атоме стоят ароматические ядра, то они участвуют главным образом в делокализации заряда. Следует ожидать, что при перераспределении электронной плотности наибольший ее дефицит в ядре будет у углеродных атомов в *орто*- и *пара*-положениях.

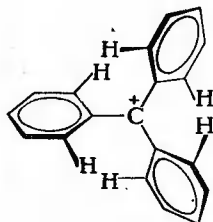
Непосредственное доказательство различной положительной заряженности атомов в карбокатионах можно получить из анализа ПМР-спектров, отражающих различное экранирование протонов. В ПМР-спектре диметилфенил-карбокатиона, например, имеются следующие химические сдвиги:

Протон	$\delta$ , $\text{млн}^{-1}$
а	8,80
б	7,95
в	8,55
г	3,60

Из приведенных данных видно, что атом углерода в *пара*-положении имеет больший положительный заряд, чем атом в *мета*-положении.

Чем больше бензольных ядер находится при карбокатионном центре, тем меньше каждое из них участвует в сопряжении: вследствие этого каждое бензольное ядро в трифенилметил-карбокатионе (тримил-катионе) должно в меньшей степени делокализовать положительный заряд, чем в диметилфенил-карбокатионе. Следует, кроме того, учитывать, что тримил-катион имеет не плоскостную,

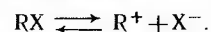
а пропеллерообразную структуру, так как орто-водороды бензольных ядер стерически взаимодействуют друг с другом:



Вследствие этого сопряжение с каждым ядром также меньше, чем можно было бы ожидать при плоскостной структуре. Подтверждение правильности высказанных соображений можно получить при сравнении ПМР-спектров диметилфенил-карбокатиона и тритил-катиона. В спектре последнего сигналы *para*- и *meta*-протонов менее смещены в более слабое поле ( $\delta = 8,24$  и  $7,78$  млн<sup>-1</sup> соответственно) (см. также [44, 1971, т. 93, с. 464]). Заместители, находящиеся в *para*- и *meta*-положениях бензольного ядра, стабилизируют положительный заряд в соответствии с их электронными эффектами: чем больше +С-эффект заместителя, тем стабильнее соответствующий карбокатион; чем больше -С-эффект, тем менее стабилен карбокатион; при этом следует учитывать различие в передаче эффектов сопряжения из *para*- и *meta*-положений (см. стр. 72).

#### КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОКАТИОНОВ

Рассмотренные закономерности влияния заместителей на стабильность карбокатионов были установлены лишь качественно. Количественная оценка влияния заместителей на стабилизацию карбокатионов может быть проведена путем определения относительных значений их энергий Гиббса по сравнению с энергией Гиббса стандартного карбокатиона. Для этих исследований могут быть использованы лишь стабильные карбокатионы, которые в растворах находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами:



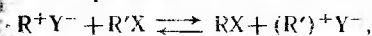
Отсюда:

$$K = \frac{[R^+][X^-]}{[RX]} \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

$\Delta G^\circ$  является количественной мерой термодинамической стабильности катиона по отношению к соединению, из которого он

образовался. Для оценки влияния заместителей на изменение стабильности катионов можно использовать различие энергий Гиббса указанного процесса для соответственно различных соединений RX и R'X: значения  $\Delta \Delta G^\circ$  катионов количественно характеризуют изменение стабильности катионов при смене заместителей. В качестве стандартного соединения берут трифенилметил-катион и параметр  $\Delta \Delta G^\circ$  обозначают  $\Delta G_{R^+}^\circ$ . Относительная термодинамическая стабильность катионов, которая отражает в основном электронные эффекты заместителей, может быть установлена только при определении  $K_p$  с одним и тем же X (уходящей группой) в одном и том же растворителе. При определении  $\Delta G_{R^+}^\circ$  указанным методом пренебрегают значением  $\Delta \Delta G^\circ$  исходных соединений, которое обычно невелико. Если же в сравниваемых ковалентных соединениях имеется существенное конформационное или стерическое различие, то значением  $\Delta \Delta G_{R^+}^\circ$  пренебрегать нельзя.

Для определения  $\Delta G_{R^+}^\circ$  удобно использовать следующий обменный процесс:



где (R')<sup>+</sup> — тритил-катион; X — уходящая группа; Y<sup>-</sup> — противоион.

Относительные количества R<sup>+</sup> и (R')<sup>+</sup> в равновесии дают непосредственное значение  $\Delta \Delta G^\circ$ . Если  $\Delta G^\circ$  для тритилхлорида определить из данных по диссоциации, то затем можно установить значение для любого катиона на основании константы равновесия обменного процесса [44, 1971, т. 93, с. 4715; 90, т. 4, с. 1525]. Ниже приведены значения относительной энергии стабилизации тритил-катионов при введении заместителей:

	$\Delta G_{R^+}^\circ$ , кДж/моль		$\Delta G_{R^+}^\circ$ , кДж/моль
H	0,00	4,4,4-CH <sub>3</sub>	19,2
3-CH <sub>3</sub>	3,34	4,4,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	18,4
4-CH <sub>3</sub>	6,7	4,4-CH <sub>3</sub> O	34,3
4-CH <sub>3</sub> O	18,8	4,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	87,8
4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	68,1		

На других объектах показано, что имеется очень хорошая корреляция между  $\Delta G_{R^+}^\circ$  и  $\sigma^+$ -константами Брауна.

Если в трифенилметилхлориде и в трифенилметильном катионе имеются заместители в *ortho*-положении, то как в молекуле, так и в катионе возникает напряжение вследствие стерических взаимодействий этих групп. При этом, так как в молекуле валентный угол атома углерода, по связи которого происходит диссоциация на ионы, равен 109,5°, а в катионе 120°, возникающее напряжение больше повышает энергию недиссоциированной молекулы, чем соответствующего ей катиона. В итоге наличие напряжения повышает стабильность катиона. Например:

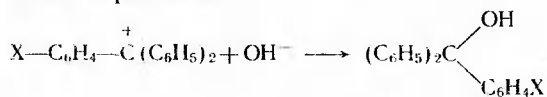
Катион	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>+</sup>
$\Delta G_{R^+}^\circ$ ( <i>para</i> ), кДж/моль	6,7	17,1
$\Delta G_{R^+}^\circ$ ( <i>ortho</i> ), кДж/моль	7,5	18,4



Влияние стерических факторов на относительную стабильность карбокатионов отчетливо проявляется в *орто*-замещенных малахитового зеленого  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ , что видно при сопоставлении  $\Delta G_R^\ddagger$  для *пара*- и *орто*-производных:

R	NO <sub>2</sub>	F	Cl	Br	I	CH <sub>3</sub>
$\Delta G_R^\ddagger$ ( <i>пара</i> ), кДж/моль	71,9	78,6	76,5	76,5	76,9	79,4
$\Delta G_R^\ddagger$ ( <i>орто</i> ), кДж/моль	80,3	76,1	84,0	85,7	89,0	89,5

Для оценки термодинамической стабильности карбокатионов часто используют данные по их реакционной способности. Для карбокатионов обычно соблюдается соотношение БЭП (см. стр. 222): чем выше стабильность карбокатиона, тем ниже его реакционная способность. Например, оценка относительной стабильности три-тил-катионов, содержащих заместители в *мета*- или *пара*-положении ароматического ядра, может быть сделана путем определения констант скоростей перехода от солей к недиссоциированным на ионы карбинолам:



Из приведенных ниже данных видно, что чем более делокализован заряд, т. е. чем стабильнее катион, тем меньше скорость процесса [32, 1965, т. 2, вып. 4, с. 46]:

	$k$ , л/(моль·с) (10 °C)		$k$ , л/(моль·с) (10 °C)
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	1,78	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	0,54
<i>m</i> -Cl	0,95	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	0,47
<i>n</i> -Cl	0,87	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	0,36
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> O	0,67	<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	0,13
H	0,60	<i>n</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,10

#### НЕКЛАССИЧЕСКИЕ КАРБОКАТИОНЫ \*

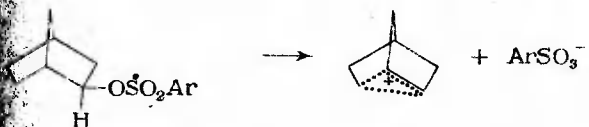
Все ранее рассмотренные карбокатионы являлись сопряженными катионами, так как при их стабилизации происходило лишь перераспределение  $\pi$ - или  $p$ -электронов, а также  $\sigma$ -электронов C—H-связей, находящихся в сопряженном положении к положительно заряженному атому углерода, и никаких других новых связей между атомами не возникало. При их образовании, кроме изменения валентного угла атома углерода от 109° до 120°, не происходило других существенных геометрических изменений. Такие карбокатионы называются классическими.

В настоящее время известны карбокатионы, стабилизация которых происходит вследствие делокализации  $\sigma$ -электронов

\* См. [175; 176, 1979, т. 80, с. 1, 19, 89].

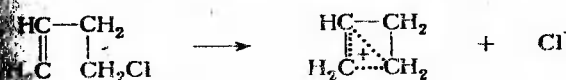
—C-связей или  $\pi$ -электронов C=C-связей, не находящихся в сопряженном положении к положительно заряженному углеродному атому. В результате возникают новые связи и два электрона нарушающейся связи оказываются в поле действия трех атомов, на которые распределяется положительный заряд. Такие карбокатионы называются неклассическими.

Одним из наиболее изученных типов карбокатионов, которым приписывается неклассическое строение, являются катионы, образующиеся из норборнанных производных. Так, например, норборнилевый катион может образовываться при ионизации производных норборнана [44, 1970, т. 92, с. 4627; 90, т. 3, с. 1099]:

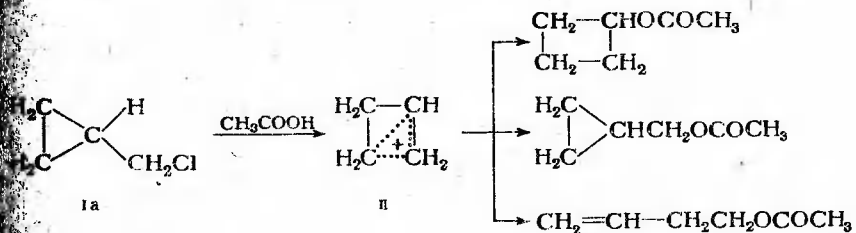


Строение норборнилевого катиона было предметом долгих дискуссий. В настоящее время большинство исследователей приписывает этому катиону неклассическое строение, хотя существует и противоположная точка зрения [175; 12, 1983, т. 16, с. 426, 432, 440, 448].

Неклассическим карбокатионом является бициклобутониевый катион (II), возникающий при сольволизе гомоаллилхлорида (I):



Этот же катион образуется в растворах при ионизации циклопропилхлорметана (Ia) благодаря участию в стабилизации катиона изогнутых (банановых) связей трехчленного цикла. Вследствие этого оба хлорида (I и Ia) при процессах, протекающих с промежуточным образованием катионов, дают одинаковые продукты реакции [44, 1970, т. 92, с. 2548]:

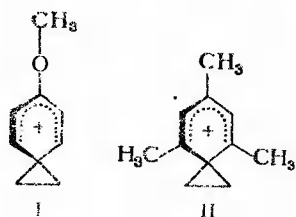


К неклассическим карбокатионам долгое время относили катионы, образующиеся в качестве интермедиатов при сольволизе  $\beta$ -арилэтилхлоридов или эфиров  $\beta$ -арилэтанола. Предполагалось,

что образование этих карбокатионов происходит с нарушением  $\sigma$ -связи, как это имеет место при образовании неклассических карбокатионов:



Исходя из  $\beta$ -(*n*-метоксифенил)этилхлорида и  $\beta$ -(2,4,6-триметилфенил)этилхлорида, в суперкислотных условиях были получены соответствующие карбокатионы (I и II) в концентрации, достаточной для изучения их структуры физическими методами. На основании анализа их ПМР-спектров был сделан вывод, что они имеют следующее строение [44, 1967, т. 89, с. 712]:



Как видно из приведенных формул, катионы, получающиеся при сольволизе вышеуказанных хлоридов, образуются не за счет делокализации  $\sigma$ -электронов C—C-связи, как это имеет место при возникновении неклассических карбокатионов, а за счет участия  $\pi$ -электронов бензольного ядра. Эти катионы являются арениониевыми катионами — аналогами  $\sigma$ -комплексов, образующихся в качестве интермедиатов при реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду.

#### КАРБОКАТИОНЫ С ДВУМЯ $\sigma$ -СВЯЗЯМИ ПРИ $C^+$ -АТОМЕ

Все до сих пор рассмотренные карбокатионы содержали положительно заряженный атом углерода, соединенный с другими атомами тремя  $\sigma$ -связями. Стабильность этих карбокатионов была различной и обуславливалась стабилизацией их заместителями вследствие делокализации положительного заряда. Известны также карбокатионы, в которых положительно заряженный атом углерода связи с заместителями лишь двумя  $\sigma$ -связями. Это винильные и арильные катионы:



В обоих катионах заряд в основном находится при атоме со значительно большей электроотрицательностью, чем атом  $C^+$

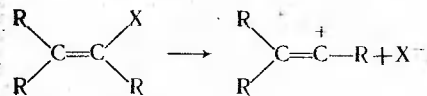
ранее рассмотренных катионах. Поэтому эти катионы крайне неустойчивы, и долгое время считалось, что они не могут существовать даже как интермедиаты. Однако в дальнейшем было установлено, что винильные катионы получаются в газовой фазе при разложении некоторых соединений под влиянием электронного удара. На основании анализа масс-спектров был сделан вывод, что потенциал ионизации винильного радикала, при отрыве от которого одного электрона получается винильный катион, имеет промежуточное значение между значениями потенциалов ионизации метильного и этильного свободных радикалов.

Теоретически можно предположить для винильного катиона две геометрически разные структуры: линейную с  $sp$ -гибридным положительно заряженным атомом углерода с вакантной  $p$ -орбиталью и изогнутую структуру с  $sp^2$ -гибридными связями и  $sp^2$ -вакантной орбиталью (конечно, может быть и промежуточная структура). В первом случае ось  $p$ -орбитали перпендикулярна линии, соединяющей три атома, и осям  $p$ -электронов, образующих  $\pi$ -связь (I); во втором случае ось вакантной  $sp^2$ -гибридной орбитали лежит в той же плоскости, что и три атома этой системы, но перпендикулярна осям  $p$ -электронов, образующих  $\pi$ -связь (II):



Квантовохимические расчеты показывают, что для винильных катионов более вероятна структура I, имеющая несколько меньший запас энергии. Вторая структура может реализоваться в циклических катионах.

Можно предполагать, что винильные карбокатионы могут образовываться при гетеролитической диссоциации по связи  $C_{sp^2}-X$  винильных соединений, содержащих в качестве X остаток минеральной кислоты [45, 1975, т. 52, с. 80]:



Для осуществления процесса диссоциации необходимо, чтобы заместители R были способны к делокализации положительного заряда (например, R — ароматические ядра). Если же R — алкилы, то X должен быть анионом очень сильной кислоты:  $OSO_2Ag$ ,  $OSO_2CF_3$  (трифлат). В суперкислотных условиях, исходя из соответствующего фторида, удалось получить *n*-метоксифенил-2,2-диметилвинил-катион в концентрации, достаточной для съемки спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . Сопоставление спектральных данных для

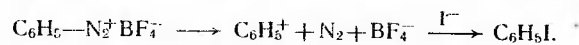
исходного фторида и продукта реакции безупречно доказывает наличие в растворе указанного катиона [34, 1974, т. 86, с. 677].

Четкие доказательства участия винильных катионов как интермедиатов были получены при исследовании механизмов реакций нуклеофильного замещения (см. гл. XVIII). В настоящее время возможность промежуточного образования винильных катионов в органических реакциях считается бесспорной.

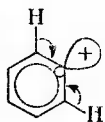
Вторым типом карбокатионов, имеющих две  $\sigma$ -связи при положительно заряженном атоме углерода, является фенил-катион. Он имеет следующую структуру с углом  $120^\circ$  между  $\sigma$ -связями, а его вакантная орбиталь является гибридной —  $sp^2$ :



Возможность образования фенил-катиона была подтверждена кинетическим изучением реакций замещения при дediaзотировании диазокатионов. Показано, что в отсутствие света, оснований и восстановителей в качестве интермедиата образуется фенил-катион [44, 1975, т. 97, с. 783—799; 44, 1976, т. 98, с. 3301]:



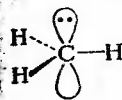
Поскольку ось вакантной  $sp^2$ -орбитали лежит в плоскости кольца, заместители с  $+C$ -эффектом не могут участвовать в стабилизации фенил-катиона. В некоторой мере катион стабилизируется на счет эффекта гиперконъюгации связей атомов углерода с *орто*-водородами, орбитали  $\sigma$ -связей которых лежат в одной плоскости с осью вакантной орбитали:



В значительно меньшей степени участвуют в стабилизации карбокатиона  $C\text{—}H$ -связи в *мета*- и *пара*-положениях. Эти заключения выведены на основании измерения кинетических изотопных эффектов (см. гл. VII).  $k_H/k_D = 1,22$  для каждого *орто*-положения, 1,08 для *мета*-положения и 1,02 для *пара*-положения при дediaзотировании  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$  в водной серной кислоте при  $25^\circ\text{C}$  [55, 1974, с. 2973]. Вследствие очень большого положительного заряда на атоме углерода  $\pi$ -электронное облако бензольного ядра претерпевает частичную поляризацию, в результате чего атомы углерода в цикле оказываются частично заряженными: *орто* > *мета* > *пара* [44, 1974, т. 99, с. 1].

## Глава V КАРБАНИОНЫ \*

Карбанионами называются отрицательно заряженные частицы, содержащие атом углерода с неподеленной электронной парой; этот атом соединен с другими атомами тремя  $\sigma$ - или  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями. Около отрицательно заряженного атома углерода атомы могут быть расположены в одной плоскости или в углах трехгранной пирамиды, в вершине которой находится атом  $\text{C}^-$ . Пирамидальная структура может быть в виде двух зеркально-изомерных структур; если барьер их взаимопревращения высок, каждая форма устойчива:

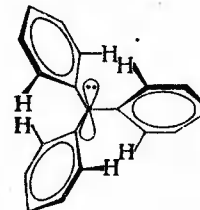
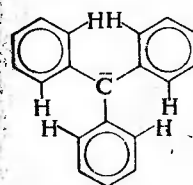


плоскостное строение

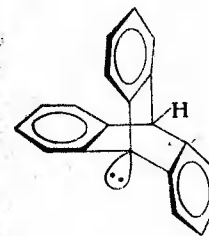


пирамидальное строение

Примером карбанионов, имеющих плоскостное расположение атомов углерода, которые находятся в непосредственной связи с  $\text{C}^-$ , является трифенилметил-карбанион (трифенил-анион). Бензольные ядра в трифенил-анионе выведены из плоскости, поскольку *орто*-атомы водорода не могут поместиться в одной плоскости:



Примером карбанионов, имеющих структуру трехгранной пирамиды, является триптицил-анион:



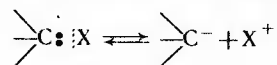
\* См. [83, гл. V; 95—97; 177, 178; 20, 1969, с. 49].

Этот анион имеет жесткую структуру и вследствие этого он не может переходить в свой антипод.

Для обнаружения карбанионов обычно используют спектроскопию в ультрафиолетовой и видимой части спектра. Этот метод позволяет не только доказывать наличие карбанионов в растворах, но и судить об их состоянии — находятся ли они в виде самостоятельных существующих отрицательно заряженных частиц или в виде ионных пар. Если карбанионы достаточно стабилизированы сопряжением и содержат продолженную систему нецелочисленных кратных связей, они поглощают в видимой части спектра и их растворы являются цветными. Для доказательства существования карбанионов и оценки влияния заместителей на их стабильность может быть применен метод ЯМР [72, с. 173; 28, 1976, т. 12, с. 255].

### МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ КАРБАНИОНОВ

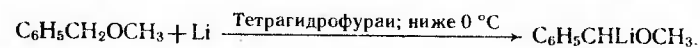
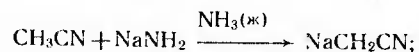
Карбанионы получаются в растворах в результате ионной диссоциации по связи C—X:



Диссоциация может иметь место в том случае, если отрицательный заряд в карбанионе делокализован и если  $\text{X}^+$  является стабильным катионом (обычно это катионы щелочных металлов). Чем меньше потенциал ионизации металла, тем больше константа диссоциации металлорганических соединений, содержащих один и тот же радикал. Большое значение имеет и растворитель: чем больше его способность к сольватации ионов и чем выше диэлектрическая проницаемость, тем больше константа диссоциации.

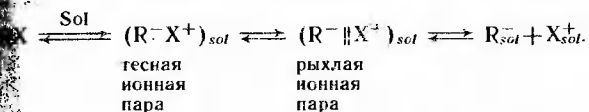
Если карбанионы имеют  $pK_a$  меньше, чем спирты, их можно непосредственно генерировать из соответствующих соединений путем добавления щелочей или алкоголятов в водные или спиртовые растворы этих соединений. Если же карбанионы имеют  $pK_a$  больше, чем спирты, то методы их получения в растворах сводятся к синтезу отвечающих им металлорганических соединений, поскольку диссоциация по связи C—металл протекает легче, чем по связи C—H.

Синтез металлорганических соединений может быть проведен, например, по следующим реакциям:



Процессы диссоциации металлорганических соединений на ионы, как показало детальное исследование их с помощью элек-

тронной спектроскопии, протекают через ряд стадий:



Рыхлые ионные пары отличаются от тесных тем, что в них одна или несколько молекул растворителя внедрены между противоположно заряженными ионами, но последние не разъединены на свободные ионы\*. Ионные пары, в отличие от получающихся в следующей стадии свободных ионов, не могут обеспечить электрическую проводимость растворов. С другой стороны, в отличие от недиссоциированных молекул, они содержат ионы, поглощающие свет в близкой ультрафиолетовой, а иногда и в видимой области спектра; при этом спектральные характеристики в УФ-спектре тесных и рыхлых ионных пар несколько различны. Комбинируя данные по спектрофотометрии и электрической проводимости, устанавливают состояние RX в растворе [44, 1966, т. 88, с. 307; 44, 1968, т. 90, с. 4654].

Состояние системы зависит от строения карбаниона, природы катиона, характера растворителя (его основности и диэлектрической проницаемости) и от температуры.

Наиболее интересные работы по изучению влияния различных факторов на состояние равновесия были проведены на примере солей флуоренила [110, т. 1, с. 98]. Равновесие, устанавливающееся в растворах с образованием разного типа ионных пар, связано с изменением как энтальпии, так и энтропии. Переход рыхлой ионной пары в тесную освобождает молекулы растворителя и, следовательно, увеличивает энтропию системы, одновременно повышается энтальпия. В связи с этим состояние системы сильно изменяется с температурой.

Для изучения влияния температуры на состояние растворов, содержащих ионные пары, были сняты спектры флуоренилнатрия в тетрагидрофурановом растворе (рис. V-1).

При комнатной температуре (25 °C) спектр имеет узкую полосу поглощения при 356 нм ( $\epsilon = 1000 \div 1200$ ). При —30 °C появляется новая полоса при 373 нм, которая полностью развивается при —50 °C за счет максимума при 356 нм. При нагревании раствора до комнатной температуры вновь получают исходный спектр. Обратимость процесса показывает, что имеется равновесие между частицами, при этом разное при разных температурах. Состояние равновесия не зависит от концентрации растворов (отношение высоты максимумов не меняется), что указывает на отсутствие других обратимых процессов — диссоциации на ионы или агрега-

\* Тесные ионные пары называют также контактными, а рыхлые — сольватно разделенными ионными парами.

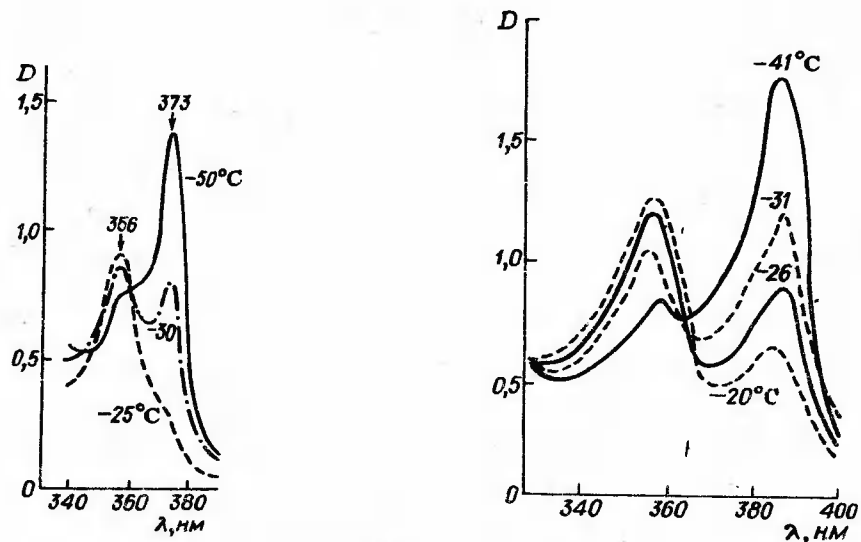


Рис. V-1. Спектры поглощения флуоренилнатрия в тетрагидрофуране при разных температурах

Рис. V-2. Температурная зависимость равновесия тесная ионная пара  $\rightleftharpoons$  рыхлая ионная пара 9-(2-гексил)флуорениллития в 2,5-диметилтетрагидрофуране

ции. Также не меняется соотношение пиков при введении катиона натрия в раствор {в виде  $\text{Na}^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ }. На основании изучения электрической проводимости показано, что в растворах содержатся свободные ионы в относительно высокой концентрации ( $10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л). Аналогичные наблюдения были сделаны для 9-(2-гексил)флуорениллития (рис. V-2). Этим методом на примере изучения солей флуоренила в тетрагидрофуране экспериментально показано существование в равновесии свободных ионов и двух типов ионных пар: тесная  $\rightleftharpoons$  рыхлая. Состояние системы зависит от катиона: в системе циклогексиламин — диэтиламин при комнатной температуре соль лития в основном находится в виде рыхлой ионной пары, а соль цезия — в виде тесной ионной пары [44, 1972, т. 94, с. 5288]. Состояние системы зависит также от растворителя; увеличение полярности растворителя способствует образованию рыхлых ионных пар (рис. V-3).

Состояние металлических солей C—H-кислот в растворе сильно влияет на их реакционную способность [11, 1987, т. 56, с. 793]. Так, было показано, что в реакциях солей флуорена с бутилбромидом рыхлые ионные пары реагируют в 3—5 раз, а тесные ионные пары — приблизительно в 50 раз медленнее, чем свободные ионы [28, 1983, т. 19, с. 1822; 28, 1987, т. 23, с. 1378]. Аналогичные соотношения соблюдаются и в других реакциях.



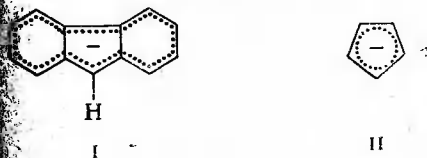
Рис. V-3. Спектры поглощения тесных и рыхлых ионных пар 9-флуорениллития при 25 °С в различных растворителях:

1 — гексаметилафосфортриамид; 2 — 2,3-дигидропиридин; 3 — 2,5-дигидрофуран; 4 — 3-метилтетрагидрофуран

#### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБАНИОНОВ

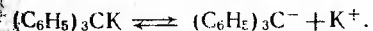
Поскольку сродство к электрону атома углерода мало, относительная стабильность карбанионов тем больше, чем более делокализован отрицательный заряд атома углерода.

Очень устойчивы циклические карбанионы, в которых отрицательный заряд равномерно распределен между всеми атомами цикла, общее число  $\pi$ -электронов равно  $4n + 2$ . Примерами таких бензеноидных ароматических анионов являются флуоренил-анион (I), имеющий 14 $\pi$ -электронов и циклопентадиенил-анион (II), имеющий 6 $\pi$ -электронов в цикле:



Делокализация заряда происходит в том случае, если рядом с атомом  $\text{C}^-$  имеются ароматические ядра или заместители с  $\pi$ -связями.

В тритил-анионе отрицательный заряд распределен в основном между десятью атомами углерода, и этот анион относительно стабилен. Растворы трифенилметилкалия или натрия в жидком аммиаке проводят электрический ток, что указывает на наличие в этих растворах ионов:





Концентрированные растворы имеют интенсивный красный цвет.

Устойчивость тритильного аниона повышается при замещении в нем водородов в *para*-положении на группы с большим  $-C$ -эффектом. Три(*n*-нитрофенил)метилкалий устойчив в спиртовых растворах и, следовательно,  $pK_a$  соответствующего углеводорода меньше, чем  $pK_a$  этилового спирта.

Если группы, проявляющие  $-C$ -эффект, непосредственно связаны с отрицательно заряженным атомом углерода, то они стабилизируют карбанионы, но при этом больший отрицательный заряд локализован на гетероатоме, например:



где  $\delta > \delta'$ .

Чем выше  $-C$ -эффект заместителя и чем больше таких заместителей при отрицательно заряженном атоме углерода, тем больше константа ионизации соответствующих соединений [96, с. 5]:

	$pK_a$		$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CN}$	25	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	20
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	12	$\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2$	9
$\text{CH}(\text{CN})_3$	0	$\text{CH}(\text{COCH}_3)_3$	6

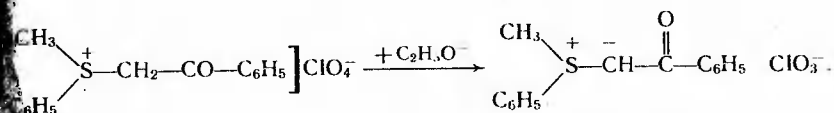
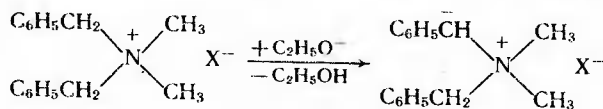
Следует, однако, иметь в виду, что в этих карбанионах электронная плотность в основном локализована на атоме N или O.

Карбанионы, содержащие два отрицательно заряженных атома и способные реагировать по каждому из них (в зависимости от характера реагента), называются амбидентными.

Делокализация отрицательного заряда может иметь место, если атом  $\text{C}^-$  связан с атомом, имеющим вакантную *d*-орбиталь (S, P, Cl). Этим объясняют стабильность следующих карбанионов:



Карбанионы могут быть стабилизированы также заместителями, проявляющими очень большой  $-F$ -эффект, например, при наличии в  $\alpha$ -положении к карбанионному центру  $\text{CF}_3$ -группы или положительно заряженного атома азота:



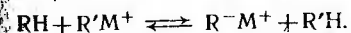
Такие биполярные анионы называются илидами.

Стабильность карбанионов зависит от гибридного состояния их неподеленной электронной пары: чем больше вклад *s*-орбитали в нее, тем менее она активна как основание и тем, следовательно, устойчивее карбанионы. По этой причине ацетиленид-анион  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$  более устойчив, чем этиленид-анион  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}^-$ , и наименее устойчив анион, имеющий вакантную орбиталь, в  $sp^3$ -состоянии ( $\text{CH}_3^-$ ).

#### МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБАНИОНОВ

Относительная термодинамическая стабильность карбанионов может быть установлена путем сравнения констант диссоциации соединений по  $\text{C}-\text{H}$ -связи ( $\text{C}-\text{H}$ -кислот) [19, с. 7; 11, 1974, т. 43, с. 35]. Константа диссоциации зависит не только от структуры соединения и от катиона, но и от растворителя, в первую очередь, от его способности в большей степени сольватировать образующиеся ионы, чем недиссоциированные соединения.

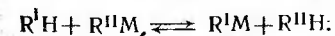
Непосредственное определение  $pK_a$   $\text{C}-\text{H}$ -кислот обычными физико-химическими методами (потенциометрия или кондуктометрия) возможно лишь в редких случаях. Для установления  $pK_a$  этих кислот определяют константу равновесия процесса взаимодействия их с металлоорганическими производными другого соединения  $pK_a$  которого известно:



Так как металлоорганические соединения разлагаются многими полярными и особенно гидроксилсодержащими соединениями, в качестве растворителей используют диэтиловый эфир, бензол или апротонные растворители.

Этим методом в различных вариантах были определены  $pK_a$  большого числа соединений и составлены шкалы  $\text{C}-\text{H}$ -кислот, несколько отличающиеся друг от друга.

По методу, предложенному Стрейтвизером, смесь двух углеводородов в циклогексиламинe обрабатывают недостаточным количеством циклогексиламида лития или цезия и изучают состояние равновесия соответствующей системы [15, 1971, т. 25, с. 365]:



$$pK_a^{\text{I}} - pK_a^{\text{II}} = \lg \frac{[\text{R}^{\text{I}}\text{M}]}{[\text{R}^{\text{II}}\text{H}]} - \lg \frac{[\text{R}^{\text{II}}\text{M}]}{[\text{R}^{\text{I}}\text{H}]}$$

Рекомендуется брать для сравнения углеводороды,  $pK_a$  которых различаются не более, чем на 2 единицы.

В качестве стандартного соединения для расчета Стрейтвизера произвольно взял 9-фенилфлуорен,  $pK_a$  которого по другому методу в водном сульфолане было оценено в 18,49. Данные Стрейтвизера для некоторых углеводородов приведены ниже:

	$pK_a$		$pK_a$
Циклогексан	51	Толуол	41
Этан	49	Дифенилметан	34
Метан	48	Трифенилметан	31,5
Циклопропан	46	Ацетилен	25
Этилен	44	Флуорен	22,8
Бензол	43	9-Фенилфлуорен	18,5
Триптицен	42		

Из этих данных видно, в какой мере повышается стабильность карбанионов при изменении гибридного состояния атома углерода, у которого возникает отрицательный заряд;  $pK_a$  уменьшается в ряду: этан > этилен > ацетилен. При введении фенильных групп к атому углерода, заряженному отрицательно, стабильность карбанионов возрастает.

Сравнительно малое увеличение кислотности при введении третьей фенильной группы обусловлено тем, что в этом случае три бензольных ядра по стерическим причинам не могут расположиться в одной плоскости (взаимное отталкивание *орто*-водородов) и карбанион подобно карбкатиону имеет пропеллеобразную структуру. Поскольку оси  $\pi$ -облаков бензольных ядер находятся под небольшим углом (примерно  $35^\circ$ ) к оси облака неподеленной электронной пары, эффект сопряжения фенильных групп меньше, чем в кумоле и дифенилметане. В некоторой мере три фенильные группы стабилизируют анион благодаря проявлению ими  $-F$ -эффекта и поляризуемости  $\pi$ -облака. Возможность такой стабилизации подтверждается существованием устойчивого триптицил-аниона, который стабилизирован  $-F$ - и  $I_\pi$ -эффектом трех фенильных групп.

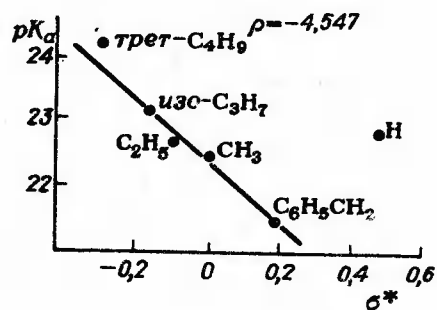


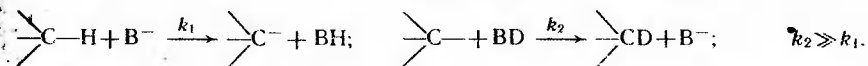
Рис. V-4. Влияние алкильных групп в 9-алкилфлуорениле на  $pK_a$  в системе циклогексилзамид цезия — циклогексилзамин

Влияние алкильных групп на устойчивость карбаниона было оценено путем определения  $pK_a$  9-алкилфлуоренов в диметилсульфоксиде (рис. V-4). Установлено, что алкильные группы по их способности уменьшать стабильность анионов располагаются в следующий ряд:

$C_2H_5$ , изо- $C_3H_7$ , трет- $C_4H_9$ .

9-Бензилфлуоренил-анион более стабилен, чем флуоренил-анион. Незначительно стабилизирует анион также  $CH_3$ -группа ( $\Delta pK_a = -0,41$ ). Для объяснения такого необычного влияния  $CH_3$ -группы выдвинут ряд гипотез, однако ни одна из них не является достаточно убедительной [44, 1972, т. 94, с. 5730].

Количественная оценка влияния структурных факторов на относительную кинетическую стабильность карбанионов (по отношению к ВН) может быть сделана путем сравнения их кинетической кислотности, т. е. константы скорости отрыва протона от C—H-связи основанием В. С этой целью обычно изучают дейтерообмен, протекающий при взаимодействии C—H-кислот с основаниями в дейтерированных растворителях, которые являются сопряженными основаниями кислотами; процесс протекает по следующему пути:



Если C—H-кислотность относительно велика, дейтерообмен можно проводить в системе  $CH_3OD - CH_3ONa$  или  $(CH_3)_3COD - (CH_3)_3COK$ . Если же C—H-кислотность мала, необходимо применять более сильные основания: циклогексилзамид лития в циклогексамине или амид натрия в жидком аммиаке [17, 1963, т. 1,

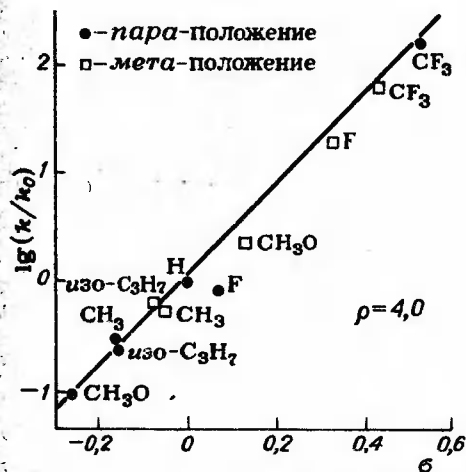


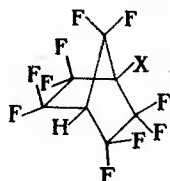
Рис. V-5. Корреляция логарифма относительной скорости обмена протона с  $\sigma$ -константами заместителей в толуоле в присутствии циклогексилзамида лития

с. 162]. Хорошим растворителем является тетраметилдиамид метилфосфоновой кислоты [30, 1967, с. 2129]. Методом дейтерообмена было изучено влияние заместителей на кинетическую кислотность толуолов, замещенных в бензольном ядре (рис. V-5).

Из рис. V-5 видно, что реакция обмена ускоряется акцепторными и замедляется донорными заместителями [44, 1964, т. 86, с. 404]. На основании высокого значения  $\rho$  можно предположить, что переходное состояние имеет карбанионный характер.

Аналогичное влияние оказывают заместители на стабильность карбаниона, получающегося из  $X-C_6H_4-CH(CF_3)_2$  [44, 1972, т. 94, с. 820].

Для оценки влияния эффекта поля заместителей на кинетическую кислотность органических соединений были определены константы скорости обмена водорода на тритий в 1-Н-4-Х-перфторбicyкло[2.2.1]гептане [44, 1976, т. 98, с. 5229]:

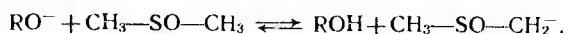


Были получены следующие значения константы скорости:

X	H	Br	CF <sub>3</sub>	F
$k \cdot 10^3$ , моль/с	6,1	1,18	62	42

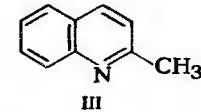
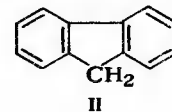
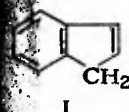
Поскольку  $\lg k$  не коррелируется с  $\sigma$ -константами, авторы сделали вывод, что в данных соединениях передача влияния заместителя осуществляется непосредственно через пространство.

Для увеличения основности реагента, отрывающего протон, часто используют смешанные каталитические системы, например, раствор *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде. Вследствие взаимодействия растворителя с основанием в растворе в некоторой концентрации генерируется более сильное основание димсил-анион, который и участвует в отрыве протона:

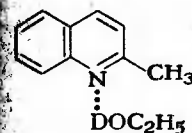


Изменение каталитической системы (растворитель, основание, катион), в которой проводится дейтерообмен, приводит к неодинаковому изменению относительной кинетической кислотности С—Н-кислот, а иногда и к обращению ее [11, 1968, т. 37, с. 1946]. Это обусловлено различием в сольватации С—Н-кислот и переходного состояния отрыва протона при изменении природы растворителя, в частности, от его способности к специфической сольватации (см. гл. VIII). Например, скорость обмена водорода на дейтерий в метиленовой группе индена (I) или флуорена (II)

$ND_3$  на 7—8 порядков выше, чем в  $CH_3CH_2OD$ ; в хинальдине (III), наоборот, водород метильной группы обменивается на дейтерий в  $ND_3$  в 25 раз медленнее, чем в  $CH_3CH_2OD$ :



По-видимому, это обусловлено специфической сольватацией хинальдина этиловым спиртом и, как следствие, повышением степени протонизации атомов водорода метильной группы:



Кинетическая кислотность зависит также от силы основания и структуры карбаниона, а именно, от степени локализации отрицательного заряда на атоме углерода. Так, при замене в диметилсульфоксиде сильного основания — димсилкалия (ДК) — на более слабое — *трет*-бутилата калия (БК) — константы скорости дейтерообмена в карбанионах разного типа (бензильные, в которых заряд делокализован на ароматическое ядро, и арильные, в которых заряд находится на атоме углерода) изменяются в противоположном направлении [32, 1970, т. 7, с. 337]:

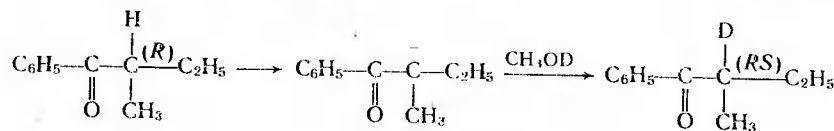
	ДК	БК	$k_{ДК}/k_{БК}$
Толуол	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	25
Дифениловый эфир	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0,015

Дифференцирующее влияние различных каталитических систем на относительную кинетическую кислотность карбанионов было названо кинетическим дифференцирующим эффектом [27, 1976, т. 46, с. 1146, 2435; 79, 1969, т. 5, с. 59].

#### СТЕРЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ОБРАЗОВАНИЕМ КАРБАНИОНОВ

Для установления стереохимии течения реакций с промежуточным образованием карбанионов процессы обмена изучают, исходя из оптически деятельных соединений. Если карбанион имеет плоскостную структуру, то соединение на стадии образования карбаниона теряет асимметрию и процесс приводит к образованию

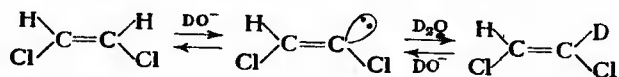
рацемического продукта. Это имеет место, если карбанион стабилизирован благодаря сопряжению с группами, проявляющими —С-эффект. Реакции обмена в этих соединениях протекают с полной рацемизацией, а константы скоростей рацемизации и обмена оказываются равными:



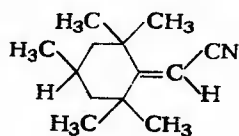
Равенство этих констант доказывает, что оба процесса протекают через одно и то же переходное скоростьопределяющее состояние [44, 1961, т. 83, с. 3678].

Если же карбанион имеет пирамидальную структуру, он может сохраниться в асимметрической форме, стереохимическая стабильность которой зависит от барьера инверсии. Барьер инверсии тем больше, чем больше вклад *s*-орбитали в неподеленной электронной паре. Поэтому барьер инверсии зависит от гибридного состояния атома углерода и увеличивается при переходе от  $sp^3$  к  $sp^2$ .

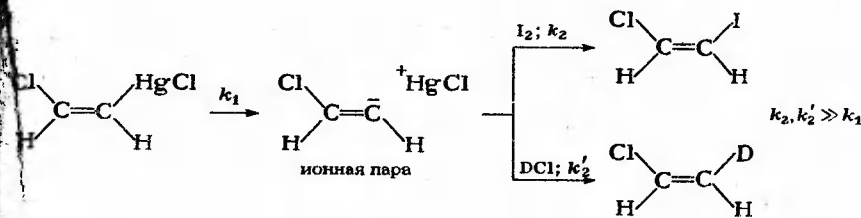
Стереохимическую стабильность карбанионного центра при углероде, связанном двойной связью, можно определить путем изучения сохранения геометрической изомерии в растворах. Если барьер инверсии велик, то конфигурация может сохраниться во время процесса, на промежуточной стадии которого образуется карбанион. Например, показано, что обмен Н на D в *цис*-дихлор-1,2-этилене протекает с сохранением конфигурации [44, 1959, т. 81, с. 6313]:



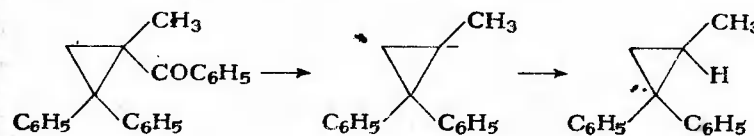
При обмене Н на D на 99% сохраняет свою конфигурацию следующее соединение:



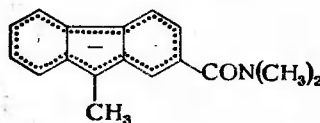
С промежуточным образованием карбанионов протекают многие реакции замещения металлоорганических соединений в диметилсульфоксиде, при этом сохраняется конфигурация исходных соединений [25, 1965, т. 161, с. 596; 25, 1966, т. 162, с. 86]:



Карбанионы, имеющие неподеленную электронную пару при атоме углерода трехчленного цикла, должны иметь несколько больший барьер вращения (их орбиталь является  $sp^{2,28}$ , а не  $sp^2$ , как у непредельных соединений). Экспериментально установлено, что замещенные циклопропаны могут в большей или меньшей степени сохранять свою конфигурацию. Например, при действии на оптически активный 1-метил-1-бензоил-2,2-дифенилциклопропан амидом натрия в толуоле, а затем водой выделен 1-метил-2,2-дифенилциклопропан с 100%-м сохранением конфигурации [44, 1962, т. 84, с. 4838]. Процесс протекает по следующей схеме:

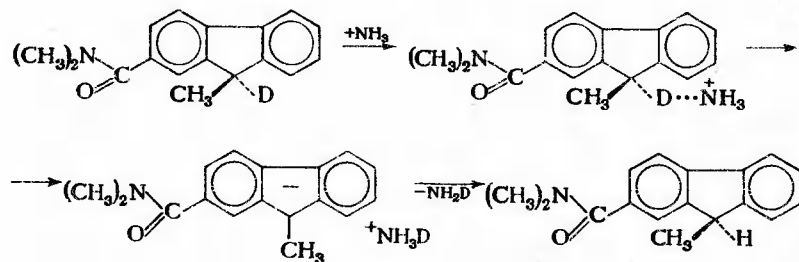


Одновременное определение констант скорости обмена и рацемизации позволило Краму более углубленно изучить процесс обмена с выяснением стереохимического участия в нем неподеленной электронной пары и структуры промежуточно образующегося карбаниона. Исследование было проведено в основном на примере 2- или 3-замещенных 9-метилфлуоренов [95; 44, 1968, т. 90, с. 2598]. Если  $k_{\text{обм}}/k_{\text{рац}} = 1$ , то это указывает на образование в промежуточную стадию симметричного интермедиата; в результате получается рацемический продукт. В данном случае таким симметричным интермедиатом является свободный анион:



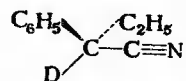
Процессу, сопровождающемуся рацемизацией, способствуют заместители, которые увеличивают стабильность карбаниона, а также полярность растворителей.

При действии на соединения того же типа аммиаком в *трет*-бутиловом спирте происходит сохранение конфигурации. По-видимому, процесс обмена протекает в тесной ионной паре по следующей схеме:

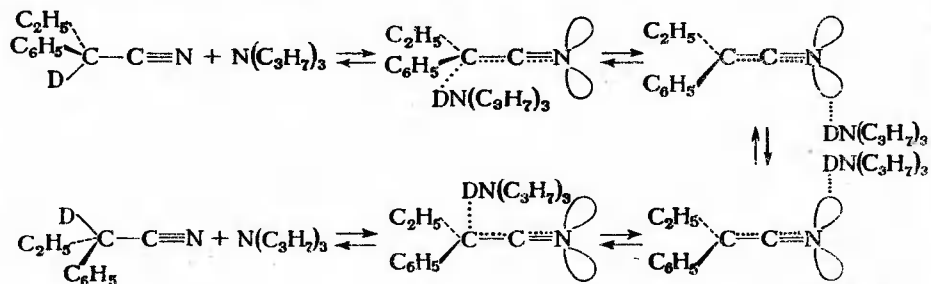


Если же то же соединение в оптически деятельной форме подвергалось обмену при действии аммиака в метиловом спирте, то при обмене образовывался продукт с обращенной конфигурацией. Этот результат может быть объяснен, если допустить, что метиловый спирт действует на отрицательно заряженный атом углерода сольватированной ионной пары с противоположной стороны.

Иногда рацемизация карбаниона протекает значительно скорее, чем обмен; например,  $k_{обм}/k_{рац} = 0,1$  для



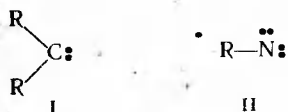
Быстрая рацемизация соединения протекает также, если в положении 2 9-метилфлуорена стоит нитрогруппа. Этому процессу способствует малая диссоциирующая способность растворителя, низкая концентрация протонов в растворе, весьма невысокая активность оснований в малополярных растворителях (в качестве основания употребляются третичные амины, не дающие в растворах протонов). Крам называет этот процесс изорацемизацией и предполагает, что при этом происходит внутримолекулярный перенос протона по схеме [96, с. 58; 44, 1964, т. 86, с. 5445]:



Стереохимическое течение реакций, протекающих с промежуточным образованием карбанионов, зависит от заместителей (их электронных эффектов), характера оснований и растворителя, обуславливающих образование ионных пар разного типа.

Свободными радикалами называются незаряженные частицы (атом или остаток молекулы, состоящий из группы атомов), имеющие в своем составе неспаренный электрон. В органических свободных радикалах неспаренный электрон может быть в основном у атома углерода (например, метильный и трифенилметильный радикалы  $\text{CH}_3\cdot$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ ), а также у атомов азота ( $\text{R}_2\text{N}\cdot$ ), кислорода ( $\text{RO}\cdot$ ) и других элементов. Во внешней электронной оболочке этих атомов имеется семь электронов и валентность этих атомов на единицу меньше, чем в обычных органических соединениях.

Известны также частицы, содержащие атомы, во внешней электронной оболочке которых имеется лишь шесть электронов, и, следовательно, валентность этих атомов на две единицы меньше, чем в обычных органических соединениях: карбены (I) и нитрены (II),



Так же, как в карбокатионах, в которых заряды распределены на многие атомы в частице, в свободных радикалах спиновая плотность в большинстве случаев не локализована на одном атоме, но распределена на многие атомы, при этом на радикальном центре она наибольшая. Чем более, при прочих равных условиях, делокализована спиновая плотность, тем стабильнее радикал.

Свободные радикалы при различных процессах, как правило, получают в виде интермедиатов и время их жизни оценивается в микросекундах. С другой стороны, существуют свободные радикалы достаточно стабильные, способные к относительно длительному существованию и находящиеся в равновесии с продуктами их димеризации. Наряду с этими крайними по стабильности радикалами известны и радикалы с промежуточным временем жизни.

#### МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Одним из важнейших физических свойств свободных радикалов является их парамагнетизм, обусловленный наличием неспаренного электрона. В связи с этим для регистрации свободных радикалов широко применяется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [179; 181, 1981, т. 6, с. 177]. Наличие

\* См. [100; 101; 16, 1973, т. 10, с. 327].



сигнала ЭПР однозначно указывает на присутствие в образце парамагнитных частиц. Чувствительность метода ЭПР значительно выше, чем других физических методов.

Для установления структуры свободных радикалов и степени делокализации в них неспаренного электрона используются два основных параметра ЭПР-спектра;  $g$ -фактор и константа сверхтонкого расщепления. Различия в  $g$ -факторах свободного электрона и радикала аналогичны химическому сдвигу в спектрах ЯМР и могут служить для установления структуры радикала [101, 103].

Сверхтонкая структура спектра ЭПР возникает вследствие делокализации неспаренного электрона и обуславливается взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, охватываемых молекулярной орбиталью этого электрона. Взаимодействие этих магнитных моментов приводит к расщеплению линий на  $2I+1$  равноотстоящих линий (где  $I$  — спиновое число ядра). В группе из  $n$  эквивалентных ядер имеется  $2nI+1$  линий. Так как спиновое число протона равно  $1/2$ ,  $n$  эквивалентных протонов расщепляют линию в спектре ЭПР на  $n+1$  линий.

Относительные интенсивности линий при  $n$  эквивалентных протонах совпадают с коэффициентами в бинOME Ньютона  $(a+b)^n$ . Если  $n=2$ , относительные интенсивности линий равны  $1:2:1$ , если  $n=3$  —  $1:3:3:1$  и т. д.

В качестве примера можно привести спектры ЭПР наиболее типичных свободных радикалов. На рис. VI-1 приведен спектр ЭПР свободного метильного радикала. Радикал содержит три эквивалентных протона и, следовательно, в его спектре должно быть четыре линии с относительной интенсивностью  $1:3:3:1$ .

ЭПР-Спектр трифенилметильного радикала очень сложен: этот свободный радикал содержит по шесть эквивалентных протонов в *орто*- и *мета*-положениях и три эквивалентных протона в *пара*-

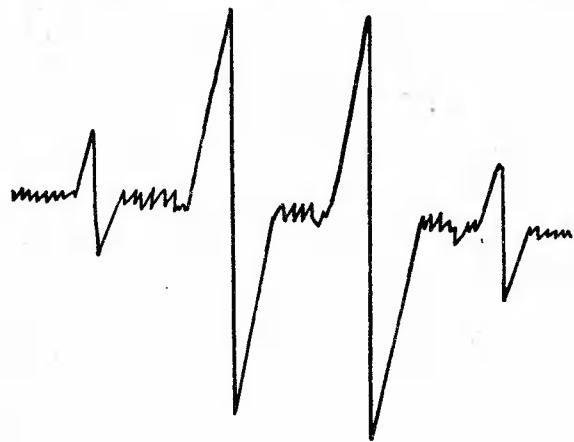
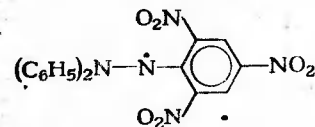


Рис. VI-1. ЭПР-Спектр свободного метильного радикала

положениях. Установлено, что в таких случаях общее число линий в спектре ЭПР равно произведению числа сигналов эквивалентных протонов; следовательно, в спектре ЭПР трифенилметильного радикала следует ожидать  $7 \cdot 7 \cdot 4 = 196$  сигналов. Для детальной расшифровки таких сложных спектров рассчитывают с помощью электронно-вычислительных машин теоретические спектры и полученные данные сравнивают с экспериментальными.

Метод ЭПР применяется не только для обнаружения свободных радикалов, но и для определения их структуры и для получения информации об их термодинамических характеристиках. Метод ЭПР позволяет определить концентрацию свободнорадикальных частиц. Для этого записывают одновременно спектры ЭПР эталона и образца, а затем сравнивают интенсивности сигналов. В качестве эталона обычно используют стабильный дифенилпикрилгидразильный свободный радикал, существующий в жидком и твердом состоянии и в растворах только в виде мономера:



Поскольку дифенилпикрилгидразильный радикал темно-фиолетового цвета, а соединения, получающиеся при его взаимодействии со свободнорадикальными частицами, желтого цвета или бесцветны, можно колориметрически количественно следить за ходом образования свободных радикалов по уменьшению интенсивности окраски растворов, проводя процессы в присутствии этого радикала.

Свободные радикалы, образующиеся при химических процессах как интермедиаты, в обычных условиях существуют в таких ничтожно малых концентрациях, что чувствительность рассмотренного метода недостаточна для их регистрации. В таком случае применяют особые способы для получения радикалов в концентрациях, достаточных для съемки спектров. Эти способы могут быть подразделены на две группы. По способам первой группы может быть повышена скорость возникновения свободных радикалов посредством фотолиза мгновенной вспышкой (флеш-фотолиз), импульсного радиолиза и т. п.; в результате происходит быстрое образование большого числа радикалов. По способам второй группы затрудняют взаимодействие свободных радикалов друг с другом и с окружающими их молекулами, проводя процесс их получения в растворах, замороженных при 77 К.

Флеш-фотолиз, разработанный Норришем и Портером [34, 1968, т. 80, с. 868, 882], может быть применен с использованием газообразных, жидких и твердых веществ. Он заключается в следующем. Вещество помещают в кварцевую трубку  $3$  с кварцевыми

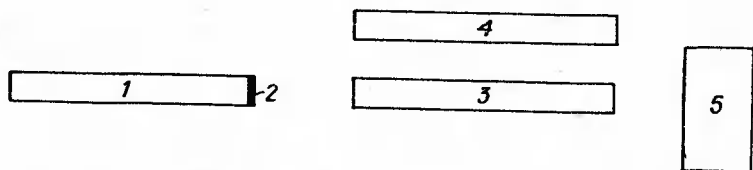


Рис. VI-2. Схема расположения трубок в аппарате для флеш-фотолиза: 1, 3, 4 — трубки; 2 — кварцевое окошко; 5 — спектрофотометр

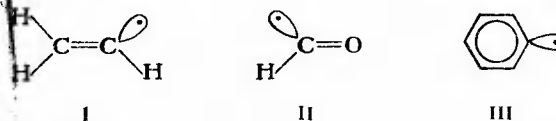
окошками (рис. VI-2); в трубке 4 создается высокоинтенсивная вспышка, полупериод действия которой составляет 10 мс (для получения этой вспышки требуется энергия примерно 1000 Дж). Эта вспышка вызывает фотолиз вещества в трубке 3, причем ее длительность не должна превышать время жизни образующихся при фотолизе свободных радикалов, выход которых во многих случаях достигает 100%. Затем в трубке 1, ось которой совпадает с осью трубки 3, производится вспышка, значительно менее интенсивная, чем в трубке 4 (100 Дж, полупериод действия около 2 с), но дающая сплошной спектр. Через окошко 2 луч проходит продольно через трубку 3 и попадает на спектрофотометр 5, где регистрируется спектр. Если вспышки в трубке 1 производить с определенной последовательностью во времени, то можно получить спектральные данные, дающие информацию о скорости исчезновения радикалов.

Изучение свободных радикалов в матрицах основано на том, что диффузия радикалов, распределенных в твердом веществе, при низких температурах очень мала и они могут сохраняться в течение времени, достаточного для съемки спектра. Для получения свободных радикалов в твердых матрицах применяют два метода: либо раствор, содержащий в очень малой концентрации соединение, из которого будут генерированы радикалы, охлаждают до 77 К и получают твердые растворы, которые затем подвергают облучению; либо проводят реакцию в газообразном состоянии (в высоком вакууме) в горячих трубках и вымораживают продукты реакции на твердую поверхность, охлажденную жидким воздухом, например, на поверхность вращающегося криостата. При этом могут быть последовательно нанесены два или три вещества в желаемой последовательности и концентрации. Полученная любым способом матрица затем непосредственно используется для съемки спектра ЭПР [34, 1968, т. 80, с. 519].

#### ТИПЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ИХ СТРУКТУРА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ

Различают два типа радикалов:  $\sigma$ -радикалы и  $\pi$ -радикалы. В  $\sigma$ -радикалах неспаренный электрон остается на  $\sigma$ -орбитали, которая вследствие этого сохраняет гибридизацию атома, яв-

ляющегося радикальным центром. Примерами  $\sigma$ -радикалов являются винильный (I), формильный (II) и фенильный (III) радикалы [34, 1968, т. 80, с. 524]:



Как правило, делокализация неспаренного электрона в  $\sigma$ -радикалах невелика. Так, в фенильном радикале спиновая плотность на  $C\cdot$  составляет 0,9918. Неспаренный электрон взаимодействует с *орто*-протонами, слабее — с *мета*-протонами и практически не взаимодействует с *пара*-протонами [105; 48, 1965, с. 265].

Исключение составляет формильный радикал, в котором, по данным ЭПР, между неспаренным электроном и протоном имеется очень сильное взаимодействие.

В  $\pi$ -радикалах орбиталь неспаренного электрона имеет  $p$ -характер и атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации; при переходе от молекулы к свободному радикалу происходит изменение гибридизации того атома, у которого возникает неспаренный электрон  $sp^3 \rightarrow sp^2$ ; изменяется и состояние связей этого атома с примыкающими к нему другими атомами, например:



В  $\pi$ -радикалах атом углерода, несущий неспаренный электрон, находится либо в центре треугольника, либо в вершине низкой трехгранной пирамиды с очень малым энергетическим барьером перехода через основание пирамиды [44, 1976, т. 98, с. 230; 46, 1963, т. 39, с. 2147]. Из простейших свободных радикалов метильный радикал  $H_3C\cdot$  является плоским. Радикалы  $F_3C\cdot$  и  $(CH_3)_3C\cdot$  имеют строение низкой пирамиды [44, 1978, т. 100, с. 6750; 46, 1965, т. 43, с. 2704] с малым инверсионным барьером; для *трет*-бутильного радикала барьер составляет 2—3 кДж/моль [44, 1976, т. 98, с. 228]:

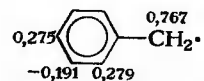


О пирамидальной структуре радикала  $F_3C\cdot$  можно судить по наличию у этого радикала дипольного момента, равного 0,43D [46, 1969, т. 51, с. 3073].

Бензильный  $C_6H_5CH_2\cdot$ ; этот радикал плоский и стабилизирован вследствие перекрывания  $p$ -орбитали неспаренного электрона с  $\pi$ -орбиталями бензольного ядра. В результате в этом радикале, так же как и в других  $\pi$ -радикалах, происходит перераспределение

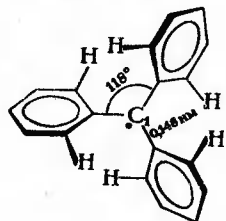
спиновой плотности электрона, что может быть установлено при анализе спектров ЭПР, а также при расчете структуры радикалов квантовохимическими методами.

Распределение спиновой плотности в бензильном радикале, рассчитанное по методу Хартри — Фока, следующее:



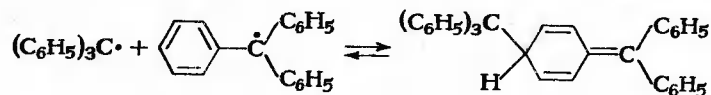
Чем больше бензольных ядер находится при атоме углерода с неспаренным электроном, тем устойчивее углеводородный радикал, так как тем в большей степени делокализована спиновая плотность этого электрона. Вместе с тем, однако, при увеличении числа бензольных ядер они не могут расположиться в одной плоскости; вследствие этого ось *p*-орбитали неспаренного электрона и оси  $\pi$ -орбиталей бензольных ядер не расположены параллельно и их орбитали перекрываются в меньшей степени, чем это было бы при плоской конфигурации.

Трифенилметильный радикал имеет пропеллерообразную структуру с углом поворота бензольных ядер примерно  $32^\circ$  в твердой фазе и  $40\text{--}45^\circ$  в газовой:



В результате делокализации спиновой плотности на бензольные ядра центральный атом по расчетным данным имеет лишь  $0,5\text{--}0,7$  спиновой плотности; в бензольных ядрах она положительная и наибольшая в *пара*-положениях ( $0,127$ ), несколько меньше в *орто*- ( $0,115$ ); атомы  $C_1$  и *мета*-атомы имеют отрицательную спиновую плотность.

В растворе трифенилметильные радикалы находятся в равновесии с продуктом димеризации. Длительное время считалось, что димер имеет структуру гексафенилэтана [54, 1974, т. 30, с. 2009]. Впоследствии было показано, что при димеризации трифенилметильного радикала образуется только димер хинолиевого строения [40, 1970, т. 103, с. 1102; 55, 1968, с. 249]:



Таким образом, при димеризации реакция идет по *пара*-положению одного из радикалов, в котором в значительной степени локализован неспаренный электрон.

#### ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Различают два типа свободных радикалов: термодинамически стабильные и кинетически стабильные. Следует иметь в виду, что в большинстве случаев факторы, благоприятствующие термодинамической или кинетической стабильности свободных радикалов, действуют в той или иной мере одновременно. Необходимо все же обсудить их отдельно.

Термодинамическая стабильность свободных радикалов обусловлена делокализацией неспаренного электрона, так как делокализация понижает энтальпию образования свободного радикала. Чем больше делокализация, тем устойчивее свободный радикал. Поскольку термодинамическая стабильность свободных радикалов тесно связана с энергией гомолитического разрыва ковалентной связи, оценка относительной стабильности может быть сделана на основании сопоставления энергий диссоциации  $E_d$  соединений по связи А—В. Энергия диссоциации (энергия разрыва связи) может быть определена по следующему уравнению:

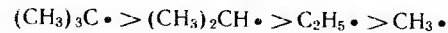
$$E_d(A-B) = \Delta H_{обp}^{ст}(A\cdot) + \Delta H_{обp}^{ст}(B\cdot) - \Delta H_{обp}^{ст}(A-B).$$

Значения  $E_d$  могут быть измерены методом электронного удара. Этим же методом можно также оценить энергию диссоциации соединений, в частности углеводородов, по С—С-связи. Энергии диссоциации могут быть также определены термохимическим методом. Ниже приведены энергии диссоциации углеводородов по связям С—С и С—Н при  $25^\circ\text{C}$  (в кДж/моль) [45, 1965, т. 42, с. 502]:

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	368	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	434
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	355	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	409
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$ - <i>изо</i>	351	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	393
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ - <i>трет</i>	334	<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	380
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	388	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	431
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	276	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	355
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	266	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}$	401
		$\text{F}_3\text{C}-\text{H}$	434
		$\text{HOCH}_2-\text{H}$	399

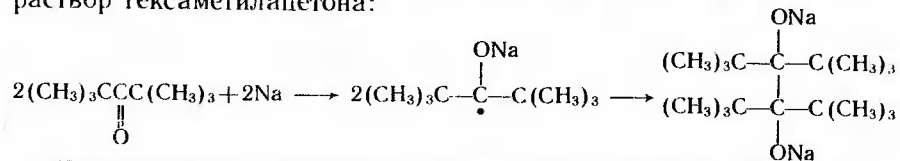
В отличие от средних энергий связей, являющихся аддитивными термами, энергии диссоциации характеризуют реальный физический процесс разрыва конкретной связи, и при расчете тепловых эффектов свободнорадикальных реакций следует пользоваться именно этими величинами.

Как следует из приведенных выше данных, в алифатическом ряду алкильные радикалы по уменьшению стабильности располагаются в следующий ряд:

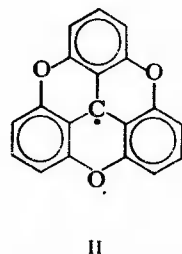
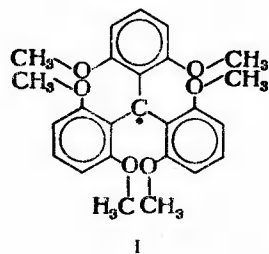


Кинетическая стабильность свободных радикалов обусловлена тем, что по своим структурным особенностям радикал оказывается малореакционноспособным по отношению к другим радикалам или молекулам. Чаще всего это связано с пространственным экранированием радикального центра. Если стерические затруднения подходу реагента очень велики, то кинетически стабильные\* свободные радикалы могут существовать длительное время как в растворах, так и в жидком и твердом состоянии. В качестве примера такого радикала можно привести 2,4,6-три-*tert*-бутилфеноксильный радикал (см. стр. 184). В этом радикале экранирован как атом кислорода, так и оба *орто*- и *пара*-положения, на которые делокализована спиновая плотность.

Если кинетически стабильные свободные радикалы все же могут, хотя и медленно, реагировать друг с другом, то постепенно происходит их димеризация; при этом, если димеризующиеся свободные радикалы термодинамически нестабильны, то получающиеся димеры на свободные радикалы не диссоциируют. Примером могут служить металлкетилы, полученные Фаворским и Назаровым при действии металлического натрия на эфирный раствор гексаметилацетона:



Кинетическая стабильность имеет очень большое значение даже в тех случаях, когда электрон делокализован. Так, два радикала I и II совершенно различны по стабильности:



Радикал I, казалось бы, не должен быть стабильным, поскольку бензольные ядра, вследствие наличия в *орто*-положениях объемис-

\* Более точным является термин «долгоживущие радикалы».

тых заместителей, должны быть в сильной степени развернуты, а это будет препятствовать делокализации неспаренного электрона; радикал II планарен, и в нем спиновая плотность может быть в значительной степени делокализована. Однако из-за очень большого значения стерического фактора радикал I существует практически только в виде мономера, а радикал II полностью димеризован.

Поскольку непосредственное измерение энергий диссоциации связей нередко затруднительно, для оценки относительной термодинамической стабильности радикалов часто пользуются тем, что во многих случаях между термодинамическими и кинетическими характеристиками реакций гомолиза имеется корреляция. Чаще всего используют скорости термолита азосоединений или металл-органических соединений (см. гл. XIX). Как донорные, так и акцепторные заместители, как правило, стабилизируют радикалы типа  $\text{XCH}_2\cdot$  [44, 1975, т. 97, с. 5856]. О влиянии заместителей на стабильность радикалов  $\text{XCH}_2\cdot$  можно судить по следующим данным, полученным квантовохимическим методом\* [52, 1987, т. 52, с. 3062]:

Заместитель	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	F	Cl	OH	$\text{NH}_2$
$\Delta\Delta E$	15,7	13,5	7,9	12,4	27,6	49,3
Заместитель	$\text{PH}_2$	$\text{BH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{HC}\equiv\text{C}$	COOH	CN
$\Delta\Delta E$	20,7	52,9	37,5	38,5	27,5	25,7

Наблюдается хорошая корреляция между вычисленными значениями  $\Delta\Delta E$  и  $\lg k_{\text{отн}}$  разложения замещенных азосоединений.

Менее ясным является вопрос о влиянии заместителей на стабильность радикалов бензильного типа. Первоначально для оценки относительной стабильности радикалов использовали данные по константам равновесия реакции димеризации замещенных трифенилметильных радикалов. Было показано, что как донорные, так и акцепторные заместители повышают степень диссоциации димера, и на этом основании сделан вывод о том, что делокализация неспаренного электрона увеличивается при введении заместителя независимо от знаков его эффектов. После установления структуры димера стало очевидным, что влияние заместителя сводится главным образом к стерическим препятствиям димеризации [32, 1972, т. 9, с. 1165].

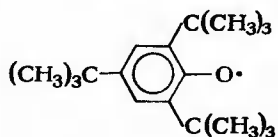
Хотя в настоящее время нет единой точки зрения по вопросу о влиянии заместителей в бензильных радикалах на распределение спиновой плотности, большинство исследователей считают, что это влияние невелико [39, 1985, т. 63, с. 2378; 44, 1982, т. 104, с. 5; 51, 1981, с. 1127].

\*  $\Delta\Delta E$  — тепловой эффект процесса  $\text{XCH}_2\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{XCH}_3 + \text{CH}_3\cdot$  (в кДж/моль).

## СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ РАДИКАЛЬНОГО ЦЕНТРА АТОМ КИСЛОРОДА ИЛИ АЗОТА

Кроме углеродных свободных радикалов существуют и такие свободные радикалы, в которых значительная спиновая плотность находится на гетероатоме. Из этих радикалов наиболее важными и интересными как в практическом, так и в теоретическом отношении являются феноксильные, нитроксильные, иминоксильные и гидразильные.

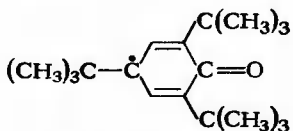
Из феноксильных свободных радикалов [108] наиболее хорошо изучен кинетически стабильный 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикал, обычно изображаемый следующей формулой:



Устойчивость этого свободного радикала обусловлена стерическими затруднениями к димеризации и локализацией спиновой плотности неспаренного электрона. Экспериментально установлено, что энергия гомолитической диссоциации по связи O—H в пространственно затрудненных фенолах ( $317 \pm 12$  кДж/моль) меньше, чем энергия диссоциации той же связи в феноле (351 кДж/моль). Значения спиновой плотности в 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноле были вычислены из экспериментально определенных констант сверхтонкого взаимодействия (ЭПР-спектры) и рассчитаны методами квантовой химии:

Атом	O	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup> и C <sup>6</sup>	C <sup>3</sup> и C <sup>5</sup>	C <sup>4</sup>
Спиновая плотность найдено	0,133	0,047	0,280	-0,075	0,420
вычислено	0,158	0,098	0,282	-0,082	0,349

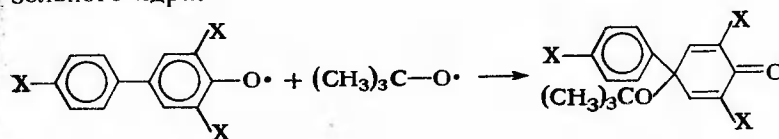
Из ИК-спектров следует, что между C<sup>1</sup> и O имеется связь, близкая к двойной C=O-связи, сопряженной с кратными связями, т. е. свободный 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикал имеет структуру близкую к



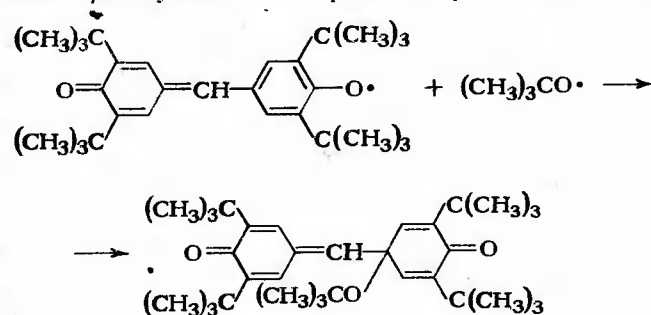
в которой максимальная спиновая плотность находится на C<sup>4</sup>.

Пространственно затрудненные феноксильные свободные радикалы легко вступают в реакции со свободными кислородными радикалами с образованием C—O-связи в *пара*-положении бен-

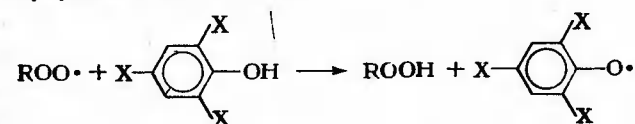
зольного ядра:



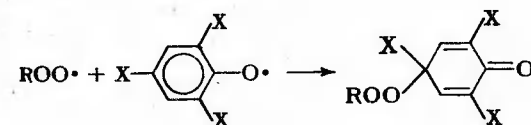
Вследствие большой реакционной способности пространственно затрудненных феноксильных радикалов по отношению к кислородным радикалам они являются хорошей спиновой ловушкой для последних. Так, гальвиноксил количественно (99%) улавливает *трет*-бутоксильный радикал [44, 1962, т. 84, с. 2596]:



Пространственно затрудненные фенолы, будучи добавлены в реакционную смесь, служат ингибиторами, т. е. веществами, прерывающими цепь:



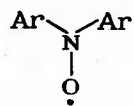
Ингибитором является также образующийся феноксильный радикал, реагирующий с образующимися кислородными радикалами:



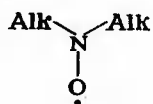
Чем менее активен феноксильный радикал, тем эффективнее он как ингибитор.

Большой интерес представляют свободные радикалы, в которых атом кислорода, на котором генерируется радикальный центр, непосредственно связан с атомом азота [102, гл. VI и VII; 107; 11, 1974, т. 43, с. 2247]. Ранее эти радикалы называли азотоксидами. В настоящее время известно, что такие свободные радикалы могут быть разных типов:

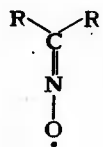




I



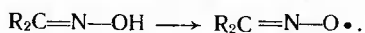
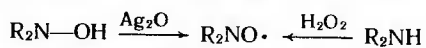
II



III

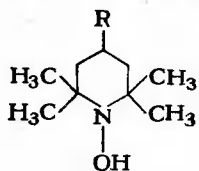
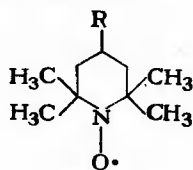
Во всех радикалах спиновая плотность локализована на атоме азота. В радикале I, поскольку при атоме азота находятся ароматические ядра, спиновая плотность делокализована на орто- и пара-положения последних. По расчету спиновая плотность распределена примерно следующим образом: 30% на атоме кислорода, 40% на атоме азота и 30% на ароматическом ядре. В радикалах II и III спиновая плотность практически полностью распределена между двумя атомами — азота и кислорода. Различие между этими свободными радикалами заключается в том, что спиновая плотность на атоме азота в радикале II находится на  $\pi$ -орбитали, а в радикале III — на  $\sigma$ -орбитали. По расчету в радикале III спиновая плотность распределена примерно поровну между атомами азота и кислорода. До настоящего времени нет четкости в номенклатуре этих радикалов. Некоторые ученые [102, с. 150, 199] называют свободные радикалы I и II нитроксильными, а III иминоксильными, другие же [107, с. 8, 25] считают, что иминоксильными радикалами следует называть те, в которых спиновая плотность находится только на атомах N и O (II и III).

Нитроксильные и иминоксильные свободные радикалы достаточно стабильны. Они могут быть получены при окислении аминов, гидроксиламинов или оксимов мягкими окислителями:

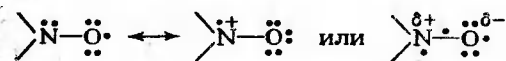


Радикалы II получают также при взаимодействии нестабильных свободных радикалов с нитрозосоединениями.

Так как во всех этих радикалах спиновая плотность, генерируемая на атоме кислорода, делокализуется на атом азота, а в радикалах I и на атомы углерода ароматических ядер, на атоме кислорода возникает отрицательный заряд, а на вышеуказанных атомах — положительный. В результате эти свободные радикалы имеют значительный дипольный момент, например:

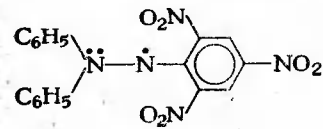
 $\mu = 1,76D$  $\mu = 3,14D$ 

Отсюда, согласно расчету, дипольный момент группы  $(\text{NO})\cdot$  равен 1,7D. Из этих данных вычислено, что в этом радикале спиновая плотность на атоме кислорода примерно 73%, а на атоме азота примерно 27%. Таким образом структура NO-группы может быть представлена следующим образом:

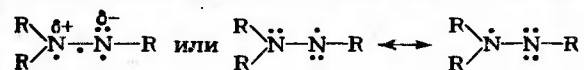


Свободные радикалы II, имеющие функциональные заместители в группе R, могут вступать в характерные для этих заместителей реакции без затрагивания свободнорадикального центра.

Особый вид свободных радикалов представляют собой очень стабильные гидразильные свободные радикалы:



В этих радикалах, так же как и в нитроксильных и иминоксильных радикалах, рядом с радикальным центром находится атом, имеющий неподеленную электронную пару. По данным ЭПР-спектров в  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразиле спиновая плотность неспаренного электрона поделена примерно поровну между двумя атомами азота, что обусловлено участием в делокализации электрона неподеленной электронной пары соседнего атома азота. Вследствие этого на атомах азота должны возникнуть разноименные заряды, что и подтверждается сравнением дипольных моментов радикала ( $\mu = 4,9D$ ) и отвечающего ему гидразина ( $\mu = 3,6D$ ). Учитывая сказанное, гидразильные свободные радикалы можно изобразить следующим образом:

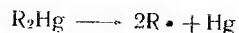
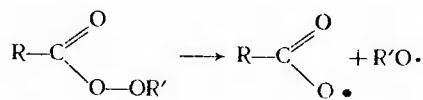


#### ГЕНЕРИРОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Свободные радикалы образуются вследствие гомолитического разрыва ковалентных связей при следующих процессах.

1. При термическом разложении органических соединений. Этот путь образования свободных радикалов характерен для соединений, имеющих связи с малой энергией диссоциации; именно по этой связи и происходит распад. Наиболее часто как источники радикалов используются соединения, содержащие пероксидный мостик, а также металлоорганические соединения:

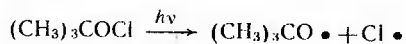
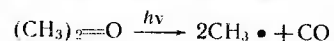




Поскольку связи С—С имеют значительные энергии диссоциации, распад углеводородов с образованием радикалов с заметной скоростью идет только при высоких температурах. Увеличения скорости распада можно достигнуть, используя пространственно напряженные углеводороды. В этом случае наблюдается корреляция между скоростью распада и энергией напряжения [40, 1983, т. 116, с. 2238; 10, 1977, т. 110, с. 878].

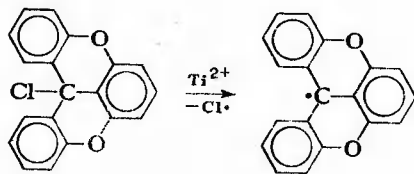
Подробно процессы термолитического разложения органических соединений будут рассмотрены в гл. XIX.

2. При фотолитическом или облучении другими источниками энергии ( $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -лучами):

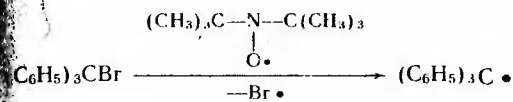


3. При окислительно-восстановительных взаимодействиях. Наиболее часто этим методом получают иминоксильные и аналогичные радикалы [107, 180].

Свободные радикалы могут также быть получены из соответствующих анионов или катионов при окислении первых или восстановлении вторых. В качестве окислителей можно использовать соли серебра, в качестве восстановителей — соли двухвалентного титана, ванадия или хрома в кислой среде [53, 1926, т. 448, с. 249]:



Своеобразный способ генерирования радикалов был обнаружен в последние годы Теддером [54, 1980, с. 260, 1259]. Было показано, что при использовании стабильного иминоксильного радикала в качестве растворителя галогеналкилы достаточно легко генерируют свободные радикалы:



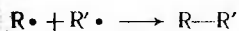
Поскольку процесс в определенной степени аналогичен образованию карбокатионов в результате сольволиза, он был назван гомосольволизом.

## ОСНОВНЫЕ ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Вследствие наличия в свободных радикалах неспаренного электрона они проявляют характерные химические свойства (правда, природа радикального центра может влиять на их реакционную способность по отношению к разным реагентам).

Свободные радикалы легко вступают во взаимодействие с другими частицами, также содержащими неспаренные электроны:

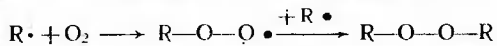
1) со свободными радикалами, в том числе друг с другом (димеризация, рекомбинация)



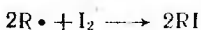
2) с металлами



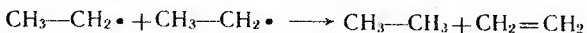
3) с молекулой кислорода, являющейся бирадикалом



Свободные радикалы также быстро реагируют с соединениями, легко диссоциирующими на атомы:

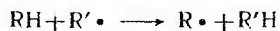


Свободные радикалы способны отрывать атом водорода от другого свободного радикала, что приводит к образованию предельного и непредельного соединений (диспропорционирование):

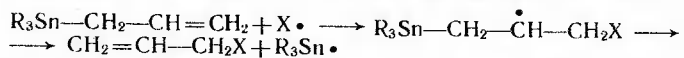


Эти процессы приводят к образованию диамагнитных соединений — к «гибели» свободных радикалов в системе. К аналогичным результатам могут приводить и окислительно-восстановительные реакции.

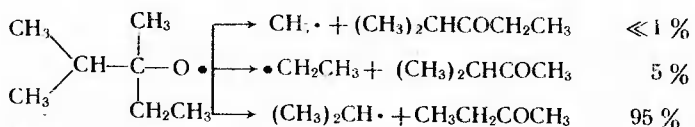
Существуют реакции, при которых появляется новый радикал, который затем в свою очередь вступает в химические реакции. Подобные процессы обычно называют реакциями с переносом радикального центра. К ним относятся отрыв свободным радикалом атома водорода или других одновалентных атомов, а также реакции присоединения радикалов к кратным связям:



Реакции радикального присоединения являются обратимыми. В связи с этим возможна и обратная реакция — распад свободного радикала с разрывом связи в  $\beta$ -положении по отношению к радикальному центру ( $\beta$ -фрагментация). Наиболее характерны процессы  $\beta$ -фрагментации для металлоорганических и элементоорганических соединений, где прочность разрываемой связи сравнительно невелика [27, 1978, т. 48, с. 599; 27, 1980, т. 50, с. 1426]:



Аналогично происходит фрагментация алкоксильных радикалов. При этом, если имеется несколько путей фрагментации, преимущественно реализуется тот, при котором образуется наиболее стабильный свободный радикал [44, 1959, т. 81, с. 566; 44, 1962, т. 84, с. 672]:



Перенос радикального центра возможен и в результате перегруппировки радикала. В отличие от карбокатионных перегруппировок, алкильные заместители, а также атомы водорода редко мигрируют в процессе перегруппировки. В то же время перегруппировки с миграцией фенильных групп, а также атомов галогена и некоторых других групп весьма характерны [11, 1984, т. 53, с. 462; 44, 1984, т. 106, с. 7087; 59, 1984, т. 56, с. 1767].

Реакции с переносом радикального центра подробно рассматриваются в части четвертой данной книги.

Процессы рекомбинации и диспропорционирования, приводящие к гибели свободных радикалов, были изучены очень подробно [13, 1973, т. 73, с. 441]. Термодинамически стабильные свободные радикалы в растворе находятся в равновесии со своими димерами, положение равновесия зависит от структуры радикала. Что касается скорости димеризации, она достаточно велика. Так, для димеризации трифенилметильного радикала энергия активации составляет всего  $28 \pm 2$  кДж/моль.

Если свободные радикалы малостабильны (короткоживущие свободные радикалы), процесс их рекомбинации практически необратим и протекает весьма быстро. Для алкильных радикалов рекомбинация происходит при каждом столкновении радикалов и скорость рекомбинации контролируется скоростью диффузии [12, 1980, т. 13, с. 193; 43, 1978, т. 61, с. 2130, 2463; 57, 1976, т. 8, с. 341; 57, 1979, т. 11, с. 995].

При взаимодействии двух радикалов друг с другом наряду с димеризацией возможно диспропорционирование. Реакции диме-

низации и диспропорционирования протекают по независимым механизмам. Диспропорционирование в большей степени характерно для тех радикалов, в которых радикальный центр экранирован по стерическим причинам. Для некоторых радикалов было измерено соотношение констант скоростей рекомбинации  $k_p$  и диспропорционирования  $k_d$ :

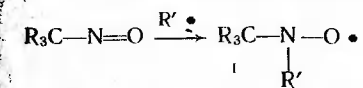
Радикал	Диметилбензил	трет-Бутил	Циклогексил	Пропил
$k_d/k_p$	0,054	4,6	1,1	0,15

#### МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ КАК ИНТЕРМЕДИАТОВ В РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Как уже говорилось, прямым методом регистрации свободных радикалов является метод ЭПР. Этот метод широко использовался для регистрации образования свободных радикалов во время протекания химической реакции, а также для изучения кинетики и механизмов свободнорадикальных процессов [12, 1980, т. 13, с. 193]. Необходимо, однако, отметить, что регистрация свободного радикала еще не является однозначным доказательством, что основной изучаемый процесс действительно имеет свободнорадикальную природу, так как свободные радикалы могут образовываться в результате побочных процессов. Для строгого доказательства необходимо одновременное изучение макрокинетики реакции, а также процессов накопления и расходования свободных радикалов.

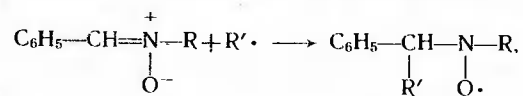
Во многих свободнорадикальных реакциях (особенно цепных), несмотря на бесспорное участие радикалов в этих процессах, непосредственно не удается обнаружить промежуточные свободные радикалы вследствие очень низких их концентраций. В этих случаях приходится использовать косвенные методы обнаружения радикалов.

Широко используется метод, основанный на проведении реакции в присутствии соединений, которые могут реагировать с реакционноспособными радикалами с образованием стабильных радикалов (метод спиновых ловушек) [11, 1978, т. 47, с. 508; 11, 1979, т. 48, с. 1361; 12, 1971, т. 4, с. 31]. В качестве спиновых ловушек наиболее часто используют нитрозосоединения. При присоединении к ним свободных радикалов образуются достаточно устойчивые нитроксильные радикалы:



ЭПР-Спектры этих радикалов достаточно характерны, и их анализ позволяет определить структуру уловленного радикала [33, 1969, т. 23, с. 522; 54, 1975, т. 31, с. 969; 55, 1967, с. 385]. В качестве ловушек предложено также использовать нитроны

[30, 1969, с. 2296; 58, 1971, т. 76, с. 3466], реагирующие со свободными радикалами по уравнению:



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.

Нитроны более стабильны термически и фотохимически, чем нитрозосоединения, но в образующихся радикалах захваченный свободный радикал находится дальше от N—O•, что приводит к меньшему влиянию его на вид ЭПР-спектра.

Для доказательства свободнорадикального характера цепных процессов часто используется метод ингибиторов — изучение влияния на скорость реакции соединений, ингибирующих свободнорадикальный процесс за счет взаимодействия с радикалами, приводящего к образованию неактивных продуктов. В качестве ингибиторов можно использовать оксид азота (II), молекулярный иод, а также пространственно затрудненные фенолы, реагирующие со свободными радикалами с образованием стабильных феноксильных радикалов [102, 180].

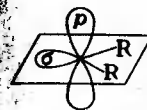
Широко используется для изучения свободнорадикальных процессов и метод химически индуцируемой динамической поляризации ядер (ХПЯ) [166, 186]. Было обнаружено, что в тех случаях, когда продукт реакции образуется за счет рекомбинации радикальной пары, в спектрах ЯМР наблюдается ряд аномалий. Часть резонансных линий ЯМР уширяется с усилением поглощения, и одновременно появляется линия обратного знака, т. е. наблюдается эмиссия. Подобные изменения в спектрах наблюдаются в течение небольшого времени после прохождения реакции (обычно несколько минут), после чего спектр принимает нормальный вид. Методом ХПЯ изучали разложение перекисей ацилпероксидов, азосоединений, а также другие свободнорадикальные процессы.

#### КАРБЕНЫ\*

Карбены, так же как свободные радикалы, являются незаряженными ненасыщенными частицами, образующимися в качестве интермедиатов при химических процессах. В карбенах атом углерода имеет на внешней электронной оболочке шесть электронов, из них четыре участвуют в образовании двух ковалентных δ-связей: R<sub>2</sub>C:. Кроме того, центральный атом углерода имеет две несвязывающие орбитали: одна из них является p-орбиталью, а

\* См. [93, с. 60; 98; 12, 1982, т. 15, с. 348; 20, 1971, вып. 2, с. 58; 26, 1974, т. 19, с. 305; 54, 1982, т. 38, с. 2751].

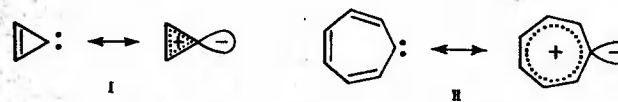
другая σ-орбиталью:



В зависимости от того, на каких орбиталях расположены два электрона, оставшиеся после образования двух σ-связей, карбен может иметь одну из трех следующих электронных конфигураций: σ<sup>2</sup>, p<sup>2</sup> и σp. Если оба электрона находятся на одной и той же орбитали, они имеют разные спины; такое состояние называется синглетным. Если же электроны расположены на разных орбиталях, то они могут иметь спины с одинаковыми знаками — такое состояние называется триплетным — или с разными знаками — такое состояние называется синглетным: <sup>3</sup>[σp] или <sup>1</sup>[σp].

Основным состоянием метилена CH<sub>2</sub>: является триплетное; в момент образования при химических реакциях метилен получается в синглетном состоянии, но затем быстро переходит в более стабильное триплетное. В триплетном состоянии находятся также карбены, содержащие вместо водорода алкильные или арильные заместители: дифенилкарбен, диэтинилкарбен, трифторметилкарбен. Синглетное состояние является более устойчивым, чем триплетное, для тех карбенов, которые имеют заместители, содержащие атомы с неподеленной электронной парой в сопряженном положении с карбеным атомом углерода; например, для дигалогенкарбенов.

Если карбены атом углерода является членом цикла, содержащего π-связь или несколько сопряженных π-связей, то электронное состояние этого карбена зависит от числа π-связей в цикле. Если их число соответствует общей формуле 4n+2, то электронное состояние соответствующего карбена синглетное, так как вакантная p-орбиталь включается в сопряжение. Такого типа карбенами являются циклопропенилиден (I) и циклогептатриенилиден (II):



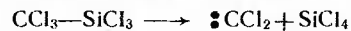
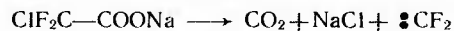
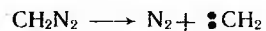
Поскольку карбены в обычных условиях лабораторной работы образуются лишь как интермедиаты со временем жизни 10<sup>-3</sup>—10<sup>-6</sup> с, для получения их в концентрации, достаточной для съемки спектров, применяют все приемы, которые были разработаны для малостабильных свободных радикалов. Для изучения структуры карбенов и определения энтальпии их образования (табл. VI-1) применяют различные физические методы (ИК-, УФ-спектроскопию, масс-спектрометрию).

## Характеристика карбенов

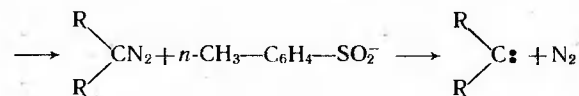
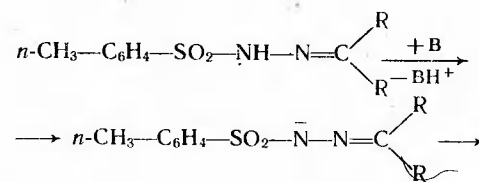
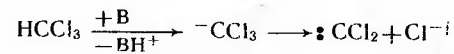
Карбен	Электронное состояние	Валентный угол (эксперимент), град	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль
$\bullet\text{CH}_2$	Триpletное	136(132)	385
$\bullet\text{CF}_2$	Синглетное	105	-180
$\bullet\text{CCl}_2$	»	108	238
$\bullet\text{CBr}_2$	»	100	268
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\bullet$	Триpletное	140—150	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\bullet$	»	145—149	—
$(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{C}\bullet$	»	180	—

Условия, при которых образуются карбены, весьма разнообразны. Так, дихлоркарбен может быть получен по 20 различным методам при температурах от  $-200$  до  $1500^\circ\text{C}$ . Основные из них — это термическое или фотохимическое разложение органических или элементоорганических соединений и  $\alpha$ -элиминирование.

Термическое разложение могут претерпевать различные соединения:

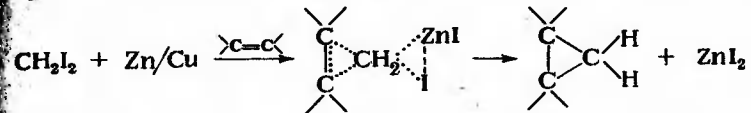


Процесс  $\alpha$ -элиминирования протекает в две стадии. Сначала при взаимодействии с основанием происходит отрыв протона, а затем разложение образовавшегося карбаниона на карбен и неорганический анион:



Получить карбены из дигалогенпроизводных в виде интермедиатов, по аналогии с генерированием свободных радикалов при действии металлов на галогенпроизводные, не удастся. Реакция протекает в сложном комплексе, в состав которого входит

металл, соединение, являющееся источником карбена, и соединение, из которого образуется продукт реакции:

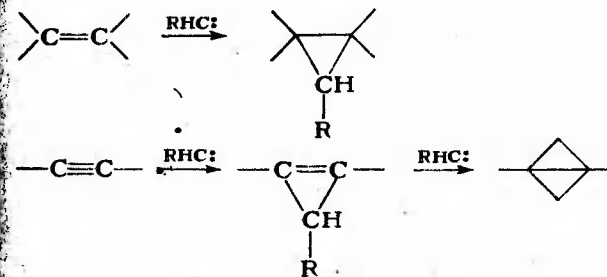


Также не образуются карбены в виде интермедиатов при использовании литийгалогенорганических соединений. Продукт реакции получается непосредственно при разложении комплекса:



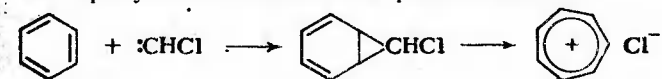
Реакции, которые протекают без образования карбена как кинетически самостоятельной частицы, но в результате которых образуются продукты присоединения карбена к непредельному соединению; называются карбеноидными [11, 1977, т. 46, с. 1787].

Наиболее характерными для карбенов являются два типа реакций: присоединение по кратным связям и внедрение в  $\sigma$ -связи. При присоединении метилена к углерод-углеродным кратным связям возможно образование циклопропанов, циклопропенов и бициклобутанов:



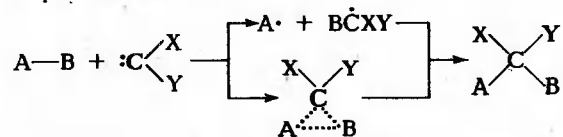
Стереохимия присоединения зависит от того, в каком состоянии — синглетном или триpletном — находится карбен. Присоединение синглетных карбенов по двойной связи протекает *цис*-стереоспецифично, тогда как триpletные карбены, как правило, присоединяются нестереоспецифично.

Вследствие очень большой реакционной способности карбены способны присоединяться к  $\pi$ -связи бензольного ядра с образованием неустойчивого бициклического соединения, которое быстро изомеризуется в циклогептатриенил-катион:

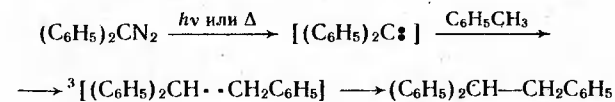




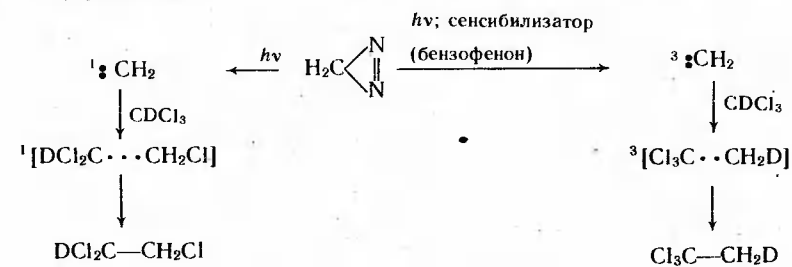
Своеобразной реакцией карбенов является способность их внедряться по связи C—H, C—Hal, C—Si. Внедрение карбена может протекать по двум разным механизмам — свободнорадикальному и синхронному с одновременным разрывом старой и образованием новой связи:



Внедрение триплетных карбенов может осуществляться только по первому пути, так как синхронный механизм запрещен в соответствии с законом сохранения спина. В этом случае при внедрении по C—H-связи в качестве промежуточного продукта образуется триплетная радикальная пара (зафиксирована методом химической поляризации [98, с. 15]). Реакция протекает по следующему пути:



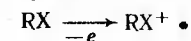
В зависимости от того, в каком состоянии находится метилен, реакция с дейтерохлороформом протекает с внедрением по разным связям:



Триплетные карбены и в других случаях легко отрывают атомы водорода с образованием радикальных пар.

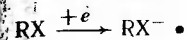
#### ИОН-РАДИКАЛЫ \*

Ион-радикалы образуются при окислении или восстановлении органических соединений. Если молекула теряет один электрон под действием окислителя, образуется катион-радикал:

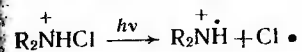


\* См. [182; 17, 1976, т. 13, с. 155].

При присоединении электрона к нейтральной молекуле образуются анион-радикалы:



Ион-радикалы могут также образовываться за счет гомолитического разрыва связи в заряженных частицах, например:



Наиболее распространенными являются ион-радикалы — производные ароматических соединений. Поскольку в ароматических молекулах имеются высокие по энергии заполненные орбитали, отрыв электрона приводит к образованию катион-радикала. При этом не происходит разрыва  $\sigma$ -связей, и возникающий положительный заряд оказывается делокализованным по многим атомам ароматического ядра. Естественно, что отрыв электрона происходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО).

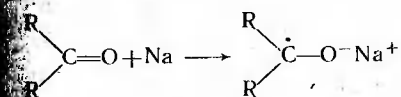
Образование анион-радикалов происходит аналогично. Перенос электрона от восстановителя происходит на низшую свободную молекулярную орбиталь молекулы (НСМО).

Одним из распространенных методов получения анион-радикалов является одноэлектронное восстановление ароматических углеводородов в апротонных средах:



Образующиеся анион-радикалы достаточно стабильны и могут быть охарактеризованы спектрами ЭПР. Стабильность анион-радикалов растет при переходе от бензола к полициклическим ароматическим углеводородам.

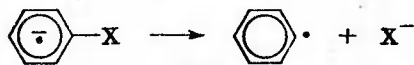
Достаточно стабильными являются также и кетилы, образующиеся при взаимодействии карбонильных соединений со щелочными металлами:



Анион-радикалы образуются также при электрохимическом восстановлении органических соединений с контролируемым потенциалом [183].

Катион-радикалы образуются при взаимодействии нейтральных органических соединений с разнообразными окислителями. Возможно также образование катион-радикалов при фотолизе протонированных ароматических молекул [48, 1984, с. 1541].

В химических реакциях ион-радикалы ведут себя весьма своеобразно, так как могут проявлять свойства как радикалов, так и органических ионов. Одной из важнейших реакций ион-радикалов является их фрагментация, например:



Подобные процессы играют большую роль в реакциях замещения в ароматическом ряду и будут более подробно рассмотрены в соответствующих главах.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ

Успешное распутывание сложного механизма доставляет эстетическое удовлетворение, и это всегда привлекало химиков, хотя если иногда они отрицали это.

*Л. Гаммет*

Установление механизмов органических реакций всегда было одной из важнейших задач теоретической органической химии. Достаточно давно стало очевидным, что стехиометрическое уравнение реакции еще ничего не говорит о том, через какие стадии проходит реакция, какие промежуточные соединения могут образовываться на отдельных стадиях. Сложность регистрации этих промежуточных соединений (обычно их называют интермедиами) связана с тем, что вследствие их высокой реакционной способности стационарная концентрация их в реагирующей системе очень мала. Поэтому зафиксировать их непосредственно удается только в некоторых, особо благоприятных случаях, и для подтверждения их участия в реакции следует, как правило, использовать косвенные методы.

Одним из возможных подходов к исследованию механизма реакции является полный квантовохимический расчет всех изменений, происходящих в реагирующей системе на пути от исходных соединений к продуктам. Хотя в этой области и достигнуты большие успехи, математические сложности таких расчетов делают их возможными только для простейших случаев, которые скорее можно рассматривать как модельные, чем описывать поведение реальных, зачастую очень сложных, молекул; реакционная способность которых интересует химиков-органиков. Подробно с этим подходом и достигнутыми при его использовании результатами можно познакомиться по монографии [191]. Значительно чаще о механизме реакции судят на основании экспериментальных данных — по кинетическим и стереохимическим закономерностям, составу продуктов, регистрации в реакционной системе малостабильных интермедиагов или продуктов их превращений и т. д. При этом следует ясно понимать, что предлагаемый механизм реакции всегда является более или менее правдоподобной гипотезой, объясняющей известные экспериментальные факты, и появление новой информации может привести к детализации, а иногда и к полному пересмотру сложившихся представлений о механизме того или иного процесса.

Одним из важнейших критериев правильности механизма реакции является его предсказательная сила. Зная механизм реакции, мы должны правильно предсказывать изменения в реакционной способности реагирующих соединений при варьировании их строения. Поскольку в последние годы в учении о реакционной способности органических соединений достигнут значительный прогресс, эти предсказания в настоящее время не являются чисто качественными, а могут носить количественный характер. Знание детального механизма нередко дает возможность количественного предсказания скорости, а также селективности органического процесса. Поскольку изменения в условиях проведения реакции и, в первую очередь, смена растворителя, а также типа катализа может приводить к смене механизма, у химика-органика появляется возможность изменять течение процесса и решать задачи целенаправленного органического синтеза. Знание структурных, кинетических и стереохимических закономерностей для отдельных стадий многостадийного органического синтеза позволяет прогнозировать оптимальные пути синтеза сложных молекул и априорно оценивать перспективность того или иного метода.

Еще одно очень важное требование к механизму реакции — его общность. Хотя, несомненно, изменение структуры реагирующих молекул может привести к смене механизма реакции или к параллельному течению одного процесса по двум конкурирующим механизмам, все же, как правило, большие ряды структурно близких соединений реагируют по единому механизму. Это дает возможность предсказывать изменения в течении детально не изученных реакций по аналогии с хорошо исследованными случаями. При этом многие закономерности являются достаточно универсальными и могут быть перенесены на процессы, в значительной степени отличающиеся от модельных. Понимание этой общности, умение видеть единые закономерности в самых различных по типу органических реакциях — одна из важнейших задач, к решению которой должен стремиться химик-органик при изучении представлений о механизмах органических реакций.

## Глава VII

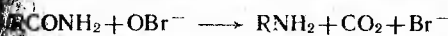
### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Экспериментальное установление механизмов органических реакций требует совместного использования различных методов. Для исследования роли отдельных стадий в сложном процессе эффективным является изучение малостабильных интермедиатов — карбкатионов, карбанионов, свободных радикалов. Со

войствами этих частиц мы познакомились в предыдущих главах книги. Значительное место в исследовании механизмов занимают топные методы. В то же время наиболее полную информацию о механизме реакции можно получить при изучении ее кинетических и стереохимических закономерностей. В данной главе все эти методы будут рассмотрены только в самом общем виде. С их практическими приложениями мы познакомимся более подробно в третьей и четвертой частях книги при обсуждении механизмов конкретных органических процессов. Там же будут детально рассмотрены возможности использования взаимосвязи между строением органических соединений и их реакционной способностью для установления механизмов реакций.

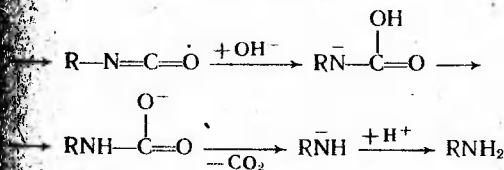
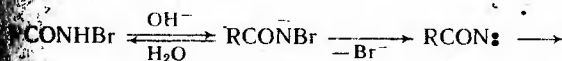
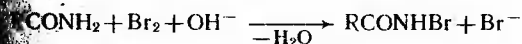
### КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Понятие «механизм реакции» чрезвычайно широко используется в органической химии. Первоначально под механизмом реакции понимали набор последовательных стадий сложного процесса. Так, взаимодействие амидов карбоновых кислот с гипогалогенидами (перегруппировка Гоффмана) может быть описано следующим суммарным уравнением:



Характеризуя исходное и конечное состояния системы, это уравнение, однако, ничего не говорит о том, как протекает реакция.

Для перегруппировки Гоффмана была предложена схема, основанная на образовании в результате ряда последовательных стадий малостабильных промежуточных продуктов (интермедиатов) [4, с. 550]:

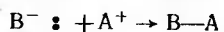


По более поздним данным, образования свободного нитрена  $\text{RCON} \text{:}$  в этой реакции не происходит, а изоцианат образуется непосредственно из аниона  $\text{RCON}^- \text{Br}$  [38, 1971, т. 44, с. 1632, 1776].

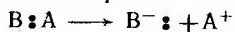
На отдельных стадиях (они называются элементарными стадиями) могут получаться как относительно стабильные соединения (например, изоцианаты в рассматриваемой реакции), так и малостабильные высокорекционноспособные частицы (ионы и нитрены в данной реакции, а также свободные радикалы, карбены и т. д.). Совокупность последовательных элементарных стадий и называли механизмом процесса.

Дальнейшее развитие теоретических представлений привело к тому, что в настоящее время при рассмотрении механизма процесса не ограничиваются перечислением элементарных стадий, но подробно исследуют, каким образом каждая из этих стадий осуществляется, как происходит разрыв старых и образование новых связей, какие изменения претерпевает сольватная оболочка и т. д., понимая под механизмом реакции описание всех состояний, через которые проходит реагирующая система от реагентов к продуктам. При этом можно уже говорить о механизме элементарной стадии, уделяя особое внимание описанию начальных и конечных продуктов каждой элементарной стадии и переходных состояний этих стадий, а также изучению стереохимии процесса.

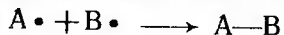
Элементарные стадии можно классифицировать по способу нарушения и образования химических связей. Наиболее часто встречаются ионные, или гетеролитические, и радикальные, или гомолитические, процессы. При гетеролитическом образовании связи один из атомов, между которыми она образуется, предоставляет пару электронов, а второй свободную орбиталь:



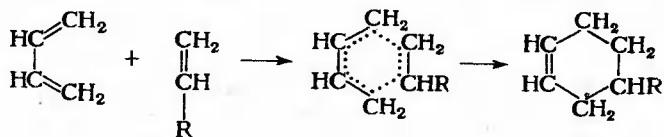
Гетеролитический разрыв связи происходит аналогично:



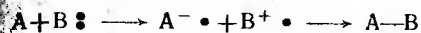
При гомолитическом образовании связи каждый из атомов предоставляет один электрон:



В настоящее время известен ряд процессов, в которых происходит одновременный разрыв и образование нескольких связей за счет синхронного перемещения электронов в циклическом комплексе. В этом случае говорить о гомолитическом или гетеролитическом характере реакций не имеет смысла, и такие процессы обычно называют согласованными (используется также термин «многоцентровые процессы»). Примером согласованного процесса может служить реакция Дильса—Альдера:



В последние годы показано, что передача пары электронов для образования связи не обязательно должна происходить в одну стадию. Возможен процесс, при котором первоначально один из атомов передает один электрон с образованием ион-радикала, и далее происходит образование связи за счет спаривания электронов:

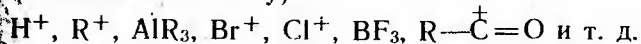


Такого типа стадии называют процессами одноэлектронного переноса [129]. Фактически стадия одноэлектронного переноса является окислительно-восстановительной реакцией.

При гетеролитическом образовании связи атом, имеющий пару электронов, за счет которой образуется ковалентная связь (т. е. взаимодействующий с электронодефицитным атомом), называют нуклеофильным, а реакции с участием таких реагентов рассматривают как реакции нуклеофильного замещения, присоединения или отщепления. Частица, предоставляющая свободную орбиталь для образования связи, называется электрофильной, и реакции с участием таких реагентов рассматривают как электрофильные.

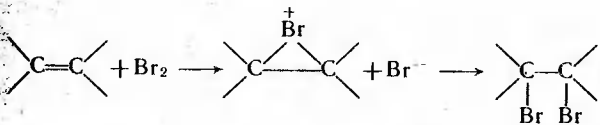
К нуклеофильным реагентам относятся частицы, имеющие занятую орбиталь с достаточно высокой энергией (обычно неподеленную пару электронов). В соответствии с классификацией Льюиса, такие реагенты можно рассматривать как основания:  $Hal^-$ ,  $OH^-$ ,  $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $RCOO^-$ ,  $NR_3$ ,  $H_2O$ ,  $CN^-$ ,  $R^-$  и т. д.

К электрофильным реагентам относятся ионы и молекулы, имеющие достаточно низкую по энергии свободную орбиталь (кислоты по Льюису):

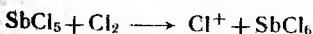


Таким образом, процесс гетеролитического образования ковалентной связи, т. е. реакцию между электрофилом и нуклеофилом, можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие.

В зависимости от типа реакции, многие реагенты могут проявлять как электрофильные, так и нуклеофильные свойства. Например, в реакциях присоединения по кратной связи галогены выступают в роли электрофильных реагентов (за счет наличия свободных *d*-орбиталей):

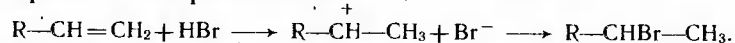


тогда как в следующей реакции:

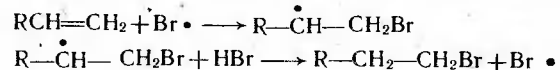


молекула хлора выступает в роли нуклеофильного реагента (за счет наличия неподеленных пар электронов у атома хлора). Галогеноводороды обычно присоединяются к кратным связям как электрофильные реагенты. Однако с эфирами ацетиленкарбоновых кислот, где электрофильное присоединение затруднено в результате сильного электроноакцепторного воздействия карбоксильных групп, реакция идет как нуклеофильный процесс.

Механизм реакции зависит не только от строения реагирующих веществ, но и от условий проведения реакции. Так, в отсутствие пероксидов присоединение бромоводорода к олефинам протекает по механизму ионного электрофильного присоединения, и ориентация присоединения осуществляется в соответствии с правилом Марковникова:



В то же время в присутствии пероксидов реакция идет по цепному свободнорадикальному механизму:



Так как закономерности, на которых основано соблюдение правила Марковникова, относятся только к ионным процессам, в последнем случае оно оказывается неприменимым — присоединение идет против правила Марковникова. Различие в механизмах приводит также к тому, что и влияние строения реагирующих соединений на скорость процесса оказывается различным.

Таким образом, знание механизма реакции необходимо для предсказания направления процесса, а также влияния структуры реагирующих соединений и условий проведения реакции на ее направление и реакционную способность изучаемых соединений. В связи с этим установление механизма реакции является одной из важнейших задач теоретической органической химии.

#### МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ \*

Предполагаемый механизм реакции всегда следует рассматривать только как более или менее вероятную гипотезу. Для того чтобы мы были уверены в правильности предлагаемого механизма, необходимо, чтобы эта гипотеза непротиворечиво объясняла все имеющиеся экспериментальные данные и обладала предсказательной силой, т. е. чтобы на ее основе можно было предсказывать поведение реагирующей системы. Если при проверке предполагаемого механизма получен отрицательный результат, можно считать, что данный механизм опровергнут. Если же получен положительный результат, это только несколько увеличивает правдо-

\* См. [120, 130—132, 157, 184, 185].

подобность предполагаемого механизма. Поэтому при установлении механизма реакции необходимо использовать целый комплекс доказательств. «Природа может ответить «Да» или «Нет», но она шепчет один ответ и громогласно произносит другой; ее «Да» условно, ее «Нет» — определенно» (Д. Поппа).

При изучении сложного процесса первоначально стараются выделить отдельные стадии предполагаемого механизма, остановив реакцию на одном из промежуточных соединений и охарактеризовав его. Так, для рассмотренной выше перегруппировки Гоффмана при проведении реакции в апротонных растворителях удается остановить процесс на стадии образования изоцианатов, что может служить подтверждением предполагаемого механизма [55, 1980, с. 2223]. Если предполагаемые промежуточные соединения нестабильны в условиях реакции, но могут быть получены в устойчивом виде другими способами, следует изучить их поведение в условиях рассматриваемого процесса. Если при этом образуются те же конечные продукты, это также может служить аргументом в пользу предполагаемого механизма. Так, было показано, что в условиях перегруппировки Гоффмана бромамиды действительно переходят в изоцианаты и амины.

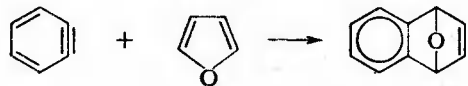
Образование короткоживущих интермедиатов (ионов, свободных радикалов и др.) в некоторых случаях удается зафиксировать с помощью физических методов исследования. Для обнаружения малостабильных свободных радикалов как интермедиатов в органических реакциях широко применяется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В последние годы наряду с методом ЭПР для изучения механизмов реакций и фиксации свободнорадикальных стадий процесса широко применяется метод химической поляризации ядер (ХПЯ) [166; 186, с. 344].

Смысл явления ХПЯ заключается в том, что при проведении химической реакции в магнитном поле в тех случаях, когда реакция идет с промежуточным образованием свободных радикалов, в спектрах магнитного резонанса продуктов может обнаруживаться или аномально большое поглощение, или радиоизлучение, которое может быть зафиксировано в течение времени ядерной релаксации (1—30 с). Наличие ХПЯ в продукте может служить признаком того, что он образовался в результате рекомбинации свободнорадикальной пары, а вид спектра дает возможность судить о природе этой пары. Использование ХПЯ позволило подтвердить свободнорадикальный характер некоторых перегруппировок, а также сделать вывод о механизме распада азосоединений. С помощью метода ХПЯ удается различить, проходят реакции карбенов через синглетное или триплетное состояние карбена. В ряде случаев метод ХПЯ позволяет не только сделать качественные выводы о механизме процесса, но и оценить скорости быстрых элементарных стадий. Так, при помощи ХПЯ были измерены скорости взаимодействия бензильного радикала с  $CCl_3Br$  и  $CCl_3SO_2Cl$

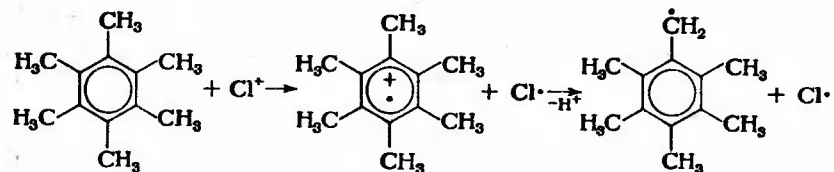


[44, 1971, т. 93, с. 446; 44, 1972, т. 94, с. 2207]. В настоящее время изучение ХПЯ все шире используется при исследовании механизмов реакций [11, 1976, т. 45, с. 761].

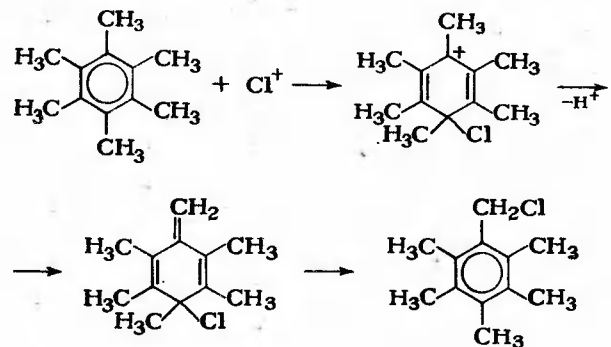
Во многих случаях малостабильные интермедиаты удается зафиксировать, вводя в реакционную смесь «ловушки», способные с ними реагировать с образованием стабильных соединений. Так, предположение об образовании дегидробензола в некоторых реакциях металлоорганических соединений удалось подтвердить, уловив дегидробензол в виде аддуктов с фураном [5, с. 904]:



Следует отметить, что регистрация в реакционной смеси малостабильного интермедиата не может считаться однозначным доказательством того, что основная реакция действительно идет через этот интермедиат. Возможны случаи, когда малостабильное промежуточное соединение хотя и регистрируется, но оно не лежит на основном маршруте реакции, а получается в результате побочного процесса. Например, для реакции хлорирования гексаметилбензола был предложен следующий механизм [55, 1974, с. 4305; 55, 1975, с. 41]:

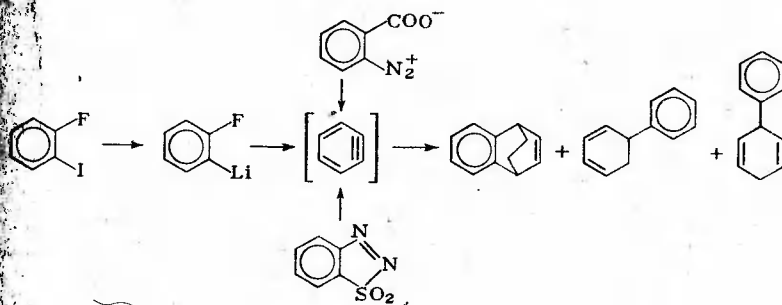


Авторы считали, что этот механизм доказан, так как катион-радикал был зафиксирован в реакционной смеси. Однако впоследствии было показано, что реакция идет как электрофильное замещение



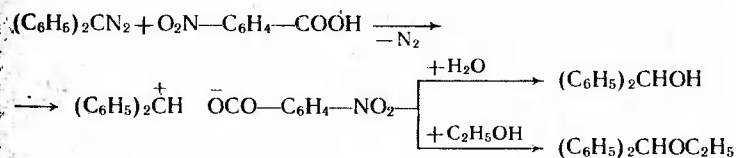
а катион-радикал образуется в результате побочного процесса [55, 1975, с. 2265, 2268].

Дополнительные доказательства того, что малостабильное промежуточное соединение действительно участвует в реакции, можно получить, генерируя его различными способами и изучая продукты реакции. Например, дегидробензол может быть генерирован различными методами;



Было показано, что соотношение продуктов, образующихся при взаимодействии циклогексадиена с источниками дегидробензола, одинаково, независимо от метода генерирования последнего. Это подтверждает гипотезу о промежуточном образовании общего малостабильного интермедиата в этих реакциях [55, 1963, с. 1071].

В то же время, если одна и та же частица, генерируемая различными методами, дает отличающиеся друг от друга продукты реакции или неодинаковое их соотношение, это может свидетельствовать о том, что реакция либо идет не по предполагаемому пути, либо идет по этому пути только частично. Было высказано предположение, что при сольволизе  $(C_6H_5)_2CHOCOC_6H_4NO_2$  в водно-спиртовом растворе продукты реакции  $(C_6H_5)_2CHON$  и  $(C_6H_5)_2CHOC_2H_5$  образуются только в результате взаимодействия растворителя с первоначально образующейся ионной парой  $(C_6H_5)_2\overset{+}{C}HO\overset{-}{C}O-C_6H_4-NO_2$ . Для проверки этой гипотезы та же ионная пара была генерирована в аналогичных условиях другим способом:

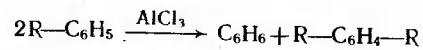


При этом было показано, что в этих реакциях отношение  $(C_6H_5)_2CHON / (C_6H_5)_2CHOC_2H_5$  различно. Это дало возможность сделать вывод, что в первом случае реакция, наряду с протекающим через ионную пару, частично осуществляется за счет прямой

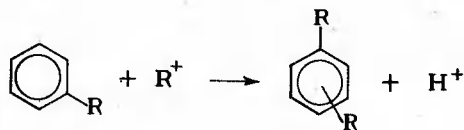
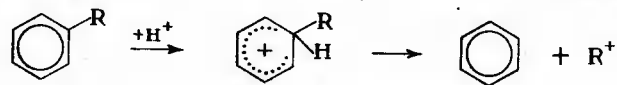
атаки растворителя на субстрат ( $S_N2$ -замещение) \* [55, 1973, с. 4215].

Предполагаемый механизм реакции должен правильно предсказывать изменения в реакционной способности исходных соединений при варьировании их структуры. Так, исходя из предполагаемого механизма перегруппировки Гоффмана, можно было сделать вывод, что замещение одного из атомов водорода амидной группы сделает невозможной указанную реакцию. Действительно, экспериментально было показано, что моно- и диалкиламиды карбоновых кислот не вступают в эту реакцию.

Существенную информацию о механизме реакции, а также подтверждение предполагаемого механизма можно получить на основании изучения строения образующихся продуктов и, в частности, наличия или отсутствия продуктов перегруппировок. Для реакции *транс*-алкилирования (диспропорционирования) алкилароматических углеводородов



априорно можно было предположить несколько механизмов, в том числе через алкилирование — дезалкилирование:

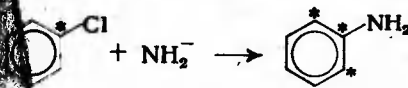


Однако для неразветвленных R этот механизм можно отбросить на том основании, что перенос первичных алкильных радикалов осуществлялся без перестройки углеродного скелета [133, с. 27]. В то же время известно, что первичные карбокатионы легко перегруппировываются в более устойчивые вторичные и третичные, и при предполагаемом механизме следует ожидать образования диалкилбензолов с перегруппированными в процессе реакции углеводородными радикалами.

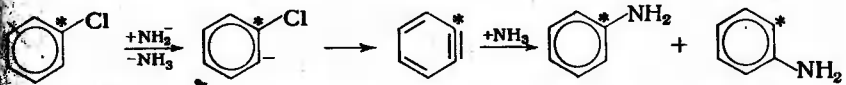
Применение изотопно меченных соединений позволяет обнаружить «скрытые» перегруппировки, при которых не происходит изменения строения молекулы. При изучении взаимодействия меченного по углероду хлорбензола с амидом калия в жидком аммиаке было показано, что в конечном продукте аминогруппа оказывается связанной не только с меченым атомом углерода, но и

\* Не исключено, что различия могут быть связаны с неодинаковой сольватацией ионных пар [51, 1982, с. 1099].

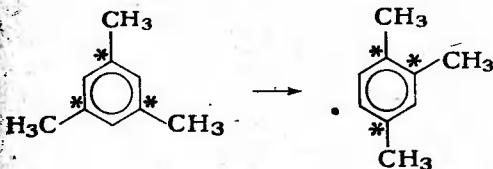
соседними, причем у атома углерода, при котором осуществляется замещение, остается 50 % метки:



Это показывает, что получается симметричный интермедиат. Отсюда следует, что реакция осуществляется не как прямое замещение галогена, а идет, вероятно, через образование дегидробензола:



С использованием меченых соединений было показано, что фотохимическая перегруппировка мезитилена в псевдокумол осуществляется за счет не миграции метильной группы, а скрытой перегруппировки бензольного кольца [44, 1964, т. 86, с. 2307; 44, 1965, т. 87, с. 675]:



Верное предсказание зависимости реакционной способности органической молекулы от ее строения, объяснение всех изменений в составе продуктов при варьировании структуры реагентов являются важными критериями правильности предложенного механизма реакции.

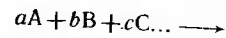
Наряду с изучением влияния структуры реагентов на направление процесса при определении механизма реакции очень важную информацию получают, исследуя влияние пространственного строения реагентов на скорости и соотношения образующихся продуктов, а также стереохимическое строение продуктов. Изучение стереохимии процесса является непременным условием детального описания механизма реакции. С примерами использования стереохимических данных для установления механизма реакции мы будем неоднократно встречаться далее.

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Наиболее интересную информацию о механизме реакции можно получить при изучении кинетических закономерностей процесса: измерении скоростей, установлении вида кинетического

ров активаций, а также в подробном исследовании количественной связи между строением реагирующих соединений и их реакционной способностью.

При классификации органических реакций их можно разделить по молекулярности, т. е. по числу частиц, участвующих в элементарном акте реакции. Известно, что скорость одностадийного процесса

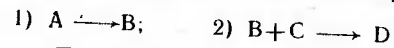


может быть выражена как

$$v = k [A]^a [B]^b [C]^c \dots$$

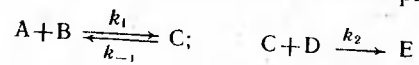
В связи с этим можно ожидать, что установив кинетический порядок реакции, удастся сделать вывод о числе молекул, участвующих в элементарном акте. Однако на практике даже в случае элементарных реакций порядок реакции может не совпадать с ее молекулярностью. Так, если один из реагентов берется в очень большом избытке, то его концентрация не будет существенным образом меняться в процессе реакции, и реакция будет иметь псевдонулевой порядок по этому компоненту, несмотря на то, что он включается в элементарный акт. Наиболее часто этот случай встречается при проведении реакций в растворе, когда молекула растворителя выступает в качестве реагента.

Еще более сложная ситуация возникает, если мы имеем дело с многостадийным процессом. Рассмотрим реакцию, которая протекает последовательно по следующей схеме:



Если для процесса, протекающего по представленной кинетической схеме, первая стадия является наиболее медленной\*, то суммарная скорость процесса не зависит от природы и концентрации реагента С. Если же скорости обеих стадий соизмеримы, то зависимость более сложна.

В органической химии чрезвычайно часты процессы, в которых на первой стадии происходит обратимое образование малостабильного промежуточного продукта с последующим его превращением в продукт реакции на второй, необратимой стадии. В частности, на первой стадии возможно протонирование или ионизация органической молекулы. Рассмотрим кинетическую схему процесса:



Используя метод квазистационарных концентраций (метод Боденштейна), можно показать, что скорость реакции выражается

\* Такая стадия называется скоростьюопределяющей или лимитирующей.

следующим соотношением:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A] [B] [D]}{k_{-1} + k_2 [D]}$$

Это выражение упрощается в двух предельных случаях. Если  $k_{-1} \ll k_2 [D]$ , то  $k_{-1} + k_2 [D] \approx k_2 [D]$  и уравнение для скорости процесса принимает следующий вид:

$$v = k_1 [A] [B]$$

В этом случае суммарная скорость реакции не зависит от [D], реакция имеет суммарный второй порядок. При такой кинетической схеме первая стадия является стадией, определяющей скорость реакции в целом.

Если же  $k_{-1} \gg k_2 [D]$ , то  $k_{-1} + k_2 [D] \approx k_{-1}$  и скорость реакции описывается выражением:

$$v = (k_1/k_{-1}) k_2 [A] [B] [D] = K_1 k_2 [A] [B] [D]$$

Реакция имеет суммарный третий порядок, суммарная скорость процесса прямо пропорциональна [D] и зависит не от константы скорости  $k_1$ , а от константы равновесия  $K_1$  первой стадии и константы скорости  $k_2$  второй стадии. В этом случае скоростьопределяющей стадией будет вторая. Естественно, что в промежуточной области зависимость скорости процесса от концентрации реагентов становится еще более сложной. Таким образом, установить молекулярность процесса, используя данные по кинетическому порядку реакции, удается только в некоторых благоприятных случаях. В то же время следует иметь в виду, что предлагаемый механизм процесса должен согласовываться с экспериментально полученным видом кинетического уравнения.

Наиболее широко при установлении механизмов реакции используются кинетические данные, связывающие строение реагирующих молекул, их реакционную способность и условия проведения реакции. Варьируя строение реагентов или изменяя растворитель, мы наблюдаем, к каким изменениям в скорости это приводит, и сопоставляем полученные результаты с предполагаемым механизмом реакции. Трактовка этой связи успешно осуществляется в рамках представлений о переходном состоянии, или активированном комплексе.

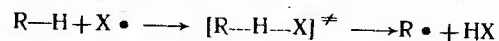
### ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ\*

Теория переходного состояния (теория абсолютных скоростей реакций) была разработана Эйрингом, а также Эвансом и Поляни. В основе теории лежит предположение о том, что при переходе от реагентов к продуктам реагирующая система должна

\* См. [134; 36, 1977. т. 22, с. 245].

пройти через некоторое состояние, отвечающее максимуму энергии, т. е. перейти через некоторый энергетический барьер. Состояние, соответствующее вершине барьера, называется активированным комплексом или переходным состоянием (обычно эти понятия употребляются как синонимы).

Рассмотрим применение основных идей теории переходного состояния на примере реакции отрыва атома водорода от молекулы свободным радикалом X.



Если бы реакция происходила с первоначальной полной диссоциацией по связи R—H, энергия активации реакции не могла быть ниже, чем энергия диссоциации этой связи. Поскольку, как правило, энергия активации таких реакций существенно меньше, очевидно, что по мере разрыва связи R—H одновременно происходит образование связи H—X, что и компенсирует частично энергию, затрачиваемую на разрыв связи R—H. Будем считать, что группы R, H и X располагаются на одной прямой. Тогда можно рассмотреть и энергию системы как функцию расстояний  $l_{R-H}$  и  $l_{H-X}$  (рис. VII-1). Каждому взаимному расположению атомов соответствует энергия, изображаемая точкой на трехмерной потенциальной поверхности. В исходном состоянии (точка 1) радикал X· не взаимодействует с молекулой R—H, и минимум энергии достигается при расстоянии  $R \cdots H = l_0$ , равном длине связи R—H в стабильной молекуле. Движение по линии 1—2 соответствует диссоциации исходной молекулы по связи C—H, и изменение энергии может быть представлено кривой Морзе

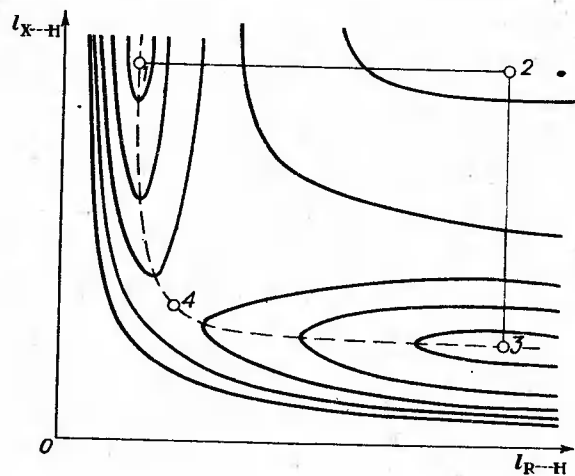


Рис. VII-1. Поверхность потенциальной энергии для бимолекулярной реакции  $RH + X \cdot \longrightarrow R \cdot + HX$

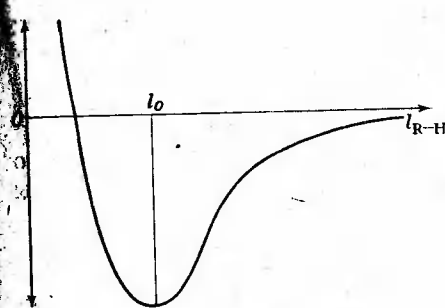


Рис. VII-2. Зависимость энергии связи от расстояния между атомами



Рис. VII-3. Изменение потенциальной энергии реагентов при движении по координате реакции

(рис. VII-2). Точно так же точка 3 (рис. VII-1) соответствует конечному состоянию, в котором отсутствует взаимодействие между образовавшейся молекулой H—X и радикалом R·. Точка 2 соответствует состоянию, в котором находятся частицы R·, H·, X·, не взаимодействующие друг с другом.

Потенциальная поверхность, изображающая энергию системы как функцию расстояния между R, H, X, состоит из двух «долин» и перевала между ними. При переходе из одной долины, в которой находятся исходные вещества, в другую, в которой находятся конечные, необходимо перейти через некоторую область, энергия которой выше, чем энергии исходных и конечных веществ. Этот переход осуществляется таким образом, чтобы увеличение энергии на пути реакции было минимальным. Такой путь на потенциальной поверхности 1—4—3 называется маршрутом реакции, а его проекция на плоскость — координатной реакции. Седловая точка 4, в которой энергия принимает максимальное значение, соответствует переходному состоянию, или активированному комплексу. Изменение потенциальной энергии при движении по маршруту реакции представлено на рисунке VII-3.

Аналогичную потенциальную поверхность можно построить и для более сложных систем. В общем случае, когда в процессе реакции изменяется положение  $n$  атомов, необходимо строить поверхность в пространстве  $3n-6$  измерений. Чтобы упростить картину, обычно рассматривают общую энергию только как функцию расстояний R—H и X—H, считая, что все остальные структурные параметры (длины связей, не участвующих в реакции, межсвязевые углы) принимают такие значения, при которых суммарная энергия системы минимальна. Это позволяет свести проблему к построению обычной трехмерной поверхности.

Основным предположением теории абсолютных скоростей реакций является то, что активированные комплексы (переходные

состояния) находятся в равновесии с исходными соединениями. Это позволяет вывести основное уравнение для константы скорости реакции  $k$ , которое в термодинамической формулировке выглядит следующим образом:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta H_0^\ddagger / RT} e^{\Delta S_0^\ddagger / R}$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $\Delta H_0^\ddagger$  — энтальпия активации;  $\Delta S_0^\ddagger$  — энтропия активации;  $\kappa$  — трансмиссионный фактор, учитывающий, что не все активированные комплексы превращаются в продукты реакции; обычно значение  $\kappa$  принимается равным единице.

Вывод этого выражения требует введения ряда дополнительных допущений, которые не могут быть строго обоснованы. В связи с этим теория переходного состояния и обоснованность ее основного уравнения неоднократно подверглась критике [29, 1955, т. 29, с. 1116]. Тем не менее, относительная простота и большая универсальность теории переходного состояния привели к тому, что она является основным методом трактовки реакционной способности органических соединений.

До сих пор мы рассматривали поверхность потенциальной энергии, а в основное уравнение входит гиббсова энергия активации. В связи с этим в последние годы начали широко использовать понятие о поверхности энергии Гиббса [113, с. 148; 22, т. 3, с. 3]. Кроме того, во многих случаях можно считать, что для однотипных реакций изменения энтропии в процессе реакции приблизительно одинаковы. Это позволяет свести проблему рассмотрения поверхности энергии Гиббса к уже разобранному нами случаю, так как различия в скоростях реакций определяются прежде всего изменениями потенциальной энергии при переходе от одного члена рассматриваемого ряда к другому.

Из изложенного ясно, что скорость реакции должна зависеть только от разности энергий Гиббса исходного состояния и активированного комплекса, а не от вида поверхности потенциальной энергии (или энергии Гиббса) по пути к переходному состоянию. Следовательно, если нас интересует проблема предсказания скорости процесса, нам безразлично, каким образом система пришла к переходному состоянию. В связи с этим основное внимание при трактовке реакционной способности обращается на строение и энергии исходных соединений и активированного комплекса. При этом мы можем рассматривать активированный комплекс как квазимолекулу, в которой одно из колебаний заменено движением системы вдоль координаты реакции, приводящим к продуктам. Используя богатый материал органической химии по зависимости энергии стабильных органических молекул от их строения, можно судить об изменениях в энергии переходного состояния при варьировании строения реагентов, а используя данные по энергиям

активации органических молекул. — о влиянии растворителя на скорость реакций.

Если нас интересует, как изменится скорость процесса при варьировании структуры исходных соединений, растворителя и других факторов, мы должны определить, как это варьирование скажется на энергии исходного состояния и активированного комплекса, и установить, где это влияние больше. Поскольку при этом мы рассматриваем активированный комплекс как квазимолекулу и применяем те же структурные закономерности, что и в случае стабильных молекул, ионов и радикалов, то при таком подходе деление электронных эффектов на статические и динамические, которое раньше проводилось в большинстве книг по теоретическим вопросам органической химии, теряет смысл. На нецелесообразность такого деления неоднократно указывалось в литературе.

Теперь мы можем уточнить наше определение механизма реакции с учетом представлений теории переходного состояния. Механизмом сложной реакции мы будем называть совокупность интермедиатов и переходных состояний, лежащих на маршруте реакции. В том, чтобы максимально подробно и точно описать их свойства (строение, распределение электронной плотности, стереохимию, энергии, взаимодействие с растворителем и т. д.), заключается задача исследователя, изучающего механизм реакции. «Изучение механизма реакции — это попытка описать превращение исходных веществ в продукты химической реакции с той же точностью и так же подробно, как структурная и электронная теории описывают исходные и конечные молекулы» (П. Бартлетт) [46, с. 18].

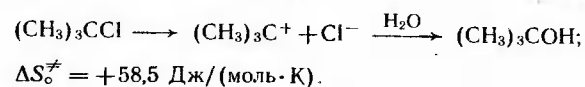
При выводе основного уравнения теории переходного состояния использовалось предположение о равновесии между исходными соединениями и активированными комплексами. Это предположение применимо для большинства реакций в растворе. Для мономолекулярных реакций в газовой фазе, а также для очень быстрых реакций в растворе, когда движение реагирующей системы по координате реакции происходит быстрее, чем релаксация растворителя, метод активированного комплекса может оказаться непригодным. Кроме того, он неприменим к реакциям возбужденных молекул, в которых имеет место пересечение поверхностей потенциальных энергий (например, ко многим фотохимическим реакциям), а также к реакциям, в которых основную роль играют квантовые эффекты (туннельный эффект и др.). Тем не менее, в большинстве случаев, интересующих химика-органика, теория переходного состояния дает хорошие результаты.

При анализе рис. VII-3 можно сделать важный вывод. Если какая-либо реакция обратима, то естественно, что маршрут реакции и переходное состояние будут одинаковы для прямой и обратной реакций. Из этого следует принцип микроскопической обра-

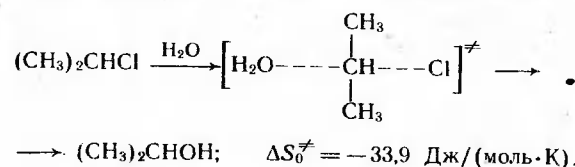


тимости: в идентичных условиях прямая и обратная реакции протекают по одному и тому же механизму.

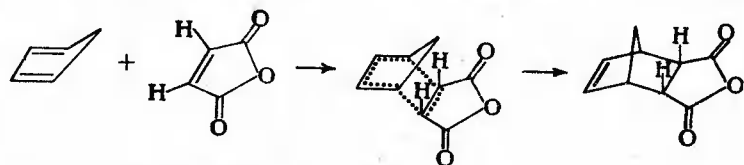
Используя основное уравнение теории абсолютных скоростей реакций и изучая зависимость скорости реакции от температуры, мы можем определить энтальпию и энтропию активации, характеризуя тем самым активированный комплекс. Параметры активации могут быть использованы для установления механизма реакции и, в частности, ее молекулярности. Так, можно ожидать, что бимолекулярные реакции должны характеризоваться отрицательными энтропиями активации, так как при переходе от исходных соединений к активированному комплексу происходит уменьшение числа степеней свободы реагирующей системы. При этом, чем в большей степени упорядоченным является переходное состояние, тем более отрицательное значение будет принимать энтропия активации. В реакциях же, сопровождающихся диссоциацией, можно ожидать увеличения энтропии при переходе от исходного состояния к активированному комплексу. Например, гидролиз *трет*-бутилхлорида происходит за счет предварительной диссоциации по связи C—Cl, причем молекула воды не участвует в образовании новой ковалентной связи в активированном комплексе:



В то же время гидролиз изопропилхлорида происходит с нуклеофильным участием молекулы воды:



Реакция Дильса — Альдера, переходное состояние которой отличается высокой упорядоченностью, как правило, характеризуется высокими отрицательными значениями энтропии активации:



$$\Delta S_0^\ddagger = -150,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Реакции, сопровождающиеся разрывом связей (диссоциативные процессы), обычно имеют более высокие энтальпии актива-

ции, чем реакции, в которых разрыв и образование связей происходят более или менее синхронно и где затрата энергии на разрыв одной связи в переходном состоянии частично компенсируется энергией образования другой связи.

Хотя активационные параметры и полезны при трактовке механизмов органических реакций, их использование, однако, не имеет универсального характера. Наиболее часто осложнения вносит влияние растворителя. Увеличение сольватации активированного комплекса по сравнению с исходными соединениями может приводить к отрицательным значениям энтропии активации даже в случае диссоциативных процессов, так как при этом происходит уменьшение числа степеней свободы молекул растворителя. В то же время энтальпия активации при увеличении сольватации уменьшается. В связи с этим использование параметров активации для характеристики механизмов реакций в растворах требует осторожности и подробного анализа эффектов растворителя в каждом отдельном случае.

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ\*

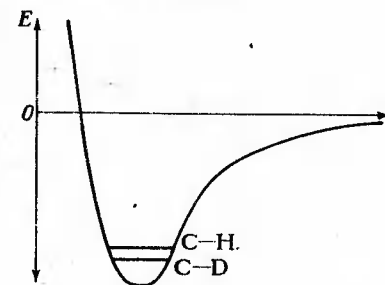
В органической химии довольно часты случаи, когда замена одного изотопа в молекуле другим (например, замена протия на дейтерий) приводит к изменению реакционной способности этой молекулы, т. е. к изменению скорости реакции. Это явление называется кинетическим изотопным эффектом, и его объяснение непосредственно следует из квантовой механики.

Наиболее легко понять природу первичного изотопного эффекта, т. е. эффекта, возникающего при изотопном замещении одного из атомов связи, которая разрывается или образуется в результате реакции. Рассмотрим потенциальную кривую для валентного колебания связи C—H (рис. VII-4).

Из квантовой механики следует, что минимальная энергия системы не будет соответствовать минимуму этой кривой, а будет превышать его на значение нулевой энергии колебания, которая равна

$$U_0 = 0,5h\nu, \quad \text{где } \nu \text{ — частота валентного колебания C—H-связи.}$$

Рис. VII-4. Частоты валентных колебаний связей C—H и C—D



\* См. [18, с. 95; 130; 135; 136].

В свою очередь  $\nu$  зависит от массы связанных атомов  $a$  и  $b$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

где  $f$  — силовая постоянная связи;  $m$  — приведенная масса,  $m = m_a m_b / (m_a + m_b)$ .

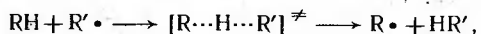
Вследствие этого нулевая энергия С—Н-связи несколько выше, чем нулевая энергия колебания С—D-связи (приблизительно на 5,0 кДж/моль). В связи с этим энергия, необходимая для разрыва С—D-связи, больше, чем энергия, требующая для разрыва С—Н-связи.

Аналогичная картина наблюдается и при изотопном замещении других атомов. Так как во всех остальных случаях различие в массах изотопов значительно меньше, чем для атома водорода, изотопные эффекты также будут существенно меньше. Были вычислены\* следующие значения максимальных кинетических изотопных эффектов для различных связей при 25 °С [136]:

$k_H/k_D$	7	$k_{14N}/k_{15N}$	1,045
$k_H/k_T$	18	$k_{16O}/k_{18O}$	1,063
$k_{12C}/k_{13C}$	1,092	$k_{32S}/k_{34S}$	1,015

В реальной химической реакции кинетические изотопные эффекты, как правило, не достигают максимальных значений, так как связь в активированном комплексе разрывается не полностью. Для диссоциации по связи С—Х кинетический изотопный эффект будет тем больше, чем больше различие в силовых постоянных связи С—Х в исходном и переходном состоянии, т. е. чем больше связь С—Х разорвана в активированном комплексе (рис VII-5).

Для реакций переноса атома кинетический изотопный эффект принимает максимальное значение, когда силовые постоянные разрываемой и образующейся связей равны в переходном состоянии, т. е. когда строение активированного комплекса близко к симметричному. Так, при свободнорадикальном отрыве атома водорода максимального кинетического изотопного эффекта водорода можно ожидать в реакции:



где  $R = R'$ , так как в этом случае переходное состояние должно быть симметричным, т. е. порядки связей  $R \cdots H$  и  $R' \cdots H$  должны быть равны.

По мере уменьшения симметрии переходного состояния, т. е. по мере приближения строения активированного комплекса к исходным или конечным соединениям, кинетический изотопный

\* В зависимости от метода вычисления значения кинетических изотопных эффектов могут несколько различаться.

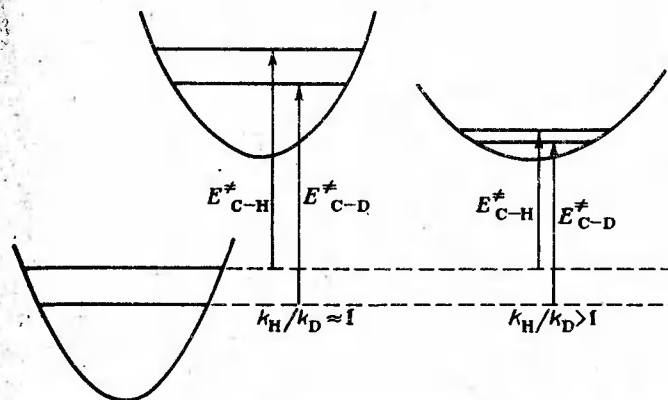
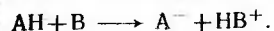


Рис. VII-5. Зависимость изотопного эффекта водорода от силовой постоянной разрываемой связи С—Н в переходном состоянии

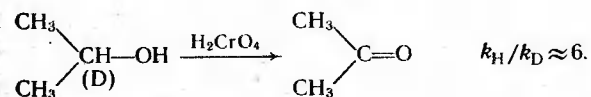
эффект водорода уменьшается. Те же соотношения наблюдаются и для реакций переноса протона:



Кинетический изотопный эффект принимает максимальное значение при  $pK_a AH \approx pK_a BH^+$  [13, 1961, т. 61, с. 265, 14, 1974, т. 3, с. 513].

Таким образом, если связь, в которой произведено изотопное замещение, разрывается в скоростьопределяющей стадии реакции, можно ожидать появления кинетического изотопного эффекта, т. е. соединение с тяжелым изотопом будет реагировать с меньшей скоростью. \* Такие изотопные эффекты называют первичными.

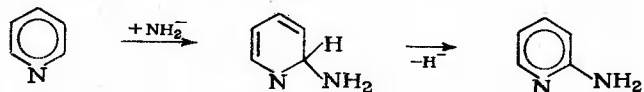
Установление значений кинетических изотопных эффектов может дать полезную информацию о механизме реакции и, прежде всего, помочь в определении скоростьопределяющей стадии процесса. Так, было показано, что при окислении изопропилового спирта хромовой кислотой наблюдается значительный изотопный эффект [44, 1949, т. 71, с. 25]:



С этим наблюдением согласуются только те механизмы процесса, при которых разрыв С—Н-связи происходит на скоростьопределяющей стадии реакции.

\* Если разрыв связи, в которой производится изотопное замещение атома, происходит на предравновесной стадии, наблюдается равновесный изотопный эффект, связанный с тем, что константа равновесия  $RH + R'D \rightleftharpoons R'H + RD$  может отличаться от единицы. Как правило, равновесные изотопные эффекты невелики.

В реакции аминирования пиридина первичный кинетический изотопный эффект отсутствует [39, 1965, т. 43, с. 725]. Это свидетельствует о том, что в лимитирующей стадии разрыва связи C—H не происходит. В связи с этим становится вероятным предположение, что реакция идет как нуклеофильное присоединение к  $\pi$ -системе пиридинового кольца, причем скоростьюопределяющей является первая стадия:



При протекании химической реакции изменяются не только частоты валентных колебаний разрывающихся и образующихся связей, но могут также изменяться частоты как валентных, так и деформационных колебаний других связей, не затрагиваемых непосредственно в реакции. Например, в реакции



частоты колебаний C—H-связей изменяются за счет изменения гибридизации атомов углерода. Изменение состояния нереагирующих связей приводит к тому, что возможно появление кинетических изотопных эффектов при замещении атомов, связи которых непосредственно не участвуют в реакции. Такие изотопные эффекты называются вторичными [16, 1983, т. 14, с. 205]. Упрощенно можно сказать, что если происходит увеличение силовой постоянной связи (связь становится прочнее), соединение с тяжелым изотопом должно реагировать быстрее, чем с легким; наблюдается обратный изотопный эффект. Если происходит ослабление связи, соединение с более легким изотопом реагирует быстрее.

Вторичные изотопные эффекты невелики; обычно рассматривают только вторичные изотопные эффекты атома водорода, находящегося в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении к реакционному центру [18, с. 95]. Расчеты показывают, что при замещении атома протия на дейтерий в  $\alpha$ -положении максимальное значение вторичного изотопного эффекта может достигать 1,6—1,7, а при замещении протия в  $\beta$ -положении оно составляет 1,15 (на  $\text{CD}_3$ -группу — соответственно 1,15<sup>3</sup> = 1,52). Таким образом, если в реакции значение кинетического изотопного эффекта водорода больше 2, можно с уверенностью сказать, что он является первичным изотопным эффектом.

Хотя теоретически трактовка вторичных изотопных эффектов весьма сложна, приближенно можно считать, что они появляются за счет различия электронных эффектов связей C—H и C—D. Связь C—D — более сильный донор по полярному эффекту, но более слабый донор по эффекту сопряжения.

Различают также стерические изотопные эффекты [17, 1973, т. 10, с. 1].

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОСТАВА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

В органической химии часты случаи, когда из одних и тех же реагентов параллельно образуются несколько продуктов. Так, при нитровании алкилбензолов образуется смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных производных, в реакциях присоединения к сопряженным диеновым углеводородам образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения и т. д. Нередко при изучении кинетики процесса, особенно в случае быстрых реакций, абсолютные скорости образования каждого из производных не определяют, а о соотношении скоростей судят по относительным количествам образовавшихся продуктов, считая, что их соотношение определяется отношением скоростей и, следовательно, разностью значений гиббсовых энергий активации для образования различных продуктов.

Это предположение справедливо, если реакция протекает необратимо и если продукты реакции стабильны в условиях ее проведения и не расходуются далее. В этом смысле соотношение продуктов определяется разностью энергий Гиббса переходных состояний  $T_1$  и  $T_2$  (рис. VII-6). При этом говорят, что соотношение продуктов подчиняется кинетическому контролю. Кинетический контроль характерен для всех необратимых реакций.

Если реакция является обратимой, но скорость образования продуктов  $P_1$  и  $P_2$  из исходных соединений значительно выше, чем скорость достижения равновесия между  $P_1$  и  $P_2$  (время достижения указанного равновесия существенно больше, чем время проведения реакции и выделения продуктов); реакция также подчиняется кинетическому контролю. Если же реакции, приводящие к продуктам  $P_1$  и  $P_2$ , обратимы, а скорость достижения равновесия соизмерима со скоростями превращения исходных соединений, через некоторое время соотношение продуктов будет определяться разностью энергий Гиббса продуктов, т. е. их термодинамической устойчивостью (термодинамический контроль). Если скорость установления равновесия между продуктами меньше, чем скорость основной реакции, но реакция проводится длительное время, то первоначально соотношение продуктов будет подчиняться

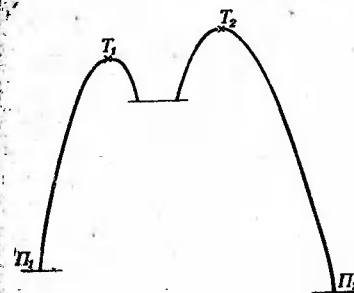
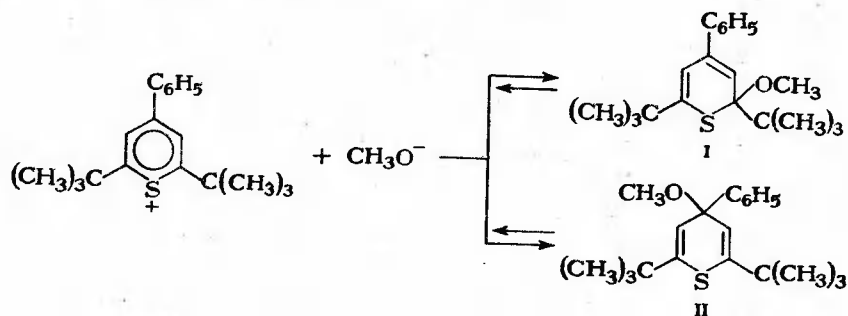


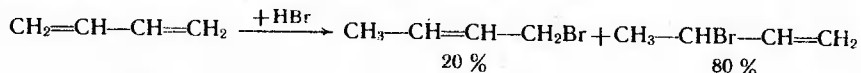
Рис. VII-6. Пример несовпадения кинетического и термодинамического контроля продуктов реакции

ся кинетическому контролю, а затем постепенно система придет к состоянию термодинамического равновесия. Так, например, в следующей реакции возможно образование двух продуктов [44, 1986, т. 108, с. 3409]:



Первоначально образуется смесь продуктов I и II (кинетический контроль), которая далее полностью переходит в термодинамически более выгодный продукт I.

Аналогичная картина наблюдается при присоединении галогенов и галогеноводородов к бутадиену. Так, при присоединении бромоводорода к бутадиену-1,3 при  $-80^\circ\text{C}$  вначале образуется смесь, содержащая преимущественно 3-бромбутен-1:



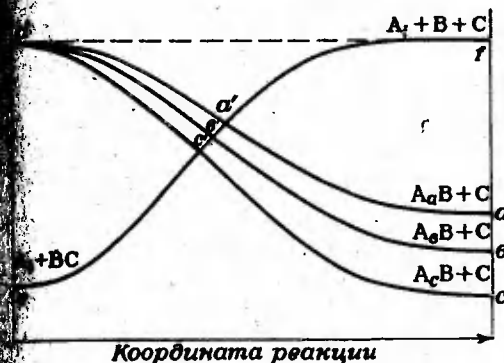
(Образование последнего продукта выгоднее кинетически, несмотря на его меньшую термодинамическую стабильность). Если вести реакцию при более высокой температуре, то происходит увеличение количества образующегося первичного бромида до 80%, что соответствует его равновесному содержанию. Таким образом, при повышении температуры может произойти переход от кинетического контроля к термодинамическому.

Вероятность термодинамического контроля тем выше, чем в меньшей степени продукты реакции ( $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ ) отличаются по энергиям от переходных состояний  $T_1$  и  $T_2$ .

Возможность термодинамического контроля необходимо учитывать в тех случаях, когда мы судим о скоростях конкурирующих реакций по соотношению образующихся продуктов.

#### ПРИНЦИП БЕЛЛА — ЭВАНСА — ПОЛЯНИ. ПОСТУЛАТ ХЭММОНДА. УРАВНЕНИЕ МАРКУСА

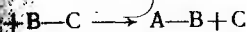
В общем случае между термодинамическими и кинетическими параметрами реакции нет прямой связи. Однако в некоторых случаях для однотипных элементарных процессов имеется тесное



ВН-7. Принцип Белла — Эванса — Поляни. Изменение поверхности потенциальной энергии для реакций, различающихся по тепловому эффекту

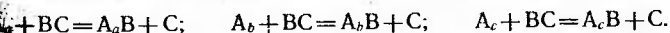
ответствие между кинетическими и термодинамическими параметрами процесса, и можно судить о скоростях реакций, используя термодинамические величины. Основы этого подхода были положены в работах Белла [137], а также Эванса и Поляни [9, 1936, т. 32, с. 1340].

Рассмотрим реакцию



Предположим, что в исходном состоянии мы разрываем связь  $-C$ , а взаимодействие между  $A$  и  $B$  при этом отсутствует. Тогда суммарная энергия системы изобразится кривой  $ef$  (рис. VII-7). Первоначально рассматривалась потенциальная энергия системы, что требовало предположения о постоянстве энтропии. Настоящее время показано, что такой подход можно распространить на энергии Гиббса [22, 1965, т. 3, с. 3].) Теперь предположим, что в конечном состоянии происходит разрыв связи  $A-B$ , взаимодействие между  $B$  и  $C$  отсутствует. Энергия системы изображается кривой  $a-d$ . Точка пересечения этих кривых  $a'$  —  $e$  точка, в которой равны энергии  $A+B-C$  и  $A-B+C$ , будет соответствовать переходному состоянию реакции, а кривая  $ea'a$  будет представлять собой маршрут реакции.

Рассмотрим теперь несколько однотипных реакций



Примем энергию исходного состояния во всех случаях за 0. Тогда маршруты реакций будут представлены однотипными кривыми  $ea'a$ ,  $eb'b$ ,  $ec'c$  с переходными состояниями соответственно  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$ .

Из рис. VII-7 очевидно, что по мере увеличения экзотермичности процесса его энергия активации уменьшается. Поляни было высказано предположение, что между тепловым эффектом реакции

и ее энергией активации существует линейное соответствие:

$$E^{\ddagger} = A + B\Delta H,$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные.

Впоследствии это уравнение было на большом экспериментальном материале подтверждено Н. Н. Семеновым и получило название уравнения Поляни—Семенова.

Из рис. VII-7 можно сделать и еще один вывод: по мере увеличения экзотермичности процесса переходное состояние сдвигается по координате реакции в сторону исходного, а по мере роста эндотермичности — в сторону конечного.

Количественной основой для рассмотрения взаимосвязи между тепловым эффектом реакции и геометрией активированного комплекса может служить уравнение Маркуса [46, 1956, т. 24, с. 966; 58, 1968, т. 72, с. 891, 4249], которое связывает тепловой эффект реакции  $\Delta E$ , энергию активации  $E^{\ddagger}$ , а также «внутренний барьер реакции»  $E_0^{\ddagger}$  — величину, имеющую смысл энергии активации термонейтральной реакции:

$$E^{\ddagger} = \Delta E/2 + E_0^{\ddagger} + (\Delta E)^2/16E_0^{\ddagger}.$$

Положение переходного состояния на координате реакции  $\lambda$  задается следующим выражением:

$$\lambda = 0,5 + \Delta E/8E_0^{\ddagger}.$$

Данное уравнение можно использовать как для потенциальных энергий, так и для энергий Гиббса.

Таким образом, уравнение Поляни—Семенова эквивалентно уравнению Маркуса при постоянном значении  $\lambda$ .

Обычно считается, что величина  $E_0^{\ddagger}$  постоянна в пределах серии родственных реакций. При соблюдении этого предположения уравнение Маркуса пригодно для интерпретации изменений в селективности различных органических реакций при варьировании строения реагентов [21, 1974, сб. 2, с. 3; 128, с. 121]. Уравнение Маркуса может также служить количественной основой для широко используемого в органической химии постулата Хэммонда, близкого по содержанию принципу Белла—Эванса—Поляни: «Если два состояния, например, переходное состояние и нестабильный интермедиат, образуются последовательно в процессе реакции и имеют приблизительно одинаковую энергию, их взаимопревращения будут включать только небольшие изменения молекулярной структуры» [44, 1955, т. 77, с. 334].

В соответствии с постулатом Хэммонда для сильноэкзотермичных реакций с малой энергией активации активированный комплекс по своему строению должен быть близок к исходным соединениям (рис. VII-8, а). Это же следует из уравнения Маркуса (для сильноэкзотермичного процесса величина  $\lambda$ , характеризующая положение переходного состояния на координате реак-

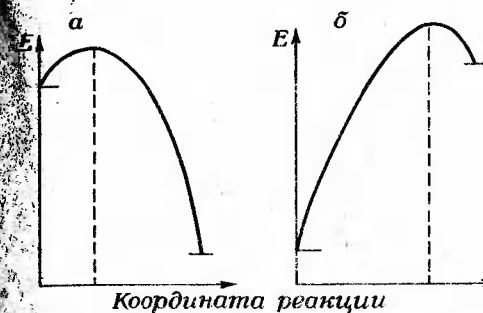


Рис. VII-8. Профиль поверхности потенциальной энергии для сильно экзотермичной (а) и сильно эндотермичной (б) реакций

ции, близка к нулю). Активированный комплекс в сильноэндотермичной реакции близок по строению к продуктам (рис. VII-8, б), т. е.  $\lambda \approx 1$ . В случае реакций с незначительным тепловым эффектом и большой энергией активации переходное состояние сильно отличается по структуре как от исходного, так и от конечного состояний.

На основании анализа уравнения Маркуса можно проследить, как будет изменяться строение активированного комплекса по мере изменения теплового эффекта реакции. С ростом экзотермичности процесса строение активированного комплекса все более приближается к строению исходных соединений. Увеличение эндотермичности приближает переходное состояние к конечному. Это согласуется с принципом БЭП и рассматривается как расширенный постулат Хэммонда.

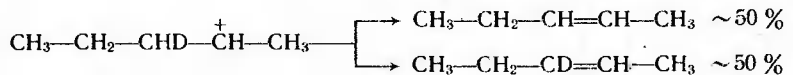
В литературе имеются и другие уравнения, связывающие термодинамические и кинетические характеристики органической реакции [44, 1981, т. 103, с. 7465; 52, 1981, с. 1084], а также обобщенные формы этих соотношений [44, 1983, т. 105, с. 2159]. Выводы, получающиеся при использовании этих уравнений, фактически идентичны получаемым на основе уравнения Маркуса.

Следует иметь в виду, что уравнения Маркуса необходимо применять только к элементарным стадиям, а не к суммарному сложному процессу, а также учитывать, что это уравнение имеет ограниченную область применения. Соответствие между термодинамическими и кинетическими характеристиками процесса наблюдается в тех случаях, когда происходит либо разрыв, либо образование только одной связи (например, при диссоциации по связи C—X), или когда разрыв одной и образование другой связи в процессе реакции происходят строго согласованно (многие реакции свободнорадикального переноса атома, присоединение электрофила к ароматическому кольцу и др.). Если происходит одновременное, но несогласованное изменение состояния нескольких связей, рассматриваемые представления обычно неприменимы в



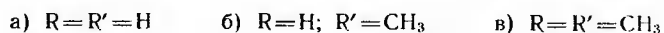
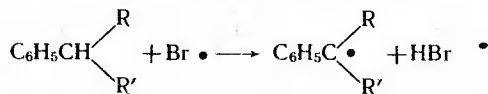
общем виде, и следует использовать более сложные модели (см. обсуждение вопроса в [128, с. 121; 21, 1974, сб. 2, с. 3; 31, 1970, с. 78]). С некоторыми из этих моделей мы познакомимся при рассмотрении реакций нуклеофильного замещения и отщепления. С учетом этих ограничений уравнение Маркуса можно широко использовать для суждения о строении активированного комплекса, основываясь на термодинамических данных.

При депротонировании 2-пентильного катиона, меченного дейтерием в положении 3, с образованием пентена-2, дейтерированный и недейтерированный олефины образуются в равных количествах [44, 1954, т. 76, с. 791, 794]:



Это свидетельствует о том, что на стадии отрыва атома водорода отсутствует первичный кинетический изотопный эффект водорода ( $k_H/k_D = 1$ ), хотя и происходит разрыв C—H-связи. В рамках представлений о зависимости активированного комплекса от термодинамических параметров это можно объяснить следующим образом. Стадия депротонирования 2-пентильного катиона является сильно экзотермичной. В соответствии с постулатом Хэммонда переходное состояние этой стадии должно быть близким по структуре к исходному, т. е. к 2-пентильному катиону. Связь C—H в переходном состоянии растянута в очень малой степени, что и приводит к отсутствию заметного кинетического изотопного эффекта.

Рассмотрим реакции отрыва атомом брома атома водорода от алкилароматических углеводородов [54, 1963, т. 19, с. 2009]:



$$k_H/k_D = 4,8$$

$$k_H/k_D = 2,7$$

$$k_H/k_D = 1,8$$

В приведенном ряду происходит увеличение стабильности образующегося свободного радикала, и реакция становится более экзотермичной. Согласно уравнению Маркуса это вызывает уменьшение  $\lambda$ , т. е. сближает строение активированного комплекса и исходного состояния (рис. VII-9). Следовательно, в рассматриваемом ряду растяжение связи C—H в переходном состоянии уменьшается, что и приводит к снижению первичного кинетического изотопного эффекта.

Одной из важнейших проблем при изучении связи механизмов реакции и реакционной способности органических соединений с их строением является установление зависимости строения активиро-

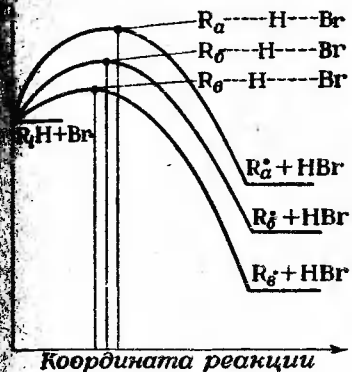


Рис. VII-9. Применение постулата Хэммонда к реакциям свободнорадикального бромирования алкилароматических углеводородов

ванного комплекса от структуры реагирующих соединений. Так как непосредственное наблюдение и изучение активированного комплекса невозможно, изучение этой зависимости проводится двумя путями. Один из них — квантовомеханический расчет поверхности потенциальной энергии и строения активированных комплексов (см., например, [167]). Второй основан на использовании экспериментальных данных для косвенной оценки строения переходного состояния. Одним из таких косвенных критериев может быть значение кинетического изотопного эффекта. С другими методами установления строения активированного комплекса, а также изменений в его строении при варьировании структуры реагентов мы познакомимся в дальнейшем.

## Глава VIII РАСТВОРИТЕЛИ И ИХ РОЛЬ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ \*

В органической химии очень редко проводят реакции в газовой фазе, обычно же работают с жидкими веществами или растворами веществ. Реакции с гетеролитическим разрывом связи в газовой фазе имеют очень высокие энергии активации и, как правило, могут быть осуществлены только в растворах или в жидком состоянии, когда один из реагентов одновременно является растворителем. Гомолитические реакции часто идут с сопоставимыми скоростями в газовой и жидкой фазе, однако и в этом случае переход к раствору может существенно влиять на течение реакции.

Растворители не являются инертной средой, в которой проводится процесс; они активно участвуют в нем, и при этом может

\* См. [6; 21, с. 26; 110—113; 59, 1982, т. 54, с. 1867].

происходить сильное изменение как скорости, так и селективности реакции, а иногда и ее направления. Это дает экспериментатору дополнительные возможности управления химической реакцией.

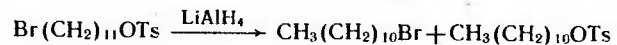
Особенно сильным может быть влияние растворителя на скорость реакции. Так, например, скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида при переходе от бензола как растворителя к воде увеличивается более чем в  $10^{10}$  раз [51, 1972, с. 1343].

Смена растворителя может также приводить к полному изменению механизма реакции. Так, реакции разложения солей диазония могут происходить как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизму:



В растворителях с низкой нуклеофильностью распад идет по гетеролитическому механизму, тогда как в растворителях с высокой нуклеофильностью (пиридин, диметилсульфоксид и др.) — по гомолитическому пути с образованием свободных радикалов [34, 1978, т. 90, с. 151; 43, 1978, т. 61, с. 1721].

Смена растворителя может приводить к значительному изменению селективности реакции. Так, восстановление 11-бромундецилтозилата может идти по двум направлениям:



В диэтиловом эфире на 82% происходит восстановление сульфонатной группы. В диметиловом эфире диэтиленгликоля направление реакции меняется и на 78% восстановление идет по связи C—Br [52, 1980, т. 45, с. 2550].

Жидкие органические вещества, обычно применяемые химиками-органиками в качестве растворителей, весьма разнообразны по химической природе. В зависимости от строения их молекул, от наличия в них тех или иных функциональных групп в образованных ими жидкостях имеются межмолекулярные взаимодействия различной интенсивности. Наиболее сильны эти взаимодействия при образовании межмолекулярных водородных связей, донорно-акцепторных комплексов. Кроме того, взаимодействия молекул растворителя друг с другом могут быть связаны и с проявлением диполь-дипольного притяжения.

Все это приводит к тому, что растворитель не является абсолютно однородной средой, а обладает определенной структурой. Естественно, что степень структурирования растворителя тем выше, чем интенсивнее взаимодействия между молекулами. В результате теплового движения молекул структура растворителя постоянно меняется, однако даже в тех случаях, когда молекулы

растворителя неполярны (например,  $\text{CCl}_4$ ), в жидкости присутствуют участки с упорядоченным расположением молекул.

При растворении органического соединения за счет взаимодействия его молекул с молекулами растворителя происходит изменение структуры растворителя: старые взаимодействия нарушаются и возникают новые — между молекулами растворенного соединения и молекулами растворителя. При этом наиболее сильно структура растворителя изменяется в непосредственной близости от введенных в раствор частиц (молекул, ионов, ионных пар) — в первой сольватной оболочке. Далее структура раствора является промежуточной между структурой первой сольватационной сферы и структурой чистого растворителя, и на достаточном удалении от растворенной частицы структура раствора сходна со структурой чистого растворителя. В непосредственной близости от растворенной частицы максимально может находиться такое число молекул растворителя, которое соответствует плотной упаковке.

Сольватация растворенной частицы сопровождается изменением электронного строения как этой частицы, так и молекул растворителя, а также приводит к изменению энтальпии и энтропии системы. При этом, если растворитель является слабоструктурированной жидкостью, сольватация растворенных частиц может сопровождаться сильным падением энтропии. Если же растворитель сильно структурирован, изменение энтропии значительно меньше, так как происходит замена структуры чистого растворителя на структуру сольватной оболочки находящихся в растворе частиц. Энергия Гиббса при переходе молекулы в раствор изменяется также и в результате образования в растворителе молекулярной полости. Естественно, что затраты энергии на ее образование тем больше, чем сильнее взаимодействие между молекулами растворителя.

Вследствие молекулярного движения система, состоящая из молекул растворителя и сольватированных молекул растворенного вещества, находится в состоянии динамического равновесия, т. е. между ними происходит постоянный обмен и индивидуальные сольваты имеют сравнительно небольшое время жизни. В некоторых случаях возникающие между растворителем и растворенным веществом взаимодействия настолько сильны, что они облегчают распад молекулы на ионы. Последние вначале находятся в единой сольватной оболочке — в «клетке» из молекул растворителя. Две частицы, ранее находившиеся в растворе раздельно, могут оказаться в одной клетке в результате диффузии. В такой клетке и протекает химическая реакция между веществами в растворе. Время пребывания частиц в клетке зависит главным образом от вязкости растворителя и составляет  $10^{-8}$ — $10^{-11}$  с. Если за это время реакция не осуществляется, то частицы успевают выйти из объема растворителя.

## ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ

Межмолекулярные взаимодействия в растворах могут быть разных типов и в результате могут образовываться комплексы разной степени прочности: малопрочные ассоциаты, образующиеся за счет ван-дер-ваальсовых сил, нестабильные донорно-акцепторные комплексы и комплексы с водородной связью.

Различают две группы межмолекулярных сил:

- 1) силы, обусловленные электростатическим взаимодействием (неспецифическим);
- 2) силы, обусловленные химическим (специфическим) взаимодействием.

К первой группе относятся ориентационные, индукционные и дисперсионные силы.

Ориентационные силы возникают при наличии у молекул растворенного вещества и у молекул растворителя дипольных моментов; такие растворители называются биполярными:

$$F_{\text{дип-дип}} = 2\mu_1\mu_2 / 3kTr^6,$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты растворенного вещества и растворителя;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $r$  — расстояние между диполями разных молекул.

В результате этих взаимодействий происходит ориентация молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества с постоянным дипольным моментом: к положительному полюсу диполя растворенного вещества молекулы растворителя повернуты отрицательными, а к отрицательному положительными концами диполей. Сюда же относится ион-дипольное взаимодействие (рис. VIII-1).

Индукционные силы, как показывает само название, возникают вследствие индукции в неполярной или слабополярной молекуле наведенного дипольного момента, если на близком расстоянии имеются молекулы с большими дипольными моментами. Значение

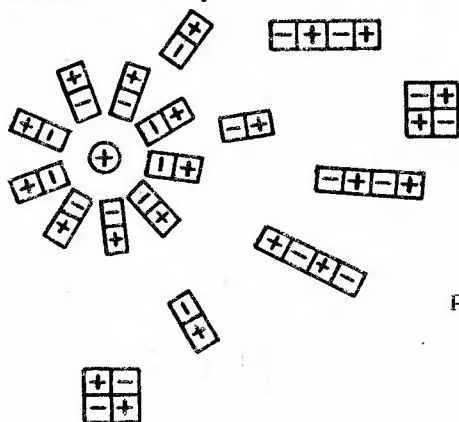


Рис. VIII-1. Схематическое изображение взаимного расположения полярных молекул по отношению друг к другу и к положительному заряду.

наведенного дипольного момента  $\mu_a$  зависит от поляризуемости молекулы  $\alpha$  и от дипольного момента поляризующей молекулы  $\mu$ :

$$\mu_{\text{инд. дип}} = 2\alpha\mu^3 / r^6.$$

Дисперсионные силы возникают благодаря появлению мгновенных дипольных моментов в любых молекулах вследствие непрерывного движения электронов. Эти мгновенные дипольные моменты поляризуют соседние молекулы и в результате между ними возникает взаимодействие, которое тем больше, чем больше поляризуемость молекул:

$$F_{\text{сп}} = -3\alpha^2 I / 4r^6,$$

$I$  — ионизационный потенциал атома или молекулы.

Все эти уравнения выведены для соединений, находящихся в жидкой фазе.

Таким образом, как дисперсионные, так и индукционные силы зависят от поляризуемости молекулы, они значительны у соединений, содержащих  $\pi$ -связи, если последние входят в состав сопряженных кратных связей, характеризующихся большими значениями молекулярной экзальтации. Кроме того, они проявляются в соединениях, содержащих атомы с неподеленными электронными парами, и тем больше, чем больше электронных оболочек у этих атомов.

Вопрос об относительной важности различных типов взаимодействия молекул растворителя с растворенным веществом до настоящего времени нельзя считать окончательно решенным. Обычно полагают, что на долю дисперсионных сил приходится основная часть межмолекулярных взаимодействий даже у многих жидкостей, образованных полярными молекулами. В то же время у слабо поляризуемых молекул с большими дипольными моментами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ) диполь-дипольное взаимодействие может превышать дисперсионное [45, 1977, т. 54, с. 402]. В то же время, по мнению некоторых авторов, ориентационное взаимодействие играет существенную роль только при сольватации ионов. В случае сольватации полярных молекул вклад этого типа взаимодействия очень мал [27, 1983, т. 53, с. 3335; 27, 1984, т. 54, с. 1622; 27, 1985, т. 44, с. 2529]. Следует, однако, отметить, что данные по влиянию растворителя на реакционную способность органических соединений свидетельствуют о том, что диполь-дипольное взаимодействие может вносить существенный вклад в энергию сольватации.

Ко второй группе относятся силы, обусловленные химическими взаимодействиями между молекулами растворенного вещества и растворителя. В результате такого взаимодействия образуются комплексы различной степени прочности: донорно-акцепторные с переносом заряда или включающие водородную связь. Эти взаимодействия относятся к типу кислотно-основных и подчиняются общим закономерностям, характерным для них. Такого

типа взаимодействия растворителя с веществом называются специфической сольватацией. Как специфические, так и электростатические взаимодействия проявляются не только между молекулами растворенного соединения и растворителя, но и между молекулами растворителя. Растворители, в которых имеются функциональные группы, способные вызывать специфические взаимодействия, являются сильноассоциированными жидкостями, часто с определенной структурой.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Рассмотренные взаимодействия — неспецифические и специфические — между растворителем и растворенным соединением имеют очень большое значение как для состояния вещества в растворе, так и для его реакционной способности. Эти взаимодействия обуславливают, в частности, растворимость соединений, на основании которой, с другой стороны, судят о наличии взаимодействий. Взаимодействия между растворителем и растворенным веществом приводят к сольватации последнего и тем самым изменяют его активность.

Неспецифические взаимодействия имеют место при наличии у молекул растворителя дипольного момента. Очень важным свойством растворителя является его способность к поляризации под влиянием внешнего воздействия — поляризуемость. Так как поляризуемость может быть в целях сравнения приближенно оценена по показателю преломления и молекулярной рефракции, эти характеристики растворителя следует принимать во внимание при обсуждении его состояния и участия в процессах. Важная характеристика растворителя — его диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . Эта константа характеризует макроскопические свойства растворителя и отражает способность его облегчать разделение положительных и отрицательных ионов в растворе. Соотношение между дипольным моментом соединения, его поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью выведено Клаузиусом—Мозотти—Дебаем:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{3}{4\pi} \frac{M}{\rho} = N_A \alpha + N_A \frac{\mu^2}{kT}$$

где  $M$  — молекулярная масса;  $\rho$  — плотность;  $N_A$  — число Авогадро.

В соответствии с типами межмолекулярных взаимодействий растворители разбивают на следующие три группы.

I. Растворители апротонные, не способные к образованию прочных комплексов в растворе, неполярные или малополярные и с малой диэлектрической проницаемостью.

II. Растворители протонные, т. е. содержащие в достаточной мере протонизированный атом водорода и способные вследствие

того к образованию с растворенным веществом водородных связей, которые являются жестким взаимодействием. Интенсивность взаимодействий растворителей этой группы тем больше, чем меньше их  $pK_a$ .

III. Апротонные дипольные (биполярные) растворители с большими дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью; способные к образованию прочных донорно-акцепторных комплексов.

К последней группе относят обычно все растворители даже с небольшими значениями  $\mu$  и  $\epsilon$ , если они способны образовывать комплексы в растворах, т. е. последний фактор является определяющим для отнесения апротонного растворителя к I или III группе.

Для определения интенсивности взаимодействия биполярных апротонных растворителей с молекулами растворенного вещества привлекают разнообразные физические методы, позволяющие оценить донорные (основные по Льюису) и акцепторные (кислотные по Льюису) способности соответственно основного и кислотного центра растворителя (см. гл. III). На рис. VIII-2 приведены данные об относительной донорной и акцепторной способности ряда растворителей, а в табл. VIII-1 и VIII-2 — физические константы наиболее часто употребляемых растворителей.

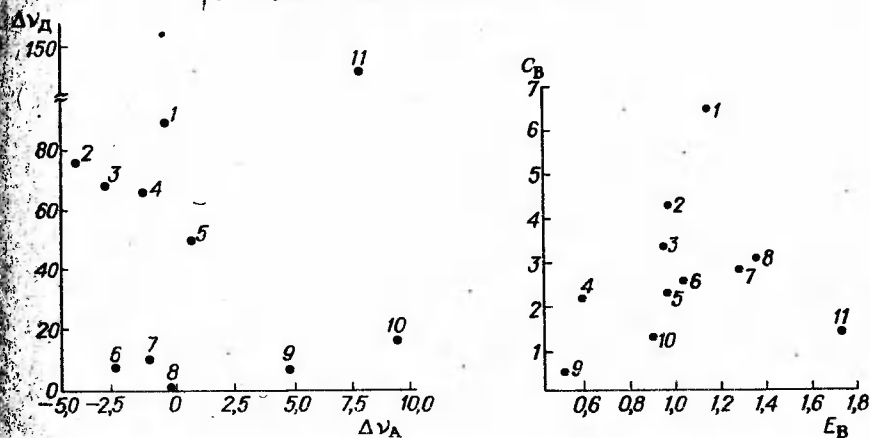


Рис. VIII-2. Соотношение между донорной и акцепторной способностью некоторых растворителей:

1 — тетрагидрофуран; 2 — диэтиловый эфир; 3 — диметилловый эфир этиленгликоля; 4 — диоксан; 5 — ацетонитрил; 6 — толуол; 7 — тетрагидрометан; 8 — бензол; 9 — нитрометан; 10 — нитробензол; 11 — диметилсульфоксид

Рис. VIII-3. Соотношение вкладов мягкого и жесткого взаимодействий для основных центров некоторых апротонных растворителей:

1 — пиридин; 2 — тетрагидрофуран; 3 — диэтиловый эфир; 4 — метиллеи; 5 — ацетон; 6 — диоксан; 7 — диметилформамид; 8 — диметилсульфоксид; 9 — бензол; 10 — ацетонитрил; 11 — гексаметилафосфортриамид

Таблица VIII-1

## Физические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип.}}$ , °C	$\mu$ , D	$\epsilon$	$n_D^{20}$	$K_a$
<i>Апротонные растворители, не способные к образованию прочных комплексов</i>					
Гексан	69	0	1,89	1,3751	—
Тетрахлорметан	76,5	0	2,23	1,4601	—
Бензол	80,1	0	2,28	1,5011	—
Хлороформ	61,7	1,87	4,7	1,4459	—
<i>Протонные растворители, образующие Н-связь в растворах</i>					
Уксусная кислота	118,5	1,74	6,2	1,3716	$1,82 \cdot 10^{-5}$
трет-Бутиловый спирт	82	1,66	10,9	1,3878	$10^{-19}$
Аммиак (жидкий, —33 °C)	—	1,46	22	—	—
Этиловый спирт	78,3	1,69	24,3	1,3611	$10^{-18}$
Метиловый спирт	64,5	1,70	32,6	1,3288	$10^{-16}$
Этиленгликоль	198	2,2	36,7	1,4318	$10^{-15}$
Двэтиленгликоль	245	2,3	29,4	1,4472	—
Муравьиная кислота	100,7	1,4	56—57	1,3714	$1,77 \cdot 10^{-4}$

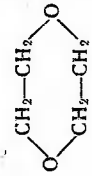

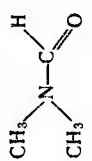
Сила взаимодействия растворителя с растворенным веществом зависит от партнеров. При этом очень важным фактором при сольватации является характер основных и кислотных центров растворителя и растворенного вещества, а именно их относительная жесткость и мягкость.

Вклады жесткого (в основном электростатического) и мягкого (в основном ковалентного) взаимодействий растворителя были оценены Дрэго количественно. На рис. VIII-3 представлено соотношение этих вкладов для основных центров наиболее часто употребляемых биполярных апротонных растворителей. Из рисунка, например, видно, что из этих растворителей гексаметилфосфотриамид (ГМФТ) является наиболее жестким, а ковалентная доля его связывания относительно мала.

Согласно принципу «подобное с подобным» взаимодействие растворителя с растворенным соединением протекает особенно быстро и с образованием наиболее прочных комплексов между жестким основанием и жесткой кислотой и, соответственно, между двумя мягкими центрами. При сольватации, естественно, проявляются стерические факторы.

Как видно из приведенных выше данных, некоторые биполярные апротонные растворители могут функционировать как кислоты и как основания, причем характер кислотного и основного центров может быть мягким или жестким. Каждый из этих центров имеет различное пространственное окружение. Например, два жестких основных растворителя — диметилсульфоксид (ДМСО) и ГМФТ — очень хорошо сольватируют катионы, но различаются по

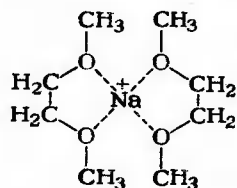
Физические константы и характеристики кислотных и основных центров биполярных апротонных растворителей, способных к образованию донорно-акцепторных комплексов

Название	Формула	$T_{\text{кип.}}$ , °C	$\mu$ , D	$\epsilon$	$n_D^{20}$	Кислотный центр, $\nu$ , см <sup>-1</sup> (по кам-форе)	Основной центр	
							$\nu$ , см <sup>-1</sup> (по $C_6H_5C \equiv CH$ )	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (по Дрэго)
Сероуглерод	$CS_2$	46,2	0	2,6	1,6319	—	—	—
Диоксан		102	0	2,2	1,4224	53	2,38	1,09
Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	34,6	1,25	4,34	1,3526	60	3,25	0,96
Тетрагидрофуран		66	1,7	7,32	1,4050	65	4,27	0,98
Ацетонитрил	$CH_3CN$	81,6	3,5	36,2	1,3441	57	1,34	0,89
Ацетон	$CH_3COCH_3$	56,2	2,83	20,7	1,3588	50	2,33	0,99
Диметиленгликоль (моноглим)	$CH_2OCH_2CH_2OCH_2$	83	—	7,0	1,3796	65	—	—
Диметилформамид		152	3,8	36,7	1,4303	57	2,48	1,23
Диметилсульфоксид	$(CH_3)_2S=O$	189	3,9	49	1,4770	110	2,85	1,34
Гексаметилфосфотриамид (гексаметапол)	$[(CH_3)_2N]_3P=O$	235	5,5	29,6	1,4579	153	1,33	1,73



способности к сольватации анионов. Это объясняется тем, что в ДМСО атом серы имеет пирамидальную структуру и кислотный центр на этом атоме открыт, а ГМФТ имеет при атоме фосфора тетраэдрическую структуру и положительно заряженный атом фосфора закрыт. В итоге, хотя ДМСО имеет большую диэлектрическую проницаемость, чем ГМФТ, и, следовательно, анионы в нем содержатся в большей концентрации, чем в ГМФТ, они сольватированы растворителем и поэтому менее активны. В результате реакции с участием анионов протекают в первом растворителе медленнее, чем во втором.

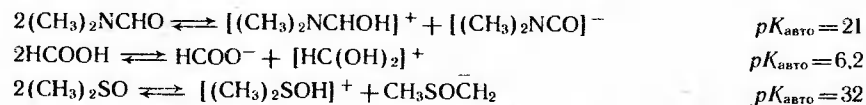
При специфической сольватации очень большое значение имеет структура и прочность образующихся комплексов. Так, катион  $\text{Na}^+$  (координационное число 4) образует очень прочные комплексы с эфирами этилен- и полиэтиленгликолей, а также с краун-эфирами; строение этих комплексов следующее:



Энергию сольватации катиона  $\text{Na}^+$  этими соединениями количественно оценил Арнетт калориметрическим методом и получил следующие данные для  $\Delta H$  взаимодействия (на образование комплекса) (в кДж/моль) [44, 1972, т. 94, с. 4776]:

$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$	0,4
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	1,4
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	2,42
$\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$	1,9
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_3$	3,7
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$	25,5

Если растворитель является жестким основанием и содержит достаточно протонизированные атомы водорода, то он является одновременно Н-кислотой; вследствие этого происходит его автопротолиз, характеризуемый константой  $K_{\text{авто}}$ :



Вследствие автопротолиза может увеличиваться основность растворителя. Способность растворителей типа ДМСО передавать протон основаниям обуславливает появление в растворах двух

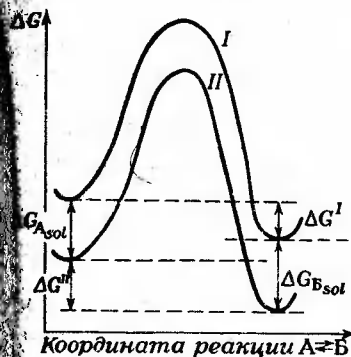
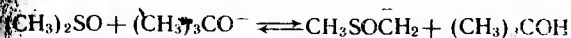


Рис. VIII-4. Изменение энергии Гиббса равновесного процесса  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  при смене растворителей I и II

оснований разной силы:



Поскольку растворитель является более слабой Н-кислотой, сопряженное ему основание оказывается более сильным. И хотя последнее присутствует в растворе в незначительной концентрации, оно может контролировать процесс.

#### РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Растворитель, особенно если между ним и растворенным соединением имеет место специфическое взаимодействие, играет большую роль при химических процессах, влияя как на константу равновесия обратимых процессов (рис. VIII-4), так и на скорость химических реакций (рис. VIII-5).

Состояние равновесия в растворителе I определяется  $\Delta G^I$ , а в растворителе II  $\Delta G^{II}$ . Изменение состояния равновесия обу-

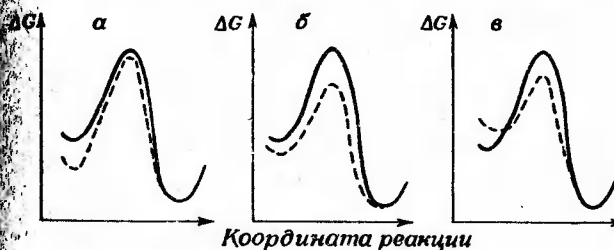


Рис. VIII-5. Изменение энергии Гиббса химических реакций с изменением исходного и переходного состояний при смене растворителей (—) и (---):

a — увеличение энергии сольватации исходного состояния больше, чем переходного; б — увеличение энергии сольватации переходного состояния больше, чем исходного; в — энергия сольватации исходного состояния уменьшается, а переходного увеличивается

словлено изменением энергий сольватации соединений А и Б  $\Delta G_{A_{sol}}$  и  $\Delta G_{B_{sol}}$ . Из рис. VIII-4 видно, что

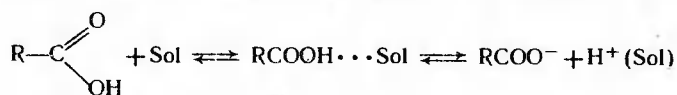
$$\Delta G_{A_{sol}} + \Delta G'' = \Delta G_{B_{sol}} + \Delta G'$$

Отсюда:

$$\Delta G'' - \Delta G' = \Delta G_{A_{sol}} - \Delta G_{B_{sol}} = \Delta \Delta G_{sol}$$

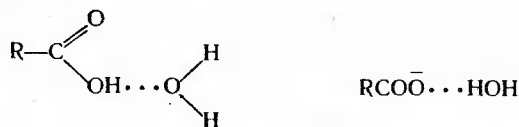
Таким образом, изменение положения равновесия при смене растворителей обусловлено главным образом разностью энергий сольватации изомеров, находящихся в равновесии.

Влияние смены растворителя на состояние равновесия обратимого процесса рассмотрим на примере ионизации органических кислот. Диссоциация органических кислот представляет собою процесс переноса протона от кислоты к растворителю:



Равновесие тем больше сминуто вправо, чем больше основность растворителя и чем выше его диэлектрическая проницаемость.

Большое значение основности становится очевидным при сопоставлении констант диссоциации органических кислот в воде и в этиловом спирте: константа диссоциации в воде в 5—6 раз больше, чем в этиловом спирте, тогда как диэлектрическая проницаемость воды только в 3,2 раза больше диэлектрической проницаемости этилового спирта. Это объясняется тем, что энтальпия сольватации кислот гидроксилсодержащими растворителями значительно ниже, чем отвечающих им анионов, а следовательно, при смене растворителя  $\Delta \Delta G_B \gg \Delta \Delta G_A$ . Сольватация кислот такими растворителями, как вода, протекает вследствие специфического взаимодействия с образованием водородной связи; при сольватации кислоты растворитель выступает как основание, а при сольватации аниона — как кислота. Такие растворители называются амфипротонными.



Константа диссоциации кислоты тем выше, чем больше основность растворителя. Сильные кислоты, основность анионов которых мала, в сильноосновных растворителях в разбавленных растворах диссоциированы практически нацело, и, следовательно, в таких растворителях теряется различие в силе этих кислот.

Из-за этой причине сильноосновные растворители являются нивелирующими.

Если же растворитель слабоосновен, то диссоциация кислот мала и зависит не только от его основности, но и от основности аниона, образующегося при диссоциации кислоты. Основность аниона, в свою очередь, зависит от степени локализации отрицательного заряда на атоме кислорода: чем больше делокализован заряд, тем меньше основность аниона, тем он устойчивее и тем выше константа диссоциации отвечающей ему кислоты. В результате, чем меньше основность растворителя, тем большее значение приобретает стабилизирующее анион влияние заместителей. Вследствие этого между изменением константы диссоциации при смене растворителя и чувствительностью процесса диссоциации к смене заместителей в кислоте имеется антибатная зависимость:

	$pK_a$ $C_6H_5COOH$	$\rho$
Вода	4,20	1
Этиловый спирт:		
33,2%-й	5,16	1,28
52%-й	5,76	1,40
85,4%-й	7,25	1,53
100%-й	10,15	1,67

Слабоосновные растворители, в которых происходит увеличение различия  $pK_a$  кислот, называются дифференцирующими [11, 1968, т. 37, с. 1693; 11, 1970, т. 39, с. 1631].

Из приведенных данных видно, что чем меньше ионизирующая способность растворителя, тем больше его дифференцирующая способность. Следует иметь в виду, что дифференцирующая способность растворителя зависит не только от его основности, но и от характера специфической сольватации им кислоты и отвечающего ей аниона [44, 1964, т. 86, с. 4617].

Различие в  $pK_a$  при смене растворителей может не только достигать существенных значений, но для кислот разного типа оно может быть неодинаковым. Так, хлоруксусная кислота в воде более чем в 15 раз сильнее, чем 2,4-динитрофенол ( $pK_a$  2,86 и 4,10 соответственно); в диметилформамиде — апротонном биполярном растворителе —  $pK_a$  хлоруксусной кислоты на 3 единицы больше, чем  $pK_a$  2,4-динитрофенола (9 и 6 соответственно). При сопоставлении этих данных видно, что различие в первую очередь обусловлено сильным уменьшением  $K_a$  хлоруксусной кислоты, а именно энергии сольватации ее аниона при переходе от воды к диметилформамиду, не способному к образованию водородной связи. В случае 2,4-динитрофенола  $pK_a$  кислоты изменяется в значительно меньшей степени, так как в динитрофеноксид-анионе отрицательный заряд распределен между многими атомами и заряженность каждого из них недостаточна для образования сильной водородной связи.

Сильное дифференцирующее действие оказывает один и тот же растворитель в том случае, если при сольватации одной из кислот, проявляются дисперсионные силы. Так, почти не изменяется отношение  $K_{\text{CCl}_3\text{COOH}}/K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}$  при смене гидроксилсодержащих растворителей: вода, метиловый спирт, этиловый спирт. Отношение  $K_{\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}}/K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}$  при такой же смене растворителей изменяется на 2 порядка.

Аналогичная картина наблюдается при сопоставлении констант диссоциации пиридиний-иона и уксусной кислоты. В воде уксусная кислота имеет  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , пиридиниевый ион  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$   $K_a = 0,62 \cdot 10^{-5}$ , т. е. последний является примерно в 3 раза более слабой кислотой. В метиловом спирте уксусная кислота имеет  $K_a = 2,2 \cdot 10^{-10}$ , пиридиниевый ион  $K_a = 2,8 \cdot 10^{-6}$ , т. е. в этом растворителе пиридиниевый ион на несколько порядков более сильная кислота, чем уксусная.

Из приведенных данных следует, что константа диссоциации иона пиридиния претерпела незначительные изменения, а уксусной кислоты уменьшилась в  $10^5$  раз. Возможно, что такое различие обусловлено не только меньшей способностью метилового спирта по сравнению с водой к образованию водородной связи, но и тем, что при диссоциации уксусной кислоты (нейтральная частица) образуется два иона, а при ионизации пиридиний-иона число их не меняется, и метиловый спирт, имеющий меньшую диэлектрическую проницаемость, обладает худшей сольватирующей способностью, чем вода, по отношению к ацетат-аниону.

Следует отметить, что при детальном анализе действия растворителей следует принимать во внимание изменение диэлектрической проницаемости среды при смене растворителя, хотя диэлектрическая проницаемость сказывается и в меньшей мере, чем специфическая сольватация. Влияние растворителя на скорость реакции определяется разностью изменений энергии исходного и переходного состояний при смене растворителя (см. рис. VIII-5). Если при этом энергия сольватации исходных соединений увеличивается больше, чем переходного состояния, то скорость реакции уменьшается (кривая *a*) и, наоборот, если энергия сольватации исходных соединений увеличивается (кривая *b*). Особенно сильно увеличивается скорость реакции, если при смене растворителя энергия сольватации исходных соединений уменьшается, а переходного состояния увеличивается (кривая *в*).

#### КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Несмотря на разнообразные и иногда очень сложные взаимодействия, имеющие место в растворах между растворителем и растворенными соединениями, особенно те, которые проявляются при реакциях, были сделаны попытки установить количественные параметры полярности растворителей для оценки влияния их на

константы скоростей реакций. При переходе от малополярного исходного к более полярному переходному состоянию основными факторами взаимодействия с растворителем являются физические. Лейдлер теоретически вывел соотношение, отражающее изменения константы скорости при смене растворителя; Лейдлер и Эйринг преобразовали его в следующее уравнение, отражающее изменение константы скорости реакции при смене растворителя:

$$\lg k = \lg k_0 - U(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1),$$

где  $k_0$  — константа скорости в растворителе, выбранном в качестве стандарта;  $k$  — константа скорости в изучаемом растворителе;  $U$  — константа, не зависящая от растворителя и отражающая чувствительность процесса к смене растворителя.

Это уравнение может быть использовано только в тех случаях, когда в процессе не проявляются дисперсионные силы и не имеет места специфическая сольватация. Вследствие проявления первого фактора при реакции Меншуткина с сильнополярным переходным и слабополярным исходным состояниями вышеуказанной корреляции нет при замене гексана, например, на бензол.

Очень большое значение имеет также способность биполярных апротонных растворителей стабилизировать переходное или исходное состояние. Во всех этих растворителях константы скоростей не коррелируют с  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  (рис. VIII-6).

Для оценки ионизирующей способности растворителя  $Y$  при процессах типа  $S_N1$ , которые также протекают через сильнополярное переходное состояние, Грюнвальд и Уинстейн предло-

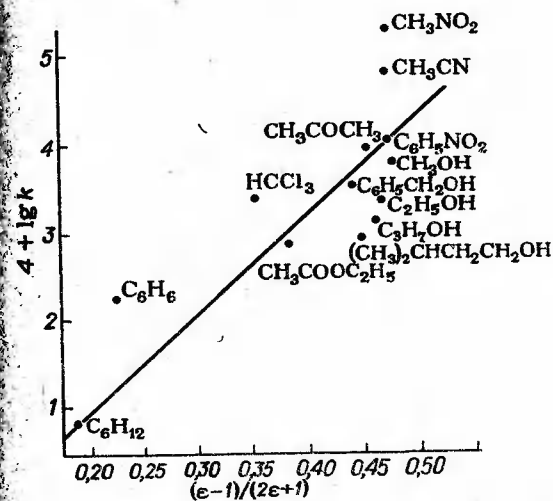


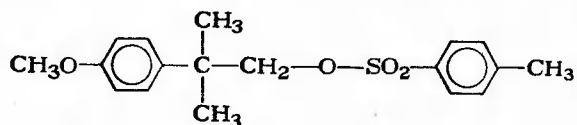
Рис. VIII-6. Соотношение между  $\lg k$  взаимодействия триметиламина с *n*-нитробензилхлоридом при 25 °С и параметром  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  в различных растворителях

жили использовать реакцию сольволиза; изменение константы скорости сольволиза при смене растворителя определяется следующим соотношением:

$$\lg k - \lg k_0 = \lg (k/k_0) = mY.$$

В качестве стандартного соединения они выбрали *трет*-бутилхлорид ( $m=1$ ), в качестве растворителя — 80%-й этиловый спирт ( $Y=0$ ). Подробнее уравнение Грюнвальда — Уинстейна рассматривается в гл. XI.

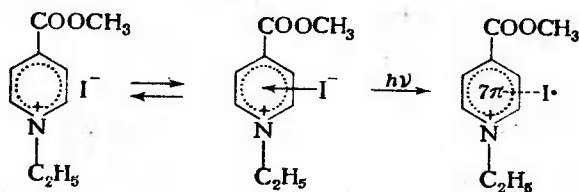
Уинстейн предложил в качестве стандартного соединения *n*-метоксинеофилтозилат [44, 1961, т. 83, с. 619]:



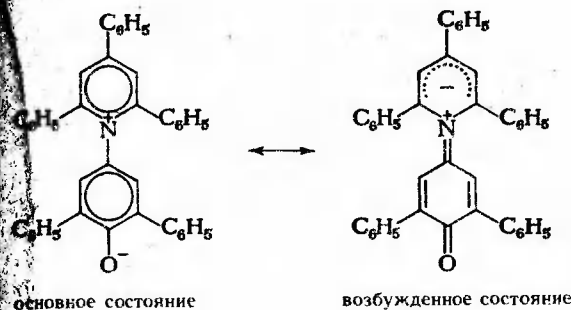
Это соединение ионизуется не только в протонных, но и в биполярных апротонных растворителях. Благодаря этому удалось значительно расширить шкалу полярности растворителей для процессов, протекающих за счет первичной ионизации исходного соединения. Авторы предложили характеризовать растворители параметром  $\lg k_{\text{ион}}$  (75 °C).

Для установления параметров полярности растворителя и, как следствие, степени сольватации им полярного переходного состояния были предложены различные спектроскопические методы. В этом направлении наиболее важны работы Косовера и аналогичные им работы Димрота и Райхардта по изучению сольватохромии — явления изменения цветности соединений при смене растворителей. Сольватохромия наблюдается вследствие различного влияния растворителей на энергию основного и возбужденного состояний.

Косовер выбрал в качестве индикатора иодид 1-этил-4-метоксикарбонилпиридиния, в котором при возбуждении светом происходит одноэлектронный перенос и получается комплекс с переносом заряда, поглощающий свет в видимой области спектра [44, 1958, т. 80, с. 3253]:



Димрот изучил влияние растворителей на цветность следующего бетаина [53, 1963, т. 771, с. 1]:



Чем менее полярна растворитель, тем больше смещено равновесие вправо в первом случае и изменено электронное состояние молекулы в сторону менее полярной возбужденной формы во втором случае. В результате этих изменений происходит углубление цвета. На основании определения положения максимумов поглощения в УФ-спектрах Косовер, а также Димрот и Райхардт предложили свои шкалы параметров полярности растворителей:  $Z$  и  $E_T$  соответственно. Ниже приведены эмпирические параметры полярности растворителей:

	$Y$	$\lg k_{\text{ион}}, \text{с}^{-1}$ (75 °C)	$E_T, \text{кДж/моль}$ (25 °C)	$Z, \text{кДж/моль}$ (25 °C)
Гексан	—	—	129,2	—
Бензол	—	—	144,2	225,7
Диэтиловый эфир	—	-7,3	144,6	—
Диоксан	—	—	150,5	—
Тetraгидрофуран	—	6,073	156,3	245,8
Ацетон	—	-5,067	176,4	273,8
Диметилформамид	—	-4,298	183,1	286,6
Диметилсульфоксид	—	-3,738	188,1	296,2
Гексаметилфосфортриамид	—	—	171,0	262,5
Ацетонитрил	—	-4,221	192,3	298,0
Этиловый спирт, 100%-й	-2,033	-3,204	216,9	332,7
Уксусная кислота	-1,675	-2,772	214,0	331,1
Метиловый спирт	-1,090	-2,796	232,0	349,4
Этиловый спирт, 80%-й	0,00	-2,505	—	—
Муравьиная кислота	2,054	-2,929	—	—
Трифторуксусная кислота	4,5	—	—	—

Так как причиной сольватохромии является в основном диполь-дипольное взаимодействие между растворенным соединением и растворителем, то чем больше  $E_T$  растворителя, тем больше растворитель стабилизирует переходное состояние с наибольшим разделением зарядов. Вследствие этого величины  $E_T$  хорошо коррелируют с константами скоростей, например, реакции Меншуткина (рис. VIII-7). Следует иметь, однако, в виду, что образование водородных связей с исходными соединениями может нарушать корреляцию (см. рис. VIII-6).

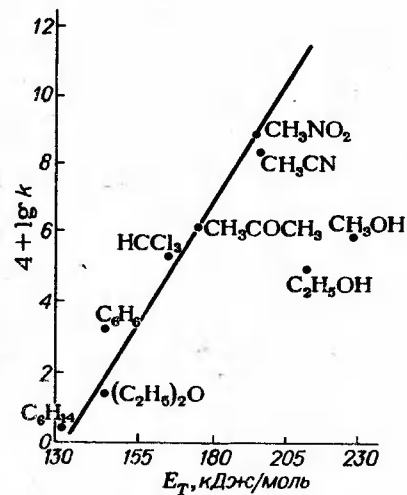
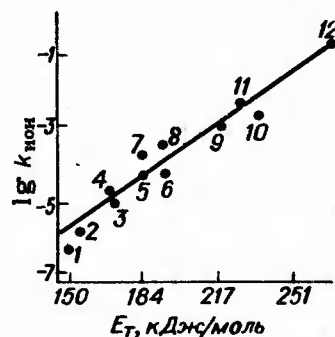


Рис. VIII-7. Корреляция  $\lg k$  реакции Меншуткина с параметром  $E_T$

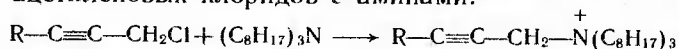
Рис. VIII-8. Корреляция параметра  $E_T$  с  $\lg k$  ионизации *n*-толуолсульфонового эфира диметилфенилкарбинола:

1 — тетрагидрофуран; 2 — этилацетат; 3 — ацетон; 4 — пиридин; 5 — диметилформамид; 6 — ацетонитрил; 7 — диметилсульфоксид; 8 — нитрометан; 9 — этиловый спирт (100%-й); 10 — метиловый спирт; 11 — этиловый спирт (80%-й); 12 — вода



Переходное состояние с разделенными зарядами в наибольшей степени из приведенных выше растворителей стабилизирует нитробензол.

Как видно из рис. VIII-7, в ацетонитриле и нитрометане реакция протекает быстрее, чем в других растворителях. Подтверждением этого могут служить также работы по взаимодействию ацетиленовых хлоридов с аминами:



Тогда как подобные процессы обычно протекают медленно и требуют длительного нагревания, реакция в ацетонитриле заканчивается через 2 ч при комнатной температуре и с количественным выходом [28, 1977, т. 13, с. 115].

Выпадение из корреляции точек, отвечающих спиртам (см. рис. VIII-7), указывает на более медленный процесс, чем это следовало ожидать на основании значений  $E_T$ ; это обусловлено стабилизацией исходного соединения — триэтиламина, с которым спирты образуют водородную связь.

Величины  $E_T$  удовлетворительно коррелируют с  $\lg k$  сольволиза *n*-толуолсульфоновых эфиров диметиларилкарбинолов. Этот процесс протекает через сильнополярное переходное состояние,

скорость его определяется относительной устойчивостью соответствующих карбкатионов (рис. VIII-8).

Тафт и Камлет применили сольватохромный метод для количественной оценки способности растворителя как к неспецифической, так и к специфической сольватации [44, 1976, т. 98, с. 377; 2886; 44, 1977, т. 99, с. 6027; 16, 1981, т. 13, с. 485]. Измерялась энергия  $p$ - $\pi^*$ -перехода (или  $\pi$ - $\pi^*$ -перехода) для ряда органических индикаторов (*n*-нитроанизола, *n*-нитро-*N,N*-диэтиланилина и ряда других). Одновременное использование нескольких индикаторов и применение многопараметрового корреляционного анализа дало возможность построить шкалы полярности растворителей (шкала  $\alpha\pi^*$ ), а также их брэнстедовской кислотности (шкала  $\alpha$ ), т. е. способности растворителей быть донорами протонов, и брэнстедовской основности (шкала  $\beta$ ). Было также показано, что в случае отсутствия специфической сольватации между всеми эмпирическими параметрами полярности растворителей существует линейная корреляция [16, 1981, т. 13, с. 485].

Все употребляемые в органической химии растворители могут вступать в химические реакции с реагентами и осложнять процессы. Кроме того, часто при проведении реакции в малополярных растворителях в растворе имеются отдельные агрегаты молекул, которые разрушаются при добавлении биполярных растворителей. Это в свою очередь приводит к большому ускорению процесса. Например, *Na*-производное бутилмалонового эфира находится в бензольном растворе в виде ионного агрегата (до 40 ионных пар). При добавлении диметилформамида или диметилсульфоксида скорость реакции увеличивается в 970 и 1420 раз соответственно.

## Глава IX

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАССМОТРЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одной из основных задач, которые должна решать теоретическая органическая химия, является предсказание реакционной способности органических соединений, т. е. в идеальном случае теоретический расчет констант скоростей и констант равновесия органических реакций. Такой расчет можно, например, проводить, используя строгие методы квантовой химии. Однако состояние теории в настоящее время таково, что строгие расчеты могут быть проведены только для достаточно простых систем. Более реальным является достижение другой, менее общей цели — предсказания того, к каким изменениям в скорости реакции (если мы знаем, что реакция заведомо идет) приведут изменения в строе-



нии реагирующих веществ, смена растворителя, присутствие катализаторов и т. п. Зная скорость, с которой реагирует какое-то вещество, принимаемое нами за стандарт, и закономерности, связывающие реакционную способность со строением молекулы, мы можем оценить, как изменится скорость процесса или положение равновесия при тех или иных изменениях структуры.

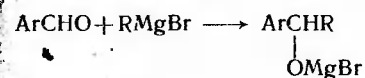
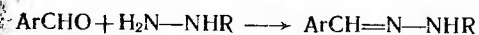
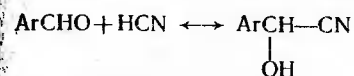
Используемые при этом методы всегда требуют привлечения исходных экспериментальных данных, а применяемые теоретические представления неизбежно будут в какой-то степени интуитивными, полуэмпирическими и не всегда могут быть во всех деталях строго обоснованными. Однако простота применения этих методов и большая универсальность, позволяющая совместно рассматривать широкий круг реакций и объектов, делают их очень важными и полезными как для трактовки реакционной способности органических соединений, так и для изучения механизмов органических реакций. В настоящее время наиболее широко используются два количественных подхода к реакционной способности органических соединений. Первый из них — применение корреляционных уравнений и корреляционного анализа — существует уже более пятидесяти лет. Второй — использование приближенных квантовомеханических моделей, основанных на применении метода возмущений молекулярных орбиталей, — начал интенсивно развиваться только в последние годы, но находит все более широкое применение. В отличие от строгих квантовомеханических расчетов, приложимых в основном к отдельным молекулам и не дающих возможности использовать сравнение реакционной способности структурно близких соединений, метод возмущений молекулярных орбиталей плодотворно применяется для общей трактовки реакционной способности органических молекул. Подробное рассмотрение этих концепций выходит за рамки этой книги и привело бы к недопустимому росту ее объема. Поэтому далее будут рассмотрены только основы и простейшие приложения этих методов. Для более глубокого знакомства с ними следует обратиться к специальной литературе.

#### СОТНОШЕНИЕ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ \*

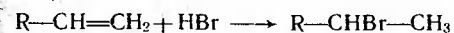
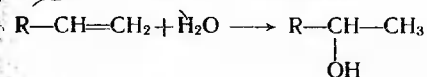
С примерами использования корреляционных уравнений мы уже встречались при рассмотрении взаимного влияния атомов (см. гл. II), а также количественных параметров полярности растворителей (см. гл. VIII). Познакомимся более подробно с предпосылками, лежащими в основе применения корреляционных уравнений.

\* См. [3; 18, с. 498; 106; 120; 121; 123].

При рассмотрении реакционной способности органических соединений часто полезно представить органическую молекулу  $X-R-Z$  состоящей из двух частей: реакционного центра  $Z$ , химическая природа которого изменяется в процессе реакции, и заместителя  $X-R$ , остающегося неизменным при переходе от реагентов к продуктам и меняющего только степень взаимодействия с реакционным центром. В более узком смысле заместителем называют только варьируемый фрагмент  $X$  группировки  $X-R$ . Например, в разнообразных реакциях ароматических альдегидов альдегидная группа рассматривается как реакционный центр, а замещенное ароматическое ядро — как заместитель (либо, учитывая, что ароматическое ядро присутствует во всех рассматриваемых соединениях, заместителем называют группировку  $X$ ):



В реакциях присоединения к олефинам в качестве реакционного центра выступает винильная группа, а радикал  $R$  рассматривается как заместитель:



Предположим теперь, что мы имеем дело с набором однотипных реакций, в которых реакционный центр, реагент и условия проведения реакции одинаковы и которые различаются только природой заместителя  $X$  в варьируемом субстрате, взаимодействующего с реакционным центром. Такой набор однотипных реакций мы будем называть реакционной серией. Кроме того, в качестве реакционной серии можно рассматривать также набор реакций, идущих по одному типу между одним субстратом и рядом реагентов, например:



а также реакцию, в которой варьируется растворитель при неизменных реагирующих соединениях. В дальнейшем в этой главе

мы будем в основном рассматривать реакционные серии, в которых варьируется заместитель X в субстрате.

Обозначим через  $\delta_X \Delta G$  изменение гиббсовской энергии реакции (для равновесия) или гиббсовской энергии активации (если рассматривается скорость процесса) при введении заместителя X вместо атома водорода, который будем рассматривать в качестве стандарта:

$$\delta_X \Delta G = \Delta G_X - \Delta G_H$$

Рассмотрим две реакционные серии, в которых взаимодействие заместителя с реакционным центром осуществляется по одинаковому типу (в рассмотренном ниже примере влияния заместителя сводится к изменению полярного взаимодействия с реакционным центром за счет полярного эффекта и эффекта сопряжения). Показано, что для таких реакционных серий обычно соблюдается соотношение линейности свободных энергий\* (ЛСЭ): для различных реакционных серий изменения свободных энергий активации, обусловленные введением заместителя, находятся в линейной зависимости:

$$\delta_X \Delta G_1 = \alpha \delta_X \Delta G_2 \quad (IX-1)$$

Так как

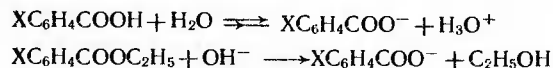
$$\Delta G = -2,3RT \lg k \quad (IX-2)$$

( $k$  обозначает как константу скорости, так и константу равновесия, в зависимости от рассматриваемого процесса), из уравнения (IX-1) следует, что существует линейная корреляция между логарифмами относительных констант скоростей в двух реакционных сериях:

$$\lg (k_X/k_H)_1 = \alpha \lg (k_X/k_H)_2 \quad (IX-3)$$

Существование такой зависимости и лежит в основе всех корреляционных уравнений.

Рассмотрим теперь две реакционные серии, в которых влияние заместителя на реакционный центр передается по одинаковому механизму, например, диссоциацию *пара*- и *мета*-замещенных бензойных кислот и щелочной гидролиз этиловых эфиров этих кислот:



При введении заместителя X для первой реакционной серии можно написать:

$$\delta_X \Delta G_1 = \Delta G_{1X} - \Delta G_{1H}$$

\* Согласно установившейся терминологии линейное соотношение между энергиями Гиббса называют соотношением линейности свободных энергий.

Для второй реакционной серии:

$$\Delta G_2 = \Delta G_{2X} - \Delta G_{2H}$$

Если соблюдается принцип ЛСЭ, учитывая, что он справедлив в равной степени для скоростей и равновесий, можно написать:

$$\delta_X \Delta G_1 = \alpha \delta_X \Delta G_2$$

Обозначим  $\alpha$  как  $1/\rho$ . Тогда:

$$\lg \frac{K_{\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}}}{K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = \lg \frac{k_{\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5}}{k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5}} \quad (IX-5)$$

Как мы видели ранее,

$$\lg \frac{K_{\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}}}{K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = \sigma_X$$

Следовательно, уравнение (IX-5) примет вид:

$$\lg \frac{k_{\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5}}{k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5}} = \sigma_X \rho \quad (IX-6)$$

где  $\sigma_X$  характеризует только заместитель и, как уже говорилось, называется  $\sigma$ -константой заместителя;  $\rho$  — коэффициент пропорциональности, который отражает, насколько по сравнению со стандартной реакционной серией — диссоциацией замещенных бензойных кислот — рассматриваемая реакция является чувствительной к введению заместителя; обычно  $\rho$  называют реакционной константой или, что более правильно, реакционным параметром.

Для любой реакционной серии уравнение (IX-6) можно записать в виде:

$$\lg (k/k_0) = \sigma \rho \quad \text{или} \quad \lg k = \lg k_0 + \sigma \rho$$

где  $k_0$  — константа скорости или равновесия для незамещенного соединения ( $X=H$ ).

Это уравнение — уравнение Гаммета — является наиболее распространенным и часто применяемым корреляционным уравнением.

Таким образом, при использовании корреляционных уравнений мы сравниваем влияние изменения заместителя на реакционную способность в двух реакционных сериях, одну из которых принимаем за стандартную. При этом считаем, что характер влияния заместителя на реакционный центр аналогичен тому, который имеет место в стандартной реакционной серии. Естественно, что успех такого рассмотрения зависит в первую очередь от того, насколько удачно выбрана модельная серия, с которой проводится сравнение, т. е. от выбора стандартной серии. Обязательным условием успешного применения корреляционных уравнений является соответствие механизма влияния заместителя в сравниваемых реакционных сериях. Так как в стандартной серии — диссоциа-

ции *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот — заместитель влияет на реакционный центр за счет как своего полярного эффекта, так и эффекта сопряжения, а стерические влияния практически отсутствуют, коррелируемые реакционные серии также должны удовлетворять этим требованиям.

Используя значения  $\sigma$ -констант Гаммета и проводя экспериментальное измерение констант скоростей или равновесий для нескольких замещенных соединений в интересующей нас реакционной серии, мы можем из угла наклона прямой в координатах  $\lg(k/k_0) - \sigma$  найти значение реакционного параметра  $\rho$ , характеризующее изучаемую реакцию, и применить его для расчета констант скоростей (равновесия) для остальных членов реакционной серии. С помощью этого метода можно, в частности, оценивать значения констант скоростей для тех объектов, для которых экспериментальное определение этих значений затруднительно.

Таким методом, например, были рассчитаны кинетические кислотности соединений типа  $Ag_2CHCCl_3$ . Измерить эти значения экспериментально не удастся, так как в присутствии оснований соединения данного ряда выступают в реакции отщепления (с отщеплением аниона  $Cl^-$  из группировки  $CCl_3$ ). В связи с этим были измерены кислотности соединений  $Ag_2CH-X$  (где  $X$  — устойчивая в условиях реакции группировка) и построена соответствующая корреляционная зависимость.  $\sigma$ -Константы  $CCl_3$ -группировки были взяты из других реакций. Это позволило оценить значения  $\rho_{K_a}$  указанных соединений [51, 1974, с. 526].

Остановимся подробнее на физическом смысле реакционного параметра  $\rho$ . Как уже говорилось,  $\rho$  отражает чувствительность процесса к электронному влиянию заместителя. Если реакционный параметр имеет положительный знак, это свидетельствует о том, что константа скорости или равновесия реакции увеличивается при введении электроноакцепторных заместителей. Отрицательное значение реакционного параметра соответствует увеличению скорости реакции при введении электронодонорных заместителей.

Ускорение реакции при введении в молекулу электроноакцепторных заместителей возможно в том случае, если электронная плотность на реакционном центре возрастает при переходе от исходного состояния к активированному комплексу (или к конечному состоянию в случае равновесия). Такие реакции характеризуются положительными значениями  $\rho$ . Если же при переходе от исходного состояния к активированному комплексу происходит уменьшение электронной плотности на реакционном центре, реакция ускоряется электронодонорными заместителями и имеет отрицательное значение  $\rho$ .

Абсолютное значение  $\rho$  характеризует степень изменения заряда при переходе от исходного соединения к активированному комплексу или конечному соединению. Хайном было предложено следующее выражение для реакционного параметра [44, 1959,

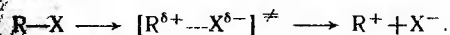
81, с. 1126, 2075]:

$$\rho = \tau(\sigma_{X_1} - \sigma_{X_2}), \quad (IX-7)$$

где  $\sigma_{X_1}$  и  $\sigma_{X_2}$  —  $\sigma$ -константы реакционного центра в исходном и переходном (конечном) состояниях (например, для диссоциации замещенных бензойных кислот должны быть взяты  $\sigma$ -константы группировок  $COOH$  и  $COO^-$  соответственно);  $\tau$  — постоянная, характеризующая проводящую способность системы (см. стр. 97), а также условия протекания реакции.

Очевидно, что изменение  $\sigma$ -константы реакционного центра должно быть тем больше, чем в большей степени на нем изменяется электронная плотность в процессе реакции. Таким образом, с одной стороны, сравнивая реакционные серии с одинаковыми значениями трансмиссионных коэффициентов, можно делать выводы об относительном изменении заряда на реакционном центре в этих реакциях. С другой стороны, если мы можем предсказать, исходя из механизма реакции, каким образом меняется заряд на реакционном центре, это дает нам возможность предсказать знак реакционного параметра, а также направление изменения его значения при переходе от одной исследуемой серии к другой.

Возможен еще один подход, позволяющий сопоставлять значения  $\rho$  с изменением заряда на реакционном центре. С этой целью необходимо сравнить значения  $\rho$  для равновесия, в котором происходит изменение заряда на единицу, и для сравниваемой реакции. Предположим, что мы рассматриваем следующий процесс:



Если считать, что величина  $\rho$  пропорциональна изменению заряда на реакционном центре, для заряда в переходном состоянии можно записать следующее выражение:

$$\delta = \rho_K / \rho_K, \quad (IX-8)$$

где  $\rho_K$  характеризует влияние заместителей на состояние равновесия, а  $\rho_k$  — то же влияние на скорость реакции.

Данный подход широко используется при интерпретации изменения значений  $\rho$  в различных процессах [31, 1980, с. 78; 44, 1979, т. 101, с. 4678]. Более подробно этот подход будет изложен при рассмотрении уравнения Бренстеда для реакций переноса протона (см. гл. X).

При трактовке значений  $\rho$  большие сложности возникают вследствие того, что  $\rho$  является функцией температуры, при которой проводится реакция. При анализе физического смысла соотношения ЛСЭ [2, гл. 12; 18, с. 498; 121] было показано, что они должны соблюдаться в случае постоянства энтропий активации (изоэнтропийные серии) или энтальпий активации (изоэнтальпийные серии). Однако многие реакции, не удовлетворяющие этому условию, все же хорошо описываются уравнением Гаммета.

Это связано с тем, что во многих случаях изменения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  взаимно пропорциональны:

$$\delta_X \Delta H = \beta \delta_X \Delta S. \quad (\text{IX-9})$$

Тогда:

$$\delta_X \Delta G = \delta_X \Delta H - (T/\beta) \delta_X \Delta H.$$

Так что:

$$\delta_X \Delta G = \delta_X \Delta H (1 - T/\beta), \quad (\text{IX-10})$$

Таким образом, при некоторой температуре  $T_{\text{изокин}} = \beta$  варьирование заместителя не будет приводить к изменению скорости процесса, так как изменения энтальпии активации точно компенсируются изменениями энтропии активации. Эта температура называется изокинетической (изоравновесной) температурой, а соотношение (IX-9) — изокинетическим отношением или компенсационным эффектом. Подробный анализ изокинетического отношения проведен в [6, с. 1; 123, с. 1].

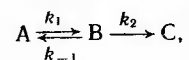
Из уравнения (IX-10) можно прийти к уравнению, связывающему величину  $\rho$  с температурой:

$$\rho_T = \rho_\infty (1 - \beta/T). \quad (\text{IX-11})$$

Если две реакционные серии существенным образом различаются по зависимости  $\rho$  от температуры, т. е. значения изокинетических температур для этих серий далеки друг от друга, сопоставление значений  $\rho$  и даже знака реакционных параметров может привести к неправильному выводу о степени изменения заряда на реакционном центре. Как легко видеть из уравнения (IX-11), переход к температурам выше изокинетической должен приводить к изменению знака (этот вывод был подтвержден экспериментально [124, с. 269]). В связи с этим можно достаточно строго сравнивать только те реакционные серии, для которых доказано, что значение изокинетической температуры значительно выше используемого температурного интервала (обычно 20—120 °C). Для большинства реакций это требование соблюдается, однако в ряде случаев изокинетическая температура может лежать в интервале температур, при которых проводится эксперимент. В связи с этим использовать значения  $\rho$ , имеющие малое абсолютное значение, для суждения о механизме реакции следует с осторожностью. Для правильных выводов о направлении изменения электронной плотности на реакционном центре следует быть уверенным, что экспериментальные данные получены при температурах существенно более низких, чем изокинетическая.

Тем не менее, при существенных различиях в значениях  $\rho$  использование их абсолютных значений для суждения о степени изменения электронной плотности на реакционном центре в процессе реакции считается достаточно строгим.

При обсуждении значений реакционных параметров следует учитывать, что они могут иметь сложную природу вследствие многостадийности процесса. Если реакция протекает по схеме



причем скоростьопределяющей является первая стадия ( $k_1 \ll k_2$ ), то реакционный параметр характеризует именно эту стадию:  $\rho_{\text{эксп}} = \rho_{k_1}$ . Если  $k_1 \gg k_2$  то:

$$v = (k_1/k_{-1})k_2[A] = K_1 k_2 [A].$$

В этом случае экспериментально наблюдаемый реакционный параметр имеет сложный характер и складывается из значений  $\rho$ , характеризующих первую равновесную стадию и последующую медленную стадию:  $\rho_{\text{эксп}} = \rho_{K_1} + \rho_{k_2}$ .

Если влияние заместителя на скорость процесса на двух последовательных стадиях противоположно, то за счет компенсации значений  $\rho_1$  и  $\rho_2$  суммарное значение  $\rho$  может быть очень малым, хотя на каждой стадии в отдельности происходит существенное изменение заряда. Так, для кислотного гидролиза сложных эфиров  $\rho \approx 0$ , хотя процесс, бесспорно, является гетеролитическим (подробно этот вопрос обсуждается в гл. XVII).

Фактически для сложного процесса мы сможем обнаружить только суммарное изменение в значениях электронной плотности на реакционном центре при переходе от исходной молекулы к активированному комплексу скоростьопределяющей стадии. Изменения электронной плотности во время протекания элементарных стадий многостадийного процесса не могут быть установлены, исходя из значений суммарных реакционных параметров.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ

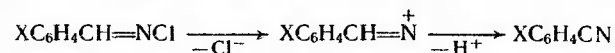
Корреляционные уравнения наиболее просто могут быть применены для расчета констант скоростей и равновесий органических реакций. Гораздо чаще корреляционные уравнения используются при изучении механизмов реакций.

Полезную информацию о механизме реакции может дать знак и абсолютное значение  $\rho$ . Так, для реакции

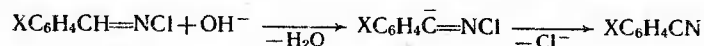


$\rho = +2,24$ . Положительный знак  $\rho$  свидетельствует о том, что реакция облегчается при введении электроакцепторных заместителей в ароматическое ядро. Из этого можно сделать вывод, что из двух возможных механизмов процесса — предварительной

диссоциации по связи N—Cl

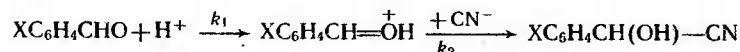


и отрыва протона от исходной молекулы



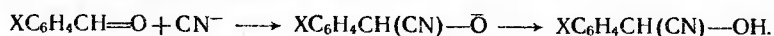
второй является более вероятным, так как в первом случае можно было бы ожидать, что образующийся катион будет стабилизироваться электронодонорными заместителями и реакционный параметр будет иметь отрицательный знак [13, 1953, т. 53, с. 191].

Можно представить два механизма присоединения циановодорода к замещенным бензальдегидам. Во-первых, реакция может начинаться с присоединения протона с последующей атакой цианид-иона:



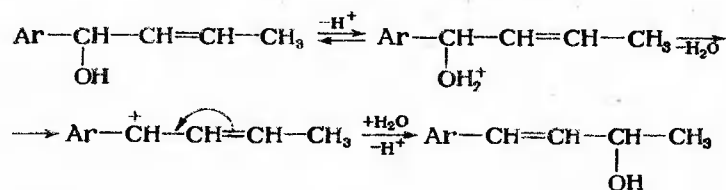
В этом случае можно было ожидать, что реакция будет характеризоваться отрицательным значением реакционного параметра, так как происходит уменьшение электронной плотности на реакционном центре.

Второй механизм заключается в атаке цианид-иона на атом углерода карбонильной группы:

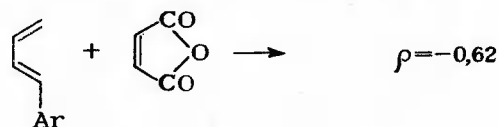


В этом случае реакция должна облегчаться электроноакцепторными заместителями и реакционный параметр должен иметь положительный знак. Экспериментальное значение ( $\rho = +2,33$ ) согласуется со вторым механизмом, который был подтвержден и другими методами [47, 1949, с. 1029; 47; 1952, с. 2831].

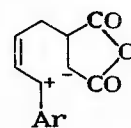
Как уже говорилось, большое абсолютное значение  $\rho$  свидетельствует о значительном изменении электронной плотности на реакционном центре. Показано, что кислотокатализируемая изомеризация арилпропенилкарбинолов характеризуется большим абсолютным значением  $\rho$  ( $\rho = -6,08$ ). Это свидетельствует о том, что реакция идет через промежуточное образование карбкатионного интермедиата [47, 1947, с. 1096]:



В то же время малые абсолютные значения  $\rho$  в реакциях Дильса — Альдера [44, 1962, т. 84, с. 826, 832].

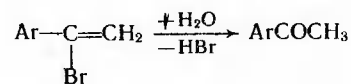


позволяют отбросить механизмы, в которых предполагается промежуточное образование цвиттер-ионного производного



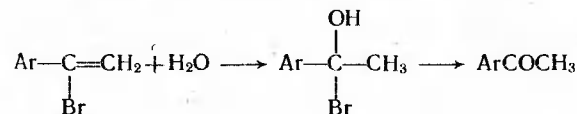
и считать, что реакция идет как синхронный согласованный процесс.

Известно, что при сольволизе  $\alpha$ -бромстиролов в 80%-м этиловом спирте образуются соответствующие кетоны:

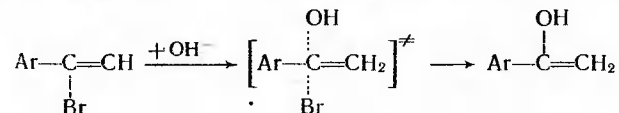


Можно рассмотреть несколько возможных механизмов этой реакции.

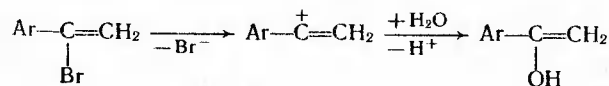
1. Первоначально происходит присоединение молекулы воды по двойной связи с последующим отщеплением бромоводорода:



2. Происходит синхронное замещение брома на гидроксильную группу, после чего енол перегруппировывается в кетон:



3. Первоначально происходит диссоциация по связи C—Br с образованием катиона, который далее взаимодействует с молекулой воды:

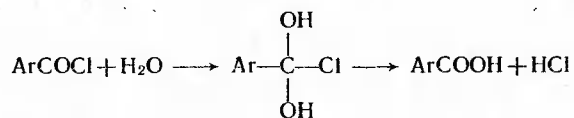






медление стадии II. Стадия II становится скоростью определяющей, и дальнейшее увеличение электроноакцепторного действия заместителей будет приводить к замедлению суммарной скорости процесса. При введении электронодонорных заместителей наблюдается обратная картина. (Более строгий разбор механизма присоединения аминов к карбонильной группе проведен в гл. XVII).

Несколько иной характер будет иметь корреляционный график в том случае, если реакция может одновременно идти по двум конкурирующим механизмам. В слабокислотных растворителях гидролиз замещенных бензоилхлоридов осуществляется за счет атаки молекулы воды по атому углерода группы C=O:



В сильнокислых растворах реакция начинается с диссоциации по связи C—Cl:

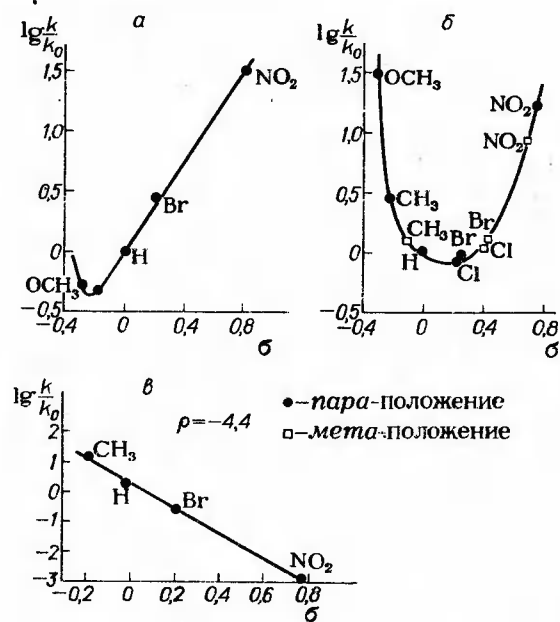
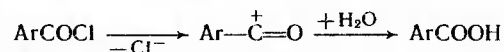


Рис. IX-3. Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma$ -констант для гидролиза замещенных бензоилхлоридов в различных смешанных (водных) растворителях:

*a* — 95%-й ацетон; *b* — 50%-й ацетон; *v* — 99%-я муравьиная кислота

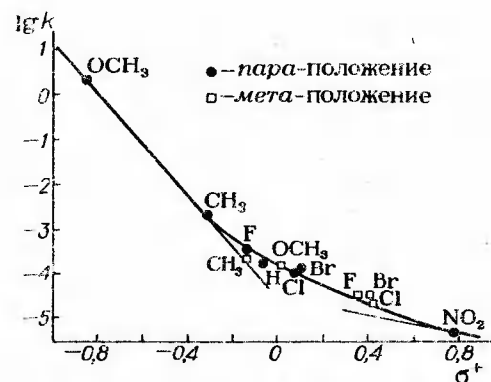


Рис. IX-4. Корреляционная кривая для скоростей сольволиза замещенных бензилтозилатов

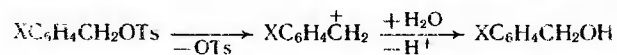
Для первой реакции  $\rho > 0$ , для второй  $\rho < 0$ . В промежуточной области скорости реакций по двум механизмам соизмеримы. В связи с этим соединения с электроноакцепторными заместителями реагируют по первому механизму, а соединения с электронодонорными заместителями — по второму. На рис. IX-3 представлены корреляционные зависимости для всех трех случаев.

Таким образом, появление минимума на корреляционной кривой, как правило, свидетельствует о смене механизма в пределах одной реакционной серии.

Отклонения от прямолинейной корреляции будут наблюдаться и тогда, когда конкурирующие механизмы характеризуются различными значениями  $\rho$  одного знака. На рис. IX-4 представлен корреляционный график для сольволиза замещенных бензилтозилатов\* в 56%-м водном ацетоне [44, 1958, т. 80, с. 563]:



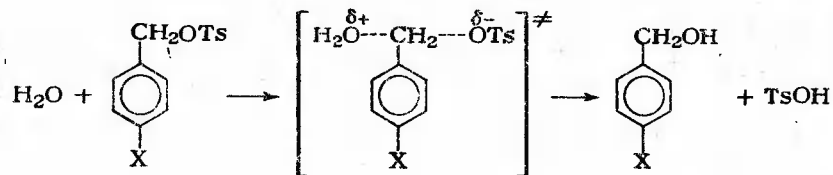
В присутствии электронодонорных заместителей реакция идет по механизму  $S_N1$  — через образование карбокатиона:



Данная реакция должна характеризоваться большим отрицательным значением  $\rho$ , так как на реакционном центре в переходном состоянии возникает значительный положительный заряд.

В присутствии электроноакцепторных заместителей реакция идет по  $S_N2$ -механизму:

\* Тозилатами называют сложные эфиры *p*-толуолсульфокислоты.

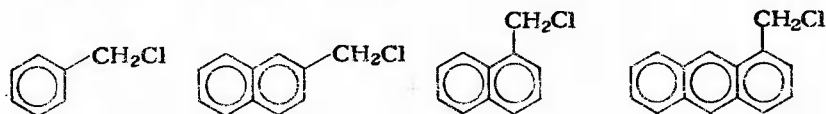


Изменение заряда сравнительно невелико, и абсолютное значение  $\rho$  существенно меньше.

Таким образом, отсутствие прямолинейной корреляции свидетельствует о смене механизма реакции или изменении скорости определяющей стадии. О возможных причинах появления криволинейных зависимостей в рамках единого механизма см. [128, с. 121].

#### ЭНЕРГИИ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ \*

В предыдущих разделах мы рассматривали реакционные серии, в которых варьирование структуры субстрата проводилось главным образом путем введения заместителя в ароматическое ядро. При изучении механизмов реакций полезным оказывается также использование реакционных серий, в которых субстрат представляет собой производное полициклического ароматического углеводорода, например:



Рассмотрим следующее равновесие:



Изменение энергии в этом процессе определяется выражением

$$\Delta E = \Delta E_{\text{лок}} + \Delta E_{\text{делок}} + \Delta E_{\text{сольв}} \quad (\text{IX-12})$$

где  $\Delta E_{\text{лок}}$  — изменение энергии локализованных связей;  $\Delta E_{\text{делок}}$  — изменение энергии делокализованных связей;  $\Delta E_{\text{сольв}}$  — изменение энергии сольватации при переходе от исходного состояния к конечному.

Так как свойства локализованных связей не меняются существенным образом при переходе от молекулы к молекуле, можно предположить, что для всех членов реакционной серии  $\Delta E_{\text{лок}} \approx \text{const}$ . Можно также предположить, что из-за близости строения исходных и конечных соединений  $\Delta E_{\text{сольв}}$  также должны быть

\* См. [9, 10].

близки для всех членов ряда. Тогда изменения в энергии диссоциации при переходе от одного члена ряда к другому будут определяться главным образом изменениями значений  $\Delta E_{\text{делок}}$ . Эти величины обычно называют энергиями делокализации.

Если основные изменения в энергетическую характеристику диссоциации вносит различие в энергиях делокализации, должна существовать пропорциональность между разностью энергий делокализации и логарифмом отношения констант диссоциации:

$$-RT \ln (K_1/K_2) = \Delta E_{\text{делок}}^1 - \Delta E_{\text{делок}}^2$$

Как мы видели ранее, для родственных реакций часто соблюдается принцип Белла—Эванса—Поляни:

$$E^\ddagger = A + B\Delta H$$

В связи с этим энергии локализации можно использовать и для оценки относительных констант скоростей реакций, сопровождающихся разрывом связи C—X (реакции  $S_N1$ -замещения):

$$-RT \ln (k_1/k_2) = B(\Delta E_{\text{делок}}^1 - \Delta E_{\text{делок}}^2)$$

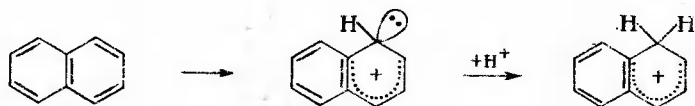
При этом, разумеется, различие в энергиях активации должно быть меньше, чем в энергиях делокализации ( $|B| < 1$ ), так как в переходном состоянии еще не произошло полного разрыва связи C—X и на реакционном центре возник только некоторый дробный положительный заряд. Коэффициент пропорциональности  $B$  будет тем меньше, чем ближе строение активированного комплекса к строению исходных соединений, т. е. чем раньше переходное состояние находится на маршруте реакции.

Энергии делокализации в настоящее время могут быть достаточно точно рассчитаны методами квантовой химии, что позволяет предсказывать относительные значения констант скоростей или равновесий органических реакций. Для реакций, аналогичных рассмотренной, было показано, что существует хорошая корреляция между разностью энергий делокализации и логарифмами относительных констант скоростей.

Использование энергий делокализации оказалось плодотворным при трактовке реакционной способности ароматических углеводородов. Так, для реакции протонирования ароматических углеводородов, например



процесс может быть представлен как состоящий из двух стадий. Первая состоит в поляризации  $\pi$ -электронной системы ароматического углеводорода с образованием локализованной пары электронов, а вторая — в образовании связи с протоном:



Для двух ароматических углеводородов разность изменений энергий на первой стадии есть разность изменений энергий делокализации (в этом случае эту величину часто называют энергией локализации, так как происходит локализация пары электронов у атома углерода), а изменения энергии на второй стадии должны быть близки. В связи с этим наблюдается корреляция между основностью ароматических углеводородов и энергиями локализации.

Аналогичная корреляция найдена и для скоростей реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. Это может служить аргументом в пользу того, что активированный комплекс в этих реакциях близок по строению к  $\sigma$ -комплексу.

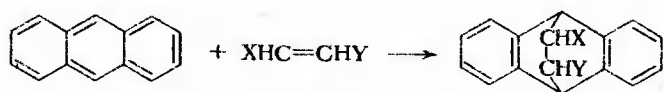
Значения энергий локализации для неэквивалентных положений в ароматическом углеводороде различны. Так, для нафталина энергия локализации в положении 1 существенно меньше, чем в положении 2. Следовательно, реакции электрофильного замещения должны идти преимущественно в положение 1 нафталина, что и наблюдается на практике в большинстве случаев.

Аналогично могут быть определены энергии радикальной локализации для ароматических углеводородов из гипотетического процесса:

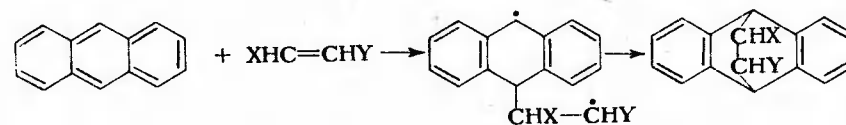


Показано, что в реакциях свободнорадикального присоединения к полициклическим ароматическим углеводородам наблюдается хорошая корреляция между логарифмами относительных констант скоростей присоединения и разностью энергий радикальной локализации.

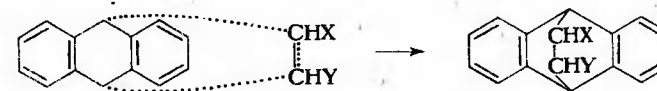
Могут быть рассчитаны энергии локализации и для других гипотетических процессов. Сопоставление скоростей реакций с различными наборами энергий локализации позволяет сделать выбор между альтернативными механизмами процесса. Предположим, что мы рассматриваем реакцию:



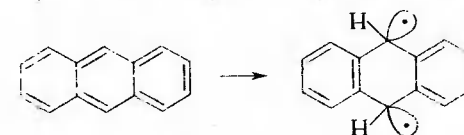
Если реакция идет в две стадии



должна наблюдаться корреляция  $\lg k$  с энергиями локализации. Если же реакция протекает с одновременным образованием двух связей



лучшая корреляция будет наблюдаться с изменениями энергии в гипотетическом процессе, в котором происходит локализация электронов у двух атомов углерода, принимающих участие в реакции:



Изменение энергии в таком гипотетическом процессе обычно называется энергией пара-локализации или 1,4-бислокализации.

Сопоставление скоростей диенового синтеза с энергиями локализации и 1,4-бислокализации позволило сделать вывод о том, что реакция не является стадийной, а осуществляется как согласованный процесс.

#### МЕТОД ВОЗМУЩЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ \*

При рассмотрении реакционной способности органических соединений в последние десятилетия все шире применяется метод возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Использование этого метода, с одной стороны, не требует сложных вычислений, с другой стороны, метод ВМО позволяет идти по наиболее часто употребляемому в органической химии пути — сопоставлять реакционную способность близких по строению молекул и делать выводы об изменении реакционной способности при изменении строения реагентов для целого класса соединений.

Идея метода ВМО основана на том, что при взаимодействии молекулярных орбиталей реагирующих молекул происходит изменение их энергии (рис. IX-5). Это приводит к изменению энергии отталкивания между реагирующими молекулами при их сближе-

\* См. [8—10; 187].

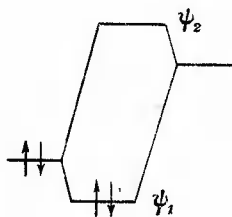


Рис. IX-5. Изменение энергии при взаимодействии занятой и незанятой орбиталей

нии и в результате — к изменению энергии активации и скорости реакции.

Как уже говорилось в гл. I, при взаимодействии двух орбиталей, сильно различающихся по энергии, расщепление орбиталей определяется выражением IX-13 (возмущение второго порядка):

$$\epsilon = \beta^2 / (E_2 - E_1) \quad (\text{IX-13})$$

Если обе орбитали являются заполненными, в первом приближении взаимодействие орбиталей не приводит к изменению полной электронной энергии системы. Если взаимодействуют заполненная и свободная орбитали, это приводит к понижению общей энергии, так как два электрона, имеющиеся в системе, попадают на молекулярную орбиталь с более низкой энергией, чем в исходной системе, в которой взаимодействие орбиталей отсутствует.

Рассмотрим теперь взаимодействие двух молекул, происходящее за счет образования связи между атомом S одной молекулы (S') и атомом T другой молекулы (T'). Если мы рассматриваем взаимодействие занятой молекулярной орбитали с энергией  $E_S^*$  молекулы S', у которой коэффициент атомной орбитали атома S равен  $c_S$ , со свободной молекулярной орбиталью с энергией  $E_T^*$  молекулы T', у которой коэффициент атомной орбитали атома T равен  $c_T$ , в соответствии с выражением (IX-14) энергия такого взаимодействия определяется как:

$$\Delta E = 2(c_S c_T \beta_{ST})^2 / (E_S^* - E_T^*) \quad (\text{IX-14})$$

Взаимодействием молекулярных орбиталей у остальных атомов мы можем пренебречь, так как там орбитали практически не перекрываются и значение резонансного интеграла  $\beta$  близко к нулю.

Как мы видели, энергетически эффективным оказывается только взаимодействие занятых орбиталей с незанятыми. Поэтому, чтобы вычислить полную энергию взаимодействия орбиталей, мы должны просуммировать взаимодействие всех занятых молекулярных орбиталей молекулы S' со всеми незанятыми молекулярными орбиталями молекулы T' и всех занятых молекулярных орбиталей молекулы T' с незанятыми молекулярными орбиталями молекулы S':

$$\Delta E_{\text{вз}} = 2 \sum_{\text{занятые орбитали}} \sum_{\text{незанятые орбитали}} (c_S^m c_T^n \Delta \beta_{ST})^2 / (E_m^* - E_n^*) \quad (\text{IX-15})$$

Кроме того, мы должны учесть, что возможно дополнительное изменение энергии за счет электростатического взаимодействия между атомами S и T. В соответствии с законом Кулона, энергия этого взаимодействия равна:

$$\Delta E_{\text{ст}} = -q_S q_T / \Delta R_{ST} \epsilon \quad (\text{IX-16})$$

где  $q_S$  и  $q_T$  — заряды на атомах S и T;  $R_{ST}$  — расстояние между атомами S и T, для которого вычисляется энергия взаимодействия;  $\epsilon$  — эффективная диэлектрическая проницаемость.

Теперь мы можем определить полную энергию взаимодействия:

$$\Delta E_{\text{полн}} = -\frac{q_S q_T}{\Delta R_{ST} \epsilon} + 2 \sum_{\text{занятые орбитали}} \sum_{\text{незанятые орбитали}} \frac{(c_S^m c_T^n \Delta \beta_{ST})^2}{-E_m^* - E_n^*} \quad (\text{IX-17})$$

Уравнение (IX-17) является фундаментальным уравнением метода ВМО.

Рассмотрим теперь, каким образом можно использовать представления метода ВМО для трактовки реакционной способности органических соединений. В процессе химической реакции происходит сближение реагирующих молекул. При этом увеличивается энергия системы в результате стерического отталкивания между сближающимися реагентами. Это повышение энергии, однако, частично компенсируется за счет взаимодействия орбиталей. Если в реакционной серии геометрия реагирующих молекул и стерическое отталкивание остаются приблизительно постоянными (это логично предположить, если реакции осуществляются по одному механизму, т. е. через аналогичные переходные состояния, а их структура варьируется путем введения заместителя, достаточно удаленного от реакционного центра), увеличение энергии при движении по координате реакции будет тем меньше, чем больше энергия электронного взаимодействия, определяемая по уравнению (IX-17). Таким образом, различия в энергии электронного взаимодействия будут приводить к различному наклону кривых изменения энергии при движении по координате реакции (рис. IX-6).

Исходя из принципа Белла—Эванса—Поляни, для однотипных реакций профили потенциальных кривых являются подобными, т. е. не происходит пересечения потенциальных кривых. Поэтому очевидно, что максимум для потенциальной кривой, имеющей больший наклон, будет больше и, следовательно, будет больше энергия активации процесса. Так как наклон для аналогичных соединений определяется значением электронного взаимодей-



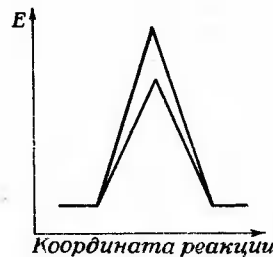


Рис. IX-6. Идеализированные профили поверхности потенциальной энергии для родственных реакций с различающимися энергиями возмущения

ствия, описываемого уравнением (IX-17), реакция будет иметь тем меньшую энергию активации и, следовательно, будет идти с тем большей скоростью, чем больше  $\Delta E_{\text{полн}}$ . Таким образом, рассчитывая или оценивая энергии возмущений для различных членов реакционной серии, мы можем оценить их относительную реакционную способность.

### ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Если орбитали двух взаимодействующих молекул  $S'$  и  $T'$  близки по энергиям, взаимодействие занятых орбиталей молекулы  $T'$  со свободными орбиталями молекулы  $S'$  и занятых орбиталей молекулы  $S'$  со свободными орбиталями молекулы  $T'$  вносят приблизительно одинаковый вклад в энергию возмущения, и в этом случае нельзя говорить о передаче электронов от одной молекулы к другой (рис. IX-7). Такой тип взаимодействия в дальнейшем мы будем называть обменным взаимодействием.

В органической химии, однако, часты случаи, когда орбитали одной молекулы сильно отличаются по энергиям от орбиталей другой молекулы, и происходит частичный или полный перенос электрона от одной молекулы к другой. Полный перенос может происходить, если энергетический уровень свободной орбитали одной из молекул лежит ниже, чем энергетический уровень занятой орбитали второй молекулы (рис. IX-8). При этом происходит перенос электрона и образуются ион-радикалы. Если же имеет место только частичный электронный перенос, может образоваться донорно-акцепторный комплекс (см. гл. III).

Органические реакции, как мы видели, часто также могут происходить за счет взаимодействия донора электронов (нуклеофила) с акцептором электронов (электрофилом). При этом один из реа-

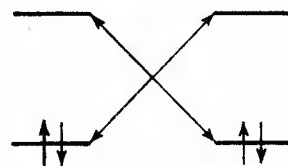


Рис. IX-7. Схема обменного взаимодействия. Два направления взаимодействия имеют близкие энергии возмущения

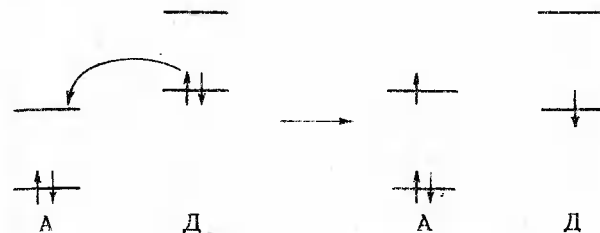


Рис. IX-8. Схема полного переноса электрона от донора к акцептору

гентов имеет высокие по энергии заполненные орбитали (например, это может быть несвязывающая орбиталь нуклеофильного реагента, на которой находится неподеленная пара электронов), а второй — низкие по энергии незаполненные орбитали (рис. IX-9). Как видно из рис. IX-9, взаимодействие занятой орбитали донора с занятой орбиталью акцептора дает значительно больший вклад в энергию возмущения, чем взаимодействие свободной орбитали донора с занятой орбиталью акцептора.

Как следует из уравнения (IX-14), взаимодействие орбиталей тем больше, чем меньше различие в их энергиях. Следовательно, в случае донорно-акцепторного взаимодействия мы можем рассматривать взаимодействие заполненных орбиталей донора  $D$  со свободными орбиталями акцептора  $A$ , так как именно это взаимодействие вносит основной вклад в энергию возмущения. Тогда энергия взаимодействия аналогично уравнению (IX-17) будет равна:

$$\Delta E_{\text{полн}} = -\frac{q_D q_A}{\Delta R_{DAE}} + 2 \sum_{\substack{\text{занятые} \\ \text{орбитали} \\ \text{молекулы} \\ D}} \sum_{\substack{\text{незанятые} \\ \text{орбитали} \\ \text{молекулы} \\ A}} \frac{(c_D^m c_A^n \Delta \beta_{DA})^2}{E_m^* - E_n^*} \quad (\text{IX-18})$$

где индекс  $D$  и  $A$  относятся соответственно к молекулярным орбиталям донора и акцептора;  $q_D$  и  $q_A$  — формальные заряды на взаимодействующих атомах донора и акцептора.

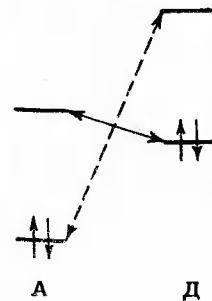


Рис. IX-9. Схема донорно-акцепторного взаимодействия

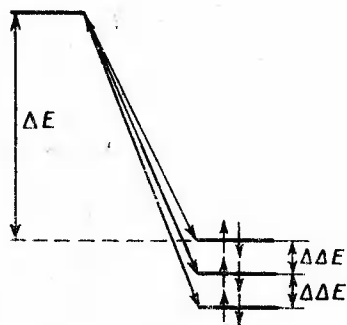


Рис. IX-10. Зарядовый контроль

Рассмотрим теперь два основных случая. В первом случае различие в энергиях между занятыми орбиталями донора и свободными орбиталями акцептора значительно больше, чем различия в энергиях рассматриваемых орбиталей донора (и соответственно акцептора) (рис. IX-10).

Так как различия между энергиями занятых орбиталей, а также энергиями свободных орбиталей достаточно малы по сравнению с различием в энергиях для двух наборов рассматриваемых орбиталей, взаимодействие каждой пары орбиталей вносит приблизительно одинаковый вклад в суммарную энергию возмущения. С достаточной степенью точности можно заменить значения  $E_m$  и  $E_n$  на их средние значения  $E_{\text{ср}}$ . Тогда уравнение (IX-18) перейдет в уравнение (IX-19):

$$\Delta E_{\text{полн}} = -\frac{q_D q_A}{\Delta R_{\text{ДА}^2}} + 2 \frac{\Delta \beta_{\text{ДА}}^2}{E_{\text{ср Д}}^* - E_{\text{ср А}}^*} \sum (c_{\text{Д}}^m)^2 \sum (c_{\text{А}}^n)^2 \quad (\text{IX-19})$$

Из этого уравнения следует, что ковалентный член мал, так как велик знаменатель  $E_{\text{ср Д}}^* - E_{\text{ср А}}^*$ . Кроме того, его значение пропорционально сумме квадратов произведений атомных коэффициентов всех молекулярных орбиталей у атомов А и Д соответственно, т. е. энергия ковалентного взаимодействия пропорциональна электронной плотности на атоме Д и значению электронного дефицита, или положительного заряда, на атоме А. Таким образом, чем больше заряды противоположного знака имеют атомы А и Д, тем больше энергии ковалентного взаимодействия. С другой стороны, электростатический член также имеет тем большее значение, чем больше заряды на взаимодействующих атомах. Поэтому суммарная энергия взаимодействия определяется зарядами реагирующих атомов. Такой тип взаимодействия называется реакциями, контролируемыми зарядом (зарядовый контроль).

Рассмотрим второй случай, когда высшая занятая орбиталь донора и низшая свободная орбиталь акцептора имеют почти одинаковую энергию, т. е. почти вырождены (рис. IX-11), а их отли-

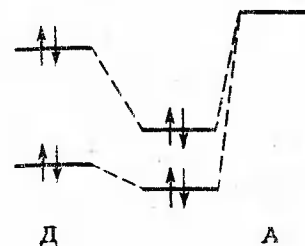


Рис. IX-11. Орбитальный контроль. Различие в энергиях орбиталей донора значительно больше, чем различие в энергиях верхней занятой орбитали донора и незанятой орбитали акцептора

чие по энергиям от других орбиталей донора и акцептора велико. В этом случае основной вклад в энергию возмущения вносит взаимодействие именно этих орбиталей, которое определяется выражением:

$$\Delta E \approx 2c_{\text{Д}} c_{\text{А}} \Delta \beta_{\text{ДА}}$$

Таким образом, в данном случае мы можем ограничиться рассмотрением взаимодействия высшей занятой орбитали донора и нижней свободной орбитали акцептора. Такие орбитали называют граничными орбиталями, а рассмотренный случай — орбитально контролируемой или гранично контролируемой реакцией (орбитальный контроль).

Если заряды на реагирующих атомах малы, то энергия возмущения определяется ковалентным членом, имеющим достаточно большое значение, т. е. реакция должна ускоряться, если происходит увеличение атомных коэффициентов граничных молекулярных орбиталей. Таким образом, если возможна реакция по нескольким реакционным центрам, то в случае зарядового контроля наиболее легко будет идти реакция между атомами, имеющими максимальные заряды (для нуклеофила — максимальную суммарную электронную плотность), а в случае орбитального контроля — между атомами, у которых коэффициенты граничных орбиталей максимальны (для нуклеофила — по атому, имеющему максимальную электронную плотность на высшей занятой орбитали). Как мы увидим далее (см. гл. XI и XII), эти идеи лежат в основе трактовки реакционной способности нуклеофильных реагентов и в первую очередь амбидентных нуклеофилов.

Представление о зарядовом и орбитальном контроле привело к возможности дать квантовомеханическую трактовку концепции ЖМКО. Для контролируемых зарядом взаимодействий кислота — основание необходимо, чтобы различия в энергиях между заполненными орбиталями основания и свободными орбиталями кислоты были достаточно велики. Это возможно, если донор имеет высокий потенциал ионизации, высокую электроотрицательность и сильно сольватирован, что также приводит к понижению энергии занятой орбитали. Акцептор также должен быть сильно сольватирован и не должен иметь низких по энергии свободных орбиталей. Следовательно, зарядовый контроль характерен для взаи-

модействия ионов с малым ионным радиусом ( $Al^{3+}$ ,  $H^+$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ), а также для молекул с высоким потенциалом ионизации (для доноров — вода, спирты, амины). Таким образом, зарядовому контролю подчиняются взаимодействия жестких кислот с жесткими основаниями.

В случае орбитального контроля доноры должны иметь низкий потенциал ионизации, малую электроотрицательность и большой ионный радиус, т. е. иметь высоколежащие заполненные орбитали (например,  $I^-$ ,  $SH^-$ ), т. е. быть мягкими основаниями. Акцепторы должны иметь низкие по энергии орбитали, большой ионный радиус и высокое сродство к электрону (например,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ), т. е. быть мягкими кислотами. Можно показать, что взаимодействие будет эффективным только в том случае, если и кислота, и основание подчиняются одинаковому типу контроля (зарядовому или орбитальному). Таким образом, принцип ЖМКО получает квантовомеханическое обоснование.

#### МЕТОД ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ СОГЛАСОВАННЫХ РЕАКЦИЙ\*

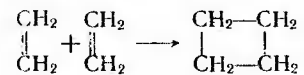
Метод молекулярных орбиталей оказался наиболее плодотворным при трактовке механизмов согласованных реакций. Наиболее широко в настоящее время для оценки возможности протекания согласованной реакции используются правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда—Хоффмана [142]. Выводы, во многом совпадающие с полученными на основе использования этих правил, могут быть сделаны с помощью метода граничных орбиталей.

Вернемся к рассмотрению обменного взаимодействия (см. рис. IX-7). Для оценки энергии возмущения необходимо учитывать все попарные взаимодействия занятых и незанятых молекулярных орбиталей. Однако очевидно, что основной вклад в энергию возмущения должны вносить взаимодействия высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) реагентов, так как они ближе всего друг к другу по энергии. В первом приближении можно пренебречь всеми остальными взаимодействиями и считать, что энергия возмущения пропорциональна энергии взаимодействия ВЗМО и НСМО. Эти орбитали называют граничными.

Конечно, учет только взаимодействия граничных орбиталей является достаточно грубым приближением и не приводит к столь точным результатам, как рассмотрение всех взаимодействий, но качественно он дает обычно правильные результаты, а картина существенно упрощается. Приближение будет тем более точным, чем ближе по энергии ВЗМО и НСМО.

\* См. [18, 122, 142]

Используя метод граничных орбиталей, можно оценить возможность протекания согласованного процесса. Рассмотрим реакцию термической димеризации этилена:



При взаимодействии двух молекул этилена ВЗМО одной молекулы взаимодействует с НСМО второй молекулы. Так как НСМО молекулы этилена имеет узел, знаки волновой функции у двух атомов углерода будут противоположными. Это приведет к тому, что суммарное понижение энергии при взаимодействии орбиталей будет равно нулю и согласованный процесс циклизации будет запрещен (рис. IX-12, а).

При фотохимической циклизации происходит возбуждение одной молекулы этилена, а вторая реагирует в основном состоянии. При возбуждении один электрон с ВЗМО этилена переходит на свободную орбиталь, и теперь граничные орбитали имеют одинаковую симметрию. В результате энергия возмущения значительна и фотохимическая циклизация этилена может идти как согласованный процесс (рис. IX-12, б).

Иная картина наблюдается при рассмотрении реакции диенового синтеза, например, взаимодействия бутадиена с этиленом (рис. IX-13). Как видно, в этом случае симметрия ВЗМО бута-

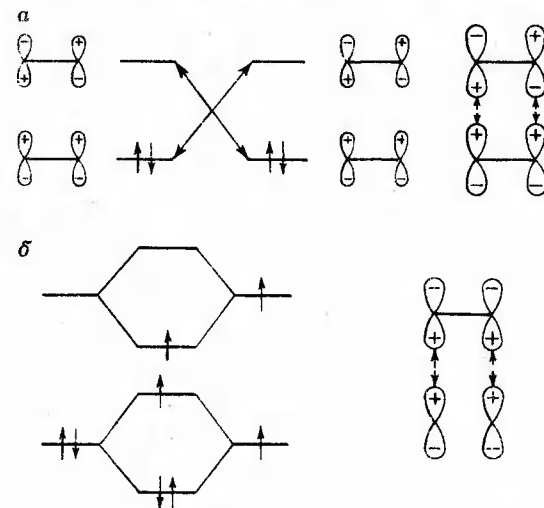


Рис. IX-12. Схема взаимодействия  $\pi$ -орбиталей двух молекул этилена в термическом процессе, энергия возмущения равна нулю (а) и взаимодействие молекул этилена в основном состоянии с молекулой этилена в возбужденном состоянии в фотохимическом процессе, энергия возмущения отлична от нуля (б)

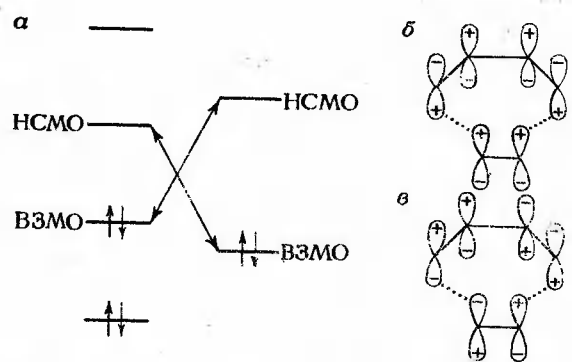


Рис. IX-13. Схемы взаимодействия молекулярных орбиталей этилена и бутадиена в реакции Дильса — Альдера (а), ВЗМО этилена и НСМО бутадиена (б) и ВЗМО бутадиена и НСМО этилена (в)

диена и НСМО этилена, а также ВЗМО этилена и НСМО бутадиена одинаковы. В результате энергия возмущения велика, и реакция термической циклизации может проходить как согласованный процесс. Легко видеть, что для реакции фотохимической циклизации результат будет обратным.

Разумеется, возможность течения реакции по согласованному механизму еще не означает, что реакция не может идти по альтернативному стадийному пути. Тем не менее, в большинстве случаев можно считать, что согласованный механизм вероятен, если энергия возмущения велика (при одинаковой симметрии взаимодействующих орбиталей), и запрещен, если симметрия орбиталей неодинакова и энергия возмущения близка к нулю.

## Глава X

### РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА \*

Многие органические реакции сопровождаются переносом протона от одной частицы к другой. Для органической химии особенно важны два типа таких процессов. Во-первых, отрыв протона от органической молекулы может приводить к образованию более активного нуклеофильного реагента. Наиболее часто в роли соединений, участвующих в таких реакциях, выступают органические молекулы, образующие при отрыве протона от связи С—Н достаточно стабильные карбанионы (С—Н-кислоты). К таким соединениям относятся молекулы, в которых в  $\alpha$ -положении к связи С—Н находятся сильные электроноак-

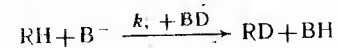
\* См. [68, 69, 156, 177].

цепторные группировки, например, С=О или С≡N. Рассматриваемые процессы лежат в основе многих превращений карбонильных соединений. Механизмы этих реакций будут подробно рассмотрены в гл. XVII. Во-вторых, очень большое число органических реакций катализируются протонными кислотами за счет протонирования исходной молекулы или интермедиата, содержащего центры с достаточно высокой основностью. Роль кислотного катализа очень велика в реакциях карбонильных соединений, производных карбоновых кислот, спиртов и многих других. Неудивительно, что реакции переноса протона имеют столь важное значение в органической химии.

Наряду с этим исследование реакций переноса протона дает возможность проверить некоторые общие положения, связывающие реакционную способность органических соединений с их строением, и теория кинетики этих реакций разработана достаточно подробно.

### КИНЕТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ. УРАВНЕНИЕ БРЕНСТЕДА

Как уже отмечалось в гл. V, для органических соединений, имеющих малую кислотность, непосредственное определение констант диссоциации затруднено, и обычно их кислотность оценивают на основании кинетических данных — по скорости дейтерообмена с основаниями в дейтерированных растворителях:



В результате получают ряд кинетической кислотности органических соединений, т. е. констант скорости отрыва протона основанием В от ряда С—Н-кислот. Естественно, что значения кинетической кислотности должны зависеть от применяемого основания, однако обычно между ними наблюдается параллель. Это связано с тем, что между кинетической и термодинамической кислотностью существует прямая взаимосвязь, количественно выражающаяся уравнением Бренстеда.

Уравнение Бренстеда (X-1) первоначально было предложено для количественного описания влияния природы кислоты на скорость кислотнокатализируемых процессов:

$$\lg k_a = \lg k_0 + \alpha \lg K_a \quad (X-1)$$

где  $k_a$  — каталитическая константа скорости реакции;  $K_a$  — константа кислотности кислоты, выступающей в роли катализатора;  $k_0$  — константа скорости некатализируемого процесса;  $\alpha$  — постоянная, характеризующая реакционную серию и отражающая чувствительность скорости реакции к смене катализатора.

Аналогичное уравнение используется и для основного катализа:

$$\lg k_b = \lg k_0 + \beta \lg K_b \quad (X-2)$$

Применительно к реакциям переноса протона уравнение Бренстеда может быть записано следующим образом:

$$\lg k = \alpha \lg K_a + C. \quad (X-3)$$

Значения  $\alpha$  и  $C$  для серии родственных соединений зависят от применяемого основания и растворителя. Очевидно, что уравнение Бренстеда является примером корреляционных соотношений, основанных на принципе ЛСЭ. Если для серии однотипных С—Н-кислот выполняется уравнение Гаммета, то из уравнения (X-3) следует:

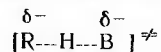
$$\lg (k/k_0) = \rho_K \sigma; \quad \lg K/K_0 = \rho_K \sigma; \quad \alpha = \rho_k / \rho_K. \quad (X-4)$$

Таким образом, величина  $\alpha$  является отношением реакционных параметров  $\rho_k$  — для скоростей переноса протона и  $\rho_K$  — для диссоциации С—Н-кислот.

Если использовать ряд оснований со стандартной С—Н-кислотой, то также соблюдается уравнение Бренстеда:

$$\lg k_b = \beta \lg K_b + C.$$

Логично предположить, что значение  $\beta$  будет тем больше, чем в большей степени разорвана связь С—Н в переходном состоянии стадии переноса протона:



В связи с этим считают, что величина  $\beta$  может служить количественной характеристикой положения переходного состояния на координате реакции, а также дробного отрицательного заряда на реакционном центре [106, с. 55; 14, 1973, т. 2, с. 457].

Исходя из смысла коэффициентов уравнения Бренстеда, можно ожидать, что их значения будут лежать в интервале от 0 до 1. Действительно, для многих реакций значения  $\alpha$  и  $\beta$  лежат в этом интервале. В то же время в последние годы было обнаружено, что в реакциях отрыва протона от алифатических нитросоединений значения  $\alpha$  могут быть больше единицы, а в некоторых случаях даже быть отрицательными [177, с. 229; 52, 1978, т. 43, с. 3107, 3113].

Подобные аномалии могут дать важную информацию о механизмах реакций и строении образующихся анионов. Как правило, они проявляются тогда, когда при образовании аниона происходит резкое изменение распределения электронной плотности и, как следствие, значительные изменения в структуре сольватационной сферы.

Использование уравнения Маркуса дало возможность провести количественную интерпретацию величин  $\alpha$  и  $\beta$ . Комбинируя уравнения Бренстеда и Маркуса, можно сказать, что вели-

чина  $\alpha$  определяется следующим выражением:

$$\alpha = \Delta G / 8G_0^{\ddagger}. \quad (X-5)$$

Таким образом, значение  $\alpha$  зависит как от изменения энергии Гиббса в реакции ( $\Delta G$ ), так и от внутреннего барьера ( $G_0^{\ddagger}$ ). Из уравнения (X-5) следует, что значение  $\alpha$  должно изменяться при изменении силы кислоты или основания, причем тем в большей степени, чем меньше значение  $G_0^{\ddagger}$ , т. е. чем быстрее идет реакция переноса протона при одном и том же значении  $\Delta G$ .

#### МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Как следует из строения переходного состояния стадии отрыва протона, изменения структуры реагентов, приводящие к росту стабилизации образующегося аниона  $\text{R}^-$ , а также к дестабилизации  $\text{B}^-$ , должны приводить к росту скорости переноса протона. При этом, однако, следует иметь в виду, что, как правило, перенос протона не является одностадийным процессом. Первоначально из реагентов может образовываться предреакционный комплекс за счет водородной связи. Затем идет собственно перенос протона с образованием нового комплекса и только затем — диффузия продуктов реакции из клетки растворителя. Процесс образования водородной связи протекает с очень большой скоростью. Если протон переносится между атомами кислорода или азота, то, как правило, скорость этой стадии также очень велика и превышает скорость диффузии реагентов с образованием предреакционного комплекса. Таким образом, в этих случаях перенос протона является диффузионно контролируемым, и его скорость практически не зависит от строения субстрата ( $\alpha = 0$ ). Случаи, когда скорость переноса протона между этими атомами настолько мала, что эта стадия становится скоростьюопределяющей, весьма редки.

Реакции отрыва протона от С—Н-кислот идут со значительно меньшими скоростями, и в этих случаях именно стадия переноса протона является скоростьюопределяющей. Исследование зависимости коэффициентов Бренстеда от природы основания и скорости реакции дает возможность проверить, в какой степени для реакции переноса протона соблюдается принцип БЭП и постулат Хэммонда. Ниже приведены значения коэффициентов  $\beta$  для отрыва протона  $\text{OH}^-$ -ионом от С—Н-кислот [68, с. 62]:

	$\rho K_a$	$\beta$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	20,0	0,88
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$	16,5	0,82
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	10,7	0,59
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	9,3	0,48
$\text{CH}_3\text{COCHBrCOCH}_3$	8,3	0,42



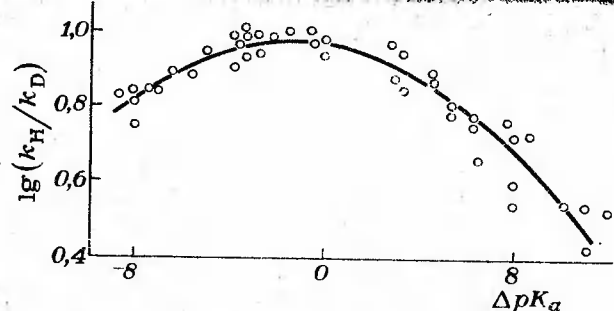
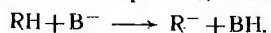


Рис. X-1. Зависимость первичного изотопного эффекта от  $\Delta pK_a$  C—H-кислоты и основания в реакциях переноса протона

По мере увеличения кислотности C—H-кислоты стадия отрыва протона становится менее эндотермичной. В соответствии с принципом БЭП это должно приводить к тому, что переходное состояние становится более ранним, и связь C—H в активированном комплексе растянута в меньшей степени. В результате заряд на реакционном центре в переходном состоянии должен уменьшаться, что и приводит к снижению  $\alpha$ .

Об изменении строения активированного комплекса можно судить и по первичным кинетическим изотопным эффектам в реакции переноса протона. Из теории изотопных эффектов следует, что кинетический изотопный эффект должен достигать максимального значения при равенстве порядков рвущейся и образующейся связей, т. е. в симметричном переходном состоянии. Таким образом, можно ожидать, что в реакции

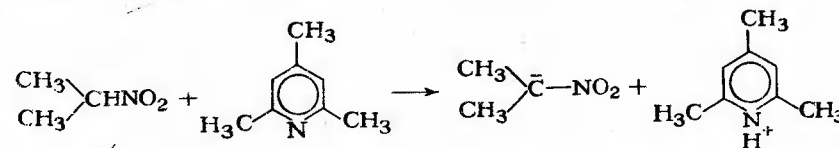


максимальное значение кинетического изотопного эффекта будет наблюдаться при  $\Delta G \approx 0$ , т. е. при  $pK_a RH \approx pK_a BH$ . По мере увеличения экзотермичности или эндотермичности стадии переноса протона переходное состояние становится все менее симметричным и значение кинетического изотопного эффекта должно уменьшаться. Такая зависимость действительно для ряда структурно близких C—H-кислот была найдена экспериментально (рис. X-1) [44, 1971, т. 93, с. 512; см. также 51, 1981, с. 684].

Необходимо отметить, что на скорость реакции переноса протона может влиять еще одно обстоятельство. При рассмотрении скоростей реакций в рамках теории переходного состояния мы предполагаем, что для прохождения реакции реагирующая система должна перейти через потенциальный барьер. Таким образом, в реакцию могут вступать только те частицы, энергия которых больше, чем высота барьера. В отличие от классической теории, квантовая теория предсказывает, что существует конеч-

ная вероятность того, что частица может преодолеть барьер и в том случае, если ее энергия меньше высоты барьера. Это явление называют туннельным эффектом [68, с. 75; 177, с. 155; 190]. Поскольку туннельный эффект имеет квантовую природу, он наиболее важен для легких частиц. Для химических превращений туннельный эффект максимален в реакциях переноса легкого атома водорода (протия) и, в меньшей степени, дейтерия.

Наличие туннельного эффекта может приводить к значительному увеличению кинетических изотопных эффектов водорода, так как протон туннелирует гораздо эффективнее, чем дейтрон. Наиболее показательным признаком существенного вклада туннелирования в реакциях переноса протона является то, что кинетические изотопные эффекты могут быть значительно выше, чем классический максимум изотопного эффекта. Так, например, бесспорно наличие туннелирования в следующей реакции:

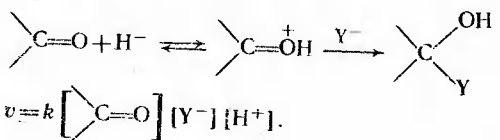


Как показано в работе [44, 1967, т. 89, с. 2322],  $k_H/k_D = 24,8$  при 25 °С. Значение теоретического максимума при этой температуре около 7. Большие значения изотопных эффектов, свидетельствующие о существенном вкладе туннелирования, обнаружены и для других реакций переноса протона [38, 1984, т. 57, с. 366; 39, 1983, т. 61, с. 2029; 49, 1978, т. 74, с. 1254, 1263; 51, 1986, с. 1117]. Считается, что наибольшее значение туннельный эффект имеет для реакций с высокими и очень узкими потенциальными барьерами. В других случаях роль туннельных поправок значительно меньше.

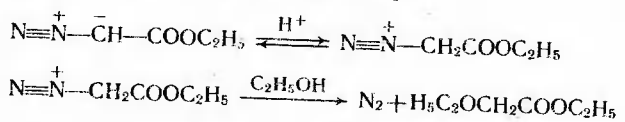
#### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ

Перенос протона является обязательной стадией многих каталитических процессов с участием кислот и оснований. При катализе кислотами присоединение протона к органической молекуле, выступающей в роли основания, приводит к увеличению положительного заряда на реакционном центре и как следствие повышает его реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам. В реакциях замещения и отщепления кислотный катализ может сводиться к протонированию уходящей группы. В результате последняя отщепляется не в виде аниона, а в виде более термодинамически стабильной нейтральной молекулы, что ведет к росту скорости реакции (см. стр. 291).

Протон может переноситься как на скоростьопределяющей стадии, так и в быстром предравновесном процессе. В зависимости от этого, реализуется один из двух типов кислотного катализа. Если идет предравновесное протонирование субстрата, катализ осуществляется только ионами водорода, и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

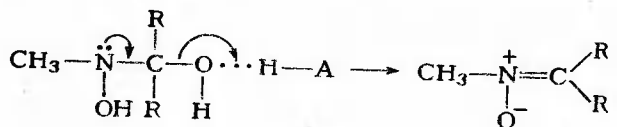


Катализ такого типа называют специфическим кислотным катализом. Примером специфически катализируемого процесса является этанолиз этилдиазоацетата, протекающий по следующему механизму [156, с. 197]:



По аналогичному механизму идет распад diaзокетонов структуры  $\text{CH}_3\text{COCR}_2\text{N}_2$  [43, 1969, т. 52, с. 2417; 51, 1972, с. 2180] и ряда других diaзосоединений. Специфическим кислотным катализом сопровождаются многие реакции гидролиза сложных эфиров. Эти процессы будут подробно рассмотрены позднее.

Во многих случаях для проявления каталитической активности кислот полный предварительный перенос протона к молекуле субстрата не обязателен, и молекула кислоты включается в процесс на скоростьопределяющей стадии. Активация субстрата при этом осуществляется по следующему механизму. Первоначально образуется комплекс с молекулой кислоты за счет образования водородной связи. При взаимодействии с нуклеофильным реагентом происходит синхронное образование связи углерод — нуклеофил и передача протона от недиссоциированной формы кислоты. Например, общий кислотный катализ осуществляется в процессе образования нитронов [44, 1964, т. 86, с. 2413]:



Естественно, что в этом случае скорость реакции зависит от концентрации всех протонных кислот, присутствующих в растворе:

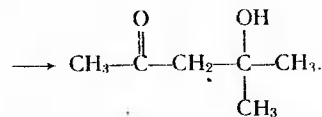
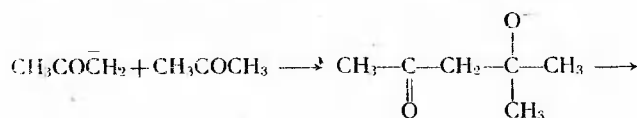
$$v = [\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{N}} - \text{CR}_2\text{OH}] \sum k_i [\text{H} - \text{A}_i]$$

Катализ такого типа называется общим кислотным катализом.

Различить специфический и общий кислотный катализ можно, изучая реакцию в буферных растворах при одинаковых значениях pH, но при различных концентрациях кислоты. Так как при специфическом катализе скорость реакции зависит только от концентрации ионов водорода, она не должна изменяться при варьировании состава буфера. Скорость реакции, сопровождающейся общим кислотным катализом, растет при увеличении суммарной концентрации кислот в буферном растворе.

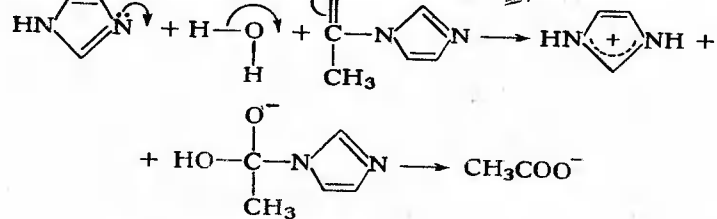
Каталитическая активность кислот в общем кислотном катализе увеличивается с ростом силы кислоты, и для кислот родственного строения обычно выполняется уравнение Бренстеда, что уже рассмотрено нами ранее.

Как и кислотный катализ, основной катализ может подразделяться на специфический и общий. Если реакция катализируется только гидроксильными ионами, а другие основания, присутствующие в реакционной системе, каталитически неактивны, мы имеем дело со специфическим основным катализом. К процессам такого рода относится, например, конденсация ацетона в щелочной среде:

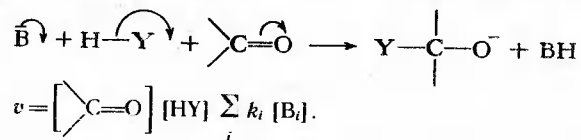


Роль катализатора сводится к отрыву протона от субстрата на предравновесной стадии. Как и следовало ожидать, скорость реакции линейно зависит от концентрации  $\text{OH}^-$ .

В случае общего основного катализа каталитически активными являются все основания, присутствующие в растворе. Так, например, скорость гидролиза ацетилимидазола возрастает с ростом концентрации имидазольного буфера [147, с. 139]. Это связано с тем, что реакция протекает с общим основным катализом:

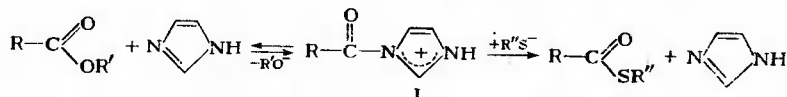


В случае общего основного катализа скорость реакции описывается следующим кинетическим уравнением:



Различить общий и специфический основной катализ можно теми же методами, что и в случае кислотного катализа. Уравнение Бренстеда применимо и к реакциям основного катализа.

Следует иметь в виду, что рост скорости реакции при увеличении концентрации основания в ряде случаев может быть связан не с общим основным катализом, а с другим типом катализа. Так, в присутствии имидазола скорость взаимодействия сложных эфиров с тиолят-ионами резко возрастает за счет протекания следующих процессов [147, с. 62]:



На начальных стадиях процесса быстро образуется промежуточное соединение I, которое является более реакционноспособным, чем исходный сложный эфир и термодинамически неустойчивым в условиях реакции. Это и приводит к тому, что реакция идет с образованием тех же продуктов, что и в отсутствие катализатора, но с большей скоростью. Катализ такого типа называется нуклеофильным. Очевидно, что в случае нуклеофильного катализа только некоторые основания могут выступать в роли нуклеофильных катализаторов, причем специфичность их каталитического действия должна зависеть от изучаемого процесса.

Рассмотренными простейшими типами кислотно-основного катализа не ограничиваются возможности влияния кислот и оснований на скорость реакций. Возможны как более сложные механизмы каталитической активности, так и одновременное существование нескольких типов катализа для одного процесса. Подробно механизмы каталитического действия рассматриваются в монографиях [68, 69, 149].

## МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вообще нужно признать раз навсегда, что не существует «науки для науки», как еще иногда называют у нас теоретическую науку, и что только на основе ее развития возможен быстрый промышленный прогресс.

А. Е. Фаворский

Процессы, сопровождающиеся гетеролитическим разрывом и образованием ковалентных связей, по типу реагента можно подразделить на нуклеофильные и электрофильные. Мы начнем рассмотрение механизмов реакций с нуклеофильных процессов. Можно представить три основных типа таких реакций.

1. *Диссоциативные процессы.* На первой стадии, происходящей без участия нуклеофильного реагента, молекула субстрата превращается в малостабильный интермедиат, который на второй стадии взаимодействует с нуклеофилом. Примерами таких реакций могут служить реакции мономолекулярного замещения и отщепления.

2. *Ассоциативные процессы.* Первоначально происходит взаимодействие молекулы субстрата с нуклеофильным реагентом с образованием интермедиата, который на второй стадии процесса превращается в конечный продукт. К таким реакциям относится большинство реакций замещения в ароматическом ряду, а также реакции нуклеофильного присоединения по кратным связям углерод-углерод и углерод-гетероатом.

Как диссоциативные, так и ассоциативные процессы являются как минимум двухстадийными.

3. *Синхронные процессы.* В этом случае конечный продукт образуется из исходного в одну стадию, т. е. разрыв старой связи и образование новой происходят одновременно. Примерами таких реакций являются бимолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление, а также реакции переноса протона.

Первоначально мы рассмотрим механизмы реакций нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода ( $sp^3$ -гибридное состояние), так как именно при их изучении были сформулированы некоторые основные теоретические понятия и достигнут процесс в понимании механизмов реакций.

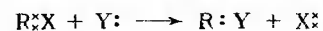
## ДИССОЦИАТИВНЫЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И ОТЩЕПЛЕНИЕ

Нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода — это тот тип органических реакций, механизмы которого изучались наиболее подробно. Возможность широкого варьирования структуры реагентов, одновременного исследования кинетических и стереохимических закономерностей, удобство экспериментального измерения констант скорости в разнообразных растворителях — все это сделало реакции нуклеофильного замещения удобным модельным процессом для установления общих закономерностей, связывающих строение органических соединений с их реакционной способностью. Не случайно, что именно при изучении этих реакций были сформулированы многие общие концепции, ставшие основой теоретической органической химии. Следует иметь в виду, что понятия, которые будут формулироваться и анализироваться в последующих двух главах, имеют общее значение и могут быть использованы для описания реакционной способности органических соединений и в других типах органических процессов. Закономерности, характеризующие реакции нуклеофильного замещения, в значительной степени могут быть перенесены и на другие нуклеофильные процессы — реакции отщепления, замещения в ароматическом ряду, присоединения по кратным связям и многие другие.

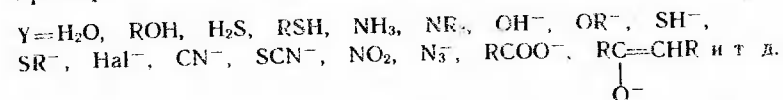
Наше внимание будет сосредоточено на двух основных проблемах. Во-первых, мы постараемся понять, каким образом механизм реакции зависит от строения реагирующих соединений и условий ее проведения. Во-вторых, мы должны научиться предсказывать, каким образом изменяется реакционная способность при изменении строения реагентов и условий проведения реакции. Как мы увидим, эти зависимости могут быть совершенно различными для реакций, идущих по разным механизмам. Это может приводить не только к качественно различному влиянию изменения структурных факторов на скорость процесса, но и к полному изменению его направления. Далее нами будет показано, как можно закономерности, рассмотренные в этой и следующей главах, использовать для описания других процессов.

### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

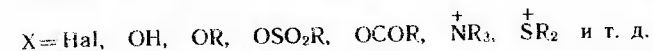
В общем виде реакцию нуклеофильного замещения можно представить следующей схемой:



В качестве нуклеофильного агента Y может выступать как анион, так и нейтральная молекула, обладающая хотя бы одной неподеленной парой электронов (т. е. основание Льюиса), например:



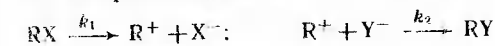
Замещаемая группа X (называемая уходящей группой) обычно обладает высокой электроотрицательностью и может уходить как в виде аниона, так и в виде незаряженной молекулы, отщепляясь с электронами нарушающейся связи:



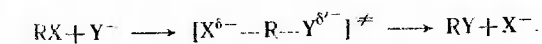
Следует иметь в виду, что в большинстве случаев реакции нуклеофильного замещения сопровождаются конкурирующими с ними реакциями нуклеофильного отщепления, так как нуклеофильный реагент может взаимодействовать не только с положительно заряженным атомом углерода, но и с атомом водорода, находящимся в  $\alpha$ -положении, отщепляя его в виде протона. В связи с этим многие аспекты реакций замещения и отщепления будут рассматриваться параллельно.

Реакции нуклеофильного замещения обозначаются как  $S_N^*$ , а отщепления —  $E_N$ .

Как мы увидим, реакция замещения при  $C_{sp^3}$  может осуществляться как диссоциативный или как синхронный процесс. В первом случае реакция начинается с мономолекулярной диссоциации по связи C—X с образованием карбокатиона, который на второй стадии взаимодействует с нуклеофильным реагентом:



Во втором случае образование связи с нуклеофильным реагентом и разрыв связи с уходящей группой осуществляются одновременно, и процесс идет в одну стадию:



Можно рассмотреть еще один механизм реакции, при котором процесс осуществляется как двухстадийный: за счет атаки нуклеофила на молекулу субстрата образуется пентавалентный интермедиат и затем происходит отщепление уходящей группы. Для замещения при атоме углерода этот механизм маловероятен, так как требует расширения электронной оболочки атома углерода до десяти электронов. Есть указания, что в газо-

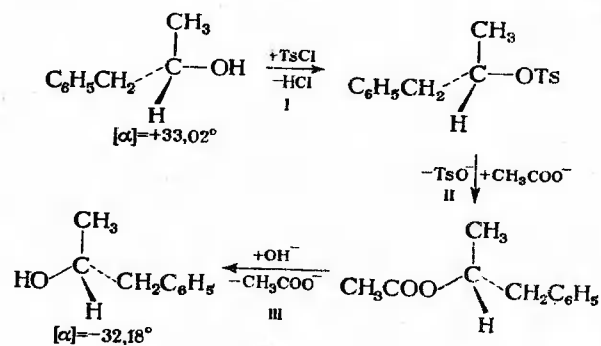
\* S — substitution, N — nucleophilic.

вой фазе анионы  $CX_5^-$  могут быть достаточно устойчивы, однако и в этом случае они, по-видимому, не имеют симметричного строения, и замещение идет через переходное состояние, аналогичное имеющему место в случае синхронного процесса [44, 1984, т. 106, с. 959]. В реакциях в растворе двухстадийный ассоциативный механизм не осуществляется (противоположная точка зрения изложена в [34, 1971, т. 83, с. 493]).

О том, что реакции нуклеофильного замещения действительно могут осуществляться по двум различным механизмам, свидетельствуют как стереохимические, так и кинетические данные.

### Сtereохимическое течение реакций нуклеофильного замещения

При исследовании реакций нуклеофильного замещения у асимметричного атома углерода было показано, что в зависимости от строения исходных реагентов и условий проведения реакции стереохимическое течение реакции может быть различным. Так, при проведении следующего цикла реакций оптическая активность практически полностью сохраняется, но знак вращения изменяется на противоположный [47, 1936, с. 303]:

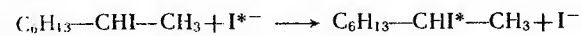


На первой и третьей стадиях реакции связи асимметричного атома углерода не затрагиваются\* и, следовательно, его конфигурация остается неизменной. Отсюда следует, что вторая стадия — замещение *n*-толуолсульфонатной группы на ацетат-анион — происходит с полным обращением конфигурации у реакционного центра (вальденовское обращение).

Аналогичные выводы были сделаны при сравнении скоростей рацемизации и обмена галогена в оптически активных галогенпроизводных (поскольку исходное и конечное соединения идентичны, для изучения скорости процесса использовались радиоактивные галоген-ионы) [47, 1935, с. 1525]. Так, для 2-иод-

\* Это было показано методом меченых атомов.

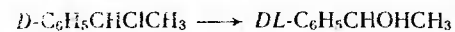
октана были найдены следующие скорости:



Обмен:  $k_2 = (13,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$ . Рацемизация:  $k_2 = (26,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ .

Если предположить, что каждый акт обмена сопровождается обращением конфигурации, то при прохождении реакции на 50% должен образовываться полностью рацемизованный продукт, т. е. скорость обмена должна быть в два раза меньше скорости рацемизации. Экспериментальные данные полностью согласуются с этим предположением. Таким образом, обмен иода в 2-иодоктане идет с полным обращением конфигурации.

В то же время многие реакции нуклеофильного замещения идут с полной потерей оптической активности при каждом акте реакции. Так, реакция сольволиза\* оптически активного  $\alpha$ -хлорэтилбензола в 80%-м водном растворе ацетона сопровождается 97%-й рацемизацией:



### Кинетический характер реакций нуклеофильного замещения

Наиболее часто реакции нуклеофильного замещения описываются одним из двух кинетических уравнений.

Реакция может описываться уравнением первого порядка. В этом случае скорость процесса не зависит ни от концентрации, ни от природы нуклеофила:

$$v = k[RX].$$

Такое кинетическое уравнение свидетельствует о том, что нуклеофил не принимает участия в скоростьопределяющей стадии процесса и предшествующих ей предравновесных стадиях. В то же время изменение соотношения образующихся продуктов при использовании смесей нуклеофилов и при варьировании их концентраций является доказательством того, что нуклеофил участвует в реакции на быстрой стадии, следующей за скоростьопределяющей.

Во втором случае реакция имеет суммарный второй порядок и первый порядок по субстрату, так и по нуклеофилу:

$$v = k[RX][Y^-].$$

Для этих реакций характерна высокая зависимость скорости процесса от природы нуклеофила. Так, для реакции  $C_4H_9Br + Y^-$

\* Сольволизом называют процессы химического взаимодействия субстрата с растворителем. Частным случаем сольволиза является гидролиз.



в этиловом спирте при 25 °С при переходе от  $Y^- = C_6H_5O^-$  к  $Y^- = C_6H_5S^-$  скорость возрастает в 1300 раз [44, 1942, т. 64, с. 227].

Следует иметь в виду, что первый порядок реакции еще не свидетельствует об обязательной мономолекулярности процесса. Так, в реакциях сольволиза, когда в качестве реагента выступает растворитель, бимолекулярная реакция может описываться уравнением первого порядка (псевдомономолекулярный процесс):

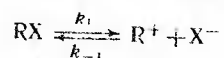
$$v = k [RX] [SOH].$$

Так как  $[SOH] = \text{const}$ ,  $v = k' [RX]$ .

Таким образом, реакции нуклеофильного замещения могут различаться как по кинетическому описанию, так и по стереохимическим результатам. При этом в большинстве случаев реакции, сопровождающиеся обращением конфигурации, описываются кинетическими уравнениями второго порядка, тогда как реакции, идущие с рацемизацией, подчиняются кинетическим уравнениям второго порядка. Можно с большой вероятностью предположить, что кинетические и стереохимические критерии изменяются в результате смены механизма реакции.

#### КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

При диссоциации органической молекулы  $R-X$ , происходящей под влиянием растворителя, вначале образуются ионные пары, а затем — свободные ионы. Рассмотрим простейший случай, когда продукт замещения получается на стадии взаимодействия свободного карбкатиона с нуклеофилом\*. Тогда процесс замещения может быть описан следующей схемой:



$$\frac{d[RX]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [RX] [Y^-]}{k_2 [Y^-] + k_{-1} [X^-]} \quad (XI-1)$$

Рассмотрим факторы, влияющие на суммарную скорость процесса, т. е. на скорость стадии диссоциации. Зависимость соотношения продуктов на быстрой стадии от различных факто-

\* Участие ионных пар во взаимодействии с нуклеофилом будет рассмотрено позднее (см. стр. 308).

ров, а также конкуренция реакций замещения и отщепления будут рассматриваться позднее.

На ранних стадиях реакции концентрация  $X^-$  очень мала, и обычно

$$k_2 [Y^-] \gg k_{-1} [X^-].$$

В этом случае скорость реакции может быть описана следующим уравнением:

$$\frac{d[RX]}{dt} = k_1 [RX].$$

В присутствии сильных нуклеофилов  $k_2 > k_{-1}$  и скорость реакции подчиняется тому же уравнению. Таким образом, скоростьюопределяющей стадией является диссоциация на ионы, и для  $S_N1$ -процесса природа и концентрация нуклеофила не сказываются на скорости процесса. Так, скорость гидролиза метилфенилхлорметана не зависит от концентрации гидроксильных ионов [47, 1927, с. 445]; константы скорости взаимодействия бензгидрилхлорида с триэтиламин, пиридином и фторид-ионом в жидком оксиде серы (IV) примерно равны [125]; та же картина наблюдается в реакциях *n*-хлорбензгидрилхлорида [47, 1940, с. 1017].

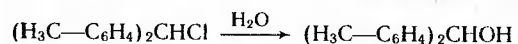
Исключение составляет случай, когда добавляемый нуклеофил и уходящая группа идентичны. Как видно из уравнения (XI-1), увеличение концентрации  $X^-$  должно приводить к уменьшению скорости процесса (эффект общего иона). Ниже представлены данные Ингольда по влиянию добавок солей (0,1 моль/л) на скорость сольволиза бензгидрилгалогенидов в 70 %-м ацетоне при 25 °С [47, 1952, с. 2588]:

	Без соли	LiBr	LiCl
X=Cl			
$k \cdot 10^3, c^{-1}$	7,00	8,16	6,09
изменение скорости, %	—	+17	-13
X=Br			
$k \cdot 10^3, c^{-1}$	1,53	1,33	1,94
изменение скорости, %	—	-13	+27

Таким образом, добавление одноименного иона приводит к замедлению процесса (эффект общего иона). Некоторое увеличение скорости при добавлении соли, не содержащей одноименного иона, объясняется увеличением ионной силы раствора и называется первичным солевым эффектом. Природа первичного солевого эффекта рассматривается в [2, гл. 7].

Наличие эффекта общего иона является одним из основных признаков течения реакции по  $S_N1$ -механизму с образованием свободных карбкатиона и аниона  $X^-$ . Эффектом общего иона объясняется и возможное падение наблюдаемой константы ско-

рости с ростом конверсии субстрата [47, 1940, с. 974]:



Конверсия, %	8,0	16,2	27,6	37,5	48,9	57,0	69,2
$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	8,68	8,30	7,83	7,53	7,33	7,05	6,87

По мере гидролиза в растворе увеличивается концентрация хлорид-ионов, что и приводит к падению суммарной скорости реакции в соответствии с уравнением (XI-1).

Степень проявления эффекта общего иона сильно зависит от стабильности образующегося катиона. Чем более стабилен катион, тем выше его избирательность (см. стр. 303) и тем больше вероятность того, что произойдет обратная реакция. Если образующийся катион мало стабилен и реагирует с растворителем со скоростью, близкой к диффузионному пределу, эффект общего иона может не проявляться [16, 1974, т. 11, с. 89].

В тех случаях, когда скоростьопределяющей стадией процесса является гетеролитический разрыв связи C—X, активированный комплекс имеет следующий вид:  $\text{R}^{\delta+} \cdots \text{X}^{\delta-}$ . Связь C—X в активированном комплексе частично разорвана, а на углеводородной части субстрата и уходящей группе локализованы дробные заряды противоположного знака.

Ионный разрыв связи C—X требует значительной затраты энергии. Так, в газовой фазе энергии ионной диссоциации RBr по связи C—Br имеют следующие значения [13, 1956, т. 56, с. 571]:

R	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
$E_{\text{д}}^{\text{ион}}, \text{кДж/моль}$	895	635	614

При проведении этого процесса в растворе энергетические затраты частично компенсируются за счет сольватации, так как растворитель, как правило, значительно лучше сольватирует образующиеся ионы, чем исходную молекулу\*. Однако и в этом случае энергии ионной диссоциации достаточно высоки.

Из изложенного следует, что скоростьопределяющая стадия процесса является сильно эндотермичной и, в соответствии с постулатом Хэммонда, строение активированного комплекса на этой стадии должно быть близким к строению свободных ионов (или, точнее, ионной пары), т. е. связь C—X в переходном состоянии почти полностью разорвана.

Так как строение активированного комплекса близко к строению конечного состояния стадии диссоциации, влияние различ-

\* Теоретические оценки показывают, что энергия сольватации метильного и *трет*-бутильного катионов в воде составляет соответственно 256 и 168 кДж/моль (в метиловом спирте 277 и 193 кДж/моль) [57, 1952, т. 48, с. 443].

ных факторов на энергию активированного комплекса должно быть близким к влиянию тех же факторов на энергию свободных ионов и ионных пар.

Энтальпии образования карбокатионов в газовой фазе могут быть получены, исходя из масс-спектрометрических данных [39, 1982, т. 60, с. 2365; 44, 1984, т. 106, с. 6917]. Разработаны также методы определения энтальпий образования карбокатионов в растворе [44, 1978, т. 100, с. 2563, 5402, 5409]. Было показано, что существует корреляция между теплотами ионизации третичных хлоридов в суперкислотных средах и гиббсовыми энергиями активации сольволиза тех же хлоридов [44, 1979, т. 101, с. 552]:

$$\Delta G^{\ddagger} = 0,89 \Delta H.$$

Поскольку изменения в энтропии при ионизации приблизительно одинаковы для всех членов ряда, такая корреляция свидетельствует о том, что строение активированного комплекса действительно близко к строению соответствующего карбокатиона (см. также [52, 1985, т. 50, с. 5852]).

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТИ $S_N1$ -РЕАКЦИЙ

### Электронные факторы

Факторы, стабилизирующие образующийся катион, должны приводить к ускорению реакции  $S_N1$ -замещения. В связи с этим скорость  $S_N1$ -реакции должна возрастать при введении в  $\alpha$ -положение к реакционному центру заместителей, способных делокализовать положительный заряд. Поэтому введение фенильных или аллильных заместителей, увеличивающих делокализацию заряда за счет сопряжения, или алкильных заместителей, способных к сверхсопряжению с реакционным центром, увеличивает скорость  $S_N1$ -процессов. Ниже указаны относительные скорости  $S_N1$ -сольволиза хлоридов [153, с. 100]:

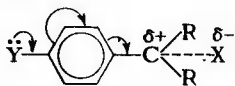
	$k_{\text{отн}}$		$k_{\text{отн}}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,0	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$4 \cdot 10^4$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$2 \cdot 10^3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$8 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$3 \cdot 10^6$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	$4 \cdot 10^7$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$10^7$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	$2 \cdot 10^{10}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	0,1		

Введение электронодонорных заместителей должно еще больше стабилизировать образующийся катион и, следовательно, увеличивать скорость  $S_N1$ -реакций. Поэтому для реакции мономолекулярного замещения характерны отрицательные и довольно высокие абсолютные значения реакционных параметров  $\rho$

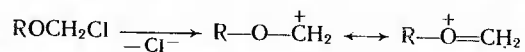
[21, 1971, сб. 1, с. 42]. Так, для сольволиза в водном ацетоне при 25 °С:

	$\rho$
$\text{ArCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$	-4,26
$\text{ArC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	-4,54

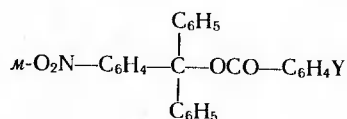
Как правило, в  $S_N1$ -реакциях наблюдается корреляция с  $\sigma^+$ -константами заместителей, так как электронодефицитный реакционный центр в переходном состоянии находится в прямом полярном сопряжении с заместителем, способным проявлять +С-эффект:



Стабилизация образующегося катиона возможна и в тех случаях, когда в  $\alpha$ -положении к реакционному центру находится атом, имеющий неподеленную пару электронов. Было показано, что  $\alpha$ -хлорэфиры сольволизуются по  $S_N1$ -механизму [44, 1967, т. 89, с. 4863]:



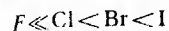
Введение электроноакцепторных заместителей в уходящую группу приводит к делокализации возникающего в ней отрицательного заряда и к увеличению скорости  $S_N1$ -замещения. При сольволизе в этиловом спирте при 50 °С [28, 1974, т. 10, с. 2367]:



Y	$n\text{-OCH}_3$	H	$m\text{-OCH}_3$	$n\text{-Br}$	$m\text{-NO}_2$
$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	0,086	0,211	0,240	0,914	4,68

Так как для О-Н-кислот увеличение делокализации заряда приводит к увеличению силы кислоты,  $\text{RO}^-$  будет тем лучшей уходящей группой, чем больше сила кислоты  $\text{ROH}$ , и обычно существует корреляция между  $pK_a$  кислоты и скоростью  $S_N1$ -процесса. Так, арилсульфонаты являются лучшими уходящими группами, чем бензоаты. Весьма реакционноспособными являются эфиры трифторметансульфо кислоты (трифлаты). В реакциях  $S_N1$  трифлаты реагируют в  $10^4$ — $10^5$  раз быстрее, чем тозилаты [44, 1966, т. 88, с. 5765]. Реакции мономолекулярного замещения идут с заметными скоростями даже для винилтрифлатов, несмотря на очень малую стабильность винильного катиона [44, 1970, т. 92, с. 5457].

В ряду галогенпроизводных реакционная способность изменяется в следующем порядке:

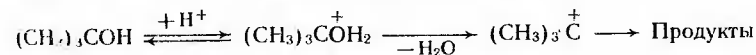


Это связано с уменьшением энергии ионной диссоциации связи  $\text{C}-\text{Hal}$  в этом ряду. Так, для сольволиза  $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$  в 80%-м этиловом спирте при 25 °С [5, с. 417]:

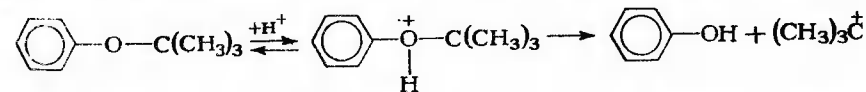
X	Cl	Br	I
$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	0,854	37,2	90,1

Увеличения стабилизации уходящей группы можно достигнуть, применяя катализаторы электрофильного характера. Так, в случае галогенпроизводных реакции ускоряются в присутствии ионов серебра, способных образовывать комплексы с галогенид-ионами [11, 1974, т. 43, с. 707]. Было показано, что в присутствии ионов серебра даже первичные галогениды могут реагировать по механизму  $S_N1$ . Об этом свидетельствует характер зависимости скорости реакции от строения субстрата, а также наличие перегруппировок в процессе замещения, что обычно рассматривается как доказательство промежуточного образования карбокатионов [25, 1981, т. 258, с. 113; 28, 1984, т. 20, с. 14, 471] (См., однако, [48, 1983, с. 1149]).

Спирты не вступают в реакции мономолекулярного замещения или отщепления из-за малой стабильности уходящей группы — гидроксил-аниона — и большой энергии диссоциации связи  $\text{O}-\text{C}$ . Однако после протонирования по атому кислорода реакция становится возможной, так как в качестве уходящей группы выступает нейтральная молекула воды:



В аналогичные реакции могут вступать и простые эфиры. трет-Бутиловый эфир фенола стабилен в нейтральной среде, но легко расщепляется водными растворами кислот:



Особо важную роль играет увеличение стабильности уходящей группы за счет ее сольватации. Этот вопрос подробно обсуждается далее.

### Стерические факторы

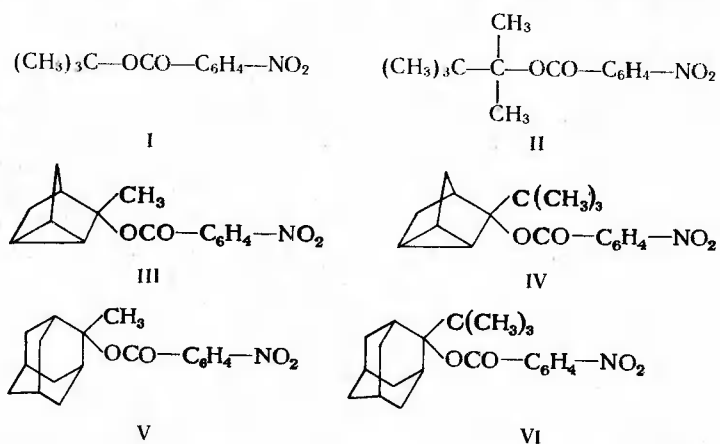
В карбокатионе, как уже говорилось ранее (см. гл. IV), центральный атом углерода имеет  $sp^2$ -гибридизацию и связи  $\text{C}-\text{C}$  находятся под углами около  $120^\circ$  относительно друг друга, тогда

как в исходном соединении углы между связями составляют около 109°. Если увеличивать объем заместителей при центральном атоме углерода, это приведет к стерическому отталкиванию и росту энергии системы; при этом стерическое отталкивание будет больше в исходном состоянии, чем в близком по геометрии к карбокатиону переходном состоянии. Таким образом, увеличение объема заместителей дестабилизирует исходное состояние в большей степени, чем переходное, что должно приводить к повышению скорости диссоциации. Так, относительные скорости сольволиза *n*-нитробензоатов равны [44, 1968, т. 90, с. 442]:

R	$k_{\text{отн}}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1
$\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	13 500
$\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	19 400
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	680 000

Энергии стерического напряжения могут быть рассчитаны методом силового поля [188]. Было установлено, что между разностью энергий напряжения исходной молекулы и образующегося из нее карбокатиона и скоростью  $S_N1$ -замещения наблюдается хорошая корреляция [188, с. 318; 52, 1978, т. 43, с. 387; 52, 1985, т. 50, с. 5852].

Увеличение скорости при росте объема заместителей особенно сильно сказывается в жестких полициклических системах, где стерическое отталкивание наиболее велико. Действительно, если при переходе от соединения I к соединению II (сольволиз в 80%-м ацетоне при 25 °C) скорость сольволиза увеличивается только в 4,36 раза [44, 1973, т. 95, с. 2400], то при переходе от соединения III к соединению IV — в 1790 раз [44, 1975, т. 97, с. 2892], а от V к VI — в 225 000 раз [44, 1972, т. 94, с. 4618].



Важную роль играет при этом и стерическое взаимодействие углеводородного радикала с уходящей группой, которое также

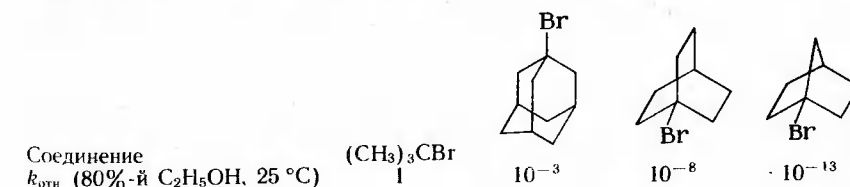
уменьшается в переходном состоянии. Чем больше объем углеводородного радикала, тем в большей степени ускоряется реакция при увеличении эффективного объема уходящей группы. Этим объясняется сильная зависимость относительной реакционной способности бромидов и соответствующих тозилатов от строения субстрата. Так, если для реакции

$$\text{CH}_3\text{X} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{X}^-$$

где  $\text{X} = \text{Br}$  или  $\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-n$  (OTs), отношение  $k_{\text{OTs}}/k_{\text{Br}}$  равно 0,42, для гидролиза  $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$  оно превышает 1000 [47, 1965, с. 6753]. Первоначально считалось, что это отношение зависит только от степени нарушения связи  $\text{C}-\text{X}$  в переходном состоянии и поэтому может быть использовано в качестве меры полярности переходного состояния (чем в большей степени нарушена связь  $\text{C}-\text{X}$  в активированном комплексе, тем больше разделение зарядов).

Работами Шлейера и его сотрудников показано, что увеличение реакционной способности тозилатов относительно бромидов при переходе к третичным системам определяется прежде всего стерическими причинами. Так как тозилатная группировка имеет больший объем, чем атом брома, увеличение стерического отталкивания в исходном состоянии при переходе от первичных систем к третичным больше для тозилатов [44, 1971, т. 93, с. 3189; 44, 1973, т. 95, с. 6022] (см., однако, [52, 1974, т. 39, с. 3533]). В связи с этим отношение  $k_{\text{OTs}}/k_{\text{Br}}$  можно использовать в качестве меры разрыва связи  $\text{C}-\text{X}$  только для систем, в которых стерические взаимодействия между уходящей группой и остальной частью молекулы приблизительно одинаковы. В системах с высоким стерическим напряжением отношение  $k_{\text{OTs}}/k_{\text{Br}}$  может превышать  $10^6$  [55, 1985, т. 26, с. 355].

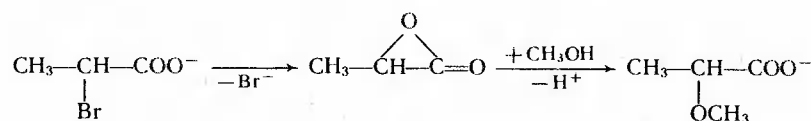
Если образование плоского карбокатиона с  $sp^2$ -гибридизацией центрального атома углерода затруднено, диссоциация замедляется. В полициклических системах образование плоской конфигурации при центральном атоме углерода может привести к росту стерических напряжений. Это дестабилизирует образующийся катион и, следовательно, уменьшает скорость  $S_N1$ -реакции. Реакционная способность полициклических систем с уходящей группой в голове моста падает по мере увеличения жесткости цикла. Особенно велико уменьшение скорости при переходе к бициклооктановой и бициклогептановой системам:



Используя рассмотренные выше структурные закономерности, можно заключить, что при увеличении числа углеводородных заместителей при реакционном центре диссоциация должна облегчаться за счет действия как электронных, так и стерических факторов. Поэтому реакции мономолекулярного замещения особенно характерны для третичных систем.

### Участие соседних групп

При рассмотрении факторов, влияющих на стабильность карбокатионов (см. гл. IV) уже говорилось, что некоторые присутствующие в молекуле группировки способны стабилизировать образующийся ион за счет взаимодействия с катионным центром и, следовательно, должны увеличивать скорость диссоциации. Такое участие соседних групп называется анхимерным содействием (от греческих слов *анхи* — близкий и *мерос* — часть). В результате анхимерного содействия образуется циклическая структура, и на второй стадии процесса нуклеофил атакует карбокатион с той же стороны, где находилась уходящая группа. В результате реакции, идущие с анхимерным содействием, как правило, сопровождаются сохранением конфигурации при реакционном центре. Например, конфигурация сохраняется при метанолизе солей  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты, что, по мнению Грюнвальда и Уинстейна, обусловлено промежуточным образованием  $\alpha$ -лактона [44, 1948, т. 70, с. 841]:



Если реакция ведется в спирте, то для образования  $\alpha$ -лактона необходима десольватация карбоксильной анионной группы. Поэтому при переходе от спирта к диметилсульфоксиду, где карбоксилатная анионная группа сольватирована слабее, скорость реакции увеличивается, что отличает рассматриваемую реакцию от большинства  $S_N1$ -процессов, которые идут с большими скоростями в протонных растворителях.

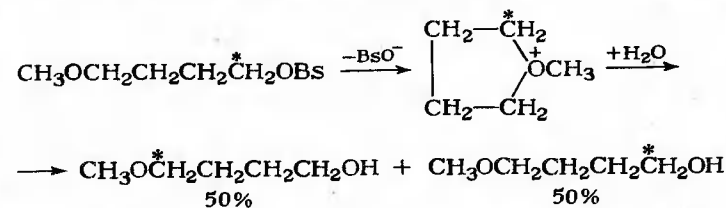
Анхимерное содействие могут проявлять и другие заместители, обладающие неподеленными парами электронов (атомы галогенов, алкоксигруппы). Эффективность содействия зависит от величины образующегося цикла и максимальна для пяти- и шестичленных циклов, при образовании которых наиболее благоприятны энергетические соотношения [44, 1948, т. 70, с. 828]:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 75 °C     $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 25 °C     $\text{HCOOH}$ , 75 °C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OBs}$	1	1	1
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OBs}$	0,25	0,28	0,10
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OBs}$	0,67	0,63	0,33
$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OBs}$	20,4	657	461
$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OBs}$	2,84	123	32,6
$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OBs}$	1,19	1,16	1,13

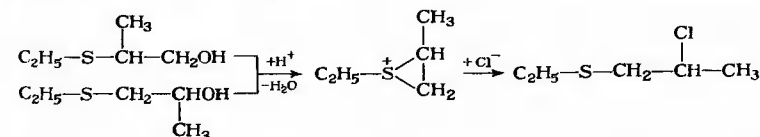
Примечание. OBs =  $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-n$ .

За счет анхимерного содействия катион может быть стабилизирован в такой степени, что мономолекулярная реакция идет даже в случае первичных производных. Так, в реакции



метка в конечном продукте поровну распределена между двумя атомами углерода, что свидетельствует о промежуточном образовании симметричного оксониевого катиона [44, 1969, т. 91, с. 2672].

Аналогично осуществляется анхимерное содействие за счет атома серы. При этом один и тот же промежуточный сульфониевый катион может быть получен из соединений, различающихся по строению, которые, таким образом, будут давать одни и те же конечные продукты [5, с. 344]:

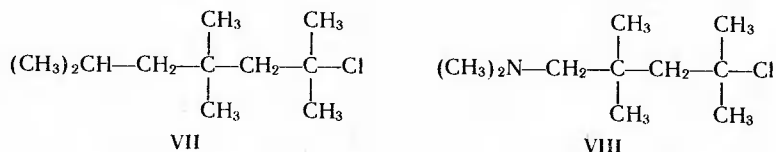


Как и следовало ожидать, скоростьопределяющей стадией является образование циклического катиона.

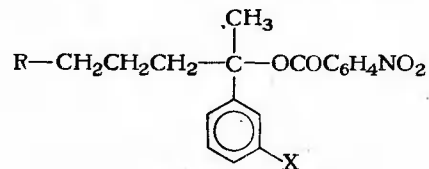
Чем менее стабилен образующийся катион, тем больше вклад анхимерного содействия в его стабилизацию, т. е. он должен быть значительно больше в случае первичных систем, чем в случае вторичных.

Если образуется третичный карбокатион, анхимерное содействие удастся обнаружить только в некоторых наиболее благоприятных случаях. Например, при переходе от соединения VII к соединению VIII скорость сольволиза увеличивается в 70 раз за счет способности атома азота анхимерно стабилизировать образующийся карбокатион [55, 1973, с. 305]:





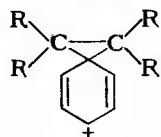
Увеличение стабильности третичного катиона приводит к уменьшению роли анхимерного содействия, как, например, в случае сольволиза в 80%-м этиловом спирте соединений



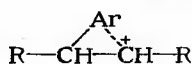
a) R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH;      б) R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N

X	F	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
k <sub>o</sub> /k <sub>a</sub>	384	43	39	25

Возможность стабилизации карбокатионного центра за счет анхимерного содействия с участием арильных заместителей сильно зависит от природы субстрата и типа реакции. Симметричные ионы, имеющие следующую структуру



образуются только в редких случаях. Значительно чаще возможна стабилизация образующегося катиона за счет образования несимметричного мостика:



Наличие анхимерного содействия арильными заместителями может быть установлено при помощи изучения стереохимии процесса, а также влияния растворителя. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. XII при обсуждении механизмов реакций сольволиза.

#### ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

При диссоциации нейтрального субстрата на ионы переходное состояние более полярно, чем исходные реагенты. Это при-

водит к тому, что при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя сольватация переходного состояния увеличивается сильнее, чем сольватация исходного состояния. Следовательно, при увеличении полярности среды энергии переходного и исходного состояний будут снижаться, причем для переходного состояния это снижение будет большим. Это должно приводить к росту скорости диссоциации с повышением полярности растворителя [11, 1984, т. 53, с. 948].

Так как активированный комплекс можно рассматривать как диполь, следовало ожидать, что между lg k и функцией Кирквуда (ε - 1)/(2ε + 1) будет наблюдаться линейная зависимость. Из рис. XI-1 видно, что такая корреляция действительно наблюдается для апротонных растворителей. В то же время протонные растворители ускоряют реакцию сольволиза трет-бутилхлорида значительно сильнее, чем можно было бы предполагать, исходя из значений ε для этих растворителей. Это связано с тем, что наряду с неспецифической сольватацией большую, а во многих случаях и определяющую роль играет специфическая сольватация и, в первую очередь, стабилизация уходящей группы за счет образования водородных связей с растворителем. Специфическая нуклеофильная сольватация образующегося третичного катиона играет заметно меньшую роль и проявляется,

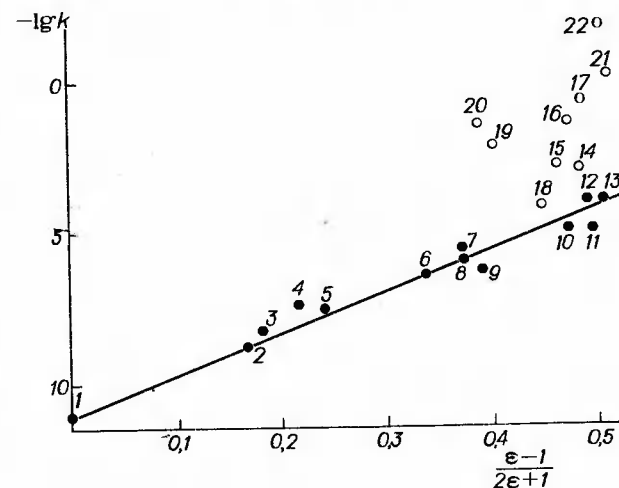


Рис. XI-1. Зависимость lg k сольволиза (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl при 120 °С от (ε - 1)/(2ε + 1) в протонных (○) и апротонных (●) растворителях:

1 — (газовая фаза); 2 — гептан; 3 — циклогексан; 4 — бензол; 5 — триэтиламин; 6 — анизол; 7 — пиперидин; 8 — хлорбензол; 9 — этилацетат; 10 — ацетон; 11 — нитробензол; 12 — ацетонитрил; 13 — диметилформамид; 14 — изопропиловый спирт; 15 — бутиловый спирт; 16 — этиловый спирт; 17 — метиловый спирт; 18 — трет-бутиловый спирт; 19 — анилин; 20 — уксусная кислота; 21 — формамид; 22 — вода

как правило, только для реакций  $S_N1$ -замещения, идущих по ионнопарному механизму\* (нуклеофильная сольватация вторичных катионов может быть существенно больше). Роль специфической сольватации уходящей группы тем выше, чем большими кислотными свойствами обладают молекулы растворителя.

При сольволизе *трет*-бутилхлорида в нитробензоле добавление *n*-нитрофенола ускоряет реакцию почти на два порядка сильнее, чем добавление *o*-нитрофенола. Это вызвано тем, что в отличие от *n*-нитрофенола *o*-нитрофенол не образует водородных связей с отщепляющимся анионом хлора, так как его гидроксильная группа участвует в образовании прочной внутримолекулярной водородной связи с нитрогруппой.

Для учета совместного влияния неспецифической и специфической сольватации на скорость  $S_N1$ -реакций предложены различные методы. Наибольшее распространение получило уравнение Грюнвальда — Уинстейна (гл. VIII):

$$\lg(k/k_0) = mY,$$

где  $Y$  — мера ионизирующей способности растворителя, зависящая только от свойств среды (по определению  $Y_0=0$  для 80 %-го водного раствора этилового спирта);  $m$  — характеризует степень чувствительности реакции к смене ионизирующей силы растворителя и зависит от строения субстрата и условий проведения реакции, для стандартной реакции  $m=1$ .

Таким образом, при увеличении значения  $Y$  для растворителя скорость  $S_N1$ -процесса увеличивается. Ниже приведены значения  $Y$  для некоторых растворителей:

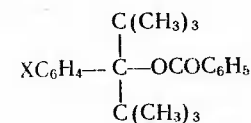
	$Y$	$\epsilon$
Вода	3,49	78,5
Метилловый спирт		
100 %-й	-1,09	32,6
50 %-й	1,97	—
Этиловый спирт		
100 %-й	-2,03	24,3
80 %-й	0,00	—
70 %-й	0,59	—
Уксусная кислота	-1,68	6,19
Муравьиная кислота	2,05	57,9
Трифторуксусная кислота	4,5	39

Как видно из этих данных, прямая зависимость между диэлектрической проницаемостью растворителя и его ионизирующей силой существует не всегда. Так, трифторуксусная кислота ( $\epsilon=39$ ) является значительно более ионизирующим раство-

\* Другая точка зрения изложена в [44, 1982, т. 104, с. 5741; 52, 1984, т. 4, с. 5183].

телем, чем муравьиная кислота ( $\epsilon=57,9$ ), так как образует очень прочные водородные связи с анионами.

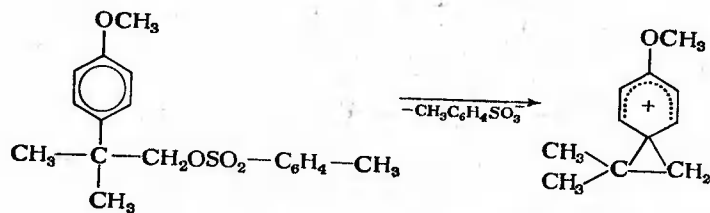
Чувствительность к смене ионизирующей силы растворителя зависит от изменения полярности системы при переходе от исходного состояния к активированному комплексу и может быть использована в качестве характеристики полярности переходного состояния. Чем в большей степени увеличивается разделение зарядов в переходном состоянии, тем больше, в общем случае, значение  $m$ . Так, для сольволиза арилди-*трет*-бутилкарбинилбензоатов получены следующие данные [52, 1975, т. 41, с. 519]:



X	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -CF <sub>3</sub>
<i>m</i>	0,316	0,384	0,383	0,370	0,370	0,402	0,425

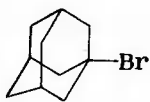
При введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро стабилизируется образующийся катион. Это снижает эндотермичность реакции и, в соответствии с постулатом Хэммонда, уменьшает степень разделения зарядов в переходном состоянии, что и приводит к уменьшению значения  $m$ .

Уравнение Грюнвальда — Уинстейна не является универсальным и достаточно хорошо описывает только реакции третичных систем, идущие по чистому диссоциативному механизму (т. е.  $S_N1 — E1$ ). В случае вторичных систем необходимо учитывать возможность нуклеофильной сольватации образующегося катиона, которая практически отсутствует в стандартной серии (подробнее этот вопрос обсуждается при рассмотрении реакций сольволиза). Кроме того, недостаточная универсальность этого уравнения связана также с тем, что при варьировании структуры растворителя в широких пределах возможно и частичное изменение направления процесса сольволиза *трет*-бутилхлорида — наряду с чистым  $S_N1$ -процессом реакция замещения может идти за счет взаимодействия ионной пары с нуклеофилом (см. стр. 308). Для высокоосновных растворителей становится заметной и реакция бимолекулярного отщепления, где в роли основания выступает молекула растворителя. В связи с этим для характеристики ионизирующей силы растворителя были предложены и другие реакционные серии. Уинстейн с сотрудниками предложили в качестве стандартной реакции использовать сольволиз *n*-метоксинеофил-*n*-толуолсульфоната [44, 1961, т. 83, с. 618]:



Реакция идет с анхимерным содействием, и диссоциативный механизм без нуклеофильной сольватации сохраняется в малополярных нуклеофильных растворителях.

Шлейер с сотрудниками предложили в качестве модельной реакции сольволиз 1-бромадамантана [44, 1970, т. 92, с. 5977]; см. также [44, 1982, т. 104, с. 5743; 55, 1974, с. 2331].



В этом случае отсутствуют побочные реакции отщепления, возможные в растворителях высокой нуклеофильности, и характеризуется только способность растворителя облегчать ионизацию галогенида.

Совершенно иной характер носит влияние растворителя на скорость реакции в тех случаях, когда происходит отщепление незаряженной уходящей группы от несущего заряд субстрата, например:



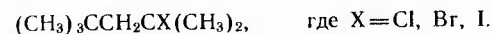
В подобных реакциях изменение заряда в переходном состоянии по сравнению с исходным очень мало, и изменение полярности растворителя практически не сказывается на скорости реакции [44, 1986, т. 108, с. 1579, 7295].

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБКАТИОНА С НУКЛЕОФИЛОМ. ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Взаимодействие нуклеофила с образовавшимся на скорости-определяющей стадии карбкатионом может идти двумя путями. Если нуклеофил взаимодействует с карбкатионным центром, образуется продукт замещения. Нуклеофил может также оторвать протон от связи C—H в  $\alpha$ -положении к карбкатионному центру. В этом случае будет происходить реакция мономолекулярного отщепления. Если в растворе присутствуют несколько

нуклеофилов, каждый из них может взаимодействовать с карбкатионом, давая конечные продукты (в качестве нуклеофила может выступать и молекула растворителя). Скорость взаимодействия карбкатиона с нуклеофилом очень велика. Так, было показано, что константы скорости взаимодействия трифенилметильного катиона с различными нуклеофилами составляют  $10^5$ — $10^9$  [44, 1986, т. 108, с. 7023]. Таким образом, стадия взаимодействия с нуклеофилом является быстрой и не влияет на суммарную скорость процесса, однако именно она определяет соотношение продуктов, образующихся в результате реакции, т. е. ее избирательность.

Если на первой стадии реакции образуется кинетически независимый карбкатион, то природа уходящей группы не должна сказываться на скорости второй стадии и не должна влиять как на соотношение продуктов реакций замещения и отщепления, так и на соотношение продуктов замещения при одновременном присутствии нескольких нуклеофилов. Действительно, при сольволизе соединений общей формулы



соотношение продуктов замещения и отщепления не изменяется при смене X [44, 1955, т. 77, с. 3607]. Если все же зависимость состава продуктов от природы уходящей группы существует, это может свидетельствовать о течении реакции по ионнопарному механизму или о частичном вкладе бимолекулярного отщепления.

Рассмотрим более подробно, от чего зависит избирательность процесса  $S_N1$ -замещения, если присутствует несколько различных нуклеофилов. В этом случае относительное количество получающихся продуктов зависит от соотношения скоростей стадий взаимодействия нуклеофилов с карбкатионом, т. е. от относительной энергии переходных состояний  $R^{\delta+} \cdots Y^{\delta-}$  (рис. XI-2).

Соотношение образующихся продуктов является функцией природы нуклеофила, причем в качестве характеристики реакционной способности нуклеофила можно использовать его основность. Действительно, процесс взаимодействия с карбкатионом должен достаточно хорошо моделироваться взаимодействием нуклеофила с протоном.

К аналогичным выводам можно прийти, рассматривая реакционную способность различных нуклеофилов в рамках метода возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Так как реакция происходит между двумя заряженными частицами (если в качестве нуклеофила выступает анион) или между катионом и полярной молекулой, основной вклад во взаимодействие нуклео-

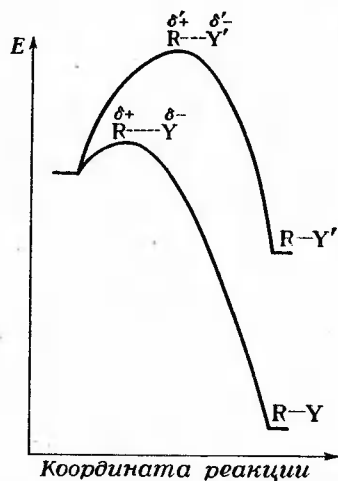


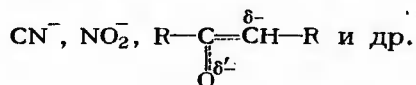
Рис. XI-2. Выполнимость постулата Хэммонда для стадии взаимодействия карбкатиона с нуклеофилом

фила с реакционным центром вносит электростатический член уравнения (IX-18):

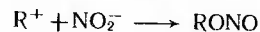
$$\Delta E \approx -q_{\text{катион}}q_{\text{нукл}}/R\epsilon.$$

Взаимодействие между катионом и нуклеофилом будет тем сильнее, чем больший заряд локализован на нуклеофиле и чем выше концентрация заряда. Таким образом, энергия взаимодействия и, следовательно, скорость процесса будут увеличиваться с ростом основности нуклеофила.

Если в анионе нуклеофила отрицательный заряд распределен между несколькими атомами, то возможна атака по различным атомам нуклеофила с образованием двух продуктов, различающихся по строению. Такие нуклеофилы носят название амбидентных:



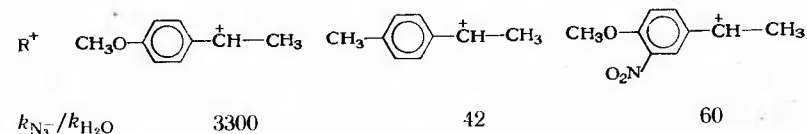
В соответствии с вышесказанным при взаимодействии катиона с такими нуклеофилами реакция будет идти преимущественно по атому нуклеофила, несущему максимальный отрицательный заряд, т. е. по атому, имеющему большую электроотрицательность. Так, при взаимодействии с нитрит-ионом преимущественно образуются эфиры азотистой кислоты, а при взаимодействии с цианид-анионом — изонитрилы:



Это отличает реакции  $S_N1$ -замещения от реакций  $S_N2$ -замещения, которые, как мы увидим позднее, идут по менее электроотрицательному атому нуклеофила.

Рассмотрим, каким образом избирательность процесса зависит от строения реагирующего карбкатиона. В соответствии с принципом микроскопической обратимости переходное состояние для стадии взаимодействия с нуклеофилом должно походить

на переходное состояние стадии диссоциации:  $\overset{\delta+}{\text{R}}-\overset{\delta-}{\text{Y}}$ . При увеличении стабильности исходного карбкатиона (т. е. при уменьшении экзотермичности взаимодействия карбкатиона с нуклеофилом) переходное состояние сдвигается по координате реакции в сторону конечного продукта, т. е. происходит увеличение порядка связи между карбкатионом и нуклеофилом. Это должно приводить к увеличению избирательности по отношению к нуклеофилу, что и имеет место в действительности [44, 1984, т. 106, с. 1361]:



Чем больше электронодонорная способность заместителей в ароматическом ядре, тем выше стабильность карбкатиона и, следовательно, больше отношение скоростей взаимодействия с ионом  $\text{N}_3^-$  — сильным нуклеофилом и молекулой воды — слабым нуклеофилом.

При уменьшении стабильности карбкатиона изменения в селективности могут быть связаны не только с изменением строения активированного комплекса, но и с тем, что скорость взаимодействия карбкатион — нуклеофил настолько высока, что начинает контролироваться диффузией [44, 1983, т. 105, с. 6082].

Как мы видели ранее, увеличение стабильности образующегося карбкатиона приводит к росту скорости  $S_N1$ -замещения. В связи с этим между скоростями и избирательностью  $S_N1$ -реакций существует прямая зависимость (рис. XI-3) [44, 1971, т. 93, с. 4821].

Аналогично можно рассмотреть влияние растворителя. В протонных растворителях анионные нуклеофилы сильно сольватированы, и в переходном состоянии стадии взаимодействия с нуклеофилом необходима их десольватация. Так как азид-ион сольватируется сильнее, чем молекула воды, отношение  $k_{\text{N}_3^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$  увеличивается по мере уменьшения содержания воды в водно-ацетоновых и водно-диоксановых смесях. Для амбидентных нуклеофилов по мере роста кислотности протонного растворителя

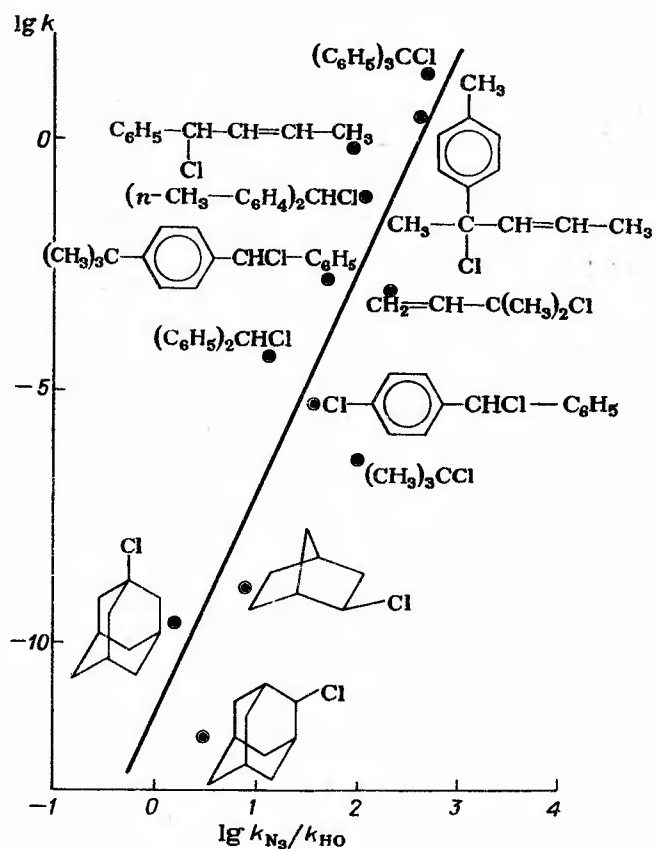
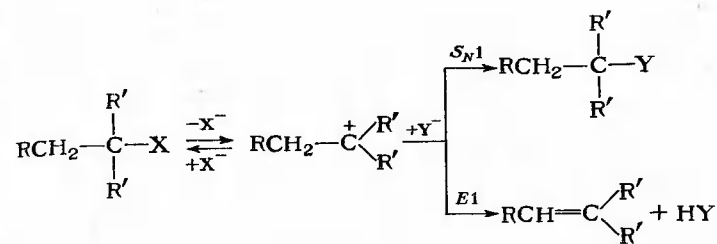


Рис. XI-3. Связь между скоростью  $S_N1$ -реакций  $RCl$  и избирательностью  $R^+$  по отношению к азид-иону и молекуле воды

уменьшается содержание продукта реакции по более электроотрицательному центру, так как он сильнее сольватирован в протонных растворителях.

#### РЕАКЦИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ. СООТНОШЕНИЕ СКОРОСТЕЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ОТЩЕПЛЕНИЯ

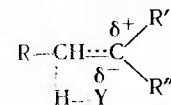
Если в карбкатионе в  $\alpha$ -положении к катионному центру имеется  $C-H$  связь, то наряду с реакцией замещения возможен отрыв протона нуклеофилом с образованием продукта отщепления. Поэтому реакции отщепления всегда конкурируют с реакциями замещения:



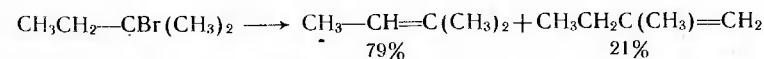
Механизм отщепления, приведенный на данной схеме, обозначается как  $E1$  (elimination — отщепление).

Так как скоростьопределяющей стадией, как и в случае  $S_N1$ -реакции, является диссоциация субстрата по связи  $C-X$ , влияние всех факторов на скорость процесса  $E1$  то же, что и для реакций мономолекулярного замещения. Соотношение продуктов, соответствующих замещению и отщеплению, а также соотношение образующихся олефинов зависит от отношения скоростей быстрых стадий взаимодействия нуклеофила с карбкатионом.

Переходное состояние для стадии отрыва протона, приводящее к олефину, можно представить следующим образом:



Поскольку оно обладает некоторой двосвязностью, то факторы, стабилизирующие олефин, должны понижать энергию соответствующего переходного состояния и, следовательно, увеличивать скорость процесса. Из термодимических данных следует, что для изомерных олефинов стабильность тем выше, чем больше алкильных заместителей находится при двойной связи. Отсюда можно сделать вывод, что в реакциях  $E1$  преимущественно должен образовываться наиболее замещенный олефин, т. е. реакция идет в соответствии с правилом Зайцева [44, 1955, т. 77, с. 3610]:



Как мы увидим далее, реакции бимолекулярного отщепления обычно осуществляются как *анти*-процесс. Для реакций мономолекулярного отщепления такой зависимости строения продуктов от стереохимического строения исходного соединения не наблюдается, так как отщепление уходящей группы с образованием плоского карбкатиона происходит на стадии, предшествующей отщеплению протона. Что же касается стереохимии образующегося олефина, то обычно в большем количестве образуется более термодинамически стабильный изомер.



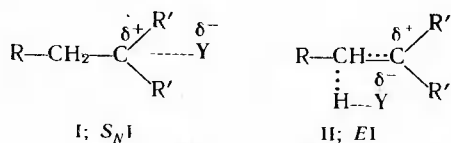
Рассмотрим, какие факторы сказываются на соотношении продуктов замещения и отщепления. Для этого необходимо оценить их влияние на относительные энергии переходных состояний двух быстрых стадий — атаки нуклеофила по атому углерода и по протонизированному атому водорода.

Как уже говорилось ранее, при увеличении стерических внутримолекулярных взаимодействий в субстрате скорость мономолекулярного процесса увеличивается за счет снятия стерических напряжений в возникающем  $sp^2$ -гибридизованном карбокатионе. При присоединении нуклеофила к карбокатиону с образованием продукта замещения происходит обратное изменение гибридизации атома углерода — от  $sp^2$  к  $sp^3$ , что повышает энергию переходного состояния этой стадии. В то же время при  $E1$  реакции атом углерода остается в состоянии  $sp^2$ -гибридизации также и в конечном олефине и увеличения стерических напряжений не происходит. Следовательно, по мере увеличения стерических затруднений в субстрате реакция отщепления становится более выгодной по сравнению с реакцией замещения. Ниже проиллюстрировано влияние объема  $R'$  на выход непредельных продуктов при сольволизе алкилхлоридов  $R_2R'CCl$  в 80 %-м этиловом спирте при 25 °C [17, с. 240]:

R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R'	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Выход олефина, %	16	33	62	80	90

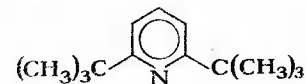
Естественно, что природа уходящей группы не должна сказываться на соотношении продуктов замещения и отщепления.

Значительное влияние на относительные скорости отщепления и замещения оказывает природа нуклеофила. Чем более основным является нуклеофил, тем в большей степени увеличивается вероятность отрыва протона и образования продуктов отщепления. Из рассмотрения переходных состояний быстрых стадий  $S_N1$ - и  $E1$ -процессов



видно, что увеличение объема нуклеофила должно в большей степени дестабилизировать переходное состояние для стадии взаимодействия нуклеофила со стерически малодоступным атомом углерода, тогда как переходное состояние для стадии отрыва протона должно быть мало чувствительно к увеличению стерических препятствий. Поэтому увеличение объема нуклеофила также приводит к росту доли продуктов отщепления. Если нуклеофил по стерическим причинам не способен образовывать

связь с С-атомом карбокатиона, как например, 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин



реакция отщепления может стать единственным процессом.

Для предсказания влияния полярности растворителя на соотношение процессов отщепления и замещения необходимо рассмотреть, какое из двух переходных состояний —  $S_N1$  или  $E1$  — в большей степени стабилизируется при повышении полярности растворителя. Если увеличивается диэлектрическая проницаемость среды, то исходный карбокатион (а также нуклеофил) стабилизируется за счет сольватации больше, чем оба переходных состояния, так как в исходном состоянии заряды в большей степени локализованы. В связи с этим замедляется взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом как для реакции замещения, так и для реакции отщепления. Однако это замедление меньше в случае реакции замещения, так как делокализация положительного заряда в переходном состоянии реакции отщепления (II) больше.

Следовательно, уменьшение полярности растворителя должно способствовать реакции отщепления.

Эти рассуждения иллюстрируются данными по выходу олефина при сольволизе *трет*-бутилхлорида в различных растворителях [5, с. 418]:

Растворитель	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH
Выход олефина, %	7,6	44	73

Действительно, по мере уменьшения полярности растворителя выход олефина увеличивается.

Как правило, взаимодействие нуклеофила с С-атомом карбокатиона требует малых энергий активации (только для десольватации нуклеофила). В случае отрыва протона энергии активации существенно выше. Поэтому повышение температуры способствует протеканию реакций отщепления. Если в процессе сольволиза *трет*-бутилхлорида в 80 %-м спирте при 25 °C образуется 17 % олефина, то при 65 °C — уже 36 % [5, с. 417].

Таким образом, влияние изменения условий реакции на соотношение продуктов замещения и отщепления хорошо описывается при сравнении влияния различных факторов на относительные энергии переходных состояний двух быстрых стадий взаимодействия с нуклеофилом.

### ИОННОПАРНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ОТЩЕПЛЕНИЯ \*

Картина, рассмотренная нами на предыдущих страницах, является в некоторой степени упрощенной. Как мы уже видели при рассмотрении путей образования карбокатионов, процесс ионной диссоциации не происходит в одну стадию, а идет через промежуточное образование тесных и рыхлых ионных пар. Вполне естественно предположить, что и в реакциях с нуклеофильными реагентами возможна атака нуклеофила на ионную пару без образования свободных ионов. Такое течение процесса должно иметь некоторые особенности, которые могут быть изучены экспериментально.

Одним из признаков образования кинетически самостоятельных карбокатионов, как уже говорилось, является отсутствие зависимости состава продуктов от природы уходящей группы. Если же реакция осуществляется как нуклеофильная атака на ионную пару, то катион должен «чувствовать» противоион и направление процесса должно зависеть от уходящей группы. И действительно, если при сольволизе соединений  $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$  в воде отсутствует зависимость доли реакции отщепления от уходящей группы, сольволиз в этиловом спирте дает другие результаты [5, с. 418]:

Соединение	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CS}^+(\text{CH}_3)_2$
Выход олефина, %				
$\text{H}_2\text{O}$	7,6	6,6	6,0	6,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	44	36	32	16,8

Увеличение количества образующегося олефина при переходе от воды к спирту можно связать с уменьшением полярности среды. Однако при анализе данных, полученных в разных растворителях, обнаружено и еще одно существенное различие. При проведении сольволиза в воде соотношение продуктов замещения и отщепления практически постоянно независимо от уходящей группы, тогда как при проведении реакции в спирте наблюдается явное изменение соотношения продуктов при смене уходящей группы. Естественно, если реакция идет по чистому  $\text{S}_\text{N}1$ -механизму, т. е. получается кинетически независимый карбокатион и образование продуктов происходит только после полной диссоциации, природа уходящей группы не должна сказываться на соотношении продуктов. Можно предположить, что переход к не столь сильно диссоциирующему растворителю — этиловому спирту — приводит к тому, что образование конечных продуктов осуществляется в результате взаимодействия нуклеофила как со свободными ионами, так и с ионными парами. В этом случае, естественно, природа уходящей группы должна сказываться на

\* См. [11, 1975, т. 44; с. 2205; 16, 1974, т. 11, с. 89; 31, 1980, вып. 3, с. 78].

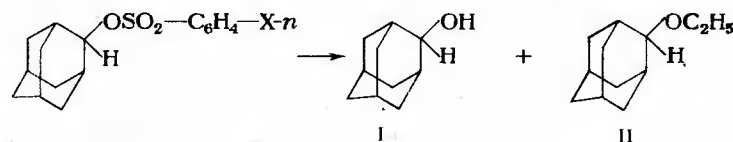
соотношении продуктов. Галоген-анион в ионной паре может выступать в роли внутреннего нуклеофила, и при росте основности  $\text{Hal}^-$  вероятность отщепления должна увеличиваться.

Полученные данные можно также объяснить, исходя из предположения, что одновременно с реакцией мономолекулярного замещения идет реакция бимолекулярного отщепления. Молекула спирта, являясь более сильным основанием, чем молекула воды, должна приводить к росту вклада  $\text{E}2$ -процесса (скорость которого, естественно, зависит от природы уходящей группы). Однако в других случаях, когда существует зависимость состава продуктов от природы уходящей группы, последнее объяснение оказывается невозможным, а представление об участии ионных пар в реакции хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

При гидролизе бензгидрилгалогенидов в 90%-м ацетоне в присутствии азиды натрия соотношение продуктов не зависит от уходящей группы, что свидетельствует о  $\text{S}_\text{N}1$ -механизме процесса [1, с. 388]:

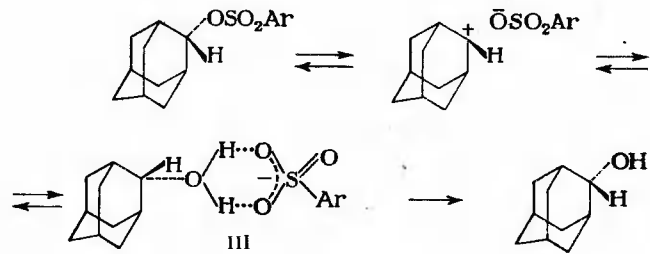
Бензгидрилгалогенид	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$
Выход продукта, %		
ROH	66,0	66,5
$\text{RN}_3$	34,0	33,5

В то же время при сольволизе в водном спирте 2-адамантиловых эфиров арилсульфоновых кислот соотношение образующихся спирта (I) и эфира (II) зависит от заместителя в арильной группе [44, 1974, т. 96, с. 4484]:

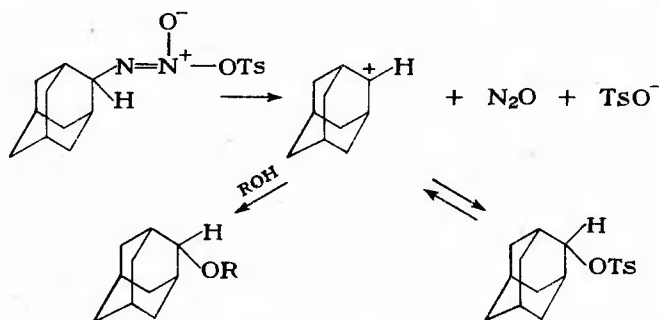


X	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	H	Br	$\text{NO}_2$
I/II	1,94	2,56	3,25	3,05	5,20

В большинстве реакций нуклеофильного замещения спирты являются более сильными нуклеофилами, чем вода. Соотношение продуктов в данном случае указывает на большую нуклеофильность молекул воды, что также наводит на мысль о специфичном механизме реакции. Полученные результаты нельзя объяснить конкуренцией  $\text{S}_\text{N}1$ - и  $\text{S}_\text{N}2$ -процессов, так как 2-адамантильные производные не способны реагировать по чистому  $\text{S}_\text{N}2$ -механизму. В то же время, если реакция идет в сольватноразделенной ионной паре (III), можно ожидать, что ионная пара будет стабильнее в случае включения молекулы воды, способной образовывать две водородные связи:

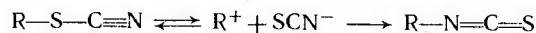


Обратимость стадии ионизации была доказана с использованием метода меченых атомов [44, 1985, т. 107, с. 8223], а также результатами изучения продуктов распада 2-адамантилазокситозилата в нуклеофильных растворителях [51, 1984, с. 1963].

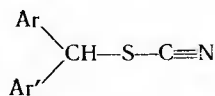


Образующаяся в этом случае ионная пара содержит между собой молекулу оксида азота(I), однако даже в этом случае происходит ее частичная рекомбинация с образованием 2-адамантилтозилата. Ясно, что в случае ионной пары III такая рекомбинация еще более вероятна.

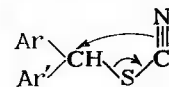
Доказательство того, что при разрыве связи C—X не обязательно образуются свободные ионы, может быть получено и из других данных. Можно представить, что изомеризация тиоцианатов в тиоизоцианаты происходит по следующему механизму



т. е. реакция идет как  $S_N1$ -процесс, причем на второй стадии в роли нуклеофила выступает уходящая группа. Однако при изучении изомеризации замещенных бензгидрилтиоцианатов без сильных электроноакцепторных заместителей

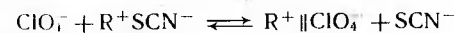


было показано, что в присутствии меченого тиоцианат-иона включение метки в конечный продукт происходит только на 5% при полной изомеризации [44, 1965, т. 87, с. 1045]. При этом изомеризация, как правило, происходит с сохранением конфигурации [52, 1969, т. 34, с. 4032]. Эти данные не согласуются с течением реакции ни по  $S_N1$ -механизму (в этом случае скорости изомеризации и обмена должны быть близкими и реакция должна сопровождаться рацемизацией), ни по  $S_N2$ -механизму (когда должно происходить обращение конфигурации). Изомеризация за счет циклического процесса

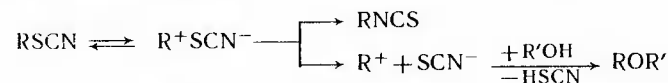


невозможна ввиду особенностей геометрического строения тиоцианатной группы и, следовательно, для изомеризации необходим полный разрыв связи C—S. Таким образом, реакция может идти только в ионной паре (учитывая полное сохранение конфигурации, только в тесной ионной паре).

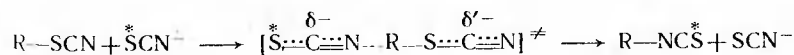
Одновременно с изомеризацией протекает сольволиз, скорость которого падает при добавлении иона  $SCN^-$  (эффект общего иона). Таким образом, сольволиз идет по  $S_N1$ -механизму. Скорость сольволиза возрастает в присутствии перхлората лития, что свидетельствует о разрушении первоначально образующихся ионных пар [44, 1969, т. 91, с. 5547]:



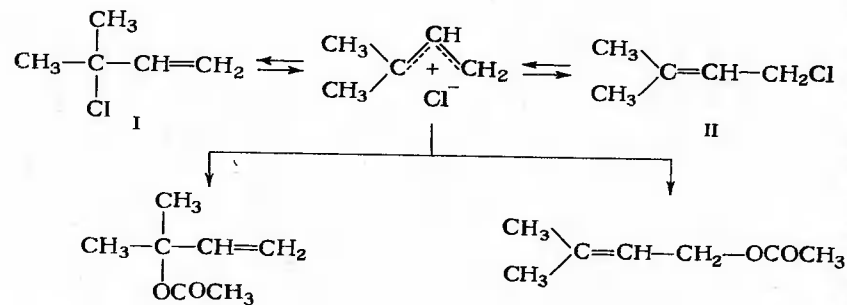
Исходя из этих данных, суммарное течение процесса можно представить следующей схемой:



Механизм процесса зависит от заместителей в ароматическом ядре. При введении электроноакцепторных заместителей образование ионных пар в процессе  $S_N1$  становится менее выгодным и реакция изомеризации идет по  $S_N2$ -механизму. Кинетика реакции описывается уравнением второго порядка [55, 1963, с. 685]:



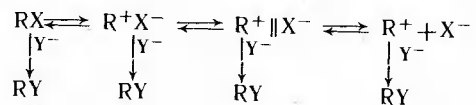
Четкое доказательство участия ионных пар в реакциях нуклеофильного замещения получил Уинстейн при изучении сольволиза аллилхлоридов в уксусной кислоте. Для реакции



было показано, что соотношение образующихся продуктов одинаково для обоих хлоридов. При сольволизе соединения I скорость реакции быстро уменьшается до скорости, соответствующей первичному хлориду II, т. е. происходит изомеризация I в II. Так как скорость изомеризации не изменяется при добавлении хлорид-иона, свободных ионов на стадии изомеризации не образуется. Таким образом, и изомеризация, и сольволиз идут через один и тот же интермедиат для обоих хлоридов, который не является свободным карбокатионом, хотя очевидно, что связь C—Cl должна быть полностью разорвана. Единственным объяснением остается то, что процесс идет через ионную пару [44, 1951, т. 73, с. 1958].

О том, что реакция может идти по механизму, отличному от рассмотренных  $S_N1$  и  $S_N2$ , свидетельствуют и многие стереохимические данные. Как мы видели, реакция  $S_N1$ -замещения должна сопровождаться полной рацемизацией, а  $S_N2$ -замещение — инверсией конфигурации. В то же время известно, что некоторые реакции замещения идут с частичным сохранением конфигурации. Так, в уже рассмотренной реакции сольволиза 2-адамантилтозилата в уксусной кислоте соотношение продуктов с сохранением и обращением конфигурации равно 4. С сохранением конфигурации часто идут реакции фенолиза в малополярных растворителях, где образование ионных пар является особо вероятным [59, 1984, т. 56, с. 1797].

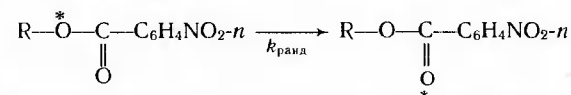
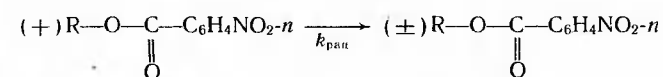
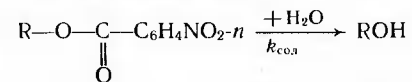
Подробное изучение ионнопарного механизма дало возможность Уинштейну предложить общую схему сольволиза [44, 1956, т. 78, с. 328; 44, 1971, т. 93, с. 4821]:



В зависимости от строения исходных соединений и условий проведения реакции любая из указанных стадий может быть скоростьюопределяющей. Наряду с предварительным образованием свободных ионов, возможна атака нуклеофила на тесную

и рыхлую ионную пары с образованием продуктов замещения или отщепления. Кроме того, возможно и непосредственное взаимодействие нуклеофила с исходной молекулой, в этом случае реакция осуществляется как  $S_N2$ -замещение или  $E2$ -отщепление.

В дальнейшем эта схема для реакций замещения была подтверждена большой серией работ Уинштейна по солевым эффектам. Подробное обсуждение этих работ выходит за рамки данной книги. Изложение полученных результатов и их трактовку см. [2, с. 240]. Подтверждение участия ионных пар в реакциях нуклеофильного замещения было получено также в работах Гёринга по сольволизу *n*-нитробензоатов. Было показано, что эти реакции протекают как нуклеофильное замещение нитробензоатной группы. Одновременно изучались скорости трех процессов — сольволиза, рацемизации и перераспределения изотопной метки при использовании сложного эфира, меченного по одному из кислородных атомов («перемешивание метки», или рандомизация):

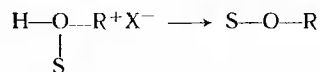


При изучении сольволиза  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$  было показано, что в выделенном исходном эфире происходит перемешивание метки [44, 1962, т. 84, с. 3853]. Можно было предположить, что оно идет вследствие диссоциации исходного эфира на ионы с их последующей рекомбинацией. Однако при добавлении радиоактивного *n*-нитробензоат-аниона обмена с анионом не происходит, что исключает чистый  $S_N1$ -механизм. В то же время скорость реакции не возрастает при добавлении сильного нуклеофила — азид-иона, что исключает возможность  $S_N2$ -реакции. Об этом свидетельствует и образование спирта с сохраненной конфигурацией. Если проводить реакцию с оптически активным соединением, то скорости сольволиза, потери оптической активности и рандомизации метки не совпадают. Так, в случае сольволиза  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$  в 80%-й уксусной кислоте получены следующие значения [44, 1964, т. 86, с. 1203]:  $k_{\text{соа}}=4,41 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{\text{ран}}=2,76 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{\text{ранд}}=6,5 \cdot 10^{-3}$ .

Эти результаты можно объяснить, если предположить, что в реакции участвуют два типа ионных пар, причем рандомиза-

ция возможна как в тесной, так и в рыхлой ионной паре, а рацемизация — только в рыхлой ионной паре.

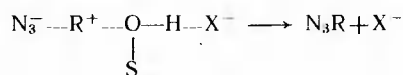
Гипотеза об участии ионных пар в реакциях сольволиза дала возможность объяснить стереохимические особенности этих процессов. Если реакция замещения происходит за счет атаки нуклеофила на тесную ионную пару, она должна осуществляться с полным обращением конфигурации, так как образование продукта с сохранением конфигурации невозможно по стерическим причинам:



Сtereохимия реакции на стадии образования рыхлой ионной пары должна зависеть от природы нуклеофила. Если в качестве нуклеофила выступает молекула растворителя, возможна реакция с сохранением конфигурации:

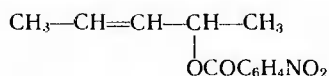


В то же время такие нуклеофилы, как азид-ион, не способны образовывать «мостик» между катионом и анионом, и для них реакция в рыхлой ионной паре должна идти с обращением конфигурации:



Эти выводы хорошо согласуются с результатами эксперимента\* [12, 1983, т. 16, с. 279; 44, 1971, т. 93, с. 1224].

Доказательства участия ионных пар в реакции сольволиза были получены и для аллильных систем. Так, в случае



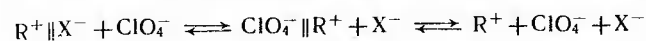
рацемизация исходного субстрата идет в 4 раза быстрее сольволиза. При этом обмен с анионом  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-^{14}\text{COO}^-$  отсутствует, и это доказывает, что рацемизация не может осуществляться за счет образования свободного карбокатиона [44, 1960, т. 82, с. 2515].

Аналогичные результаты были получены Уинстейном и Герингом и для некоторых сульфатов, когда также было обнаружено

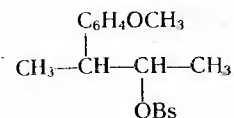
\* Естественно, что реакция с обращением конфигурации в рыхлой ионной паре возможна и для сольволитического процесса.

что перемешивание изотопной метки может происходить без образования свободных ионов [44, 1968, т. 90, с. 1904, 2967, 2968].

Большой прогресс в исследовании ионнопарного механизма был достигнут при изучении влияния добавок солей на скорости сольволитических процессов. Было показано, что перхлорат-анион может разрушать рыхлые ионные пары за счет процесса:



Так, при сольволизе соединения



добавка  $\text{LiOBs}$  не сказывается на скорости процесса, так как реакция идет по ионнопарному механизму и свободные ионы не образуются. При добавлении перхлората лития происходит разрушение ионных пар, и появляется эффект общего иона, свидетельствующий об образовании свободных ионов, т. е. реакция начинает идти по механизму  $S_N1$  [44, 1961, т. 83, с. 885].

Полученные данные свидетельствуют о достаточно большой распространенности ионнопарного механизма. Это побудило многих ученых (Снин, Скотт, Шайнер и др. [12, 1973, т. 6, с. 46; 39, 1970, т. 48, с. 3807; 44, 1969, т. 91, с. 362, 6031; 44, 1972, т. 94, с. 7868]) более подробно исследовать возможность течения реакций по ионнопарному механизму и для других систем. На основании кинетических данных и в первую очередь того, что в ряде реакций нуклеофильного замещения соотношение продуктов не может быть описано в рамках конкуренции  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмов, Снин высказал предположение, что все реакции нуклеофильного замещения идут только по ионнопарному механизму с различным соотношением скоростей отдельных стадий. Впоследствии Снин попытался распространить эту схему и на реакции отщепления [44, 1969, т. 91, с. 3100]. Выводы Снина вызвали оживленную дискуссию и стимулировали новые исследования в этой области. Результаты многих работ [12, 1976, т. 9, с. 281; 44, 1976, т. 98, с. 7667; 48, 1971, с. 797; 1, 1972, с. 481, 1577; 55, 1974, с. 233, 3827; 55, 1975, с. 4689] показывают, что несмотря на дискуссионность вопроса, наиболее вероятно, что ионнопарный механизм не является универсальным, и в большинстве случаев осуществляется чисто молекулярное или бимолекулярное замещение и отщепление. В то же время для некоторых систем различие в скоростях процессов, протекающих по  $S_N1$ - и ионнопарному механизмам невелико, и реакция может идти по двум механизмам параллельно. При этом скоростьопределяющей стадией может быть как образование ионной пары, так



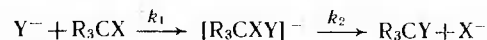
и ее взаимодействие с нуклеофилом [39, 1986, т. 64, с. 1161]. Если же время жизни ионной пары меньше времени валентного колебания связи С—Х, ионная пара как кинетически независимая частица не образуется [14, 1981, т. 10, с. 345].

## Глава XII

### СИНХРОННЫЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В предыдущей главе мы рассмотрели процессы, при которых предварительно происходит ионная диссоциация субстрата с последующей атакой нуклеофила на положительно заряженный атом углерода или на протонизированный атом водорода. В таких случаях замещение или отщепление осуществляется как двухстадийный процесс. Однако возможна и одностадийная реакция, в которой образование связи с нуклеофилом и разрыв связи с уходящей группой происходит на одной и той же стадии. Как в ранее рассмотренных случаях, нуклеофил может взаимодействовать с одним из двух кислотных центров субстрата — протонизированным атомом водорода или атомом углерода, связанным с уходящей группой и обладающим дефицитом электронов. При этом соответственно протекают реакции отщепления или замещения.

Мы начнем рассмотрение синхронных процессов с реакции бимолекулярного алифатического замещения ( $S_N2$ ). Эти реакции имеют второй порядок — первый по субстрату и первый по нуклеофилу. Такое кинетическое описание может соответствовать двум возможным механизмам процесса. Во-первых, можно представить, что реакция протекает в две стадии с первоначальным образованием пентакоординированного производного:

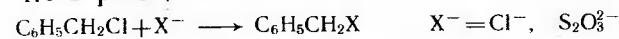


Так как для образования такого производного необходимо взаимодействие несвязывающей орбитали нуклеофила с разрывающей орбиталью С-атома, имеющей очень высокую энергию (или, другими словами, при образовании интермедиата строение  $SX_5^-$  должно нарушаться правило октета), такого рода промежуточное соединение должно быть очень мало устойчивым.

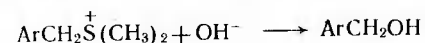
Исследование реакций нуклеофильного замещения в газовой фазе показало, что предварительно образуются комплексы типа  $[RXY]^-$ , однако они являются несимметричными и имеют следующий вид:  $X^- \cdots RY$  [44, 1973, т. 95, с. 4066]. Далее через симметричное переходное состояние идет образование комплексов типа  $Y^- \cdots RX$ . Таким образом, и в этом случае ключевой стадией

является синхронный процесс бимолекулярного замещения. Переход к растворам (особенно для полярных растворителей) приводит к тому, что предреакционные комплексы не образуются\* и реакция протекает как истинно одностадийный процесс [11, 1986, т. 55, с. 1667]. В то же время образование пентакоординированных симметричных интермедиатов весьма вероятно при реакциях нуклеофильного замещения у атомов элементов третьего и последующего периодов, имеющих свободные *d*-орбитали.

О том, что в  $S_N2$ -реакциях связь С—Х разрывается на скоростиопределяющей стадии, свидетельствуют значения кинетических изотопных эффектов в этих реакциях. Так, показано, что в реакции

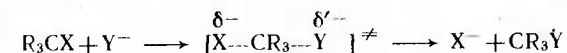


кинетический изотопный эффект хлора составляет 1,0006—1,008 [44, 1962, т. 84, с. 2763]. В реакции

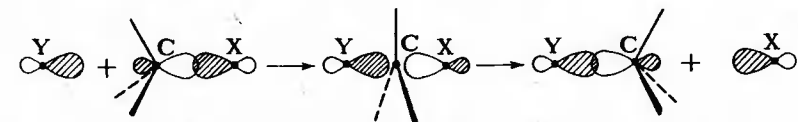


был измерен кинетический изотопный эффект серы; в зависимости от заместителя он составляет 1,0082—1,0096 (максимальное значение равно 1,05) [52, 1961, т. 26, с. 4808].

Таким образом, в реакциях бимолекулярного замещения в переходном состоянии происходит только частичный разрыв связи С—Х и частичное образование связи с нуклеофилом:



Для описания переходного состояния  $S_N2$ -процесса была предложена следующая молекулярно-орбитальная модель (подробное рассмотрение квантовомеханических подходов к исследованию  $S_N2$ -реакций приводится в [11, 1986, т. 55, с. 1667]):



В исходном состоянии атом углерода, при котором происходит замещение, находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Подход нуклеофильного реагента осуществляется со стороны, противоположной уходящей группе, так как в этом случае минимально электростатическое и дисперсионное отталкивание между уходящей группой и нуклеофилом. По мере приближения нуклеофиль-

\* Относительно возможности образования предреакционных комплексов см. [38, 1978, т. 51, с. 891; 38, 1979, т. 52, с. 1441].

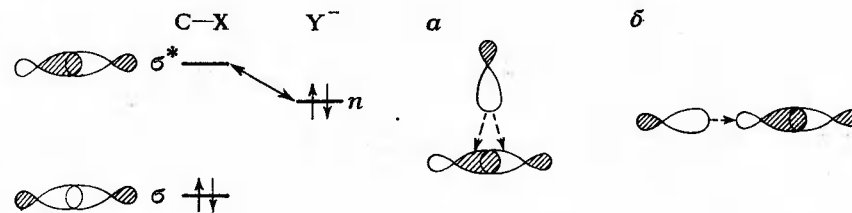
ного реагента происходит изменение гибридизации атома углерода и геометрии при реакционном центре, и в активированном комплексе атом углерода находится в состоянии, близком к  $sp^2$ -гибридизации. Три заместителя при атоме углерода оказываются в одной плоскости, по разные стороны от которой располагаются нуклеофил и уходящая группа. Таким образом, переходное состояние имеет вид тригональной бипирамиды. Разумеется, симметричное строение переходного состояния имеет только в том случае, если нуклеофил и уходящая группа идентичны. В других случаях возможно как более раннее переходное состояние (связи центрального атома углерода еще не приняли тригональную конфигурацию, порядок связи C---X больше порядка связи C---Y), так и более позднее.

При дальнейшем движении системы по маршруту реакции снова происходит изменение гибридизации углеродного атома, и в конечном состоянии он имеет  $sp^3$ -гибридизацию. Это приводит к тому, что реакция протекает с полным обращением конфигурации при реакционном центре. Как видно из приведенной на стр. 317 схемы, в переходном состоянии свободная квази- $p$ -орбиталь атома углерода взаимодействует одновременно с занятыми орбиталями нуклеофила и уходящей группы.

Одновременно с движением реакционной системы по маршруту реакции происходит изменение сольватации. Уменьшается сольватация нуклеофила, так как уменьшается отрицательный заряд на нем, и увеличивается сольватация уходящей группы. Кроме того, при движении системы к активированному комплексу увеличивается роль дисперсионной сольватации (так как активированный комплекс более поляризуем, чем исходное и конечное состояния).

Трактовка причин обращения конфигурации, основанная на представлениях об электростатическом отталкивании нуклеофила и уходящей группы, не является вполне строгой. Можно было бы ожидать, что в том случае, когда уходящая группа отщепляется в виде нейтральной молекулы, а нуклеофил заряжен отрицательно, реакция с сохранением конфигурации будет более благоприятной вследствие электростатического притяжения уходящей группы и нуклеофила. Однако установлено, что и в этом случае реакция сопровождается полным обращением конфигурации [1, с. 426].

Стереохимию процесса более точно можно описать, используя метод возмущений молекулярных орбиталей [10, гл. 5]. Реакция осуществляется за счет взаимодействия несвязывающей орбитали нуклеофила, несущей пару электронов, с разрыхляющей орбиталью C—X-связи. Если атака нуклеофила происходит с фронтальной стороны молекулы (а), из-за наличия узла на разрыхляющей орбитали взаимодействие орбиталей близко к нулю:



При взаимодействии несвязывающей орбитали нуклеофила с разрыхляющей орбиталью со стороны, противоположной уходящей группе (б), взаимодействие орбиталей приводит к понижению энергии, что и делает выгодным замещение с обращением конфигурации. Поскольку такая картина наблюдается независимо от заряженности уходящей группы, все  $S_N2$ -реакции осуществляются с полным обращением конфигурации. Если подход со стороны, противоположной уходящей группе, невозможен вследствие особенностей реагирующей системы, реакция  $S_N2$  становится невозможной. Действительно, полициклические соединения с уходящей группой в голове моста не способны к реакциям бимолекулярного замещения.

Так как нуклеофил участвует в образовании переходного состояния, естественно, что скорость реакции зависит как от природы, так и от концентрации нуклеофила, и кинетика процесса описывается уравнением второго порядка:

$$v = k [RX] [Y^-].$$

В тех случаях, когда в качестве нуклеофила выступает молекула растворителя (Sol) и концентрация нуклеофила практически не изменяется в процессе реакции, реакция может описываться и уравнением первого порядка:

$$v = k [\text{Sol}] [RX] = k' [RX].$$

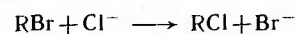
Тем не менее реакция по-прежнему является бимолекулярной, так как молекула растворителя включена в переходное состояние и происходит образование новой ковалентной связи.

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СУБСТРАТА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ $S_N2$

Знание строения активированного комплекса в реакциях замещения дает возможность предсказать, каким образом варьирование структурных факторов скажется на скорости реакции. Рассмотрим, как будет влиять на скорость замещения строение субстрата.

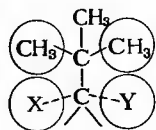
## Стерические факторы

Как мы видели, переходное состояние  $S_N2$ -реакции близко к тригональной бипирамиде, и у реакционного центра находятся пять заместителей. Увеличение объема заместителей будет приводить к увеличению стерического отталкивания, причем оно будет большим в переходном состоянии. Это приведет к дестабилизации переходного состояния относительно исходного и, следовательно, к уменьшению скорости замещения. Так, скорость осуществляющегося по  $S_N2$ -механизму замещения брома на хлор (диметилформамид, 25 °C) зависит от строения алкильного радикала следующим образом [47, 1949, с. 2412]:

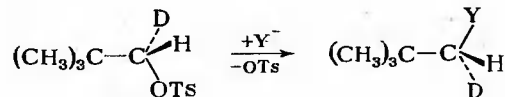


R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-lg k	0,30	1,87	3,61	4,96	7,07

Как видно из этих данных, стерические препятствия увеличиваются не только при переходе от первичных систем к вторичным и третичным, но и при увеличении числа разветвлений при β-углеродном атоме. Этим объясняется чрезвычайно низкая реакционная способность неопентильных систем [15, 1957, т. 11, с. 1]:



Расчет показывает, что в неопентильных системах стерическое отталкивание приводит к тому, что нуклеофил, уходящая группа и атом углерода, при котором происходит замещение, уже не расположены на одной прямой. Однако и в этом случае  $S_N2$ -замещение происходит с полным обращением конфигурации, что было показано на оптически активных соединениях [44, 1971, т. 94, с. 4184]:



Y = N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>.

Замедление реакции за счет стерических эффектов тем больше, чем больше объем нуклеофила. Ниже приведены относительные скорости реакций β-замещенных галогеналкилов [7, с. 77]:

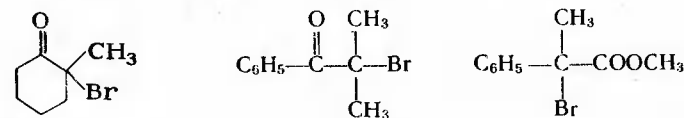
R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cl <sup>-</sup> + RBr	100	65	15	0,0026
Br <sup>-</sup> + RBr *	100	65	3,3	0,0015
I <sup>-</sup> + RBr	100	82	3,6	0,0012
Cl <sup>-</sup> + RI	100	58	3,8	0,0014

Поскольку в переходном состоянии атом углерода, у которого осуществляется замещение, находится в состоянии гибридизации, близком к  $sp^2$ , и, следовательно, происходит изменение валентных углов, скорость замещения в циклических системах существенно зависит от размера цикла. Это подтверждается данными по реакционной способности циклоалкилбромидов C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>Br и изопропилбромида по отношению к иодид-иону в ацетоне при 70 °C [36, 1952, т. 61, с. 424]:

n	3	4	5	6	7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr
k · 10 <sup>7</sup> , л/(моль · с)	0,01	0,98	208	1,29	127	130

В сильнонапряженных циклопропильной и циклобутильной системах увеличение валентного угла должно еще больше увеличивать напряжение в цикле, что и приводит к малой реакционной способности этих соединений. В циклогексильной системе в активированном комплексе появляются невыгодные взаимодействия C—H-связей, находящихся в заслоненной конформации.

Увеличение стерических затруднений при переходе от первичных систем к вторичным и третичным приводит к тому, что, как правило, реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения при третичном атоме углерода практически не идут. Только в некоторых специфических случаях, когда используется весьма реакционноспособный нуклеофил, а образование карбокатиона (и, следовательно,  $S_N1$ -реакция) затруднено за счет наличия в молекуле сильных электроноакцепторных заместителей в непосредственной близости к реакционному центру,  $S_N2$ -реакция может осуществляться даже в третичных системах. Так, по  $S_N2$ -механизму протекают реакции замещения галогена на азид-ион в следующих соединениях [39, 1974, т. 52, с. 3561; 44, 1966, т. 88, с. 4274]:

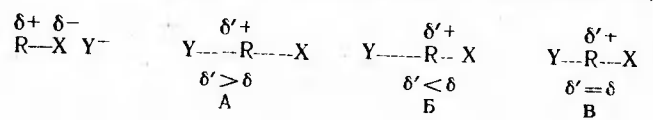


(n-O<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CCl

## Электронные эффекты заместителей в субстрате

Как мы видели, в случае реакций мономолекулярного замещения сделать вывод о влиянии заместителей на скорость процесса достаточно легко. В случае  $S_N2$ -реакций картина более

сложная. Как и ранее, мы должны рассмотреть, как меняется электронная плотность на реакционном центре при переходе исходных соединений к активированному комплексу. Возможно такое течение  $S_N2$ -процесса, при котором на реакционном центре не происходит изменения заряда. Для этого необходимо, чтобы реакция замещения шла строго согласованно, т. е. в переходном состоянии связь с нуклеофилом должна образовываться точно в той же степени, в которой нарушается связь с уходящей группой. (Другими словами, сумма порядков связей с нуклеофилом и уходящей группой в переходном состоянии должна равняться единице.) При этом можно ожидать, что электронные эффекты заместителей не будут существенно сказываться на скорости процесса. (Более строго, и в этом случае для реакции анион — молекула заместителя, проявляющие электроноакцепторное влияние, должны несколько ускорять процесс замещения за счет стабилизации отрицательно заряженного активированного комплекса.) Однако, хотя реакции бимолекулярного замещения и являются синхронными, т. е. процессы разрыва старой связи и образования новой происходят на одной и той же стадии реакции, они не строго согласованны. Разрыв старой связи может обгонять образование новой (случай А, сумма порядков связей меньше единицы, электронная плотность на реакционном центре в активированном комплексе ниже, чем в исходной молекуле). Такое переходное состояние может быть названо «рыхлым» (*loose*). В других случаях разрыв старой связи может отставать от образования новой (случай Б, сумма порядков связей больше единицы, электронная плотность на реакционном центре в активированном комплексе больше, чем в исходной молекуле). Такое анионоподобное переходное состояние называют «сжатым» (*tight*). Только в некоторых случаях разрыв старой и образование новой связи осуществляются строго согласованно («центральное» переходное состояние В).



Влияние электронных эффектов заместителей на скорость реакции зависит от вида переходного состояния. Для реакции с переходным состоянием типа А положительный заряд увеличивается при переходе от исходной молекулы к активированному комплексу, и можно ожидать ускоряющего действия электронодонорных заместителей, а для реакции с переходным состоянием типа Б происходит уменьшение положительного заряда, и реакция должна ускоряться электроноакцепторными заместителями.

Эксперимент показывает, что для большинства реакций бимолекулярного замещения характерно ускорение электроноак-

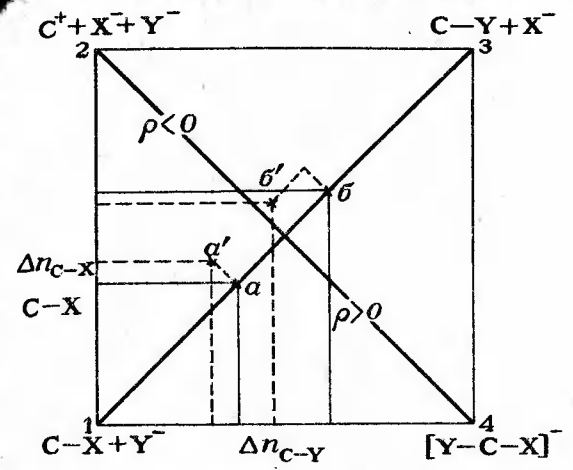


Рис. XII-1. Изменение строения активированного комплекса в  $S_N2$ -процессе при варьировании строения реагентов

цепторными заместителями и, таким образом, образование новой связи обгоняет разрыв старой.

При рассмотрении факторов, влияющих на строение активированного комплекса в  $S_N2$ -реакциях необходимо иметь в виду, что применение таких соотношений, как постулат Хэммонда и принцип Белла — Эванса — Поляни, возможно только в тех случаях, когда порядки рвущейся и образующейся связей изменяются строго согласованно. Для реакций, в которых независимо изменяются две или более связи, необходимо использование более сложных моделей. Наиболее плодотворным оказалось применение двухкоординатной поверхности, при помощи которой рассматривается изменение строения активированного комплекса как функции варьирования строения реагентов и условий проведения реакции [128, с. 121, 13, 1985, т. 85, с. 511; 21, 1974, сб. 2, с. 3; 44, 1979, т. 101, с. 3295]. Этот подход, пригодный для рассмотрения очень большого круга реакций, будет использован применительно к  $S_N2$ -реакциям, а также позднее к реакциям бимолекулярного отщепления.

Потенциальная поверхность строится следующим образом (рис. XII-1): по одной оси (1—2) откладывается изменение порядка связи C—X, а по второй (1—4) — изменение порядка связи C—Y. В точке 1 находится исходное состояние, в точке 3 — конечное. Точка 2 соответствует состоянию, в котором связь C—X полностью разорвана, а взаимодействие с нуклеофилом отсутствует, т. е. движение по маршруту 1—2—3 соответствует течению реакции по механизму  $S_N1$ . Движение по маршруту 1—4—3 соответствует гипотетическому процессу, в котором сна-

чала происходит полное образование связи С—У без разрыва связи С—Х с образованием пентакоординированного интермедиата. В реакции  $S_N2$  изменение связей С—Х и С—У происходит одновременно, и для случая строго согласованного изменения этих связей маршрут реакции изображается прямой 1—3.

Понятно, что кривизна потенциальной поверхности в точке соответствующей переходному состоянию, противоположна по координате реакции (1—3) и так называемой «перпендикулярной координате» (2—4). Основная идея рассматриваемого положения заключается в том, что закономерности, связывающие положение переходного состояния на потенциальной поверхности со строением реагентов, должны быть противоположны для координат 1—3 и 2—4. Если состояние 3 стабилизируется относительно состояния 1, т. е. реакция становится более экзотермичной, в соответствии с принципом БЭП, точка, в которой находится переходное состояние, смещается в сторону *менее стабильного состояния*, т. е. в направлении 1. Если же стабилизируется состояние 2 относительно 4, то по перпендикулярной координате точка, соответствующая переходному состоянию, смещается в сторону *более стабильного состояния*, т. е. в направлении 4. Во многих случаях изменяется относительная энергия как состояний 1 и 3, так и состояний 2 и 4, и тогда необходимо совместно рассматривать оба эффекта.

Если в субстрат вводится электронодонорный заместитель, это очень слабо сказывается на относительной энергии состояний 1 и 3 и смещения переходного состояния по координате реакции не происходит. В то же время по перпендикулярной координате переходное состояние смещается в сторону состояния 2 (из точки *a* в точку *a'*). В результате сумма порядков связей С—Х и С—У уменьшается, переходное состояние становится более катионоидным (рыхлым) и реакция ускоряется при введении электронодонорных заместителей. Если строение субстрата таково, что возможна стабилизация сжатого анионного переходного состояния, то образование новой связи обгоняет разрыв старой (сумма порядков связей больше единицы) и реакция ускоряется при введении электроакцепторных заместителей в субстрат.

При изучении зависимости скорости  $S_N2$ -обмена галогениды были получены следующие результаты [38, 1971, т. 44, с. 3091]

$ArSCH_2Cl + Cl^-$	$\rho = -0,92$
$ArCH_2CH_2Cl + Cl^-$	$\rho = +0,57$
$ArCH_2Cl + Cl^-$	U-образная зависимость

В первой из рассматриваемых реакционных серий наличие атома серы в  $\alpha$ -положении к реакционному центру способствует стабилизации положительного заряда, сумма порядков связей в симметричном переходном состоянии меньше единицы, и пер-

ходное состояние является рыхлым ( $\rho < 0$ ). Естественно, что порядки связей с уходящим атомом галогена и анионом галогена, выступающим в роли нуклеофила, равны вследствие симметрии системы. Во второй реакционной серии переходное состояние является сжатым, и реакция ускоряется электроакцепторными заместителями ( $\rho > 0$ ). В случае бензилгалогенидов рыхлость — сжатость переходного состояния меняется в пределах одной реакционной серии, поэтому реакция ускоряется как электроакцепторными, так и электронодонорными заместителями.

Из рис. XII-1 также следует, что введение электронодонорных заместителей в субстрат должно приводить к уменьшению степени образования связи С—У, т. е. к уменьшению чувствительности к смене нуклеофила, а также к увеличению степени разрыва связи С—Х. Эти выводы подтверждаются большим экспериментальным материалом [128, с. 121; 44, 1979, т. 101, с. 3295]. Так, например, в реакции замещенных бензилхлоридов с цианид-ионом, кинетический изотопный эффект хлора растет при введении электронодонорных заместителей в субстрат [44, 1962, т. 84, с. 2763]:



X	n-CH <sub>3</sub> O	H	n-Cl	n-NO <sub>2</sub>
$k_{XCl}/k_{HCl}$	1,0079	1,0072	1,0060	1,0057

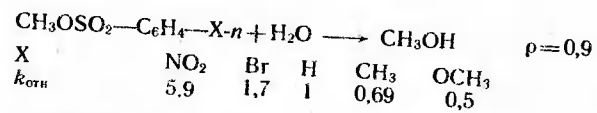
Аналогично может быть рассмотрено влияние введения заместителей в нуклеофил или уходящую группу. Например, стабилизация уходящей группы приведет к смещению точки, соответствующей переходному состоянию из точки *b* в точку *b'*. Это, в свою очередь, должно привести к уменьшению чувствительности реакции по отношению к варьированию природы нуклеофила.

### Природа уходящей группы

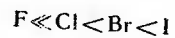
Изменение уходящей группы качественно должно сказываться на скорости реакции  $S_N2$ -замещения так же, как и на скорости  $S_N1$ -реакции.\* Ускорению процесса будут способствовать все факторы, уменьшающие энергию диссоциации по связи С—Х и стабилизирующие образующийся анион. Если при этом разрывается одна и та же связь (например, связь С—О), реакционная способность соединения будет тем выше, чем более сильной является кислота, сопряженная аниону  $X^-$ . Поэтому электроакцепторные заместители в уходящей группе ускоряют реакцию, так как они стабилизируют частичный отрицательный заряд, возникающий в переходном состоянии [39, 1966, т. 44, с. 677]:

\* В настоящее время уходящую группу часто называют нуклеофугом, а ее склонность участвовать в реакции замещения — нуклеофугностью.





Большая роль стабилизации образующегося аниона приводит к тому, что и в S<sub>N</sub>2-реакциях трифлаты оказываются очень реакционноспособными соединениями [44, 1968, т. 90, с. 1598]:  $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{CF}_3}/k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OTs}} = 30\,000$  (для ацетолита при 25 °С). Как и ранее, большую роль играет энергия разрывающейся связи С—Х. Реакционная способность галогенидов изменяется в порядке:



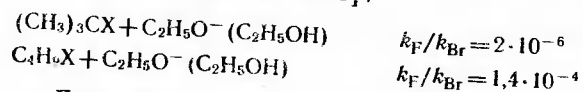
В качестве примера можно привести реакции обмена галогена на Cl<sup>-</sup> в метилгалогенидах (ацетон, 25 °С) [47, 1961, с. 1328]:

X	Cl	Br	I
<i>k</i> · 10 <sup>3</sup> , л/(моль · с) (25 °С)	1,4	59,5	4700

В переходном состоянии реакции S<sub>N</sub>2 у центрального атома углерода находятся пять заместителей. В связи с этим увеличение объема уходящей группы дестабилизирует переходное состояние в большей степени, чем исходное, и скорость реакции должна уменьшаться. По-видимому, по этой причине тозилаты менее реакционноспособны в реакциях S<sub>N</sub>2, чем бромиды. Следует, однако, отметить, что влияние изменения объема уходящей группы сильно зависит от природы реакции и в некоторых реакциях проявляется довольно слабо [52, 1974, т. 39, с. 3533].

Очень сильно на реакционной способности сказывается изменение сольватации уходящей группы. Подробно этот вопрос будет обсуждаться позднее.

Таким образом, при рассмотрении влияния уходящей группы на скорость замещения в целом наблюдается аналогия между реакциями S<sub>N</sub>1 и S<sub>N</sub>2. Различие между этими типами реакций в основном связано с тем, что в случае бимолекулярного замещения связь С—Х в переходном состоянии растянута значительно меньше, чем в мономолекулярных реакциях (например, показано, что кинетический изотопный эффект хлора значительно меньше в бимолекулярных, чем в мономолекулярных реакциях одних и тех же субстратов). Поэтому чувствительность к смене уходящей группы в реакциях S<sub>N</sub>2 существенно меньше [47, 1952, с. 1673]:



Для количественного учета влияния смены уходящей группы на скорость замещения предложено несколько корреляционных

уравнений, которые, однако, имеют ограниченное применение [21, 1974, сб. 2, с. 130].

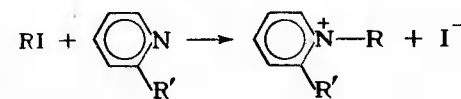
### РОЛЬ НУКЛЕОФИЛА.

#### НУКЛЕОФИЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РЕАГЕНТА \*

Большое разнообразие нуклеофильных реагентов приводит к тому, что мы можем изменять строение нуклеофила и, следовательно, его реакционную способность в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения в очень широких пределах. Изменение природы нуклеофила должно сказываться на скорости реакции замещения, так как нуклеофил присутствует в переходном состоянии скоростьюопределяющей стадии.

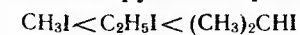
### Стерические факторы

Как и при варьировании заместителей в субстрате, увеличение эффективного объема нуклеофила должно приводить к дестабилизации переходного состояния и, следовательно, к уменьшению реакционной способности нуклеофила. Так, при взаимодействии алкилиодидов с алкилпиридинами в нитробензоле введение алкильных заместителей в молекулу пиридина приводит к следующим изменениям в скорости процесса [44, 1966, т. 77, с. 1715]:



R'	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<i>k</i> · 10 <sup>6</sup> , л/(моль · с)					
R = CH <sub>3</sub>	34,4	162	76,4	24,5	0,08
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18,3	4,27	1,95	0,56	—
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,941	0,051	—	—	—

Введение алкильного заместителя в молекулу пиридина, с одной стороны, повышает электронную плотность на реакционном центре нуклеофила и, следовательно, увеличивает скорость реакции. С другой стороны, при введении заместителя в α-положение возрастают пространственные затруднения взаимодействию атома азота нуклеофила с атомом углерода иодида. Естественно, чем больше объем заместителя, тем более затруднена реакция и меньше ее скорость. Поэтому при введении одного и того же заместителя в нуклеофил роль пространственных затруднений растет в ряду:

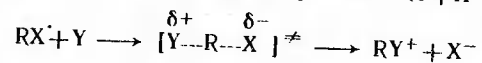
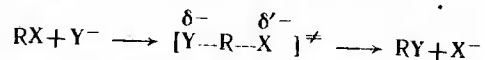


\* См. [8: 106, с. 313; 11, 1966, т. 35, с. 1448; 44, 1962, т. 84, с. 16; 52, 1987, т. 52, с. 213].

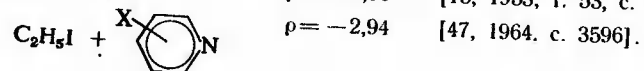
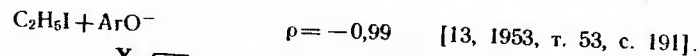
При введении двух объемистых заместителей в  $\alpha$ -положении пиридин становится неспособным принимать участие в реакции бимолекулярного замещения [44, 1966, т. 88, с. 986].

### Электронные факторы

Так как при переходе от исходного состояния к активированному комплексу происходит частичное образование связи с нуклеофилом, то отрицательный заряд на анионном нуклеофиле уменьшается. Если нуклеофилом является нейтральная молекула, то в активированном комплексе на нуклеофиле появляется положительный заряд:



Поскольку введение электроакцепторного заместителя должно стабилизировать исходный нуклеофил в большей степени, чем активированный комплекс, скорость реакции будет уменьшаться. Введение электронодонорного заместителя должно приводить к противоположным результатам. Таким образом, реакции  $S_N2$  должны характеризоваться отрицательными значениями реакционного параметра  $\rho$  по нуклеофилу:



Так как введение электроакцепторных заместителей приводит к уменьшению основности нуклеофила, то обычно наблюдается симбатность между основностью нуклеофила и его реакционной способностью в реакциях:

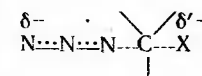
Нуклеофил	$NO_3^-$	$CH_3COO^-$	$C_6H_5O^-$	$C_2H_5O^-$
Относительная реакционная способность	1	20	400	1000

Однако такая параллель между основностью и нуклеофильностью реагента хорошо соблюдается только для нуклеофилов, у которых реакционный центр находится на одном и том же атоме (например, как в последнем случае, на атоме кислорода). Если же строение нуклеофила изменяется в более широких пределах, то основность нуклеофильного реагента не является единственным фактором, определяющим его реакционную способность, и относительная нуклеофильность реагентов может очень сильно изменяться при варьировании растворителя.

Первоначально суждения об относительной реакционной способности нуклеофилов делались на основании данных, полученных в протонных растворителях. Ниже приведены относительные реакционные способности типичных нуклеофильных реагентов в  $S_N2$ -реакциях с алкилгалогенидами в гидроксилсодержащих растворителях [5, с. 337]:

$C_4H_9S^-$	680 000	$C_6H_5O^-$	400
$C_6H_5S^-$	470 000	$Cl^-$	80
$I^-$	3700	$N(CH_3)_3$	30
$S_2O_3^{2-}$	3200	$CH_3COO^-$	20
$C_2H_5O^-$	1000	$NO_3^-$	1
$Br^-$	500		

Как видно из этих данных, между реакционной способностью нуклеофила и его основностью нет прямой зависимости. Так, основность тиофенолят-иона ниже, чем фенолят-иона (для фенола  $pK_a = 10,00$ , для тиофенола  $pK_a = 9,43$ ), тогда как нуклеофильность тиофенолят-иона существенно выше. Галогенид-ионы также располагаются в ряду нуклеофильности в порядке, обратном их основности. Было высказано предположение, получившее широкое распространение в научной литературе, что это связано с важной ролью поляризуемости реагента. Увеличение поляризуемости приводит к тому, что связь нуклеофила с реакционным центром осуществляется на большем расстоянии и, следовательно, стерическое отталкивание между нуклеофилом и субстратом уменьшается. Кроме того, при использовании высокополяризуемых нуклеофилов (например,  $N_3^-$ ) возможно уменьшение электростатического отталкивания между нуклеофилом и уходящей группой, так как увеличивается расстояние между одноименными зарядами в активированном комплексе:



Представления о важности электростатического отталкивания между нуклеофилом и уходящей группой неоднократно подтверждались экспериментально. Например, было показано, что при взаимодействии бензилхлорида с азотсодержащими нуклеофилами нейтральные нуклеофилы на два порядка более реакционноспособны, чем анионные нуклеофилы той же основности [44, 1984, т. 106, с. 3234].

В ряду  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  происходит увеличение поляризуемости нуклеофила и уменьшение его основности. Так как при этом скорость нуклеофильного замещения растет, был сделан вывод, что первый фактор, т. е. рост поляризуемости, является определяющим. В случае рассмотренных ранее кислородсодержащих нуклеофилов поляризуемость обычно изменяется симбатно с из-

менением основности, что и обуславливает направление изменения нуклеофильности.

Эти идеи были положены в основу уравнения Эдвардса, в котором реакционная способность нуклеофила относительно стандартного нуклеофила — молекулы воды — была связана с основностью и поляризуемостью нуклеофила [44, 1950, т. 76, с. 1540]:

$$\lg(k/k_{H_2O}) = aP + bN,$$

где  $P$  — поляризуемость нуклеофила по отношению к воде,  $P = \lg(R_{\infty}/R_{H_2O})$ ;  $R_{\infty}$  — рефракция нуклеофила;  $N$  — основность нуклеофила по отношению к гидроксоний-иону ( $pK_a = -1,74$ ),  $N = pK_a + 1,74$ ;  $a$  и  $b$  — константы, характеризующие чувствительность скорости процесса к смене поляризуемости и основности нуклеофила; для реакций в водных растворах константа  $b$  обычно имеет малое значение.

Как мы увидим далее, представления, положенные в основу этого уравнения, должны быть пересмотрены.

Несколько иной подход к количественному описанию нуклеофильности был использован Свенем и Скоттом [44, 1953, т. 75, с. 141]. Ими было введено понятие нуклеофильной константы:

$$n = \lg(k/k_0),$$

где  $n$  — константа нуклеофильности нуклеофила  $Y$ ;  $k$  — константа скорости взаимодействия данного нуклеофила с метилбромидом в воде при 25 °C;  $k_0$  — константа скорости реакции метилбромида со стандартным нуклеофилом — молекулой воды — в тех же условиях.

Значения нуклеофильных констант различных реагентов приведены ниже:

H <sub>2</sub> O	1	Br <sup>-</sup>	3,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,03	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,00
(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,9	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=S	4,1
F <sup>-</sup>	2,0	OH <sup>-</sup>	4,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	4,5
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,7	SCN <sup>-</sup>	4,4
Cl <sup>-</sup>	2,7	I <sup>-</sup>	5,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	3,5	CN <sup>-</sup>	5,1

Зная нуклеофильные константы, можно предсказать скорость реакции нуклеофильного замещения, используя уравнение Свена — Скотта:

$$\lg(k/k_0) = sn$$

В этом уравнении  $s$  зависит только от природы субстрата и условий проведения реакции и характеризует чувствительность процесса к смене нуклеофила.

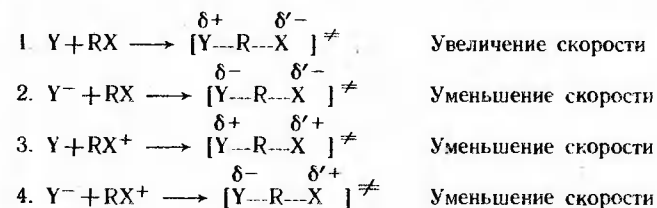
Нуклеофильные константы имеют ограниченную область применения и не описывают достаточно точно реакционную способность реагентов в других процессах (нуклеофильное заме-

щение в ароматическом ряду, присоединение по карбонильной группе и др.). Кроме того, область применимости рассмотренных уравнений ограничивается реакциями, проводимыми в протонных растворителях. При переходе к апротонным растворителям, а также к реакциям в газовой фазе, относительная реакционная способность нуклеофилов существенно изменяется; независимо от природы нуклеофила, главную роль играет его основность. Подробное изучение реакций нуклеофильного замещения в апротонных растворителях позволило сделать вывод, что поляризуемость нуклеофила играет подчиненную роль, а изменение реакционной способности в очень большой степени связано с изменением сольватации реагента.

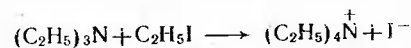
### ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ S<sub>N</sub>2-РЕАКЦИЙ

Начиная с работ Н. А. Меншуткина, влияние растворителя на скорость реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения изучается очень многими исследователями. Первоначально рассматривалось только влияние неспецифической сольватации. Ингольдом и Хьюзом была построена модель, позволяющая учитывать влияние изменения диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакций замещения [1, с. 379]. При этом главное внимание обращалось на электростатическое взаимодействие растворителя с исходными соединениями и активированным комплексом.

Для того чтобы предсказать, как изменяется скорость процесса при варьировании диэлектрической проницаемости среды, необходимо рассмотреть распределение зарядов в исходном и переходном состояниях. Основным предположением теории Хьюза — Ингольда является то, что полярный растворитель лучше сольватирует состояние, в котором заряд более локализован. В зависимости от того, являются нуклеофил и уходящая группа нейтральными или заряженными, можно разбить реакции бимолекулярного замещения на четыре типа, причем увеличение диэлектрической проницаемости среды (полярности) будет сказываться на скорости реакций бимолекулярного замещения следующим образом:

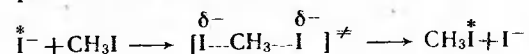


В первом случае, при взаимодействии незаряженного нуклеофила с незаряженным субстратом, происходит разделение разноименных зарядов. Таким образом, переходное состояние является более полярным, чем исходное, и увеличение полярности растворителя приводит к большей сольватации переходного состояния и, следовательно, к росту скорости процесса:

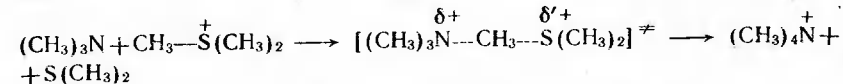


Растворитель	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO
ε	2,2	5,4	5,6	25	35	49
k · 10 <sup>5</sup> , л/(моль · с)	40,8	91	138	1120	1380	12 000

В случае 2 в переходном состоянии по сравнению с исходным делокализуется отрицательный заряд, а в случае 3 — положительный. Это приводит к тому, что полярный растворитель лучше сольватирует исходное состояние, чем переходное, и скорость реакции снижается:

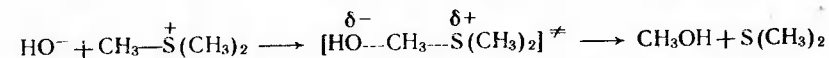


Растворитель	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
k <sub>отн</sub>	26 900	65	22	21	1



Растворитель	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
k <sub>отн</sub>	119	10	6	1

Наконец, в случае 4 происходит нейтрализация разноименных зарядов, что также приводит к уменьшению скорости реакции при росте полярности растворителя:



Содержание воды в водно-спиртовом растворе, %	0	20	40	100
k <sub>отн</sub>	20 000	480	40	1

Как мы видели ранее, аналогичный подход применяется при рассмотрении роли полярности растворителя в реакциях S<sub>N</sub>1.

Изложенный подход не учитывает важности специфической сольватации реагентов, а также роли дисперсионной сольватации. Важность специфической сольватации стала особенно ясной при изучении реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в апротонных биполярных растворителях [44, 1968, т. 90, с. 5049]. Как известно, эти растворители, в отличие от гидроксилсодержащих и других растворителей, способных образовывать достаточно прочные водородные связи, не способны специфически сольватировать анионы. Поэтому многие реакции

бимолекулярного замещения проходят в таких растворителях со скоростями, на несколько порядков большими, чем в протонных. О том, что основную роль играет именно наличие или отсутствие специфической сольватации нуклеофила, свидетельствуют относительные скорости реакции Cl<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>I в различных растворителях [1, с. 384]:

	k <sub>отн</sub> (25 °C)
CH <sub>3</sub> OH	1
HCONH <sub>2</sub>	12,5
HCONHCH <sub>3</sub>	45,3
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 200 000
CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4 400 000

Из этих данных следует, что увеличение скорости при использовании амидов в качестве растворителя связано именно с исчезновением специфической сольватации хлорид-иона. Если скорость в протонных растворителях — формамиде и N-метилформамиде — отличается от скорости реакции в метиловом спирте довольно слабо, при переходе к диметилформамиду и диметил-ацетамиду, не способным образовывать водородную связь с анионом, происходит резкое увеличение скорости.

Уменьшение специфической сольватации нуклеофила является главной причиной ускорения реакций бимолекулярного замещения типа анион — молекула в апротонных биполярных растворителях.

Ниже приведены константы скорости взаимодействия CH<sub>3</sub>I с анионами в метиловом спирте (k<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>) и диметилформамиде (k<sub>ДФ</sub>) при 0 °C [44, 1968, т. 88, с. 1911]:

	k <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> · 10 <sup>4</sup> , л/(моль · с)	k <sub>ДФ</sub> · 10 <sup>6</sup> , л/(моль · с)	lg (k <sub>ДФ</sub> /k <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )
Cl <sup>-</sup>	0,0010	2400	6,38
Br <sup>-</sup>	0,0183	1170	4,81
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,030	4100	5,01
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	0,020	38 · 10 <sup>3</sup>	6,3
n-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup>	9,6 · 10 <sup>-4</sup>	14,0	4,17
n-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	57	13 600	2,38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	7,76 · 10 <sup>-4</sup>	220	5,45
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,47 · 10 <sup>-4</sup>	740	6,22
ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>	250	6,3

Из этих данных следует, что увеличение скорости при переходе от метилового спирта к диметилформамиду тем больше, чем более основен и меньше по размерам анион нуклеофила. Это естественно, так как чем меньше по размерам анион, тем сильнее он специфически сольватруется протонными растворителями. Кроме того, большие и сильно поляризуемые анионы достаточно хорошо сольватируются апротонными растворителями за счет неспецифической (дисперсионной) сольватации.

Реакции молекула — молекула, как правило, также ускоряются апротонными биполярными растворителями. В этом слу-

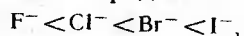
чае основную роль играет то, что переходное состояние, обладающее сильно делокализованным зарядом, высоко поляризуемо и хорошо сольватируется апротонными биполярными растворителями за счет дисперсионных сил. Этот вывод сделан при сопоставлении различий теплот растворения и энтальпий активации. Ниже приведены термодинамические и кинетические характеристики реакции  $C_6H_5CH_2X + C_5H_5N$  в метиловом спирте и диметилформамиде при 25 °С [52, 1971, т. 36, с. 1972; 44, 1971, т. 93, с. 2091]:

	Сl	Br
$\delta \Delta H_{сольв}^{\circ}$	0,03	-0,34
$\delta \Delta H^{\ddagger}$	-5,3	-1,7
$\delta \Delta H_{сольв}^{\ddagger}$	-5,3	-2,0
$k_{CH_3OH} \cdot 10^6$	0,346	9,64
$k_{DMF} \cdot 10^6$	374	84,60

Примечание.  $\delta \Delta H_{сольв}^{\circ}$  — разность энтальпий сольватации исходных соединений в метиловом спирте и диметилформамиде;  $\delta \Delta H^{\ddagger}$  — разность энтальпий активации в тех же растворителях;  $\delta \Delta H_{сольв}^{\ddagger}$  — разность энтальпий сольватации переходных состояний.

Как видно из представленных значений, сольватация исходных соединений очень слабо меняется при переходе от метилового спирта к диметилформамиду. В то же время переходное состояние сольватируется в диметилформамиде значительно сильнее, что и приводит к столь большому увеличению скорости реакции.

Из изложенного следует, что сравнительно малая реакционная способность высокоосновных нуклеофилов в протонных растворителях связана прежде всего с их сильной специфической сольватацией. Поэтому при переходе к апротонным биполярным растворителям, где специфическая сольватация аниона отсутствует, происходит увеличение их реакционной способности, которое особенно значительно для малых нуклеофилов. В связи с этим относительная нуклеофильность галогенид-анионов, которая в протонных растворителях изменяется в следующем порядке



в апротонных растворителях меняет порядок на обратный [44, 1965, т. 86, с. 261].

Изменение реакционной способности нуклеофила может также быть следствием того, что в зависимости от растворителя нуклеофил может находиться в виде ионов или ионных пар. Связывание нуклеофила в ионную пару уменьшает его реакционную способность.

Так как образование ионных пар тем вероятнее, чем меньше размеры катиона и аниона, реакционная способность уменьшается в наибольшей степени именно для солей с малыми ани-

нами. Ниже указана реакционная способность свободных ионов  $k_{отн}^{св.ион}$  и суммарная реакционная способность нуклеофилов  $k_{отн}^{сумм}$  в реакции  $C_4H_9OBs + X^-$  в ацетоне при 25 °С [55, 1960, с. 24]:

	$k_{отн}^{сумм}$	$K_d \cdot 10^4$	$k_{отн}^{св.ион}$
$(C_4H_9)_4N^+Cl^-$	11,3	22,8	18
$Li^+Cl^-$	0,16	0,027	18
$(C_4H_9)_4N^+Br^-$	3,0	32,9	4
$Li^+Br^-$	0,92	5,22	4
$(C_4H_9)_4N^+I^-$	0,6	64,8	1
$Li^+I^-$	1,0	69	1

Примечание.  $K_d$  — константа диссоциации ионных пар.

Из этих данных видно, что из галогенидов лития, практически полностью находящихся в виде ионных пар, наиболее реакционноспособным оказывается иодид. В то же время образование ионных пар в случае тетрабутиламмонийгалогенидов является значительно менее вероятным. Измерение констант равновесия ионы — ионные пары позволило рассчитать относительные реакционные способности свободных галогенид-анионов. Как и следовало ожидать, они изменяются в том же порядке, что и в других апротонных растворителях.

Использование краун-эфиров, которые образуют комплексы с катионами и тем самым разрушают ионные пары, позволило более широко изучить нуклеофильные реакции в апротонных растворителях. Например, для реакций бензилтозилата в ацетонитриле получены следующие значения относительных констант скоростей [55, 1975, с. 4205]:

Нуклеофил	$N_3^-$	$CH_3COO^-CN^-$	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$SCN^-$
$k_{отн}$	10,0	9,6	2,4	1,4	1,3	1,0	0,3

Таким образом, очевидно, что поляризуемость нуклеофила не играет существенной роли.

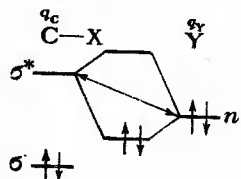
Успех уравнения Эдвардса, которое мы рассматривали, вероятно, связан с тем, что поляризуемость и сольватация нуклеофила изменяются в противоположных направлениях: чем больше объем аниона, тем выше его поляризуемость и тем меньше степень его сольватации.

Из галогенид-анионов наиболее реакционноспособным в газовой фазе является фторид-ион [44, 1974, т. 96, с. 4030; 44, 1977, т. 99, с. 4219]. В то же время различие между реакционной способностью нуклеофилов в газовой фазе значительно меньше, чем в растворе. Это связано с тем, что реакции в газовой фазе идут с очень большими скоростями. Таким образом, еще раз подтверждается вывод о том, что очень большой вклад в энергию активации реакций бимолекулярного замещения вносит энергия десольватации реагентов.



**КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ  
НУКЛЕОФИЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

С точки зрения теории возмущений молекулярных орбиталей [8]  $S_N2$ -реакцию можно представить как взаимодействие несвязывающей орбитали нуклеофилов с разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбиталью C—X-связи:



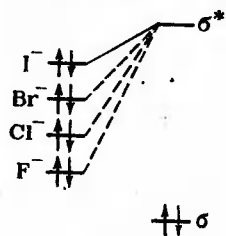
Энергия взаимодействия будет равна:

$$\Delta E = -q_Y q_C / R_{YC} + 2 (C_Y C_C^* \Delta \beta^2 / (E_Y - E_{C^*})) \quad (XII-1)$$

где  $q_Y$  и  $q_C$  — заряды на нуклеофиле и C-атоме, по которому осуществляется атака;  $R_{YC}$  — расстояние между C-атомом и нуклеофилом;  $C_Y$  — орбитальный коэффициент высшей занятой орбитали нуклеофила на атоме, образующем связь;  $C_C^*$  — орбитальный коэффициент разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбитали на атоме углерода;  $\Delta \beta$  — изменение резонансного интеграла;  $E_Y - E_{C^*}$  — разность энергий несвязывающей орбитали нуклеофила и разрыхляющей орбитали C—X-связи.

Введение донора в нуклеофил, с одной стороны, повышает отрицательный заряд на нуклеофиле и увеличивает первый член уравнения (XII-1). Кроме того, введение донора приводит к повышению энергии несвязывающей орбитали нуклеофила и, следовательно, к росту второго члена за счет уменьшения разности  $E_Y - E_{C^*}$ . Таким образом, энергия взаимодействия нуклеофила с реакционным центром повышается и, как результат, увеличивается скорость реакции.

В ряду галогенов кулоновское взаимодействие снижается от фтора к иоду вследствие как уменьшения локализации отрицательного заряда, так и увеличения расстояния между атомами. В то же время орбитальное взаимодействие растет, так как повышается энергия несвязывающей орбитали галогенид-иона:

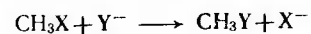


В случае  $S_N1$ -реакций, когда осуществляется взаимодействие катион — анион и реакционный центр несет значительный положи-

тельный заряд, определяющим оказывается кулоновский член уравнения (XI-1), и относительная реакционная способность нуклеофилов изменяется симбатно с их основностью (реакция подчиняется зарядовому контролю).

Более сложная ситуация имеет место в случае реакций  $S_N2$ . В газовой фазе, а также в апротонных биполярных растворителях, где сольватация аниона мала и заряд на нуклеофиле в большой степени локализован, также наблюдается зарядовый контроль. Однако в протонных растворителях заряд на нуклеофиле существенно делокализован за счет сольватации. Заряд на реакционном центре субстрата также довольно мал. Значение кулоновского взаимодействия понижается, и основную роль играет орбитальный член. Это приводит к тому, что реакция осуществляется преимущественно с нуклеофилами, имеющими высокую энергию несвязывающей орбитали, т. е. с сильнополяризуемыми, слабосольватруемыми нуклеофилами. Таким образом, мы получаем теоретическое обоснование обычно используемого в случае реакций нуклеофильного замещения принципа ЖМКО: в реакции  $S_N1$  «жесткий» карбокатион преимущественно реагирует с «жестким» нуклеофилом; в реакции  $S_N2$ , где реакционный центр существенно «мягче», наиболее благоприятны условия для реакции с «мягким» нуклеофилом.

Использование изложенных принципов позволяет объяснить и изменение реакционной способности субстрата с различными уходящими группами по отношению к мягким и жестким нуклеофилам. Известно, что при переходе от тозилатов к бромидам и иодидам наблюдается все большая тенденция реагировать с мягким нуклеофилом [52, 1967, т. 32, с. 2899]:



$Y^-$	$CH_3O^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$SCN^-$	$C_6H_5S^-$
$k_{OTs}/k_Y$	4,6	2,8	0,72	0,13	0,28	0,13

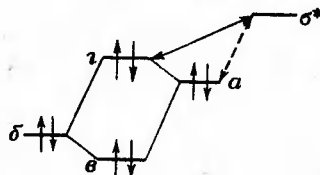
В рамках метода ВМО это явление получает следующее объяснение. При переходе от  $X=I$  к  $X=OTs$  происходит увеличение положительного заряда на реакционном центре. Это должно приводить к росту как кулоновского члена, так и орбитального (за счет понижения энергии  $\sigma$ -орбитали C—X-связи). По-видимому, в большинстве случаев рост положительного заряда приводит к увеличению относительной важности кулоновского взаимодействия. Следовательно, наблюдается все большая тенденция к переходу от орбитального контроля к зарядовому, что и приводит к изменению относительной реакционной способности нуклеофилов.

Это также согласуется с представлениями теории ЖМКО, где указывается, что субстраты с мягкими уходящими группами преимущественно реагируют с мягкими нуклеофилами, а субстраты

с жесткими уходящими группами — с жесткими нуклеофилами (так называемое явление симбиоза).

Сольватация нуклеофила должна приводить к делокализации заряда и уменьшению роли кулоновского взаимодействия. Действительно, как мы видели, изменение относительной реакционной способности нуклеофилов в соответствии с изменением орбитального взаимодействия характерно именно в протонных растворителях, где нуклеофилы сильно сольватированы.

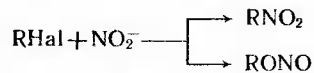
Используя метод ВМО, удается объяснить повышенную реакционную способность некоторых нуклеофилов. Известно, что реакционная способность нуклеофилов, в которых атом, находящийся в  $\alpha$ -положении к реакционному центру, имеет неподеленную пару электронов (например,  $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ ,  $\text{ROO}^-$ ), значительно выше, чем следует из значений их основности и поляризуемости. Это явление называют  $\alpha$ -эффектом. С точки зрения ВМО,  $\alpha$ -эффект объясняют следующим образом. При благоприятном относительном расположении несвязывающей орбитали реакционного центра нуклеофильного реагента ( $a$ ) и неподеленной пары электронов соседнего атома ( $b$ ) происходит их взаимодействие, приводящее к изменению энергии орбиталей ( $v$  и  $z$ ):



Разность энергий высшей занятой орбитали нуклеофила ( $z$ ) и разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбитали  $\text{C—X}$ -связи уменьшается, что приводит к увеличению орбитального взаимодействия и, следовательно, к росту скорости реакции.

#### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМБИДЕНТНЫХ НУКЛЕОФИЛОВ. ПРАВИЛО КОРНБЛЮМА

Особенно плодотворной теория ВМО оказалась при описании реакционной способности амбидентных нуклеофилов, в которых отрицательный заряд распределен между несколькими атомами и по каждому из них возможна реакция. Например, при взаимодействии алкилгалогенидов с нитрит-ионом возможно образование как нитросоединений, так и эфиров азотистой кислоты:

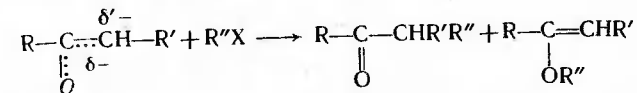


Реакция нуклеофильного замещения с участием цианид-иона будет давать нитрилы или изонитрилы в зависимости от того,

пойдет реакция по атому углерода или азота:



Ярко проявляется амбидентная реакционная способность в реакциях енолят-анионов, способных алкилироваться как по атому углерода, так и по атому кислорода:



Реакционная способность таких систем была подробно изучена Корнблюмом, предложившим следующее правило. В  $S_N1$ -реакции с карбокатионом преимущественно взаимодействует реакционный центр с наибольшей электронной плотностью (т. е. реакция осуществляется по более электроотрицательному атому). При  $S_N2$ -процессе реагирует атом с большей нуклеофильностью (т. е. в трактовке Корнблума, с наибольшей поляризуемостью). Таким образом, изменяя механизм реакции, можно изменять относительную реакционную способность двух реакционных центров.

Действительно, при взаимодействии нормальных алкилгалогенидов с нитритом натрия в диметилформамиде ( $S_N2$ -реакция) преимущественно образуются нитросоединения, при взаимодействии третичных галогенидов с нитритом серебра в протонных растворителях — эфиры азотистой кислоты.

В рамках рассматриваемых представлений полученные результаты можно трактовать следующим образом. При увеличении положительного заряда на реакционном центре субстрата реакция подчиняется зарядовому контролю и относительные скорости процесса зависят от суммарного заряда на атомах (например, на атомах углерода и кислорода в енолят-ионе). Так как отрицательный заряд больше на более электроотрицательном атоме кислорода, происходит реакция О-алкилирования. Чем меньше заряд  $\delta+$  на С-атоме субстрата, тем больше роль орбитального взаимодействия. Это приводит к тому, что нуклеофил взаимодействует за счет атома, имеющего максимальный коэффициент высшей занятой молекулярной орбитали, т. е. в данном случае осуществляется орбитальный контроль. Расчет показывает, что этот коэффициент максимален у атома углерода и, следовательно, в условиях орбитального контроля должна осуществляться реакция С-алкилирования.

Как и в ранее разобранных случаях, более электроотрицательные уходящие группы в субстрате должны способствовать увеличению роли кулоновского взаимодействия и, следовательно, увеличивать вероятность О-алкилирования [54, 1971, т. 27, с. 4777]:



описывается кинетическим уравнением:

$$v_{\text{набл}} = k_1 [\text{RSCN}] + k_2 [\text{RSCN}] [\text{SCN}^-],$$

где  $k_1$  не зависит от концентрации нуклеофила [44, 1966, т. 88, с. 4643]. Такая картина согласуется с одновременным образованием конечного продукта за счет как изомеризации в ионной паре или свободных ионах, которая характеризуется скоростью

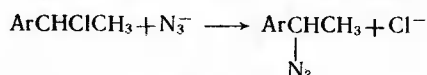
$$v_{S_N1} = k_1 [\text{RSCN}],$$

так и бимолекулярной реакции замещения, протекающей со скоростью

$$v_{S_N2} = k_2 [\text{RSCN}] [\text{SCN}^-].$$

Изучение замещенных соединений показало, что для мономолекулярного вклада  $\rho = -4,5$  (корреляция с  $\sigma^+$ ), а зависимость бимолекулярной реакции от заместителей в ароматическом ядре очень слаба. Это также согласуется с одновременным течением реакций  $S_N1$  и  $S_N2$ .

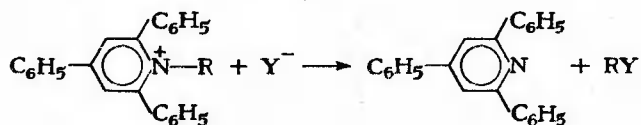
Схема механизма при варьировании полярного эффекта заместителей возможна даже в тех случаях, когда  $S_N2$ -замещение идет через рыхлое переходное состояние и, следовательно, ускоряется электронодонорными заместителями. Это было показано на примере следующей реакции [44, 1984, т. 106, с. 1383]:



$S_N2$ -механизм:  $\rho = -2,9$ ;  $S_N1$ -механизм:  $\rho = -5,6$ .

Введение электроноакцепторных заместителей способствует протеканию  $S_N2$ -замещения, введение же электронодонорных заместителей —  $S_N1$ -реакции. В промежуточной области оба процесса осуществляются одновременно. Переход к более слабому нуклеофилу — молекуле спирта — приводит к тому, что для всех субстратов осуществляется только  $S_N1$ -процесс.

Множество примеров параллельного течения мономолекулярного и бимолекулярного процессов было обнаружено Катрички при исследовании реакционной способности N-алкилпиридиниевых солей и аналогичных соединений:



В то время как  $S_N1$ -составляющая общей скорости реакции не зависит ни от природы нуклеофила, ни от его концентрации для  $S_N2$ -составляющей наблюдается четкая зависимость. Как

следовало ожидать,  $S_N2$ -процесс характеризуется меньшей энтальпией активации, но более отрицательной энтропией активации [14, 1984, т. 13, с. 47; 51, 1983, с. 1427, 1435; 51, 1984, с. 349]. Наряду с этим реакция может идти и по ионнопарному механизму [39, 1986, т. 64, с. 1161].

Большой прогресс в понимании так называемого «промежуточного» механизма был достигнут при изучении реакций сольволиза.

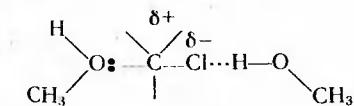
#### МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ СОЛЬВОЛИЗА \*

Установление механизма реакций сольволиза является достаточно трудной задачей. Основная проблема заключается в том, что в этих реакциях невозможно сделать вывод о молекулярности процесса на основании вида кинетического уравнения, так как растворитель присутствует в большом избытке и реакция описывается псевдомономолекулярным уравнением независимо от истинной молекулярности процесса. В то же время при изменении концентрации растворителя, одновременно являющегося нуклеофилом (например, при варьировании содержания воды в водно-диоксановых или водно-метанольных смесях), мы должны считаться с изменением сольволитических свойств среды. Поэтому решить, участвует ли молекула растворителя в образовании активированного комплекса, весьма затруднительно. (Под участием молекулы растворителя здесь понимается возможность образования ковалентной связи между реакционным центром и донорным центром растворителя, т. е. фактически речь идет о нуклеофильном участии растворителя.) Решению этой проблемы был посвящен цикл работ Уинстейна и Шлейера.

Первоначально, на основании работ Свена, считалось, что все реакции сольволиза осуществляются по тримолекулярному механизму. При изучении кинетики метанолиза трифенилхлорметана в бензоле Свенем было показано, что скорость реакции описывается следующим уравнением [44, 1958, т. 80, с. 812]:

$$v = k [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}] [\text{ROH}]^2.$$

Это может быть объяснено, тем, что в переходном состоянии одна молекула метанола взаимодействует с реакционным центром в качестве нуклеофила, а вторая помогает отщеплению хлорид-иона за счет образования водородной связи:



\* См. [16, 1874, т. 11, с. 89].

Если же в реакционную смесь добавить фенол, то скорость реакции описывается выражением:

$$v = k' [(C_6H_5)_3CCl] [CH_3OH] [C_6H_5OH]; \quad k' > k.$$

При этом образуется только метоксипроизводное (т. е. фенол не включается в стехиометрическое уравнение реакции). Очевидно, в этом случае метанол, как более основной реагент, взаимодействует с реакционным центром, а фенол, как более кислотный реагент, способствует отщеплению хлорид-иона. Таким образом реакция осуществляется в результате совместного действия двух реагентов, один из которых «оттягивает» уходящую группу, а второй «выталкивает» ее за счет взаимодействия с реакционным центром. Такого рода процессы были названы пуш-пульным (от *push* — толкать, *pull* — тянуть). Свеном было высказано предположение, что пуш-пульный механизм является общим.

Хотя эта точка зрения была принята рядом химиков и вошла во многие учебники, в настоящее время она не считается полностью правильной. Во-первых, было показано, что выводы Свена сделаны на основании некорректных экспериментальных данных. В действительности при метанолизе тритилхлорида в бензоле порядок по метанолу, в зависимости от его концентрации, может изменяться от 1 до 3 без какого-либо предпочтения второму порядку, что связано с ассоциацией метанола в бензоле [47, 1957, с. 1220, 1265]. Кроме того, Свеном не учитывалась возможность образования ионных пар и более сложных агрегатов. (Подробное обсуждение этого вопроса см. в [1, с. 415].)

Во-вторых, работами последних лет доказано, что сольволиз третичных производных осуществляется без нуклеофильного содействия растворителя. Шлейером [44, 1970, т. 92, с. 5729] было предложено в качестве критерия наличия или отсутствия нуклеофильного участия растворителя использовать сравнение скорости сольволиза в присутствии и в отсутствие азид-иона. Если при добавлении азид-иона, который является очень сильным нуклеофилом, не происходит увеличения скорости реакции, это свидетельствует о том, что азид-ион не принимает участия в скоростьопределяющей стадии процесса. Так как нуклеофильность растворителей существенно ниже, то в этом случае и растворитель не может участвовать как нуклеофильный реагент в скоростьопределяющей стадии. С использованием этого критерия Шлейером было показано, что нуклеофильное содействие при сольволизе третичных субстратов отсутствует.

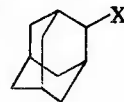
При использовании рассмотренного метода возникают затруднения, связанные с необходимостью учета изменения ионной силы раствора и солевых эффектов. В связи с этим было предложено использовать в качестве пробы на нуклеофильное содействие добавление нейтрального нуклеофила — тиомочевины [51, 1986,

т. 51, с. 4876]. В тех случаях, когда реакция идет с нуклеофильным содействием, наблюдается линейная зависимость скорости реакции от концентрации тиомочевины. С использованием этого метода было показано, что влияние нуклеофильности растворителя на скорость сольволиза третичных субстратов связано не с нуклеофильной стабилизацией катионного центра, а с протекающей параллельно основному процессу реакцией бимолекулярного отщепления.

Дополнительная информация о роли нуклеофильного содействия была получена при сравнении скоростей сольволиза вторичных и третичных систем. При сольволизе в 80%-м этиловом спирте переход от изопропилбромидом к *трет*-бутилбромиду приводит к увеличению скорости сольволиза в  $10^{3.5}$  раз. В то же время при переходе от 2-бромадамантана к 2-метил-2-бромадамантану увеличение скорости составляет  $10^{7.8}$  [44, 1970, т. 92, с. 2540]. Изменение скорости при переходе от вторичного бромидом к третичному связано с увеличением стабильности образующегося катиона (или ионной пары) за счет электронодонорных свойств метильной группы. Однако одновременно происходит уменьшение нуклеофильного содействия, которое в третичных системах невозможно по стерическим причинам. В 2-бромадамантильной системе стерические взаимодействия также приводят к тому, что нуклеофильное содействие растворителя не проявляется, и отношение скоростей определяется относительной стабильностью переходных состояний, близких по строению к карбатиону. В то же время в изопропилной системе возможно значительное нуклеофильное содействие растворителя, которое приводит к понижению энергии переходного состояния. Этим и объясняется тот факт, что при переходе от изопропилбромидом к *трет*-бутилбромиду увеличение скорости значительно меньше.

Отсутствие нуклеофильного участия растворителя в случае 2-адамантильной системы приводит к тому, что по своим характеристикам ее сольволиз значительно ближе к сольволизу третичных субстратов, чем к сольволизу вторичных. Было показано, что по ряду критериев (чувствительность к ионизирующей силе растворителя, отношение скоростей сольволиза тозилата и бромидом, избирательность к различным нуклеофилам) 2-адамантильная система значительно больше напоминает *трет*-бутильную, чем изопропилную [44, 1970, с. 92, с. 2538; 44, 1978, т. 100, с. 8137].

В том случае, если нуклеофильное содействие отсутствует как в третичной, так и во вторичной системе, относительная энергия переходных состояний должна определяться только внутренними факторами и отношение скоростей не должно зависеть от растворителя. Действительно, относительные скорости сольволиза следующих соединений





остаются приблизительно постоянными при смене растворителя. В то же время отношение скоростей сольволиза изопропиловых и 2-адамантильных производных увеличивается по мере роста нуклеофильности растворителя [44, 1970, т. 92, с. 3789]. Шлейер предложил использовать это отношение в качестве количественной характеристики нуклеофильности растворителей [44, 1970, т. 92, с. 2542; 44, 1976, т. 98, с. 7667; 44, 1981, т. 103, с. 5466].

Сольволиз первичных систем сопровождается еще большим нуклеофильным участием и его можно рассматривать (как и сольволиз «обычных» вторичных систем) как реакцию  $S_N2$  с рыхлым переходным состоянием. Действительно, было показано, что этанолиз оптически активного дейтеробензилтозилата  $C_6H_5CHDOTs$  сопровождается полным обращением конфигурации [44, 1959, т. 81, с. 4912].

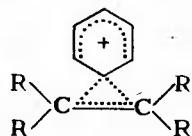
Мы уже видели, что реакции нуклеофильного замещения с сильными нуклеофилами могут идти одновременно по двум конкурентным направлениям — с участием нуклеофила на скорости определяющей стадии и без него. По-видимому, и при сольволизе такая картина достаточно вероятна.

Понимание механизма реакций сольволиза позволило объяснить роль анхимерного содействия в реакциях нуклеофильного замещения и его влияние на скорость и стереохимию процесса, что в течение долгого времени было предметом дискуссии.

В ряде случаев соединения, имеющие в  $\beta$ -положении к реакционному центру арильные группировки, вступают в реакции сольволиза со значительно большими скоростями, чем соединения без таких группировок. Так, трифенилэтилхлорид гидролизует в 99,5%-й муравьиной кислоте при 95 °C в 60 000 раз быстрее, чем неопентилхлорид [5, с. 648]:

Соединение	$(C_6H_5)_3CCH_2Cl$	$(CH_3)_3CCH_2Cl$
$k_1, c^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-8}$

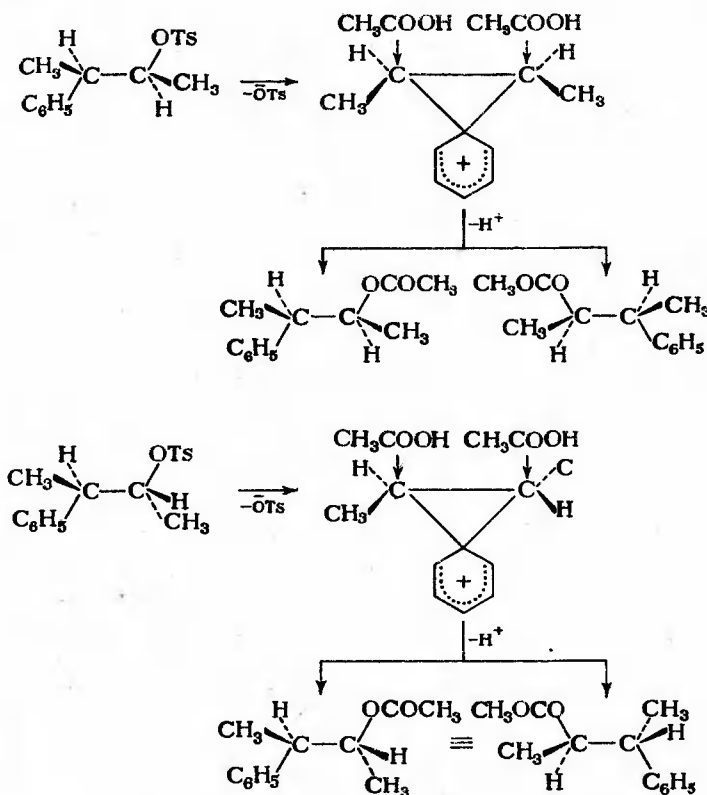
Было высказано предположение, что это связано с возможностью промежуточного образования мостикового иона



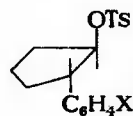
в котором положительный заряд делокализован за счет взаимодействия с ароматическим кольцом. Такие ионы были названы фенолиевыми.

Для доказательства существования симметричных фенолиевых ионов Крам изучал стереохимию сольволиза стереоизомерных форм тозилата 3-фенилбутанола-2 [5, с. 650]. Получающийся при ацетоллизе *L*-трео-*n*-толуолсульфоната ацетат рацемизован

на 96%. При ацетоллизе *L*-эритро-*n*-толуолсульфоната образуется оптически активный ацетат, отвечающий только *L*-эритро-форме. Таким образом, реакция идет с полным сохранением конфигурации. Эти превращения можно представить следующей схемой:



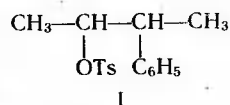
В дальнейшем было показано, что в других случаях, когда у  $\beta$ -углеродного атома находится арильный заместитель, реакция идет с полным сохранением конфигурации. При этом вероятность сохранения конфигурации повышается, если в арильной группе имеется электронодонорный заместитель. Так, при ацетоллизе



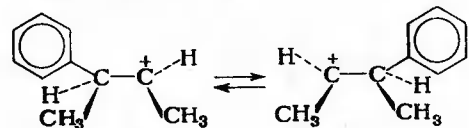
при  $X = NO_2$  реакция идет с полной инверсией, но по мере увеличения донорных свойств заместителя растет выход ацетата с сохраненной конфигурацией [44, 1969, т. 96, с. 4287].

Эти данные могут быть объяснены следующим образом. За счет взаимодействия ароматической группировки с образующим карбокатионным центром (анхимерного содействия) нуклеофильная атака растворителя на сторону иона, противоположную уходящей группе, становится невозможной, и реакция протекает с сохранением конфигурации. Так как при анхимерном содействии на ароматическом кольце локализуется некоторый положительный заряд, роль содействия будет тем больше, чем более электронодонорными свойствами обладает заместитель в ароматическом кольце. Для сильноакцепторных заместителей (нитрогруппа) анхимерное содействие становится невыгодным, поэтому реакция протекает с нуклеофильным содействием растворителя и сопровождается обращением конфигурации. Из этого следует, что если реакция сопровождается анхимерным содействием, нуклеофильное содействие растворителя отсутствует, так как арильная группа блокирует подход молекулы растворителя к карбокатионному центру.

Несмотря на большое число работ, четко доказывающих существование фенольных ионов, Браун и некоторые другие исследователи поставили под сомнение изложенный механизм [44, 1969, т. 91, с. 1971; 44, 1971, т. 93, с. 5765]. Основное возражение заключалось в том, что часто скорости сольволиза для соединений, способных к анхимерному содействию, близки к скорости сольволиза для тех соединений, в которых анхимерное содействие отсутствует. Например, скорость сольволиза соединения

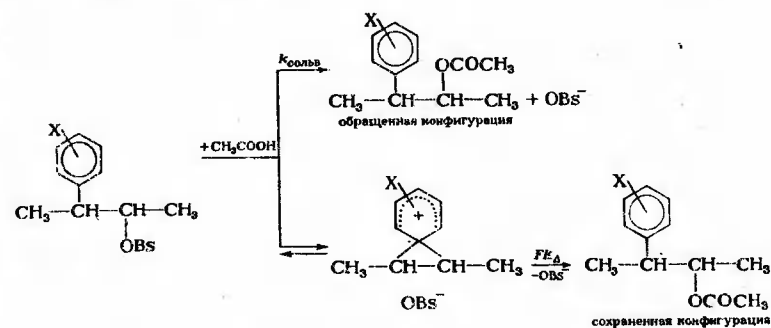


в уксусной кислоте при 50 °С составляет только 0,6 от скорости сольволиза 2-бутилтозилата в тех же условиях и, следовательно, анхимерное содействие не приводит к увеличению скорости. В то же время процесс сольволиза соединения I характеризуется полным сохранением конфигурации, что должно свидетельствовать о сильном анхимерном содействии. Так как, по мнению Брауна, анхимерное содействие должно приводить к существенной стабилизации карбокатионного переходного состояния, к увеличению скорости процесса, гипотеза об анхимерном содействии не может объяснить полученных результатов. Поэтому Браун предположил существование равновесия между классическими ионами [44, 1969, т. 91, с. 4286]:



Если этот переход осуществляется значительно быстрее, чем вращение относительно простой связи, это может объяснить сохранение конфигурации при замещении в отсутствие анхимерного содействия.

Представления о механизме сольволиза получили существенное развитие в результате появления цикла работ Шлейера [168, гл. 6; 44, 1969, т. 91, с. 4291, 4294, 4296, 4297, 4300] Шлейером было высказано предположение, что реакция осуществляется по следующей схеме:



Скорость реакции с анхимерным содействием характеризуется величиной  $Fk_A$  (множитель  $F$  вводится для того, чтобы учесть внутренний возврат в ионной паре), а реакция с нуклеофильным содействием растворителя — константой  $k_{\text{сольв}}$ . Суммарная скорость реакции характеризуется титриметрической константой:

$$k_{\text{титр}} = k_{\text{сольв}} + Fk_A.$$

Даже малое ускорение реакции при анхимерном содействии должно свидетельствовать о сильном взаимодействии арильной группы с реакционным центром, так как оно конкурирует с сильным нуклеофильным содействием растворителя. При этом, чем меньше нуклеофильность растворителя, тем раньше и тем в большей степени проявляется анхимерное содействие [44, 1969, т. 91, с. 996]. Используя данные по влиянию заместителей в арильной группе на скорость реакции, Шлейер оценил степень проявления анхимерного содействия и показал, что наблюдается хорошее соответствие между приведенной выше кинетической схемой и стереохимией реакции (табл. XII-1) [127, с. 247]. Из соответствия стереохимических и кинетических данных следует, что пути реакции, характеризующиеся значениями  $k_{\text{сольв}}$  и  $k_A$  являются самостоятельными (нет «пересечения» реакционных маршрутов, которое должно было бы быть в случае наличия реакции без нуклеофильного участия растворителя).

Таким образом, сольволиз вторичных субстратов осуществляется по двум конкурирующим путям: с нуклеофильным содействием

Таблица XII-

Данные по сольволизу вторичных систем.

Соединение	Растворитель	Ускорение $k_{\text{втор}}/k_{\text{сольв}}$	Вклад пути с анхимерным содействием, %	Степень сохранения конфигурации, %
1-Фенил-2-пропилтозилат	CH <sub>3</sub> COOH	1,6	37	25
	HCOOH	4,5	76	68
трео-3-( <i>n</i> -Метоксифенил)-2-бутил-брозилат *	CF <sub>3</sub> COOH	564	99,8	100
	CH <sub>3</sub> COOH	363	99,7	99,7
трео-3-Фенил-2-бутилброзилат	CH <sub>3</sub> COOH	4	75	78
трео-3-( <i>n</i> -Нитрофенил)-2-бутилброзилат	CH <sub>3</sub> COOH	1,0	0	1

\* Брозилаты — эфиры *n*-бромбензолсульфокислоты.

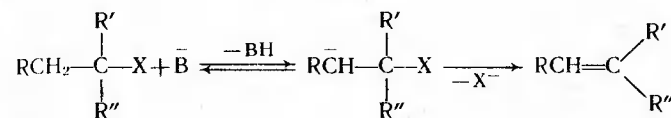
нием растворителя и с анхимерным участием алкильной группы. Полученные данные еще раз иллюстрируют важность нуклеофильного содействия растворителя в случае сольволиза вторичных и первичных систем. Сольволиз третичных систем, как уже говорилось, осуществляется без существенного нуклеофильного содействия растворителя.

## Глава XIII

СИНХРОННЫЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.  
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ

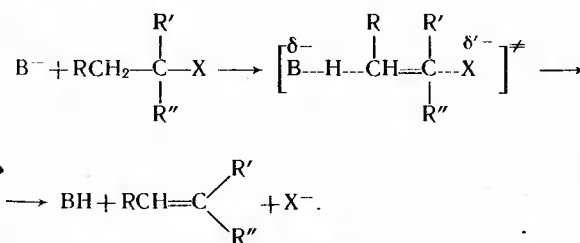
В предыдущих главах мы рассматривали нуклеофильные реакции, в которых нуклеофильный реагент взаимодействовал с атомом углерода, несущим частичный положительный заряд, с вытеснением уходящей группы, находящейся у того же углеродного атома. Если в  $\alpha$ -положении к связи C—X имеется связь C—H, возможно и другое направление процесса. Нуклеофильный реагент может взаимодействовать с достаточно протонизированным атомом водорода, и в результате будет протекать реакция отщепления. Реакции нуклеофильного замещения и отщепления являются родственными, и во многих случаях могут идти для одних и тех же субстратов и одних и тех же нуклеофильных реагентов. С конкуренцией реакций мономолекулярного замещения ( $S_N1$ ) и отщепления ( $E1$ ) мы уже сталкивались при рассмотрении диссоциативных нуклеофильных процессов.

Взаимодействие субстрата с нуклеофильным реагентом в реакции отщепления может осуществляться двумя принципиально различными путями (как мы далее увидим, реакции отщепления особенно вероятны, если реагент является достаточно сильным основанием). Во-первых, отрыв протона и разрыв связи C—X могут осуществляться на двух последовательных стадиях процесса. В результате первой стадии — отрыва протона — образуется карбанион, от которого затем отщепляется уходящая группа. Такой карбанион можно рассматривать как сопряженное субстрату основание, и вторую стадию процесса описывать как его мономолекулярный распад:



Такие реакции обычно классифицируют как  $E1cB$  ( $E1$  conjugate base — мономолекулярный распад сопряженного основания). Так как при этом в качестве интермедиата выступает карбанион, механизм таких реакций часто называют карбанионным механизмом отщепления. Реакции  $E1cB$  имеют много сходного с другими реакциями переноса протона, которые разбирались при рассмотрении кинетической кислотности органических соединений.

Второй тип реакций характеризуется одновременным разрывом связей C—H и C—X, и реакция идет в одну стадию без образования интермедиата:



Такие реакции относят к синхронным нуклеофильным процессам и обозначают как  $E2$  (бимолекулярное отщепление). Таким образом, реакции  $E1$  и  $E1cB$  являются как бы предельными случаями реакции  $E2$ . Так как разрыв связей C—H и C—X в  $E2$ -процессе хотя и происходит одновременно, но не является строго согласованным, обычно переходное состояние реакции  $E2$  имеет частичный карбанионный характер. В связи с этим возникает задача различения реакций, которые идут по механизмам  $E2$  и  $E1cB$ . Это во многих случаях может быть сделано с использованием изотопных методов и изучения кинетики процесса.

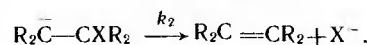
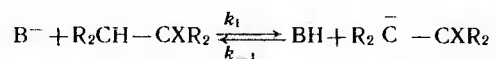
**КАРБАНИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОТЩЕПЛЕНИЯ.  
РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ КАРБАНИОННЫМ И СИНХРОНЫМ МЕХАНИЗМАМ**

Изучая зависимость скорости реакции отщепления от природы и концентрации реагента, можно легко отличить реакции, идущие по механизму  $E1$ , от реакций, протекающих по механизмам  $E2$  и  $E1cB$ . Как мы видели, варьирование нуклеофила и изменение его концентрации не сказывается на скорости реакции  $E1$ . Различить по кинетическим данным реакции, идущие по механизмам  $E2$  или  $E1cB$ , удастся не всегда, так как в ряде случаев оба процесса могут описываться одним и тем же кинетическим уравнением.

Для реакции  $E2$  кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k [RX] [B^-] \quad (\text{XIII-1})$$

Вид кинетического уравнения, описывающего реакцию  $E1cB$ , зависит от соотношения скоростей двух последовательных стадий:



В общем случае кинетическое уравнение следующее:

$$v = k_1 k_2 [R_2CH-CXR_2] [B^-] / (k_{-1} [BH] + k_2) \quad (\text{XIII-2})$$

При этом возможны два предельных варианта. Если скорость отрыва протона значительно меньше, чем скорость разрыва связи  $C-X$ , т. е. первая стадия  $E1cB$ -процесса является скоростью определяющей (рис. XIII-1, а) (неравновесный  $E1cB$ -механизм), кинетическое уравнение имеет вид:

$$k_2 \gg k_{-1} [BH]; \quad v = k_1 [R_2CH-CXR_2] [B^-] \quad (\text{XIII-3})$$

Если скорость определяющей является вторая стадия (рис. XIII-1, б), то первая стадия является обратимой и, таким образом, отщепление протона происходит на быстрой предравновесной стадии (предравновесный  $E1cB$ -механизм). Уравнение (XIII-2) переходит в уравнение (XIII-4):

$$k_2 \ll k_{-1} [BH]; \quad v = k_1 k_2 [R_2CH-CXR_2] [B^-] / k_{-1} [BH] \quad (\text{XIII-4})$$

Хотя в это выражение входит концентрация  $[BH]$ , при проведении реакции в водных или спиртовых растворах, когда в качестве нуклеофила выступает сопряженное основание растворителя,  $[BH] \approx \text{const}$  и кинетическое уравнение принимает тот

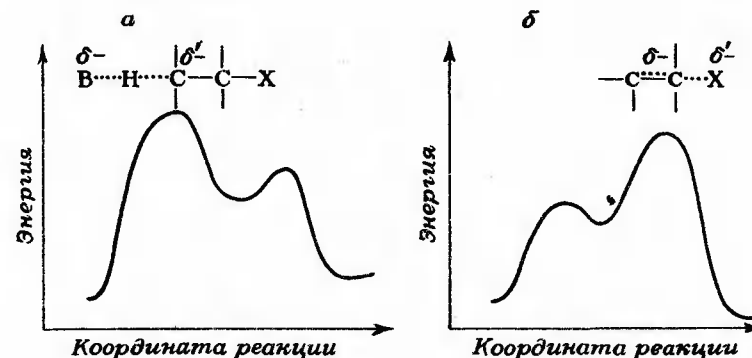


Рис. XIII-1. Изменения потенциальной энергии в процессе отщепления при неравновесном  $E1cB$  (а) и предравновесном  $E1cB$  (б) механизме

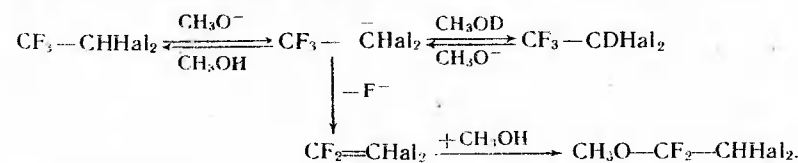
вид, что и в первом случае:

$$v = k' [R_2CH-CXR_2] [B^-]$$

Таким образом, линейная зависимость скорости процесса от концентрации основания может быть характерна как для  $E2$ -, так и для  $E1cB$ -отщепления.

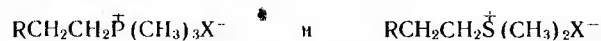
В некоторых благоприятных случаях все же можно различить реакции  $E2$  и  $E1cB$  на основании вида кинетического уравнения. Из уравнений (XIII-1) и (XIII-4) видно, что скорость реакции в случае  $E2$ -механизма пропорциональна  $[B^-]$ , а в случае механизма  $E1cB$  со второй скоростью определяющей стадией скорость процесса пропорциональна  $[B^-] / [BH]$ . Таким образом, проводя реакцию в буферных растворах при равных значениях рН, но при различных отношениях  $[B^-] / [BH]$ , можно обнаружить механизм  $E1cB$ , так как скорость реакции, идущей по предравновесному карбанионному механизму, должна увеличиваться с ростом этого отношения, а скорость реакции  $E2$  — оставаться постоянной. Однако для реакции, идущей по механизму  $E1cB$  с первой скоростью определяющей стадией, провести такое различие не удастся.

Если скоростью определяющей стадией  $E1cB$ -процесса является вторая, а первая стадия является быстрой и обратимой, отличить его от процесса  $E2$  и процесса  $E1cB$  с первой стадией, определяющей скорость, можно по наличию дейтерообмена в субстрате при проведении реакции в тяжелой воде или дейтерированных спиртах. Этот случай был исследован Хайном [44, 1961, т. 83, с. 1219, 1222] на примере следующей реакции:

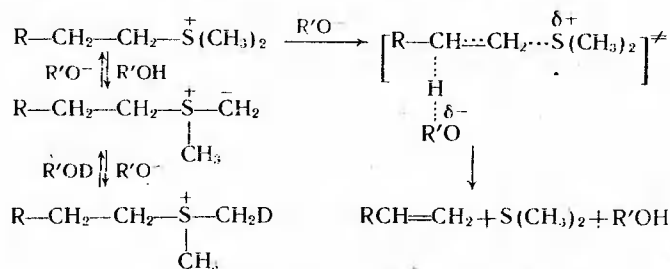


Наличие дейтерообмена в исходном полигалогенпроизводном подтверждает образование аниона в указанной реакции.

При использовании изотопного обмена как доказательства карбанионного механизма отщепления следует иметь в виду, что необходимо установить направление обмена. Так, было показано, что соединения типа

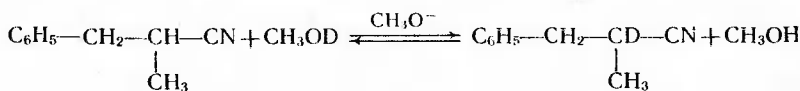


способны к дейтерообмену в щелочной среде [44, 1955, т. 77 с. 521]. Однако дейтерообмен протекает за счет отрыва атома водорода в  $\alpha$ -положении по отношению к уходящей группе. Образующийся анион не принимает участия в реакции отщепления, для которой необходимо отщепление протона в  $\beta$ -положении и реакция идет по механизму  $E2$ :



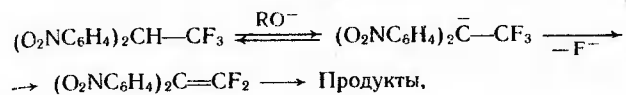
Таким образом, в данном случае карбанион образуется в результате побочного («тупикового») процесса и не лежит на маршруте основной реакции. Теоретические соображения, подтверждающие, что в случае систем, описанных Хайном, карбанион действительно является интермедиатом, приведены в [23, 1962, т. 5, с. 53].

Характерным признаком реакций  $E1cB$ , идущих по предравновесному механизму, является весьма малый изотопный эффект при замене отщепляемого атома водорода на дейтерий. Поскольку стадия отрыва протона не является скоростьюопределяющей, то в таких реакциях должны наблюдаться только равновесные (термодинамические) изотопные эффекты, которые весьма невелики. Например, для равновесия



изотопный эффект равен 1,2 [33, 1971, т. 25, с. 1517].

Использование этого критерия позволило показать, что следующая реакция идет по предравновесному  $E1cB$  механизму [39, 1985, т. 63, с. 576]:



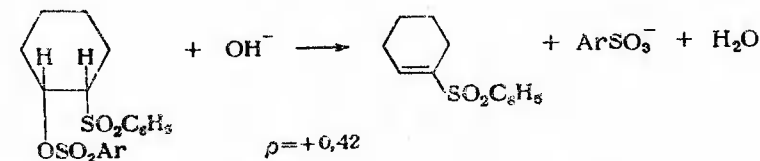
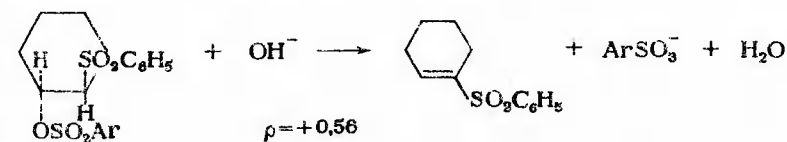
где  $R=CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2$ .

Значение изотопного эффекта колеблется от 1,1 до 2, причем наблюдается значительный изотопный обмен. В то же время при реакции с *tert*-бутилатом калия в *tert*-бутиловом спирте изотопный эффект составляет 5,4, а изотопный обмен отсутствует. Это свидетельствует о том, что в последней реакции отрыв протона осуществляется на скоростьопределяющей стадии, и, следовательно, она идет по неравновесному  $E1cB$ - или по  $E2$ -механизму.

Как видно из приведенных примеров, во всех случаях, когда был обнаружен предравновесный  $E1cB$ -механизм, субстрат обладает достаточно кислотным атомом водорода в  $\beta$ -положении по отношению к уходящей группе и плохой уходящей группой. Таким образом, этот механизм осуществляется тогда, когда разрыв связи  $C-X$  сильно затруднен, а отщепление протона происходит достаточно легко.

Можно сделать вывод, что протеканию реакции по данному механизму должно способствовать увеличение силы основания. Однако и другие реакции отщепления, рассматриваемые в данной главе, увеличивают скорость при росте основности реагента.

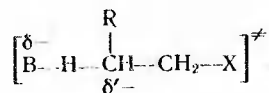
Для реакций с предравновесным механизмом  $E1cB$  можно ожидать малой стереоспецифичности, так как образующийся анион одинаков для двух стереоизомеров. Действительно, было показано [44, 1971, т. 93, с. 4728], что *син*- и *анти*-отщепление для реакций, идущих по  $E1cB$ -механизму, характеризуется практически одинаковыми значениями  $\rho$ :



Таким образом, предравновесный механизм  $E1cB$  можно отличить от  $E2$ -механизма на основании как данных по дейтерообмену, так и кинетических данных. Значительно труднее различить не-



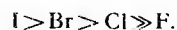
равновесный механизм  $E1cB$ , когда скоростьопределяющей стадией является отрыв протона и превращение аниона в конечный продукт происходит значительно быстрее, чем присоединение протона к карбаниону с образованием исходного субстрата, так как в этом случае дейтерообмена не наблюдается. Наиболее часто в качестве критерия прохождения реакции по неравновесному  $E1cB$ -механизму используют зависимость скорости реакции от природы уходящей группы. Обычно считают, что связь  $C-X$  не затрагивается в переходном состоянии скоростьопределяющей стадии этого процесса (противоположная точка зрения обсуждается в [189]):



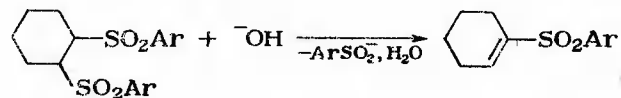
В этом случае роль уходящей группы должна сводиться к стабилизации возникающего карбаниона за счет ее полярного эффекта и, следовательно, для галогенпроизводных скорость реакции должна изменяться в следующем порядке:



В то же время в реакциях  $E2$ , где происходит разрыв  $C-X$  связи на скоростьопределяющей стадии, порядок реакционной способности галогенпроизводных должен быть тем же, что и в реакциях  $S_N2$ :



Очень малая чувствительность реакции



к варьированию уходящей группы, а также практически равные значения  $\rho$  для реакций *син*- и *анти*-отщепления привели авторов работы [44, 1971, т. 93, с. 4728] к мысли о  $E1cB$ -механизме рассматриваемой реакции.

В последние годы найдено достаточно много примеров реакций отщепления, осуществляющихся по механизму  $E1cB$ , но в целом такие реакции довольно редки, и наиболее часто реакции отщепления идут по механизму  $E2$ . Противоположная точка зрения защищается в работах Бордвелла [12, 1972, т. с. 374].

## БИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОТЩЕПЛЕНИЯ \*

Существует несколько доказательств того, что в большинстве реакций отщепления разрыв связей  $C-N$  и  $C-X$  происходит синхронно на скоростьопределяющей стадии реакции, т. е. что они идут по механизму  $E2$ . В ряде работ было показано, что реакции отщепления для соединений  $C_6H_5CH_2CH_2X$ , где  $X=Cl, Br, F, OTs$ , не сопровождаются дейтерообменом в исходном субстрате при проведении реакции в дейтерированных растворителях, что исключает предравновесный механизм  $E1cB$ . В то же время эти реакции характеризуются высокой чувствительностью скорости процесса к смене уходящей группы, что не согласуется с неравновесным карбанионным механизмом.

Убедительные доказательства одновременности разрыва связей  $C-N$  и  $C-X$  получены при изучении кинетических изотопных эффектов в реакциях отщепления [14, 1972, т. 1, с. 163]. Так, в реакции

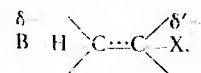


получены следующие значения кинетических изотопных эффектов водорода и азота [39, 1963, т. 41, с. 1759; 44, 1958, т. 80, с. 4095]:

$$k_H/k_D = 3,9; \quad k_{^{14}N}/k_{^{15}N} = 1,0173.$$

Эти значения не согласуются с карбанионным механизмом, при котором не должно наблюдаться существенного кинетического изотопного эффекта азота (в случае неравновесного  $E1cB$ -механизма) или водорода (в случае предравновесного механизма — см. стр. 354). Аналогичные результаты получены и на других системах [39, 1974, т. 52, с. 749].

Таким образом, можно считать доказанным, что разрыв связей  $C-N$  и  $C-X$  в субстрате происходит одновременно и переходное состояние реакции  $E2$  имеет вид:

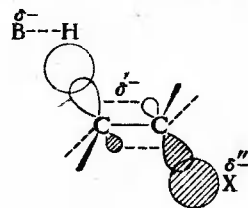


В то же время скорости реакций отщепления, проходящих по механизму  $E2$ , как правило, весьма чувствительны к электронным эффектам заместителей, как будет показано далее (см. стр. 361). В большинстве случаев реакция сильно ускоряется при введении электроноакцепторных заместителей. Это свидетельствует о том, что, хотя реакция  $E2$  и является синхронным процессом, разрыв связей  $C-N$  и  $C-X$  происходит не строго согласованно (сравните с  $S_N2$ ). Степень разрыва  $C-N$  связи

\* См. [159; 160; 11, 1978, т. 47, с. 235; 12, 1976, т. 9, с. 19; 13, 1980, т. 80, с. 453; 23, 1969, т. 5, с. 53; 54, 1975, т. 31, с. 2999].

в переходном состоянии превышает степень разрыва С—Х-связи. Это приводит к локализации на субстрате в переходном состоянии дробного отрицательного заряда, что и объясняет влияние заместителей.

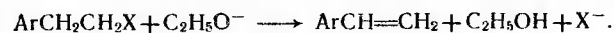
При разрыве связей С—Х на  $\alpha$ -атоме углерода появляется вакантная  $p$ -орбиталь, а при разрыве связи С—Н появляется заполненная  $p$ -орбиталь на  $\beta$ -атоме углерода, т. е. происходит регибридизация атомов углерода из состояния  $sp^3$  в  $sp^2$ . Перекрываясь, эти орбитали образуют  $\pi$ -связь:



Очевидно, что степень двоевзаимности в переходном состоянии должна определяться степенью нарушения менее разорванной связи, т. е. связи С—Х. Таким образом, связь между атомами углерода в переходном состоянии частично имеет характер двойной связи, а отрицательный заряд локализован главным образом на  $\beta$ -углеродном атоме. Так как образование  $\pi$ -связи требует того, чтобы оси перекрывающихся  $p$ -орбиталей были параллельны, необходимо, чтобы связи С—Н, С—Х и образующаяся связь С—С располагались в одной плоскости. Нарушение копланарности должно приводить к меньшему перекрыванию образующихся  $p$ -орбиталей и повышению энергии переходного состояния. Влияние этих факторов на стереохимию бимолекулярного отщепления будет подробно обсуждено ниже (см. стр. 369).

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ

Реакции бимолекулярного отщепления, как правило, ускоряются электроноакцепторными заместителями в субстрате. Ниже приведены характеристики реакций отщепления [23, 196 т. 5, с. 78]:



X	I	Br	OTs	Cl	$\ddot{\text{S}}(\text{CH}_3)_2$	F	$\ddot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$
$k_{\text{отт}} (\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5)$	36 600	4100	392	68	7,7	1	$\ll 1$
$\rho$	2,07	2,14	2,27	2,61	2,75	3,12	3,77
$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	—	7,1	5,7	—	5,1	—	3,0

Как видно из этих данных, для всех реакционных серий значения реакционных констант при варьировании заместителя в ароматическом

ядре велики и положительны. Таким образом, электроноакцепторные группы ускоряют реакцию.

Для предсказания влияния структурных изменений на скорость и селективность бимолекулярного отщепления Баннетом было предложено использовать представление о варьируемом строении переходного состояния. Наиболее наглядно эти представления могут быть рассмотрены с использованием двухкоординатной потенциальной поверхности аналогично тому, как это было сделано для реакции бимолекулярного замещения [121, с. 121; 21, 1974, сб. 2, с. 3; 44, 1982, т. 104, с. 1937; 51, 1970, с. 274]. Эта поверхность схематически изображена на рис. XIII-2.

По оси 1—2 откладывается изменение порядка связи С—Н ( $\Delta n_{\text{C-H}}$ ), по оси 1—3 — изменение порядка связи С—Х ( $\Delta n_{\text{C-X}}$ ). Таким образом, в точке 2 помещается карбанион, образующийся при отрыве протона от молекулы субстрата, а в точке 3 — карбокатион, образующийся в результате диссоциации субстрата по связи С—Х. Движение по маршруту 1—3—4 соответствует течению реакции по механизму  $E1$ , а движение по маршруту 1—2—4 — механизму  $E1cB$ . Диагональ 1—4 изображает маршрут реакции для того случая, когда разрыв связей С—Н и С—Х осуществляется строго согласованно.

Реакция отщепления рассматривается в рамках единого  $E2$ -механизма, т. е. на скоростьопределяющей стадии происходит одновременный разрыв связей С—Н и С—Х, но степень их разрыва в переходном состоянии может быть различной. Переходное

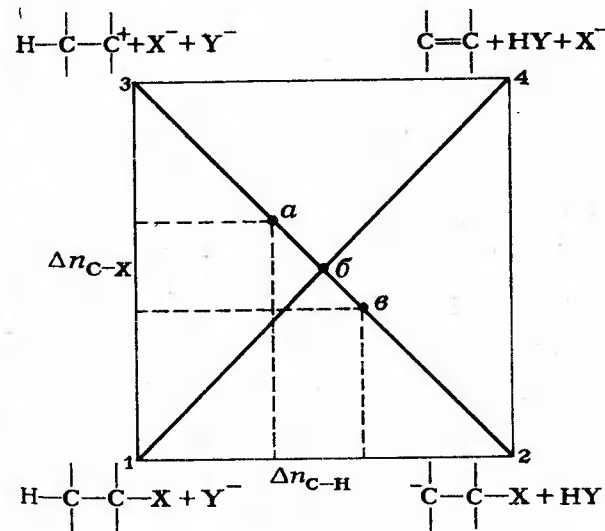


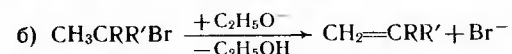
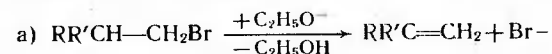
Рис. XIII-2. Изменение строения активированного комплекса в  $E2$ -процессе при варьировании строения реагентов



В случае «центрального» переходного состояния с большой двоевязностью (I) определяющую роль будет играть стабилизация образующегося олефина, и алкильные заместители будут ускорять реакцию. В случае сильно карбанионного переходного состояния с малой двоевязностью (II) основное значение будет иметь +F-эффект алкильных групп, и реакция будет замедляться при введении алкильных заместителей.

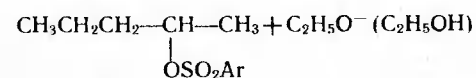
Поскольку, как мы видели, степень разрыва связи C—X в реакциях E2 всегда меньше, чем степень разрыва связи C—H, двоевязность переходного состояния будет равна изменению порядка связи C—X, а карбанионность — разности изменению порядков связей C—H и C—X.

В реакциях отщепления от алкилбромидов, переходное состояние которых характеризуется значительной двоевязностью сравнительно малой карбанионностью, введение алкильных заместителей как в β-, так и в α-положение увеличивает скорость реакции [1, с. 551, 552]:



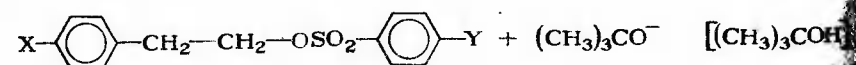
R	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
R'	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
a) $k \cdot 10^5$ (E2), л/(моль·с)	1,2	5,3	4,3	3,5	8,6
б) $k \cdot 10^5$ (E2), л/(моль·с)	0,025	0,118	0,065	0,080	1,00

Порядок изменения реакционной способности субстратов при варьировании уходящей группы, как и можно было ожидать, оказывается таким же, как и в реакциях бимолекулярного замещения. Увеличение стабильности уходящей группы приводит к росту скорости реакции. Так, в реакции



$\rho = 1,35$ , что свидетельствует об ускорении реакции электроноакцепторными заместителями в уходящей группе [44, 1962, т. 8, с. 3289].

Аналогичные соотношения получены [47, В 1971, с. 49] в реакции:



X	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Cl	<i>m</i> -Cl
$\rho_X$	1,24	1,24	1,08	1,06	1,01	0,94

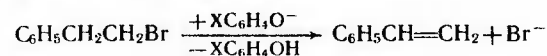
Следует еще раз отметить, что переход к лучшей уходящей группе приводит к уменьшению карбанионности переходного состояния, что следует из приведенных выше, а также из следующих данных [43, 1966, т. 49, с. 1725]:



X	OCH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>
$k_H/k_D$	5,27	5,42	6,70

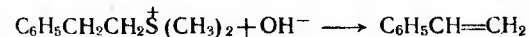
Как мы видели, уменьшение кинетического изотопного эффекта свидетельствует о росте степени разрыва связи C—H (см. стр. 360), которое приводит к увеличению карбанионности переходного состояния.

Так как роль основания в реакциях бимолекулярного замещения сводится к отрыву протона, скорость реакции растет с увеличением основности реагента:



X	H	NO <sub>2</sub>
$k$ (E2), л/(моль·с)	0,233	$3,34 \cdot 10^{-6}$

Переход от протонных растворителей к апротонным биполярным приводит к значительной десольватации гидроксил-аниона и росту его основности. В реакции



переход от воды к водному диметилсульфоксиду (9,8 моль/л) ведет к увеличению скорости отщепления в 1000 раз [44, 1967, т. 89, с. 4985].

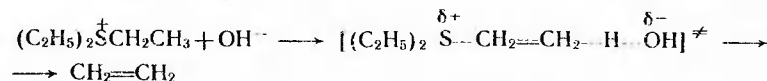
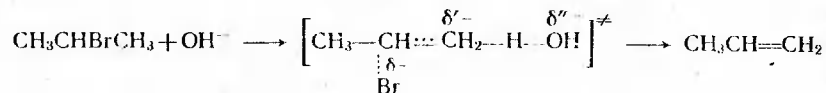
Повышение основности реагента, с одной стороны, сдвигает переходное состояние по 1—4 к исходному состоянию, а с другой — по диагонали 2—3 в сторону карбаниона 2 (см. рис. XIII-2). Таким образом, переходное состояние делается более карбанионным и менее двоевязным. Это подтверждается следующими изменениями реакционного параметра при варьировании основания:



Y	NO <sub>2</sub>	H
$\rho_X$	1,84	2,64

Таким образом, ухудшение уходящей группы, а также повышение силы основания приводят к увеличению дробного отрицательного заряда на субстрате в активированном комплексе. В то же время первое изменение замедляет реакцию, а второе — ускоряет.

Влияние полярности растворителя на скорость бимолекулярного отщепления может быть предсказано аналогично тому, как мы делали это при рассмотрении реакций бимолекулярного замещения. И здесь необходимо сравнить, в каком из состояний — исходном или переходном — заряды делокализованы в большей степени. Так как и в реакции ион — молекула, и в реакции катион — анион

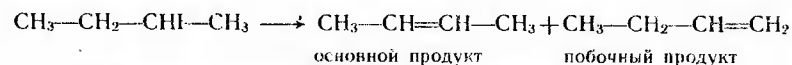


происходит увеличение делокализации зарядов в переходном состоянии, повышение полярности растворителя должно приводить к понижению скорости отщепления. Действительно, для первой из этих реакций было показано, что при увеличении содержания воды в водном спирте от 20 до 40% скорость первой реакции уменьшается в 1,5 раза, а последней — в 10 раз [1, с. 565].

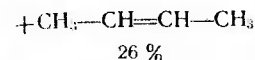
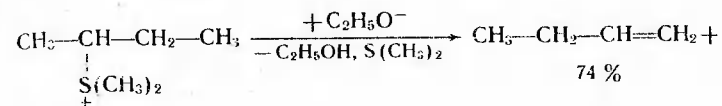
Естественно, что изменение скорости оказывается наибольшим в реакции катион — анион, где происходит особенно большое уменьшение локализации заряда в переходном состоянии.

#### ПОЗИЦИОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ. ПРАВИЛА ЗАЙЦЕВА И ГОФМАНА

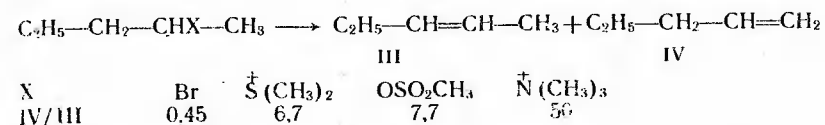
Хорошо установлено, что если в результате реакции может образоваться несколько различных по строению олефинов, направление процесса зависит от строения веществ и условий проведения реакции. В соответствии с правилом Зайцева-Вагнера отщепление галогеноводорода от галогенпроизводных происходит с отрывом атома водорода от наименее гидрогенизированной атома углерода, т. е. образуется олефин с максимальным числом алкильных заместителей при двойной связи:



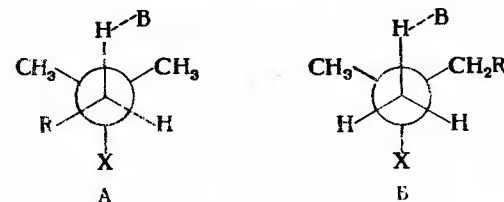
Противоположные закономерности наблюдались при разложении четвертичных аммониевых оснований. Гофман установил, что если в четвертичном аммониевом основании одной из алкильных групп является этил, при разложении всегда образуется этилен, т. е. происходит образование наименее замещенного олефина (правило Гофмана). Аналогично ведут себя третичные сульфониевые основания:



Были предложены два принципиально различных объяснения причин ориентации в соответствии с правилом Зайцева или правилом Гофмана. На основании данных по влиянию уходящей группы на соотношение образующихся олефинов [44, 1956, г. 68, с. 2199]

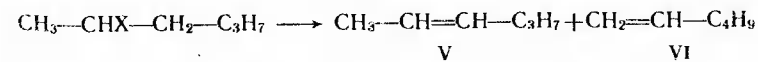


Брауном было высказано предположение, что основную роль играет увеличение объема уходящей группы [44, 1966, т. 88, с. 1425]. При рассмотрении конформаций, приводящих к образованию продукта отщепления по Зайцеву (А) и по Гофману (Б) видно, что стерические взаимодействия больше в первом случае. Следовательно, увеличение объема уходящей группы должно делать невыгодным первое переходное состояние относительно второго, и доля отщепления по Гофману должна расти:



Аналогично можно объяснить и увеличение доли отщепления по Гофману при переходе от этилат-аниона как основания к более объемистому *трет*-бутилат-аниону.

Рассмотрение других данных, однако, показывает, что стерические взаимодействия не могут быть основной причиной, определяющей ориентацию. Так, в ряду 2-галогенгексанов доля отщепления по Гофману уменьшается от фтора к иоду, несмотря на увеличение объема уходящей группы [44, 1968, т. 90, с. 408]:



X	F	Cl	Br	I
V/VI	0,43	2,0	2,6	4,2



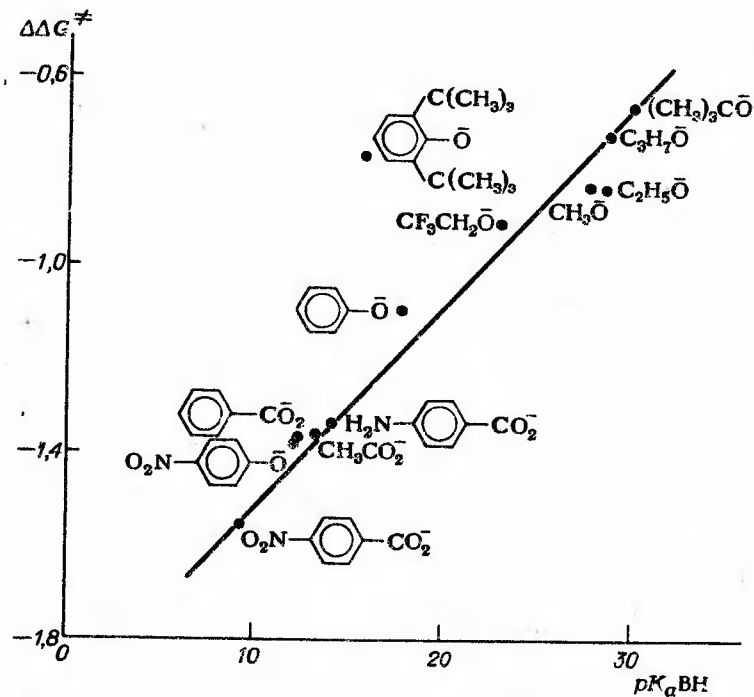
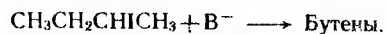


Рис. XIII-3. Зависимость разности гиббсовых энергий активации  $\Delta\Delta G^\ddagger$  образования бутена-1 и *транс*-бутена-2 от основности нуклеофила

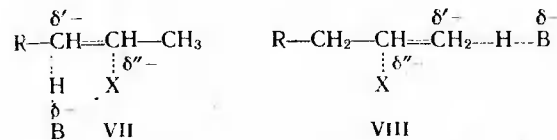
Бартчем была проведена большая работа по изучению влияния силы основания на соотношение скоростей отщепления по Зайцеву и Гофману:



При этом было показано, что наблюдается четкая корреляция между основностью реагента и соотношением образующихся продуктов (рис. XIII-3) [12, 1975, т. 8, с. 239; 44, 1979, т. 10, с. 1176; 52, 1979, т. 44, с. 4105].

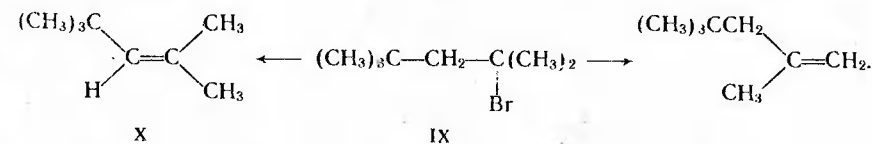
Так как используемые основания значительно различаются по объему, то наличие этой корреляции свидетельствует о том, что стерические влияния не сказываются существенным образом на скорости процесса, а все определяется основностью реагента.

Для выяснения причин образования продуктов по Зайцеву и Гофману рассмотрим факторы, влияющие на относительную энергию переходных состояний, которые приводят к этим продуктам:



Как мы уже говорили, алкильные заместители при образующейся двойной связи влияют на энергию переходного состояния двойко. С одной стороны, увеличение числа алкильных заместителей при двойной связи, как правило, стабилизирует олефин и, следовательно, должно понижать энергию переходного состояния, обладающего некоторой двоевязностью. Это должно способствовать относительной стабилизации переходного состояния VII и образованию более замещенного олефина, т. е. течению реакции в соответствии с правилом Зайцева. С другой стороны, поскольку в переходном состоянии на субстрате появляется некоторый отрицательный заряд, увеличение числа алкильных заместителей при реакционном центре будет оказывать дестабилизирующее влияние за счет их  $+F$ -эффектов, т. е. за счет электронных эффектов переходное состояние VIII более стабилизировано. Какой из этих факторов окажется более важным, должно зависеть от строения активированного комплекса. Для реакций, в которых переходное состояние обладает высокой двоевязностью и сравнительно малой карбанионностью (центральное переходное состояние I), важнее оказывается стабильность образующегося олефина, и реакция осуществляется в соответствии с правилом Зайцева. Как видно из данных, приведенных на стр. 358, такого пути отщепления следует ожидать для галогенидов, особенно для бромидов, и тозилатов.

В тех случаях, когда вследствие структурных особенностей менее замещенный олефин оказывается более выгодным термодинамически, реакция идет с преимущественным его образованием. Так, при отщеплении HBr от бромида IX преимущественно образуется менее замещенный олефин XI, так как в более замещенном олефине X слишком велико стерическое отталкивание *цис*-заместителей, что делает его менее стабильным [44, 1962, т. 84, с. 3160, 44, 1968, т. 80, с. 1430].



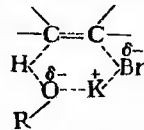
Таким образом, реакция идет в противоречии с буквой, но в соответствии с духом правила Зайцева: образуется более термодинамически стабильный олефин.



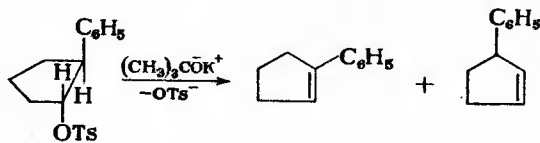


пления, что и наблюдается в действительности. (Подробнее об суждение факторов, влияющих на стереохимию бимолекулярного отщепления, см. в [13, 1980, т. 80, с. 453; 34, 1973, т. 84, с. 177].

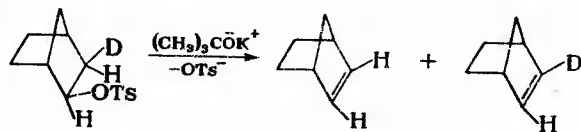
В последние годы показано, что на стереохимию бимолекулярного отщепления очень сильно влияет состояние нуклеофильного реагента в растворе [12, 1975, т. 8, с. 239]. В тех случаях когда основание находится в виде ионных пар, а уходящая группа уходит в виде аниона, реакция может осуществляться через циклическое переходное состояние:



Естественно, в этом случае происходит *син*-отщепление. В следующей реакции образуется около 90% 1-фенилциклопентена, который может получаться только за счет *син*-отщепления [44, 1974, т. 96, с. 4249]:



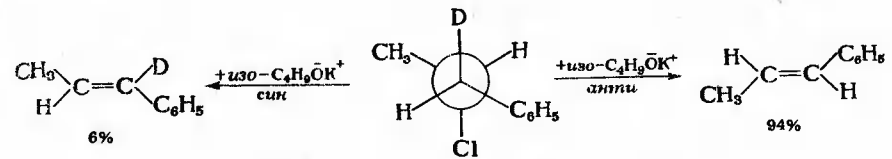
Известно, что *трет*-бутилат калия в *трет*-бутиловом спирте практически полностью находится в виде ионных пар. Добавка краун-эфира разрушает ионные пары, и с увеличением его концентрации количество 1-фенилциклопентена уменьшается и растет доля 3-фенилциклопентена, образующегося за счет *анти*-отщепления при участии свободного *трет*-бутилат-аниона. Аналогичные результаты получены при изучении следующего процесса [44, 1974, т. 96, с. 4346]:



Без краун-эфира  
С краун-эфиром

100  
15

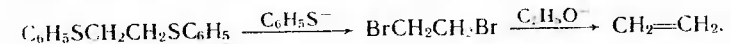
Если основание находится в виде ионных пар, реакция *син*-отщепления успешно конкурирует с *анти*-отщеплением и в ациклических системах [51, 1975, с. 1669]:



В присутствии краун-эфира *син*-отщепления не наблюдается. Для субстратов с положительно заряженными уходящими группами аналогичное взаимодействие между уходящей группой и катионной частью ионной пары невозможно, и стереохимия процесса не зависит существенным образом от того, в виде ионных пар или свободных ионов находится реагент.

### КОНКУРЕНЦИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ОТЩЕПЛЕНИЯ

Влияние структурных факторов на конкуренцию бимолекулярного замещения и отщепления во многом аналогично уже рассмотренному ранее при мономолекулярных реакциях, так как вызывается сходными причинами. Как и в случае конкуренции мономолекулярных реакций  $S_N1$  и  $E1$ , реакциям отщепления способствует применение сильноосновных и малополяризуемых нуклеофильных реагентов [44, 1956, т. 78, с. 5002]:



Как мы видели при рассмотрении реакции  $S_N2$ , бимолекулярное замещение весьма чувствительно к стерическим эффектам. Так как при отрыве протона, находящегося на периферии молекулы, стерические препятствия играют значительно меньшую роль, чем при взаимодействии с атомом углерода в реакции замещения, увеличение эффективного объема нуклеофила способствует реакциям отщепления. Использование нуклеофилов с большим объемом (например, этилдиизопропиламина) может привести к тому, что реакция отщепления станет единственным процессом.

Увеличение числа  $\alpha$ - или  $\beta$ -алкильных заместителей в субстрате всегда приводит к замедлению бимолекулярного замещения в результате роста стерических препятствий. В то же время эти заместители стабилизируют в большинстве случаев переходное состояние, приводящее к продукту отщепления, за счет стабилизации возникающей двойной связи. Правда, в случае сильноанионных переходных состояний реакций  $E2$  введение алкильных заместителей может привести к дестабилизации переходного состояния и к замедлению реакции, однако это менее важно, чем замедление реакции замещения. Если рассматривать чисто стерические влияния алкильных заместителей, можно сделать вывод,

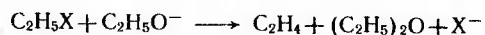
что увеличение числа и объема заместителей должно способствовать реакции отщепления, так как стерические отталкивания уменьшаются при переходе от исходной молекулы к активированному комплексу реакции бимолекулярного отщепления. В результате увеличение числа заместителей всегда приводит к росту вклада реакции отщепления [44, 1959, т. 81, с. 3330]:

	$k_{\text{отщ}} \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ ( $S_N2$ )	$k \cdot 10^5$ ( $E2$ )	Доля олефина, %
$C_2H_5Br$	174	172	1,6	0,9
$C_3H_7Br$	60	54,7	5,3	8,9
$(CH_3)_2CHCH_2Br$	14,3	5,8	8,5	59,8
$C_6H_5CH_2CH_2Br$	593	32	561	94,6

Особенно увеличивается доля отщепления при введении в  $\beta$ -положение арильных заместителей, так как они не только стабилизируют возникающую двойную связь, но и способствуют делокализации отрицательного заряда в переходном состоянии реакций отщепления.

Как мы видели, все реакции бимолекулярного отщепления характеризуются достаточно высокой чувствительностью к электронным эффектам заместителей, так как несут в переходном состоянии значительный отрицательный заряд. В то же время влияние заместителей в реакциях замещения существенно меньше. В связи с этим введение электроакцепторных заместителей в субстрат также увеличивает долю отщепления.

Для субстратов с плохими уходящими группами реакция бимолекулярного отщепления идет через переходное состояние с большим карбанионным характером и малой степенью разрыва связи  $C-X$ . Поэтому доля отщепления, при прочих равных условиях, тем выше, чем хуже уходящая группа. Так, в реакции



образуется 1% этилена при  $X=Br$ , но 100% этилена при

$X=\overset{\ominus}{S}(CH_3)_2$  [52, 1959, т. 24, с. 416]. По этой причине доля отщепления растет при переходе от бромидов к хлоридам и фторидам.

Из сравнения распределения зарядов в переходных состояниях  $S_N2$ - и  $E2$ -реакций следует, что делокализация заряда при переходе от исходных соединений к активированному комплексу больше в случае реакции отщепления:



Как и в ранее разобранных примерах, это должно приводить к тому, что доля реакции отщепления будет увеличиваться с уменьшением полярности растворителя:



Концентрация $C_2H_5OH$ , %	60	80	100
$E2/S_N2$	1,17	1,44	2,45

Выход олефина, как и в случае реакции  $E1$ , увеличивается с повышением температуры.

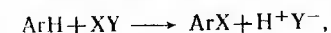
## Глава XIV

### АССОЦИАТИВНЫЕ

### ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

### РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ \*

В данной главе будут рассмотрены реакции взаимодействия ароматических соединений с электрофильными реагентами, которые, как правило, приводят к образованию продуктов замещения. Обычно при этом в качестве уходящей группы выступает протон. Это нитрование, сульфирование и галогенирование ароматических соединений, алкилирование и ацилирование ароматических углеводородов по Фриделю—Крафтсу, азосочетание, хлорметилирование и ряд других. Все эти реакции идут по общей схеме:



где  $XY = Cl_2, Br_2, HONO_2, RNaI, RCONaI, HOBr$  и т. д.

Изучение механизма реакций замещения в ароматическом ряду и объяснение ориентации в этих реакциях явилось основой для разработки многих теоретических положений органической химии.

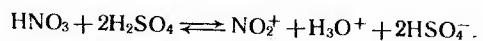
### ХАРАКТЕР ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО РЕАГЕНТА

Вывод о вероятном электрофильном механизме реакций замещения в ароматическом ряду можно сделать уже на основе изучения природы замещающего агента. Наиболее подробно изучалась реакция нитрования ароматических углеводородов и было высказано предположение, что истинным нитрующим агентом является катион нитрония  $NO_2^+$ . Различными физико-химическими методами было показано, что при растворении азотной кислоты

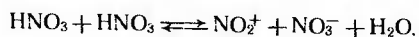
\* См. [18, с. 444; 147; 148; 14, 1974, т. 3, с. 167; 16, 1976, т. 12, с. 28; 26, 1976, т. 21, с. 247].



в концентрированной серной кислоте устанавливается равновесие:

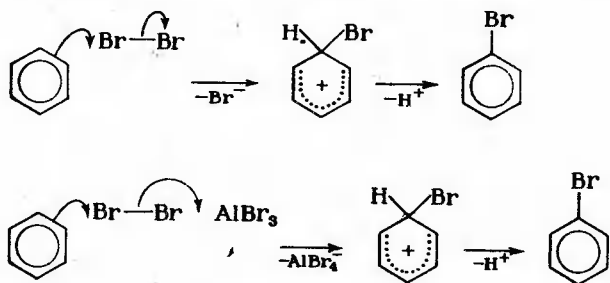


Ион нитрония может образовываться и в отсутствие серной кислоты за счет автопротолиза азотной кислоты:



В последние годы были получены устойчивые соли нитрония ( $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ) и показано, что с их помощью даже малореакционноспособные ароматические соединения могут быть пронитрованы с практически количественным выходом [47, 1950, с. 2440, 2559]. Таким образом, можно считать доказанным, что в реакции нитрования в большинстве случаев именно ион нитрония выступает в качестве реагента. Очевидно, можно ожидать, что положительно заряженный реагент должен проявлять электрофильные свойства.

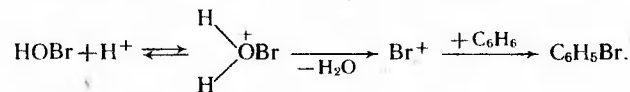
В реакциях галогенирования в качестве электрофильного реагента выступает молекула галогена, проявляющая свойства кислоты Льюиса за счет наличия свободных *d*-орбиталей у атомов галогена. Для реакций галогенирования характерно каталитическое действие галогенидов металлов (Al, Fe, Sn и т. д.), которые поляризуют молекулу галогена и увеличивают электрофильность реагента:



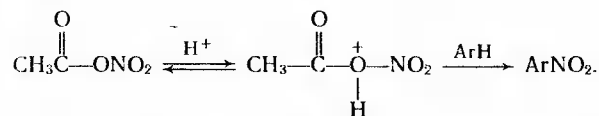
Электрофильность молекулярного иода слишком мала, и реакцию иодирования удается провести только в присутствии достаточно сильных окислителей ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), способных окислить молекулярный иод до  $\text{I}^+$ . Иодирование идет и при использовании в качестве галогенирующего агента монохлорида иода. В этом случае электрофильность иода повышена. Дополнительным аргументом в пользу электрофильного характера реакции может служить то, что образуются продукты иодирования, а не хлорирования, т. е. реакция осуществляется с электрофильной частью реагента.

Гипогалогенные кислоты малореакционноспособны в реакциях электрофильного замещения. Однако в присутствии протон-

ных кислот реакции галогенирования хлорноватистой или бромноватистой кислотой идут с большой скоростью. В этом случае происходит предварительное протонирование молекулы кислоты  $\text{HOX}$  с последующим отщеплением молекулы воды:

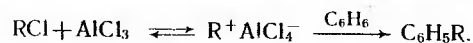


В качестве электрофильного агента может выступать и протонированная молекула реагента, как это происходит, например, при использовании в качестве нитрующего агента ацетилнитрата:

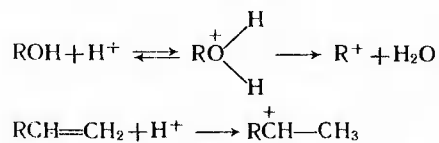


И в этом случае роль протонирования сводится к увеличению электрофильности реагента.

Аналогична роль электрофильных катализаторов в реакции Фриделя — Крафта. Галогениды металлов за счет комплексообразования с молекулой алкил- или ацилгалогенида увеличивают ее электрофильность, переводя исходную молекулу в сильно поляризованный комплекс или ионную пару:

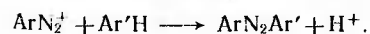


При алкилировании ароматических соединений спиртами или олефинами в качестве электрофильного агента выступает карбокатион:



Участие карбокатионов в этих реакциях подтверждается тем, что реакция может сопровождаться перегруппировками, приводящими к изменению углеродного скелета алкильной группы. (Подробно катионные перегруппировки рассмотрены в [5, гл. 21; 23, 24; 91; 168; 174; 28; 1980, т. 16, с. 1977].)

В реакциях азосочетания в качестве электрофильных агентов выступают диазокатионы:

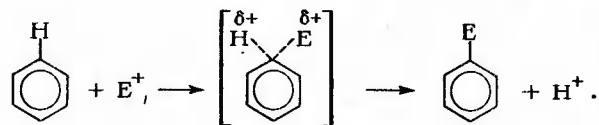


Таким образом, во всех рассмотренных случаях в качестве реагента выступает либо катион, либо сильнополяризованный комплекс, несущий значительный положительный заряд. В связи с этим можно ожидать, что реакция замещения должна быть электрофильным процессом. Электрофильный характер реакции подтверждается ее высокой чувствительностью к влиянию заместителей — реакция сильно ускоряется, если в молекуле субстрата имеются электронодонорные заместители.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. РОЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

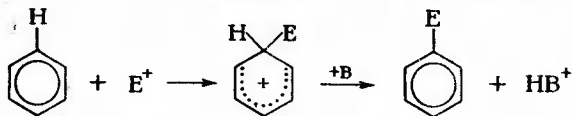
Можно представить два возможных механизма замещения протона в ароматической молекуле на электрофильный реагент.

1. Отщепление протона может происходить одновременно с образованием новой связи с электрофильным реагентом E, и реакция в этом случае будет идти в одну стадию:



Для синхронного процесса изменение заряда на субстрате в процессе реакции должно быть сравнительно невелико. Кроме того, так как связь C—H разрывается на скоростьопределяющей стадии реакции, можно ожидать, что при синхронном механизме реакция должна сопровождаться значительным кинетическим изотопным эффектом водорода.

2. Первоначально происходит присоединение электрофильного агента к  $\pi$ -системе ароматического ядра, образуется мало стабильный интермедиат. Далее происходит отщепление протона от образовавшегося катиона под действием основания, в качестве которого может выступать молекула растворителя:



Реакции, идущие по этому механизму, должны характеризоваться высокой чувствительностью скорости к электронным эффектам заместителей, так как промежуточный интермедиат является катионом. Кроме того, если скоростьопределяющей стадией является первая, в которой не происходит нарушения связи C—H, реакция не должна сопровождаться значительным кинетическим изотопным эффектом.

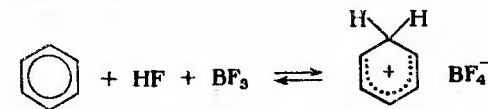
Кинетические исследования показали, что для большинства типичных реакций электрофильного замещения не наблюдается существенных кинетических изотопных эффектов водорода ( $k_H/k_D \approx 1$ ). Отсюда можно сделать вывод, что связь C—H не затрагивается на скоростьопределяющей стадии, т. е. реакция идет по второму из рассмотренных механизмов, и скоростьопределяющей стадией является присоединение электрофильного агента к  $\pi$ -системе ароматического ядра.

При взаимодействии ароматических соединений с электрофильными реагентами может происходить образование двух типов комплексов, которые могут быть интермедиатами в реакциях электрофильного замещения. Если электрофильный агент не разрушает существенным образом электронную  $\pi$ -систему ароматического ядра, образуются  $\pi$ -комплексы. Существование  $\pi$ -комплексов подтверждается данными УФ-спектроскопии, изменениями в растворимости, давлении пара, температурах замерзания. Образование  $\pi$ -комплексов доказано, например, для взаимодействия ароматических углеводородов с хлороводородом или ионом  $Ag^+$ :



Так как электронное строение ароматического кольца меняется незначительно (можно провести аналогию между этими комплексами и комплексами с переносом заряда), при образовании  $\pi$ -комплексов не происходит существенных изменений в спектрах, не наблюдается увеличения электрической проводимости. Влияние электронных эффектов заместителей в ароматическом кольце на стабильность  $\pi$ -комплексов сравнительно невелико, так как перенос заряда в  $\pi$ -комплексах мал.

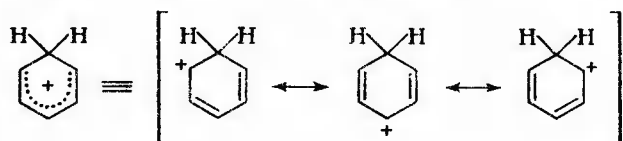
При растворении ароматических углеводородов в жидком фтороводороде происходит протонирование молекулы ароматического углеводорода с образованием арениониевого иона, и получаются комплексы другого типа —  $\sigma$ -комплексы. Образованию  $\sigma$ -комплексов способствует стабилизация противоиона за счет взаимодействия с фторидом бора (III) или другими кислотами Льюиса:



В присутствии кислот Льюиса  $\sigma$ -комплексы образуются и с хлороводородом.

Так как при образовании  $\sigma$ -комплекса происходит разрушение  $\pi$ -системы ароматического ядра, для таких комплексов характерны глубокие изменения в спектрах. Заряд в  $\sigma$ -комп-

лексе полностью сосредоточен в ароматическом ядре и делокализован между несколькими атомами углерода:



При образовании  $\sigma$ -комплексов происходит резкое увеличение электрической проводимости раствора.

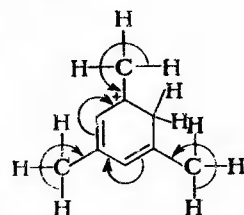
Основным путем превращения аренониевых ионов в растворе является отрыв протона с регенерацией ароматической системы. В связи с этим, уменьшая основность среды, удается повысить устойчивость аренониевых ионов и изучить строение  $\sigma$ -комплексов спектральными методами. Особенно плодотворным оказалось использование суперкислотных растворителей (см. гл. IV). Используя этот метод, в последние годы удалось получить стабильные  $\sigma$ -комплексы для большинства ароматических углеводородов и охарактеризовать их спектральными методами, главным образом методом ЯМР [19, с. 338; 174]. В некоторых случаях удается получить эти комплексы в твердом виде и исследовать их строение рентгенографическим методом [44, 1987, т. 109, с. 882].

Поскольку при образовании аренониевых ионов в ароматическом кольце локализуется целый положительный заряд, влияние электронных эффектов заместителей на относительную стабильность  $\sigma$ -комплексов должно быть значительно больше, чем в случае  $\pi$ -комплексов.

Таким образом, можно ожидать, что реакция электрофильного замещения будет происходить через стадию образования сначала  $\pi$ -комплекса, а затем  $\sigma$ -комплекса. Для того чтобы сделать вывод, строение какого из этих комплексов ближе к строению переходного состояния реакции замещения, следует сопоставить относительные стабильности  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексов со скоростями реакций электрофильного замещения. В качестве меры стабильности комплексов используют значения относительных констант равновесия образования комплексов (для бензола  $K_{отн} = 1$ ). Ниже представлены относительные скорости бремирования ароматических углеводородов и стабильности соответствующих  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов [12, 1971, т. 4, с. 240]:

	$K_{отн}^{\pi}$	$K_{отн}^{\sigma}$	$k_{отн}$
Бензол	1,0	1	1
Толуол	1,5	790	605
1,2-Диметилбензол	1,8	7900	5300
1,3-Диметилбензол	2,0	$1 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$
1,4-Диметилбензол	1,6	3200	2500
1,2,3-Триметилбензол	2,4	$2 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$
1,2,4-Триметилбензол	2,2	$2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
1,3,5-Триметилбензол	2,6	$6,3 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$

Стабильность  $\pi$ -комплексов довольно слабо меняется при введении алкильных заместителей в ароматическое ядро, тогда как стабильность  $\sigma$ -комплексов должна резко увеличиваться по мере накопления алкильных групп, проявляющих  $+F$ - и  $+C$ -эффекты. Кроме того, если  $\pi$ -комплексы изомерных ксилолов и триметилбензолов очень близки по стабильности,  $\sigma$ -комплексы *m*-ксилола и мезителена значительно более стабильны, чем комплексы изомерных им углеводородов. Это связано с тем, что только при *meta*-расположении алкильных групп все они способны стабилизировать возникающий положительный заряд за счет эффекта сверхсопряжения:



Сопоставляя скорости галогенирования ароматических углеводородов со стабильностями комплексов, можно сделать вывод, что наблюдается явная симбатность между относительными стабильностями соответствующих  $\sigma$ -комплексов и скоростями галогенирования. Таким образом, строение активированного комплекса в реакциях электрофильного замещения близко к строению соответствующего  $\sigma$ -комплекса. К этому выводу можно прийти также, используя уже рассмотренный постулат Хэммонда. Образование  $\sigma$ -комплекса должно быть в большинстве случаев сильно эндотермичным процессом, так как при этом происходит разрушение ароматической системы. В соответствии с постулатом Хэммонда, переходное состояние оказывается на координате реакции близко к конечному состоянию, т. е. к  $\sigma$ -комплексу (рис. XIV-1).

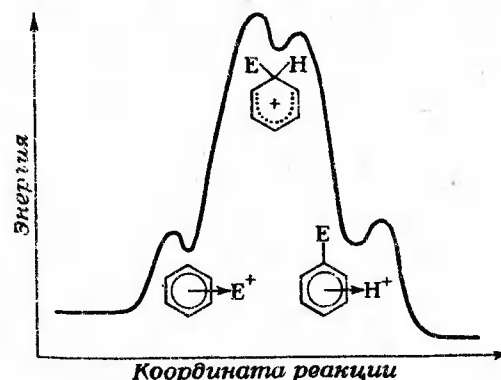
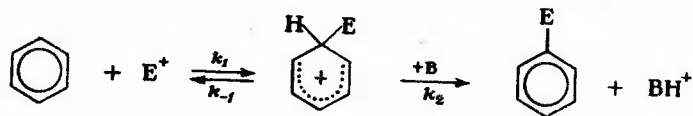


Рис. XIV-1. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции электрофильного замещения в бензоле

В общем случае реакцию электрофильного замещения можно представить следующей кинетической схемой:



Используя принцип стационарности, можно получить выражение для скорости процесса

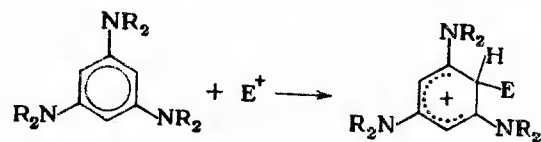
$$v = k_1 k_2 [\text{ArH}] [\text{E}^+] [\text{B}] / (k_{-1} + k_2 [\text{B}]) \quad (\text{XIV-1})$$

Если  $k_2 [\text{B}] \gg k_{-1}$ , уравнение XIV-1 переходит в следующее

$$v = k_1 [\text{ArH}] [\text{E}^+] \quad (\text{XIV-2})$$

Скоростьюопределяющей является первая стадия, и реакция сопровождается первичным кинетическим изотопным эффектом. Как мы видели, это наиболее часто встречающийся случай в реакциях электрофильного замещения.

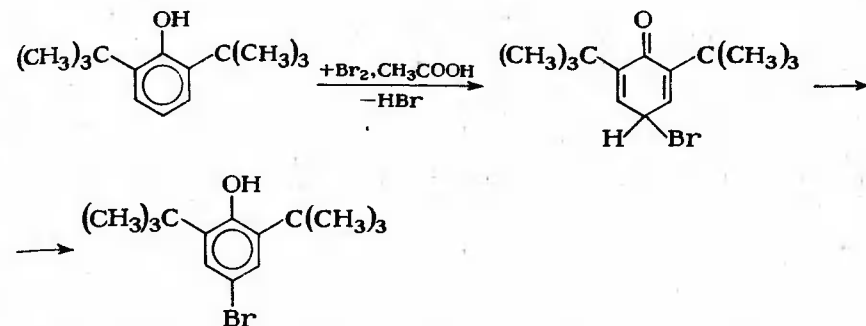
Хотя реакции, в которых первая стадия не является скоростьюопределяющей, достаточно редки, их изучение принципиально интересно, так как позволяет доказать двухстадийный характер процесса. Легко заметить, что при увеличении стабильности промежуточного  $\sigma$ -комплекса, а также замедлении второй стадии реакции можно надеяться зафиксировать малостабильный интермедиат (см. рис. XIV-1). Действительно,  $\sigma$ -комплекс бензолов с рядом электрофильных реагентов [34, 1972, т. 84, с. 95-55, 1968, с. 4265]:



где  $\text{E}^+ = \text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$ .

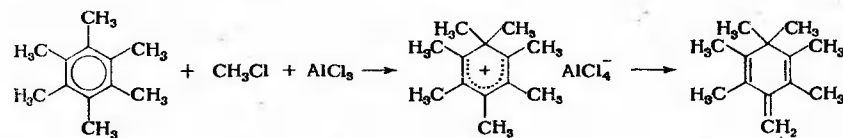
Отрыв протона от некоторых ионов такого типа происходит только при действии сильных оснований. Стабильность  $\sigma$ -комплексов в этом случае связана в первую очередь со значительным  $+S$ -эффектом диалкиламиногрупп.

Промежуточное соединение удалось выделить и в следующей реакции [47, 1971, с. 1122]:



Этому способствует то, что в отличие от большинства реакций электрофильного ароматического замещения, где промежуточный  $\sigma$ -комплекс положительно заряжен, в данном случае образуется незаряженный интермедиат. Как и следовало ожидать, образование конечного продукта в этой реакции сопровождается значительным первичным кинетическим изотопным эффектом водорода ( $k_H/k_D = 4,2$ ), так как на скоростьопределяющей стадии происходит отрыв протона.

Выделить промежуточный  $\sigma$ -комплекс удалось и в тех случаях, когда его распад затруднен из-за отсутствия протона, способного отщепляться с регенерацией ароматической системы:

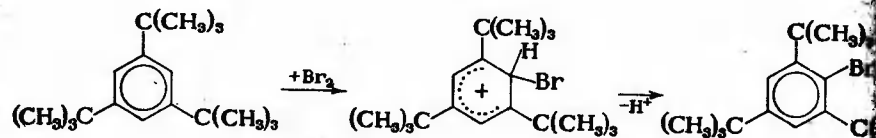


Так как на второй стадии не происходит образования ароматического соединения, она идет значительно медленнее, и промежуточный  $\sigma$ -комплекс удается зафиксировать, например, спектральными методами [54, 1958, т. 4, с. 178].

Выделение  $\sigma$ -комплексов может служить дополнительным аргументом в пользу того, что они действительно являются интермедиатами в реакциях электрофильного ароматического замещения.

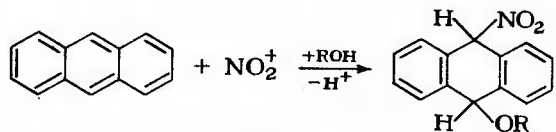
Если в уравнении (XIV-1)  $k_1 \gg k_2 [\text{B}]$ , скоростьюопределяющей является вторая стадия реакции — отщепление протона. В этом случае реакция сопровождается заметным кинетическим изотопным эффектом водорода, а скорость реакции зависит от концентрации присутствующего основания.

Отщепление протона может быть затруднено вследствие неблагоприятных стерических взаимодействий. Так, в реакции

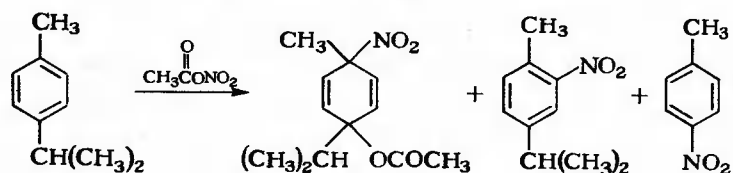


$k_H/k_D = 3,2$  [33, 1960, т. 14, с. 219]. Это является следствием того, что в промежуточном  $\sigma$ -комплексе атом углерода у которого идет замещение, приобретает тетраэдрическую конфигурацию, так как находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, атом брома оказывается выведенным из плоскости ароматического ядра. В конечном продукте после отрыва протона атом брома должен располагаться в этой плоскости, что приводит к значительному стерическому взаимодействию с объемистыми третьютильными группами. В результате отрыв протона идет медленно и вторая стадия реакции становится скоростью определяющей.

Распад  $\sigma$ -комплекса с отщеплением протона является основным направлением реакции. В некоторых случаях, если в реакционной системе присутствуют достаточно сильные нуклеофилы, могут образоваться продукты присоединения нуклеофильного реагента к  $\sigma$ -комплексу. Такая реакция идет, например, при нитровании антрацена в присутствии гидроксилсодержащих соединений [26, 1976, т. 21, с. 247]:



Аналогичная реакция протекает при нитровании *n*-цимола ацетилнитратом, причем в этом случае электрофил присоединяется к атому углерода, у которого уже стоит заместитель (ипсо-атака) [44, 1974, т. 96, с. 4335]:



И в этом случае первоначально образующийся  $\sigma$ -комплекс быстрее присоединяет нуклеофил, чем отщепляет протон, и в результате идет реакция нитроацетоксилирования. Подробно механизм этих реакций обсуждается в [14, 1974, т. 3, с. 167]. Все сказанное выше подтверждает, что вывод о течении реакции электрофильного замещения через промежуточное образование  $\sigma$ -комплексов действительно является правильным. Что касается

$\pi$ -комплексов, то они, бесспорно, могут образовываться в условиях электрофильного ароматического замещения в качестве интермедиатов, но, как правило, их образование является быстрой предравновесной стадией. Случай, когда образование  $\pi$ -комплексов может быть скоростью определяющей стадией, будут рассмотрены позднее.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Дополнительные подтверждения того, что переходное состояние в реакциях электрофильного ароматического замещения близко по строению к  $\sigma$ -комплексу, можно получить, изучая реакционную способность полициклических ароматических углеводородов. В этих случаях различия в энергиях исходной молекулы и образующегося  $\sigma$ -комплекса ( $\Delta E_{\text{лок}}$ ) могут быть рассчитаны рядом квантовомеханических методов (см. гл. IX). Если строение активированного комплекса действительно близко к строению  $\sigma$ -комплекса, между величинами  $\lg k$  и  $\Delta E_{\text{лок}}$  должна наблюдаться корреляция. Это действительно было показано для ряда реакций электрофильного замещения [9, с. 375].

Коэффициент пропорциональности в уравнении  $\lg k_{\text{отн}} = \alpha \Delta E_{\text{лок}}$ , должен зависеть от положения переходного состояния на координате реакции. Чем ближе переходное состояние к  $\sigma$ -комплексу, тем больше значение  $\alpha$ . Для реакции хлорирования  $\alpha$  больше, чем для реакции нитрования (0,48 и 0,24 соответственно) [47, 1957, с. 342]. Этого и следовало ожидать, исходя из применения постулата Хэммонда. Для менее активного электрофила — молекулы хлора — реакция образования  $\sigma$ -комплекса является более эндотермичной, и переходное состояние находится дальше по координате реакции, т. е. ближе к  $\sigma$ -комплексу.

Наличие хорошей корреляции между  $\lg k$  и  $\Delta E_{\text{лок}}$  может служить дополнительным аргументом в пользу того, что переходное состояние в рассматриваемых реакциях близко по строению к  $\sigma$ -комплексу.

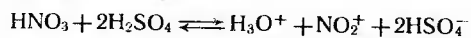
## ОРИЕНТАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СУБСТРАТА НА СКОРОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА

В ряде случаев скорость электрофильного замещения может определяться не взаимодействием электрофильного реагента с ароматическим соединением, а стадией генерации электрофила. На то, какая стадия является скоростью определяющей, сильно влияет кислотность среды.

Если скорость образования нитроний-катиона в реакции нитрования достаточно велика, то суммарная скорость процесса зависит как от природы, так и от концентрации ароматического



субстрата. Это имеет место при нитровании нитрующей смесью где равновесие



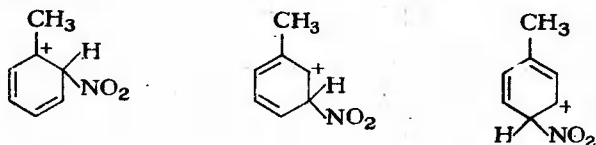
устанавливается быстро по сравнению со скоростью реакции ароматическим углеводородом. В то же время в чистой азотной кислоте образование нитроний-катиона за счет автопротолиза азотной кислоты протекает значительно медленнее. Поэтому для малореакционноспособных субстратов скорость реакции по-прежнему определяется стадией взаимодействия электрофила с ароматической системой, а для высокорекционноспособных соединений суммарная скорость процесса лимитируется скоростью образования нитроний-катиона, и все субстраты реагируют с одинаковой скоростью.

Данные о влиянии заместителей в реакциях электрофильного замещения можно получить, установив изомерный состав продуктов нитрования монозамещенных производных бензола. Ниже показан выход (в %) *орто*-, *мета*- и *пара*-производных, образующихся при нитровании соединений типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  [5, с. 359]:

	<i>орто</i>	<i>пара</i>	<i>мета</i>		<i>орто</i>	<i>пара</i>	<i>мета</i>
OCH <sub>3</sub>	44	54	2	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	62,3	7,7
OH	40	60	—	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15,8	72,7	11,5
F	12,4	87,6	—	CHCl <sub>2</sub>	23,3	42,4	33,8
Cl	29,6	69,5	0,9	CCl <sub>3</sub>	6,8	28,7	64,5
Br	36,5	62,3	1,2	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24	4	72
I	37,9	60	2,1	COOH	18,5	1,3	80,2
CH <sub>3</sub>	58,5	37,1	4,4	CN	17	2	81
CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	17	78,2	4,5	NO <sub>2</sub>	6,4	0,3	93,3
CH <sub>2</sub> Cl	32	52,5	15,5	$\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	100
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	45,0	48,5	6,5	CF <sub>3</sub>	—	—	90

Относительное количество продуктов мононитрования должно определяться стадией образования  $\sigma$ -комплекса. Как мы видим, переходное состояние этой стадии близко по структуре к конечному состоянию, т. е. к  $\sigma$ -комплексу. Следовательно, для определения влияния заместителей на соотношение продуктов мы должны рассмотреть относительные стабильности образующихся  $\sigma$ -комплексов. Чем более стабилен  $\sigma$ -комплекс, тем с большей скоростью будет образовываться соответствующее нитропроизводное. Рассмотрим несколько примеров.

**Нитрование толуола.** При нитровании толуола, в зависимости от места присоединения нитроний-катиона, могут образовываться три изомерных  $\sigma$ -комплекса:



Так как исходное состояние одно и то же во всех случаях, относительная стабильность  $\sigma$ -комплексов определяется влиянием метильной группы. При присоединении нитроний-катиона в *мета*-положение  $\sigma$ -комплекс стабилизирован по сравнению с  $\sigma$ -комплексом бензола только за счет  $+F$ -эффекта метильной группы. В то же время при присоединении нитроний-катиона в *орто*- или *пара*-положение стабилизация комплекса возможна за счет как  $+F$ , так и  $+C$ -эффекта метильной группы. Так как строение активированных комплексов, приводящих к интермедиату, близко к строению  $\sigma$ -комплексов, реакция должна преимущественно идти в *орто*- и *пара*-положения. Отметим, что при этом заместитель оказывается в прямом полярном сопряжении с положительно заряженным электронодефицитным атомом углерода.

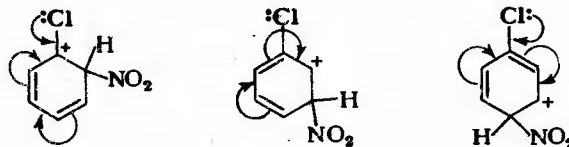
Сравним теперь относительные скорости нитрования бензола и толуола. Можно считать, что введение метильной группы сказывается главным образом на стабильности  $\sigma$ -комплекса. При присоединении нитроний-катиона в любое из положений толуола  $\sigma$ -комплекс оказывается более стабильным, чем  $\sigma$ -комплекс бензола за счет большей делокализации положительного заряда. Следовательно, скорость нитрования толуола во все положения больше, чем скорость нитрования бензола, а реакция преимущественно идет в *орто*- и *пара*-положения.

**Нитрование анизола.** В исходном состоянии (I) молекула стабилизирована за счет сопряжения метоксигруппы с бензольным ядром:



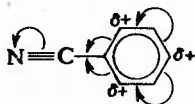
Если происходит присоединение нитроний-катиона в *орто*- или *пара*-положение (II), сопряжение еще более увеличивается, так как теперь метоксигруппа находится в прямом полярном сопряжении с карбкатионным центром. Это должно увеличивать стабильность  $\sigma$ -комплекса. В то же время  $\sigma$ -комплекс несколько дестабилизирован вследствие того, что метоксильная группа проявляет  $-F$ -эффект. Так как  $+C$ -эффект метоксильной группы превышает ее  $-F$ -эффект,  $\sigma$ -комплекс при присоединении нитроний-катиона в *орто*- или *пара*-положение будет стабильнее, чем для бензола, и реакция нитрования будет идти с большей скоростью. В то же время нитрование анизола в *мета*-положение, когда сказывается только  $-F$ -эффект метоксильной группы, должно идти медленнее, чем нитрование бензола. Таким образом, должны образовываться продукты *орто*- и *пара*-замещения.

**Нитрование хлорбензола.** Как и в случае анизола,  $\sigma$ -комплекс и соответствующее ему переходное состояние имеют меньшую энергию при присоединении нитроний-катиона в *орто*- и *пара*-положения, что и приводит к *орто*-*пара*-ориентации. Однако  $+C$ -эффект галогенов меньше, чем их  $-F$ -эффект, который дестабилизирует катионное переходное состояние. В результате реакция идет медленнее, чем для незамещенного бензола, но с *орто*-*пара*-ориентацией:



**Нитрование бензонитрила.** В этом случае за счет сильного  $-F$ -эффекта дестабилизированы все три  $\sigma$ -комплекса. Однако в случае присоединения нитроний-катиона в *орто*- и *пара*-положения образующиеся  $\sigma$ -комплексы дополнительно дестабилизированы, так как при их образовании существенно уменьшается сопряжение заместителя с ароматическим ядром, имеющееся в исходном

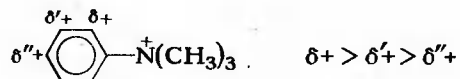
состоянии за счет  $-C$ -эффекта цианогруппы:



В результате реакция во все положения идет медленнее, чем для незамещенного бензола, и образуется преимущественно *meta*-замещенное производное.

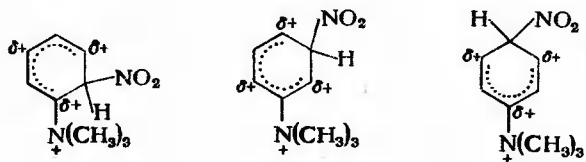
Следует обратить внимание, что такое рассмотрение (сопоставление влияния заместителей на энергию исходного и переходного состояний, последнее из которых мы считаем близким к  $\sigma$ -комплексу) делает ненужным деление эффектов на статические и динамические и не связывает реакционную способность с распределением электронной плотности только в исходном состоянии. То, что такой подход является плодотворным, показывает следующий пример.

**Нитрование триметилфениламмоний-катиона.** Триметиламмониевая группа не обладает  $-C$ -эффектом из-за отсутствия вакантных свободных орбиталей и проявляет только  $-F$ -эффект. Исходя из того, что  $F$ -эффект уменьшается с расстоянием, можно ожидать следующего распределения зарядов в ароматическом ядре:



Если считать, что атака электрофильным реагентом осуществляется в месте максимальной электронной плотности в исходном соединении, следует ожидать, что нитрование будет осуществляться преимущественно в *para*-положение, наиболее удаленное от заместителей. В действительности реакция полностью идет в *meta*-положение.

Рассмотрим строение соответствующих  $\sigma$ -комплексов:



При присоединении нитроний-катиона в *ortho*- или *para*-положение в переходном  $\sigma$ -комплексе атом углерода, связанный с триметиламмониевой группировкой, несет положительный заряд и электростатическое отталкивание одинаковых зарядов дестабилизирует  $\sigma$ -комплекс. При замещении в *meta*-положении образуется  $\sigma$ -комплекс, в котором положительные заряды находятся на большом расстоянии друг от друга, энергия комплекса и, следовательно, энергия приводящего к нему переходного состояния ниже, что и приводит к преимущественной *meta*-ориентации. Если вводить между ароматическим ядром и триметиламмониевой группировкой метиленовые группы, расстояние между положительными зарядами увеличивается, электростатическое отталкивание уменьшается и *meta*-ориентация постепенно заменяется *ortho-para*-ориентацией [47, с. 2440; 47, 1927, с. 250, 810]:

	Выход <i>meta</i> -нитро- производного, %
$C_6H_5N^+(CH_3)_3$	100
$C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3$	88
$C_6H_5CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$	19
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$	5

Аналогичное влияние могут производить и другие заместители, индуцирующие значительный положительный заряд на атоме, связанном с ароматическим кольцом. Так, при нитровании фенилтриметана образуется 67% *meta*-нитропроизводного, тогда как при нитровании 2-фенилнитроэтана — только 13% [47, 1927, с. 872; 47, 1929, с. 2225].

Становится понятным, почему ориентация при нитровании анилина сильно зависит от кислотности среды. В реакцию при проведении ее в разбавленной кислоте вступает непротонированная форма анилина, которая, хотя и находится в очень малой концентрации, но является более реакционно-способной, чем протонированная форма ( $+C$ -эффект!). Если реакция проводится в концентрированной кислоте, где свободного анилина практически не остается, идет очень медленное нитрование протонированной формы, и ориентация становится аналогичной той, которая наблюдается при нитровании триметилфениламмонийного катиона.

Исходя из распределения изомеров при нитровании, а также используя значения относительных констант скорости нитрования бензола и его замещенных, можно рассчитать парциальные скорости замещения для различных положений соединенный  $C_6H_5X$  относительно одного из положений в бензоле. Эти значения обычно называют парциальными факторами скорости ( $o_f$ ,  $m_f$ ,  $p_f$ ), например:

$$k_{C_6H_5X \cdot o} / k_0 = o_f$$

где  $k_0$  — константа скорости для одного из положений бензола, т. е.  $k_0 = k_{C_6H_6} / 6$ .

Значения парциальных факторов скорости могут быть вычислены по формулам\*:

$$o_f = C_o \cdot 3k_{отн} / 100; \quad m_f = C_m \cdot 3k_{отн} / 100; \quad p_f = C_p \cdot 6k_{отн} / 100,$$

где  $k_{отн}$  — суммарная относительная скорость нитрования ( $k_{C_6H_5X} / k_{C_6H_6}$ );  $C_o$ ,  $C_m$ ,  $C_p$  — содержание *ortho*-, *meta*- и *para*-нитропроизводных, %.

Аналогичный расчет может быть проведен и для других реакций электрофильного замещения.

Как мы видели, в переходном состоянии в *ortho*- и *para*-положениях по отношению к реакционному центру локализован значительный положительный заряд, и *ortho*- и *para*-заместители находятся в прямом полярном сопряжении с электронодефицитным атомом углерода. Если рассматривать только скорости замещения в *meta*- и *para*-положения, где отсутствует стерическое влияние

\* Другие методы определения значений относительных констант скоростей рассмотрены в гл. XX.

Таблица XIV

Реакционные параметры  $\rho$  реакций электрофильного ароматического замещения [17, 1963, т. 1, гл. 2]

Реакция	Условия	$k_{C_6H_5CH_3}/k_{C_6H_6}$	$\rho^+$
Бромирование	$Br_2$ , 85 %-я $CH_3COOH$ , 25 °C	606	-12,1
Хлорирование	$Cl_2$ , $CH_3COOH$ , 25 °C	344	-10,0
Ацетилирование	$CH_3COCl/AlCl_3$ , дихлорэтан, 25 °C	128	-9,1
Хлорирование	$HOCl/HClO_4$ , вода, 25 °C	60	-6,7
Бромирование	$NOBr/HClO_4$ , 50 %-й диоксан, 25 °C	36	-6,2
Нитрование	$HNO_3$ /нитрометан, 30 °C	21	-5,6
Метилирование	$CH_3Cl/GaCl_3$ , толуол, 25 °C	5,5	-3,1

заместителя, можно ожидать, что будет наблюдаться корреляция между  $\lg k_{отн}$  и  $\sigma^+$ -константами Брауна. Так как в переходном состоянии локализуется почти целый положительный заряд, можно также ожидать, что  $\rho$  — функция изменения электронной плотности на реакционном центре — будет иметь большое абсолютное значение и отрицательный знак. Действительно, эти предсказания выполняются для всех реакций электрофильного ароматического замещения (табл. XIV-1).

Если стадия образования  $\sigma$ -комплекса является скоростью определяющей, то между величинами  $\rho$  и отношением парциальных факторов скорости для замещения в *para*- и *meta*-положении должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\lg (p_i/m_i) = \rho(\sigma_i^+ - \sigma_m^+).$$

Таким образом, между позиционной селективностью, т. е. соотношением *para*- и *meta*-изомеров, а также субстратной селективностью, мерой которого является величина  $\rho$ , должно соблюдаться симбатное соотношение. Действительно, существование таких соотношений и их большая общность неоднократно отмечались в литературе [17, 1963, т. 1, с. 35; 44, 1959, т. 81, с. 332; 44, 1979, т. 101, с. 1337]. Наличие отклонений от этого соотношения обычно рассматривается как указание на то, что механизм реакции отличается от обычного механизма электрофильного замещения [12, 1971, т. 4, с. 240; 44, 1976, т. 98, с. 296].

Для качественного объяснения изменений в абсолютных значениях  $\rho$  при варьировании строения реагента следует воспользоваться принципом БЭП и постулатом Хэммонда в расширенном трактовке. Сравним, например, хлорирование молекулярным хлором и хлорноватистой кислотой в хлорной кислоте. В последнем случае хлорирующим агентом является  $Cl^+$  и отпадает необходимость разрыва связи  $Cl-Cl$ . Реакция становится менее эндотермичной и, в соответствии с постулатом Хэммонда, переходное состояние находится раньше на координате реакции. В пер-

ходном состоянии на ароматическом кольце локализован меньший положительный заряд, что и приводит к меньшему значению  $\rho$ .

При проведении реакции в газовой фазе отпадает необходимость десольватации электрофильного агента, что должно приводить к уменьшению эндотермичности процесса образования  $\sigma$ -комплекса и к более раннему переходному состоянию. Действительно, для реакции нитрования ароматических углеводородов в газовой фазе  $\rho = 3,87$  [44, 1987, т. 109, с. 5092].

Поскольку как величина  $\rho$ , так и величина  $\alpha$ , характеризующая чувствительность скорости процесса электрофильного замещения к варьированию структуры для полициклических углеводородов, зависят от положения переходного состояния на координате реакции, между ними наблюдается параллель (ср. со стр. 390).

При уменьшении эндотермичности стадии образования  $\sigma$ -комплекса не только происходит уменьшение селективности реакции, но и понижается высота активационного барьера, и реакция идет с большей скоростью. Таким образом, реакционная способность и селективность изменяются в разные стороны — наблюдается антибатная зависимость между реакционной способностью и селективностью. Это характерно практически для всех реакций электрофильного замещения.

В последние годы с использованием уравнения Маркуса удалось дать количественную интерпретацию изменениям величин  $\rho$  и  $E^\ddagger$  в реакциях электрофильного замещения [28, 1984, т. 20, с. 1143; 28, 1987, т. 23, с. 1008].

#### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОТНОСИТЕЛЬНОЕ КОЛИЧЕСТВО ОРТО- И ПАРА-ИЗОМЕРОВ

Соотношение *орто*- и *пара*-изомеров в реакциях электрофильного ароматического замещения зависит как от стерических, так и от электронных эффектов заместителей. По мере увеличения эффективного объема заместителя количество *орто*-изомера уменьшается, так как в приводящем к нему  $\sigma$ -комплексе появляется стерическое взаимодействие входящего заместителя с имеющимся в молекуле, которое повышает энергию  $\sigma$ -комплекса и ведущего к нему переходного состояния. Это особенно ясно видно при сопоставлении реакционной способности алкилбензолов (см. стр. 386).

Роль стерических влияний тем больше, чем ближе переходное состояние к  $\sigma$ -комплексу. Ниже показано соотношение изомеров (в %) при арилсульфонировании толуола ядернозамещенными фенилсульфохлоридами в присутствии хлорида алюминия, когда наиболее вероятно, что электрофильным агентом является ионная пара  $ArSO_2^+ AlCl_4^-$  [12, 1971, т. 4, с. 240]:

	$k_{C_6H_5CH_3}/k_{C_6H_6}$	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
<i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	2,8	51,0	8	41
<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	7,5	37,0	8	55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl	9,0	28,4	8,7	62,9
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	17,0	14,5	1,0	85,5
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	83,0	5,6	1,0	94,4

При введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро арилсульфохлорида стабильность ионной пары увеличивается. Это приводит к тому, что переходное состояние приближается по строению к  $\sigma$ -комплексу. Чем ближе переходное состояние к  $\sigma$ -комплексу, тем больше стерическое взаимодействие между входящей группировкой и заместителем, находящимся в *орто*-положении (можно считать, что заместители в сульфохлориде, находясь в *пара*-положении, практически не изменяют его эффективного объема). Таким образом, введение электронодонорных заместителей должно приводить к уменьшению вероятности *орто*-замещения, что и имеет место в действительности. Кроме того, можно заметить, что приближение строения переходного состояния к строению  $\sigma$ -комплекса увеличивает субстратную селективность (отношение  $k_{C_6H_5CH_3}/k_{C_6H_6}$  растет).

Количество *орто*-изомера уменьшается при увеличении объема реагента. В то время как при алкилировании соединений C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> получают значительные количества *орто*-производных, при ацилировании *орто*-изомер практически не образуется. Это связано с тем, что комплекс реагента с молекулой хлорида алюминия имеет значительно больший объем в случае реакции ацилирования. При реакциях алкилирования количество *орто*-изомера максимально в случае первичных алкилгалогенидов, имеющих минимальный объем.

При рассмотрении соотношения *орто*- и *пара*-изомеров, образующихся при нитровании галогенбензолов, следует иметь в виду два фактора. Во-первых, эффективный объем атомов галогена увеличивается от фтора к йоду, что должно приводить к увеличению отношения *пара/орто*. Во-вторых, за счет полярного эффекта галогена *орто*-положения должны быть дестабилизированы существенно больше, чем *пара*-положения (*S*-эффект затухает с расстоянием значительно слабее). Этот эффект должен приводить к росту отношения *пара/орто* по мере увеличения —*F*-эффекта галогена, т. е. от йода к фтору. Таким образом, эти факторы действуют в противоположных направлениях. Анализ экспериментальных данных (см. стр. 386) показывает, что второй из рассмотренных факторов является преобладающим.

#### АНОМАЛЬНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В некоторых реакциях электрофильного замещения с очень реакционноспособными реагентами отсутствует соответствие ме-

ду внутримолекулярной (позиционной) и межмолекулярной (субстратной) селективностью. Так, при нитровании толуола тетрафторборатом нитрония NO<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> в сульфолане образуется 65,4% *орто*-, 2,8% *мета*- и 31,5% *пара*-изомера, т. е. позиционная селективность весьма высока. В то же время отношение реакционных способностей толуола и бензола в тех же условиях равно 1,67 [39, 1965, т. 43, с. 3279]. Если из этих значений рассчитать парциальные скорости нитрования в отдельные положения толуола, можно прийти к выводу, что метильная группа в *мета*-положении не только не ускоряет реакцию замещения, но действует в обратном направлении. Аналогичные аномалии наблюдаются и в некоторых других реакциях. Очевидно, что в этом случае субстратная и позиционная селективности характеризуют различные стадии реакции.

Для объяснения этих данных были высказаны два предположения. По мнению Ола, при использовании весьма реакционноспособных реагентов скоростьопределяющей стадией процесса может стать стадия образования  $\pi$ -комплекса [44, 1974, т. 96, с. 2892]. При этом субстратная селективность будет определяться относительной стабильностью  $\pi$ -комплексов, которая мало чувствительна к введению заместителей. Перестройка  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс осуществляется на быстрой стадии, ответственной за позиционную селективность. Ола было показано, что при алкилировании бензола и толуола бензилгалогенидами при смене галогена происходит изменение субстратной селективности, тогда как позиционная селективность остается постоянной. Приводимые ниже данные характеризуют влияние изменения галогена на селективность алкилирования ароматических углеводородов в нитрометане [44, 1972, т. 94, с. 7448]:

AIX <sub>4</sub>	Cl	Cl	Cl	Br	Br	Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> X	F	Cl	Br	F	Cl	Br
$k_{C_6H_5CH_3}/k_{C_6H_6}$	3,3	5,4	7,6	3,3	6,2	8,9
Выход изомеров, %						
<i>орто</i>	41,2	42,4	39,9	40,7	21,0	39,4
<i>мета</i>	5,8	6,2	5,8	5,7	6,0	5,8
<i>пара</i>	53,0	51,4	54,3	53,7	53,0	55,0

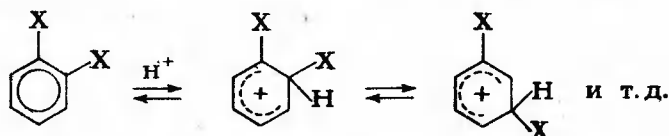
Если предположить, что реакция протекает по следующей схеме



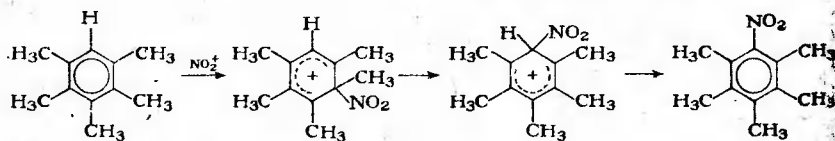
можно объяснить тот факт, что изменение природы галогена сказывается на субстратной селективности и не сказывается на позиционной. При образовании  $\pi$ -комплекса из ионной пары

$R^+ AlX_4^-$  и ароматического углеводорода природа галогена влияет на скорость. Так как эта стадия является скоростью определяющей межмолекулярная селективность изменяется. В то же время относительные количества образующихся *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров определяются различиями в энергиях переходных состояний последующей быстрой стадии, которая не влияет на суммарную скорость.

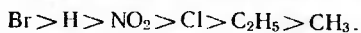
Несоответствие между позиционной и субстратной селективностью может быть также связано с тем, что первоначально, на скорость определяющей стадии,  $\sigma$ -комплексы образуются неселективно, а затем, на быстрой стадии, происходит перегруппировка в более стабильный  $\sigma$ -комплекс. Установлено, что в арениевых ионах достаточно часто происходят перегруппировки за счет 1—2-сдвига одной из группировок [174]:



Таким образом, место первоначальной атаки электрофила не обязательно соответствует строению  $\sigma$ -комплекса, образующегося на последующих стадиях реакции. Так, при взаимодействии пентаметилбензола с азотной кислотой в фторсульфоновой кислоте первоначально образуется арениевый ион III, который далее перегруппировывается, и конечным продуктом реакции является нитросоединение, соответствующее атаке иона нитрония на незамещенное положение субстрата [30, 1973, с. 2163]:

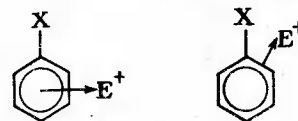


Аналогичные перегруппировки характерны и для других арениевых ионов. По миграционной способности группировки располагаются в следующий ряд [174]:

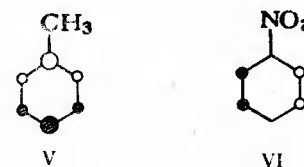


Отсутствие соответствия между стабильностями изомерных  $\sigma$ -комплексов и соотношением образующихся изомерных продуктов может быть связано и со следующим обстоятельством. Как показано в работах [28, 1981, т. 17, с. 1945; 28, 1983, т. 19, с. 1129] ряд данных по селективности реакций электрофильного замещения может быть количественно интерпретирован, если предположить, что скоростью определяющей стадией является образование локализованного  $\pi$ -комплекса типа IV, в котором электрофильный агент

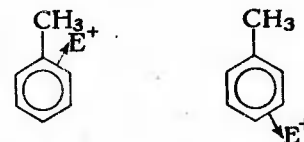
присоединяется по C—C-связи ароматического кольца:



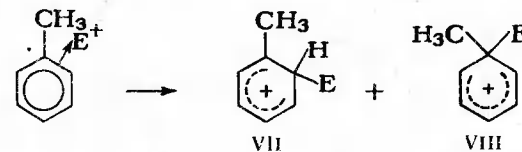
Образование такого комплекса осуществляется за счет взаимодействия свободной орбитали электрофила с высшей занятой орбиталью ароматической молекулы. Ниже изображены высшие занятые молекулярные орбитали бензола с электронодонорным (V) и электроноакцепторным (VI) заместителями:



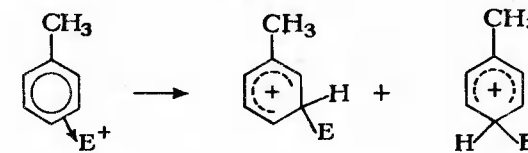
При взаимодействии электрофильного агента с молекулой толуола должны образовываться два изомерных локализованных  $\pi$ -комплекса:



Первый из них может давать продукт *орто*-замещения за счет образования как  $\sigma$ -комплекса VII, так и *ипсо*-комплекса VIII, который далее перегруппировывается:

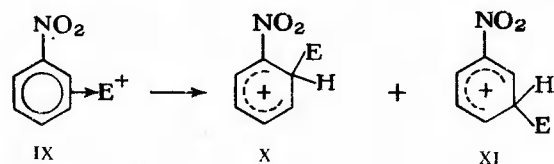


Из второго комплекса могут образовываться продукты *мета*- и *пара*-замещения:





При взаимодействии молекулы нитробензола с электрофильным агентом первоначально образуется локализованный  $\pi$ -комплекс IX, который может превращаться в комплексы X и XI и далее непосредственно в продукты *орто*- и *мета*-замещения. Продукт *пара*-замещения образуется за счет последующей перегруппировки комплекса XI (1—2-сдвиг группировки E):



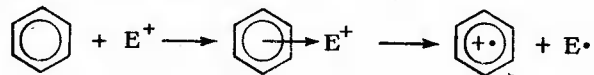
Возможно, именно с таким течением процесса связан тот факт, что при нитровании ароматических молекул с заместителями, проявляющими большой  $-C$ -эффект (CN, NO<sub>2</sub>), при преимущественной *мета*-ориентации количество *орто*-изомера обычно значительно больше, чем количество *пара*-изомера.

Роль локализованных  $\pi$ -комплексов в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду требует дальнейшего изучения.

Еще одна причина несоответствия между внутримолекулярной и межмолекулярной селективностью может заключаться в том, что в случае использования очень активных электрофильных агентов реакция может осуществляться при каждом столкновении реагирующих молекул, и скорость реакции определяется скоростью диффузии, или скоростью образования «комплекса соударения» [12, 1976, т. 16, с. 807; 47, В1968, с. 800; 47, В1969, с. 1]. Естественно, что при этом субстратная селективность очень мала. В то же время позиционная селективность по-прежнему определяется относительной стабильностью соответствующих  $\sigma$ -комплексов. Было показано, что высокая позиционная селективность в реакции нитрования соблюдается и в условиях диффузионного контроля [48, 1974, с. 382].

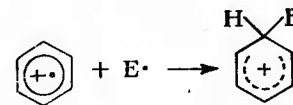
#### ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В последние десятилетия рассматривается еще один возможный механизм взаимодействия электрофильных агентов с ароматическими субстратами. Предполагается, что первоначально образуется донорно-акцепторный комплекс, в котором осуществляется одноэлектронный перенос с образованием ароматического катион-радикала [12, 1987, т. 20, с. 53; 44, 1977, т. 99, с. 5516; 54, 1977, т. 29, с. 579]:

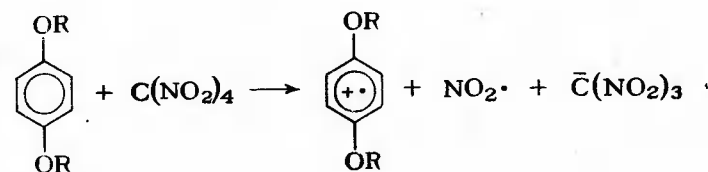


396

Последующая рекомбинация катион-радикала и радикала E приводит к образованию  $\sigma$ -комплекса:



В ряде случаев были получены косвенные доказательства того, что реакции электрофильного замещения действительно могут идти по этому механизму. Например, было установлено [44, 1987, т. 109, с. 5235, 7824], что взаимодействие алкоксибензолов с тетранитрометаном идет через стадию образования катион-радикала:



Поскольку распределение изомерных нитросоединений, образующихся в этой реакции, совпадает с тем, которое получается при нитровании азотной кислотой, был сделан вывод, что реакция и в последнем случае идет через катион-радикал.

По мнению сторонников этого подхода, механизм реакции подтверждается тем, что есть корреляция между распределением изомерных продуктов замещения и спиновой плотностью в соответствующих положениях катион-радикала. Кроме того, как и следовало ожидать, реакционная способность ароматических соединений меняется параллельно с изменением их потенциалов ионизации [44, 1981, т. 103, с. 7240]. (Противоположная точка зрения высказывается в [54, 1987, т. 43, с. 4035].) Некоторые исследователи придерживаются мнения, что одноэлектронный перенос с образованием катион-радикала является обязательной стадией всех реакций электрофильного замещения [129].

Хотя возможность такого течения реакции не вызывает сомнений, попытки продемонстрировать универсальность этой схемы пока оказываются неудачными. Так, в реакции нитрования бензола не был обнаружен эффект химической поляризации ядер. Не удается получить доказательств существования радикальных предшественников  $\sigma$ -комплексов и в других случаях [174, с. 231].

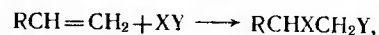
Таким образом, роль процессов одноэлектронного переноса в реакциях электрофильного ароматического замещения нельзя считать окончательно установленной.

397

## Глава XV

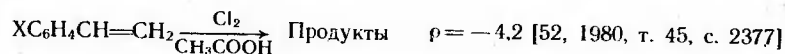
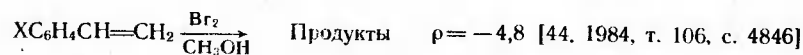
### АССОЦИАТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КРАТНЫМ СВЯЗЯМ \*

В настоящей главе будут рассмотрены реакции:

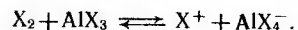


где  $XY = Hal_2, NHal, H_2O, RSCl, HOHal$  и т. д.

Все эти реагенты являются электрофильными, о чем свидетельствует большое ускорение реакции при введении в молекулу субстрата электронодонорных заместителей \*\*, например:



Такое влияние заместителей наводит на мысль, что реакция протекает за счет взаимодействия свободной орбитали реагента с  $\pi$ -орбиталью непредельного соединения, т. е. реакцию можно рассматривать как взаимодействие основания Льюиса — непредельного соединения — с кислотой Льюиса — электрофильным реагентом. В качестве последнего может выступать протон или другие катионы, а также молекулы, имеющие низкие по энергии свободные орбитали, такие, как молекулы галогена. Это предположение согласуется с тем фактом, что как протонные кислоты, так и кислоты Льюиса обычно катализируют реакции электрофильного присоединения. Так, при взаимодействии кислот Льюиса с молекулами галогенов возможно увеличение электрофильности реагента за счет комплексообразования:

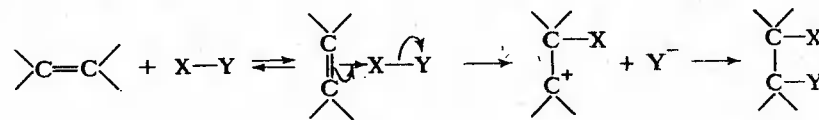


По аналогии с реакциями электрофильного замещения в ароматическом ряду можно предположить, что реакции электрофильного присоединения будут идти по следующему механизму:

\* См. [143—145; 11, 1973, т. 42, с. 1545; 11, 1983, т. 52, с. 4553; 13, 1975, т. 7 с. 439; 26, 1977, т. 22, с. 300].

\*\* Во всех случаях корреляция, с  $\sigma^+$ .

первоначально при взаимодействии  $\pi$ -системы с электрофильным реагентом образуется  $\pi$ -комплекс, который далее перегруппировывается в  $\sigma$ -комплекс карбкатионного типа. Далее, в отличие от реакций электрофильного замещения, не происходит отщепления протона, а идет присоединение нуклеофила, находящегося в растворе, с образованием продукта присоединения:



$$v = k \left[ \text{C}=\text{C} \right] [XY]. \quad (XV-1)$$

Можно ожидать, что как стадия образования  $\pi$ -комплекса, так и стадия взаимодействия катиона с нуклеофилом будут быстрыми, и скоростьюопределяющей будет стадия образования карбкатиона.

С данной схемой хорошо согласуется большое влияние заместителей на скорость реакции, лучшая корреляция с  $\sigma^+$ -константами Брауна, а также зависимость скорости реакции от полярности растворителя [44, 1975, т. 97, с. 1974]:

Растворитель	H <sub>2</sub> O	50%-й CH <sub>3</sub> OH	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH
$k$ (25 °C), л/(моль·с)	$2,5 \cdot 10^7$	$9,15 \cdot 10^5$	$6,85 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^2$	1,13
$\gamma$	3,4	1,97	1,04	-1,09	-1,64

При увеличении полярности среды (ионизирующая сила растворителя  $Y$  увеличивается) скорость реакции растет.

О карбкатионном характере переходного состояния в реакции электрофильного присоединения свидетельствует и хорошее соблюдение для этих реакций уравнения Грюнвальда — Унштейна [38, 1968, с. 3797].

В случае использования малореакционноспособных олефинов образование  $\pi$ -комплексов было подтверждено спектроскопическими методами [44, 1982, т. 104, с. 7599; 44, 1985, т. 107, с. 2464; 51, 1983, с. 1079, 1087; 104, 1981, т. 103, с. 2783]. Многие исследователи рассматривают эти комплексы как комплексы с переносом заряда. Константы образования этих комплексов малы, и они образуются на быстрой предравновесной стадии. Поскольку образование таких комплексов — экзотермический процесс, некоторые реакции электрофильного присоединения характеризуются кажущимися отрицательными энthalпиями активации [11, 1984, т. 53, с. 721; 51, 1983, с. 1079, 1087]. Роль комплексов с переносом заряда в реакциях электрофильного присоединения активно изучается [57, 1983, т. 15, с. 249].

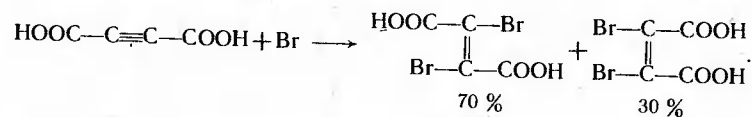


низации атома в  $\alpha$ -положении к карбокатионному центру приводит к росту доли аномального присоединения, что согласуется с предложенным механизмом. Таким образом, здесь наблюдается аналогия с реакциями электрофильного замещения в ароматическом ряду. В случае реакций электрофильного замещения образовавшийся катион почти всегда стабилизируется за счет отщепления протона, так как этот процесс сопровождается образованием весьма выгодной энергетически ароматической системы, а присоединение нуклеофила происходит редко. В реакциях электрофильного присоединения к непредельным соединениям, как правило, более выгодным является взаимодействие с нуклеофилом, но возможно и отщепление протона.

Казалось бы, карбокатионный механизм полностью согласуется с экспериментальными данными. Однако изучение стереохимии процесса показывает, что ситуация значительно сложнее и требует введения уточнений в наши представления о механизме реакции.

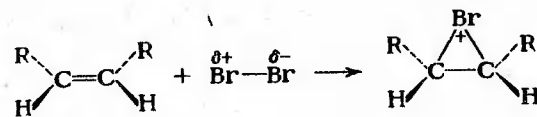
### СТЕРЕОХИМИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ И ПОНЯТИЕ О МОСТИКОВЫХ ИОНАХ

Если бы реакция присоединения проходила через образование классического карбокатиона, можно было ожидать, что реакция будет нестереоспецифичной, так как плоский карбокатион должен равновероятно атаковаться нуклеофилом с двух сторон (аналогия с мономолекулярным нуклеофильным замещением). В то же время хорошо известно, что во многих случаях реакции присоединения идут стереоселективно. Как правило, реакции присоединения галогенов протекают с образованием *анти*-аддуктов. Так, при присоединении брома к ацетилендикарбоновой кислоте преимущественно образуется дибромфумаровая кислота:

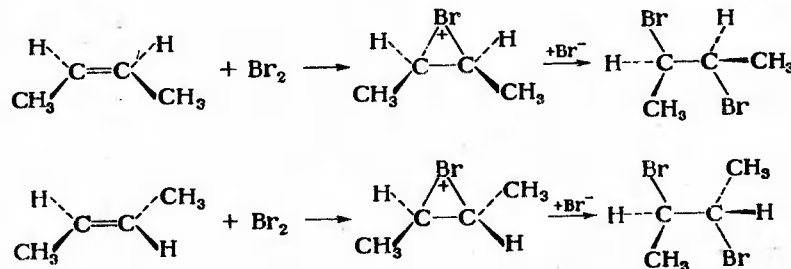


При присоединении брома к стереоизомерным бутенам реакция практически полностью идет как *анти*-присоединение [44, 1969, т. 91, с. 1477]. Стереоселективно протекает и присоединение брома к другим олефинам [44, 1987, т. 109, с. 515]. Возможные случаи стереоселективного течения реакции с преимущественным образованием продуктов *син*-присоединения будут рассмотрены ниже.

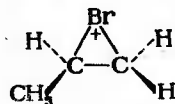
Для объяснения стереохимического течения реакции присоединения галогенов Робертсом и Кимбаллом [44, 1937, т. 59, с. 947] было высказано предположение, что образующийся на первой стадии катион имеет мостиковую структуру:



Атака нуклеофила на второй стадии должна осуществляться со стороны, противоположной мостику, что и объясняет *анти*-ориентацию присоединения. Например, *цис*-бутен-2 должен давать рацемический, а *транс*-бутен-2 — мезо-2,3-дибромбутан:

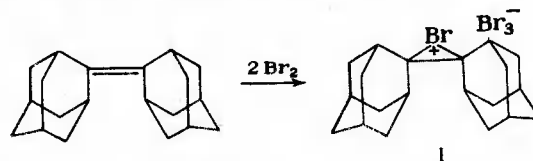


Существование мостиковых ионов в последние годы было подтверждено спектральными методами. Так было показано, что в ионе



протоны метиленовой группы неэквивалентны, так как дают два сигнала в спектре ЯМР [44, 1968, т. 90, с. 2587].

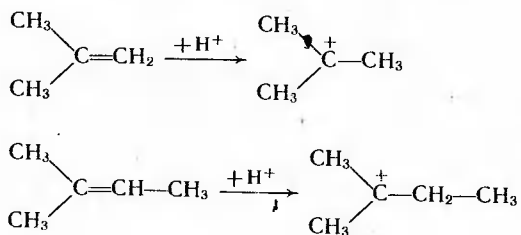
Промежуточное галогенистое соединение удалось зафиксировать в реакции взаимодействия адамантилиденадамантана с бромом [48, 1969, с. 907] и хлором [52, 1980, т. 45, с. 4533; 55, 1970, с. 4579]:



Поскольку вторая стадия — взаимодействие с нуклеофилом — в этом случае затруднена по стерическим причинам, реакцию удастся остановить на стадии образования бромнистого иона или, точнее, ионной пары. Строение соединения 1 было подтверждено кристаллографическими данными [44, 1985, т. 107, с. 4504].

С представлением о симметричном мостиковом катионе согласуются и данные по влиянию заместителей при кратной связи на

скорость присоединения. Было показано, что скорость бромирования для производных этилена является линейной функцией числа метильных групп при двойной связи [55, 1963, с. 1325; 55, 1965, с. 1217]. Если реакция идет через открытый ион, при переходе от  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  к  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  и, следовательно, от  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2^+$  к  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}^+-\text{CH}_3$  метильная группа оказывается у катионного центра и сильно стабилизирует катион. В то же время при переходе от изобутилена к триметилэтилену



новая метильная группа находится у  $\beta$ -углеродного атома и ее стабилизирующее влияние должно проявляться значительно слабее. Одинаковое увеличение скорости свидетельствует о равноправности метильных групп, что возможно в мостиковом катионе но не возможно в открытом.

В реакциях присоединения к соединениям типа  $\text{RCH}=\text{CHR}$  наблюдается хорошая корреляция скоростей с суммой  $\sigma^*$ -констант заместителей (если учесть стерические эффекты). Это также хорошо согласуется с «равноправностью» заместителей при двух атомах углерода [37, 1968, с. 2094; 52, 1979, т. 44, с. 2758; 54, 1978, т. 34, с. 2021].

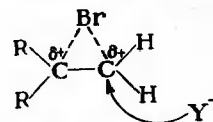
Успех рассмотренных представлений привел к тому, что стереоселективность реакций присоединения галогеноводородов также стали трактовать в рамках представлений о мостиковом катионе:



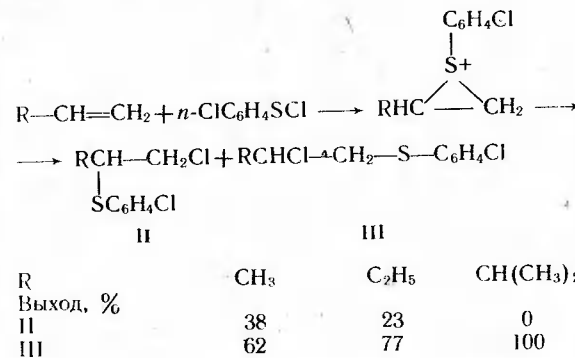
Однако представление о симметричном мостиковом катионе как интермедиате во всех реакциях электрофильного присоединения оказалось слишком упрощенным для реакций присоединения галогенов и, вероятно, просто неверным для реакций присоединения галогеноводородов и других сильных кислот.

Прежде всего необходимо отметить противоречие, в которое вступает гипотеза об образовании симметричного мостикового иона с результатами по ориентации присоединения. Если реакция действительно осуществляется через симметричный ион,

котором заряды на атомах углерода практически равны



стадия взаимодействия с нуклеофилом фактически является бимолекулярным нуклеофильным замещением по атому углерода с атомом галогена в качестве уходящей группы. Можно ожидать, что замещение будет идти с большей скоростью по менее замещенному атому углерода (ср. стр. 320) и в продукте сопряженного присоединения электрофил окажется у более замещенного атома углерода. Действительно, такое направление процесса характерно для присоединения арилсульфенилхлоридов, где образование симметричного мостикового катиона наиболее вероятно [39, 1976, т. 54, с. 1253]:



О том, что симметричный мостиковый катион образуется далеко не во всех реакциях, свидетельствует и сопоставление влияния введения метильной группы в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения строла на скорость электрофильного присоединения. Ниже приведены константы скорости бромирования этих соединений в метиловом спирте [52, 1979, т. 44, с. 1173]:

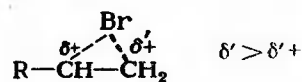
Соединение	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
$k_2$	$1,53 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^5$	$\left\{ \begin{array}{l} 7,92 \cdot 10^2 \text{ (цис)} \\ 3,23 \cdot 10^3 \text{ (транс)} \end{array} \right.$

Таким образом, введение заместителя в  $\alpha$ -положение очень сильно увеличивает скорость реакции, тогда как при введении заместителя в  $\beta$ -положение скорость реакции почти не изменяется. Это не согласуется с представлением об образовании мостикового катиона, но хорошо объясняется, если образующий катион имеет открытую структуру. Но образование открытого



катиона не может объяснить преимущественного образования продукта *анти*-присоединения в последнем случае [44, 1978, т. 100, с. 7645].

Подобные особенности процесса связаны с тем, что строение образующегося катиона существенно зависит от природы заместителей при двойной связи. Если заместители при  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода в значительной степени различаются по способности делокализировать положительный заряд, логично предположить, что мостиковый ион будет иметь несимметричное строение. Бóльший дробный заряд  $\delta^+$  будет сосредоточен на атоме, связанном с электронодонорным заместителем, который способен к делокализации положительного заряда, и порядки связей атома брома с двумя атомами углерода будут различаться [44, 1981, т. 103, с. 5388; 52, 1979, т. 44, с. 1173]:

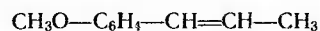


При этом даже для сильно несимметричного мостика будет преобладать *анти*-присоединение, так как при *син*-присоединении конечный продукт образуется в невыгодной заслоненной конформации.

Если заместители при атомах углерода двойной связи очень сильно различаются по донорной способности, открытый карбокатион может стать более выгодным, чем мостиковый, и реакция присоединения в этом случае должна идти нестереоспецифично. Действительно, в реакции



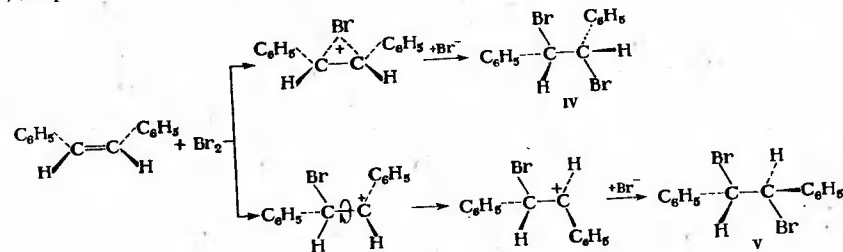
*цис*-изомер дает соотношение *эритро*- и *трео*-дибромидов 17 : 83, а *транс*-изомер — 88 : 12, т. е. реакция идет как *анти*-присоединение. В то же время для *n*-метоксипроизводного



образуется равновесная смесь изомеров. В этом случае за счет большого +C-эффекта метоксильной группы более выгодным оказывается открытый катион [44, 1968, т. 90, с. 4429].

Таким образом, в зависимости от строения углеводорода, реакция может идти как через классический, так и через мостиковый ион, причем симметрия последнего зависит от природы заместителей при двойной связи, и связь C---Br в меньшей степени образована с атомом, способным лучше стабилизировать положительный заряд. На второй стадии нуклеофил взаимодействует именно с этим атомом, что и обуславливает направление присоединения в соответствии с правилом Марковникова.

Относительная стабильность классического и мостикового ионов может изменяться и при варьировании растворителя. Так как в классическом ионе положительный заряд локализован в большей степени, можно ожидать, что увеличение полярности растворителя будет в большей степени стабилизировать классический ион, чем мостиковый, и симметрия иона будет изменяться, приводя в результате к потере стереоспецифичности присоединения. Действительно, в малополярных растворителях при присоединении брома к *цис*-стильбену реакция идет стереоселективно, и преимущественно образуется бромид IV. В высокополярных растворителях образуется более стабильный мезодибромид V [44, 1987, т. 109, с. 515; 52, 1962, т. 27, с. 4523]:

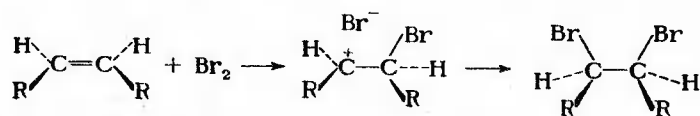


Дальнейшие исследования позволили установить, что реакция галогенирования может идти нестереоспецифично даже в том случае, если переходное состояние имеет мостиковую структуру. Для установления строения активированного комплекса были сопоставлены разности энтальпий образования и энтальпий активации стереоизомерных олефинов. Если переходное состояние имеет вид, близкий к открытому иону, то *цис*-изомер должен реагировать быстрее, чем *транс*-изомер, так как стерическое отталкивание заместителей, дестабилизирующее *цис*-олефин, уменьшается в переходном состоянии. Если же активированный комплекс имеет мостиковую структуру, то за счет сближения заместителей энергия отталкивания в переходном состоянии увеличивается, и *цис*-изомер должен реагировать медленнее, чем *транс*-изомер. Как видно из приведенных ниже данных, во всех случаях энтальпия активации меньше для *транс*-изомера, что подтверждает предположение о мостиковом переходном состоянии [52, 1973, т. 36, с. 2465]:

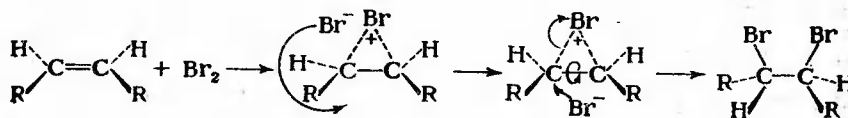
	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$	$\Delta H^\ddagger$
	$(\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{цис}) - \Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{транс}))$	$(\Delta H_{\text{цис}}^\ddagger - \Delta H_{\text{транс}}^\ddagger)$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	8,2	4,0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	21,4	1,2
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	43,9	9,9
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	32,6	13,3
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	43,0	1,2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$		

В то же время для двух последних олефинов реакция идет нестереоспецифично, что свидетельствует об образовании открытых ионов. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что кинетика процесса определяется строением активированного комплекса, а стереохимия — строением интермедиата. Мостиковое переходное состояние далее может приводить к открытому карбкатиону, что и вызывает потерю стереоспецифичности процесса.

До сих пор мы предполагали, что на скоростьопределяющей стадии образуется свободный карбкатион (мостиковый или открытый). Однако образование свободных ионов возможно только в растворителях, обладающих значительной диссоциирующей способностью. В противном случае реакция может идти через стадию образования ионных пар. Этому также должно способствовать увеличение основности противоиона. Если реакция с противоионом осуществляется на стадии ионной пары, стереохимия процесса может меняться. Если катион ионной пары имеет открытое строение, присоединение аниона должно происходить с той же стороны, что и присоединение электрофила, и результатом будет *син*-стереохимия присоединения:



Если же катион имеет мостиковое строение, *син*-присоединение становится невозможным, и происходит «переползание» противоиона на противоположную сторону, в результате чего реакция идет как *анти*-присоединение:



Образование мостикового иона, кроме того, способствует течению реакции через свободные ионы, так как приводит к де-локализации заряда в карбкатионе и уменьшению прочности ионной пары. Таким образом, чем больше вероятность образования мостикового иона, тем в большей степени реакция идет как *анти*-присоединение. *син*-Присоединение возможно в ионной паре, где катион имеет открытую структуру.

Возможность *син*-присоединения галогенов была продемонстрирована для фторолефинов следующей структуры [52, 1980, т. 45, с. 1394]:

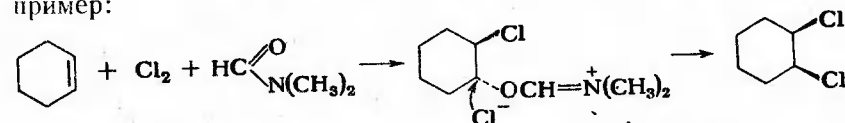


В тех случаях, когда X = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, по рассмотренным выше причинам карбкатион ионной пары имеет открытое строение, и реакция идет как *син*-присоединение. Если заместитель X является акцептором электронов, более вероятным становится образование мостикового катиона, и реакция идет как *анти*-присоединение. Сопоставление данных по стереохимии хлорирования и бромирования показывает, что *син*-стереохимия присоединения значительно вероятнее для реакции с хлором. Это связано с тем,

что переход от катиона R<sub>2</sub>C<sup>+</sup>—CBrR<sub>2</sub> к катиону R<sub>2</sub>C<sup>+</sup>—CClR<sub>2</sub> делает более вероятным течение реакции через ионную пару. Во-первых, катион в последнем случае значительно менее стабилен за счет большого —F-эффекта атома хлора. Кроме того, образование мостикового иона, в котором положительный заряд частично локализован на атоме галогена, становится менее вероятным. Противоион Cl<sup>-</sup> обладает, по сравнению с Br<sup>-</sup>, большей основностью и, следовательно, большей реакционной способностью (опять аналогия с S<sub>N</sub>1-реакциями), что также должно увеличивать вероятность протекания реакции в ионной паре без диссоциации на свободные ионы. Действительно, образование *цис*-дихлоридов было отмечено для многих непредельных соединений в реакции хлорирования [44, 1956, т. 78, с. 4939; 52, 1980, т. 45, с. 5150]. Еще более важен путь реакции через ионную пару в случае присоединения галогеноводородов.

Влияние растворителя на стереоселективность реакции в связи с изложенным может носить сложный характер. С одной стороны, уменьшение полярности среды должно способствовать течению реакции через мостиковый катион и, следовательно, вести к *анти*-присоединению. С другой стороны, если катион во всех случаях имеет открытую структуру, уменьшение полярности растворителя увеличивает вероятность течения реакции через ионную пару и, следовательно, вероятность *син*-присоединения.

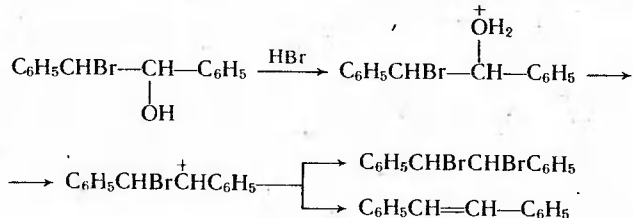
*син*-Присоединение при галогенировании возможно также при проведении реакции в достаточно основных растворителях, где возможно образование промежуточных сольватоаддуктов, а затем их взаимодействие с нуклеофилом по типу S<sub>N</sub>2-замещения, например:



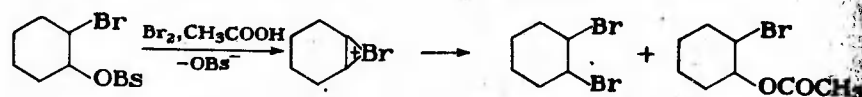
Промежуточный сольватоаддукт был выделен [146].

Все предыдущее рассмотрение было основано на предположении, что стадия образования σ-комплекса является необратимой. Работы последних лет косвенно показывают, что в некоторых случаях бромониевый ион может распадаться с образованием олефина, а это может вести к стереоизомеризации последнего.

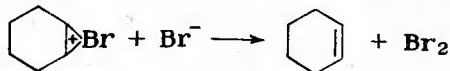
Так было показано [44, 1987, т. 109, с. 515], что в следующей реакции наряду с дибромидом образуется стильбен:



Это свидетельствует о том, что образующийся на первой стадии катион может не только присоединять бромид-ион, но и отщеплять  $\text{Br}^+$ . Следовательно, и стадия присоединения  $\text{Br}^+$  к стильбену должна быть обратимой. Это приводит к тому, что при бромировании *цис*-стильбена до незначительных конверсий происходит стереоизмеризация исходного олефина, и в реакционной смеси накапливается *транс*-стильбен. Возможность отщепления  $\text{Br}^+$  от бромониевого иона была обнаружена и в следующей реакции [44, 1984, т. 106, с. 4515]:

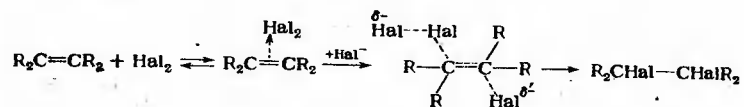


Если проводить реакцию в присутствии циклопентена, то в реакционной смеси обнаруживается 1,2-дибромциклопентан, что свидетельствует о протекании следующей реакции:



Все рассмотренные процессы являются бимолекулярными и описываются кинетическими уравнениями второго порядка. В последние годы показано, что во многих случаях одновременно протекают две реакции, одна из которых описывается кинетическим уравнением второго, а другая — третьего порядка [44, 1980, т. 102, с. 7480; 52, 1980, т. 45, с. 665; 52, 1985, т. 50, с. 3313; 57, 1983, т. 15, с. 249].

Вероятность тримолекулярного процесса увеличивается при повышении концентрации галогена, а также в тех случаях, когда стабильность образующегося катиона или ионной пары слишком мала, что препятствует течению реакции по бимолекулярному механизму:



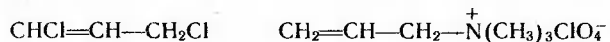
Если образование иона затруднено, разрыв  $\text{C}-\text{C}$ -связи с образованием связи  $\text{C}-\text{Hal}$  возможен при одновременном взаимодействии с нуклеофилом (пуш-пульный механизм), в качестве которого может выступать вторая молекула галогена или галогенид-ион. Кинетическое уравнение в этом случае имеет вид

$$v = k [\text{C}=\text{C}] [\text{Hal}]^2 \quad (\text{XV-2})$$

или

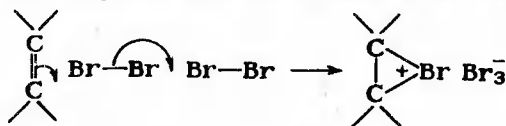
$$v = k [\text{C}=\text{C}] [\text{Hal}_2] [\text{Hal}^-] \quad (\text{XV-3})$$

Реакция присоединения хлора к циклогексену не ускоряется в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ , и кинетика процесса описывается уравнением (XV-1). В то же время для следующих соединений



скорость присоединения растет с увеличением концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  [28, 1975, т. 11, с. 465]. В последних случаях образование иона или ионной пары затруднено за счет электроакцепторного влияния заместителей, и тримолекулярный процесс становится более выгодным. Естественно, что реакция по тримолекулярному механизму должна идти как стереоспецифическое *анти*-присоединение.

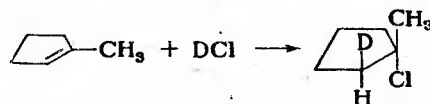
Не исключено также, что роль второй молекулы брома сводится к тому, что она способствует отщеплению бромид-иона за счет образования комплексного аниона  $\text{Br}_3^-$ :



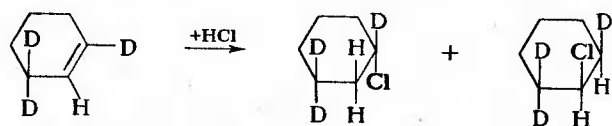
Реакции тримолекулярного присоединения особенно важны в случае присоединения галогеноводородов.

### СТЕРЕОХИМИЯ И МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

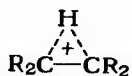
Как и в случае присоединения галогенов, из-за больших скоростей присоединения кинетика реакции изучена достаточно слабо, и основные заключения о механизме реакции первоначально были сделаны на основании изучения стереохимии присоединения. Было показано, что для простых олефинов реакция, как правило, осуществляется как *анти*-присоединение. Например, присоединение  $\text{DCl}$  к метилциклопентену идет стереоспецифично [44, 1969, т. 91, с. 4205]:



Изучение присоединения хлор- и бромоводорода к дейтерированному циклогексену в уксусной кислоте также показало, что преимущественно образуются продукты *анти*-присоединения [44, 1970, т. 92, с. 2816]:

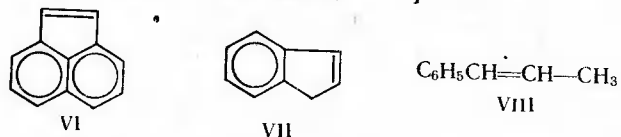


Продукты *син*-присоединения получаются в значительно меньшем количестве. Для объяснения стереохимического течения процесса первоначально выдвигалось предположение, что это связано с образованием мостикового катиона:

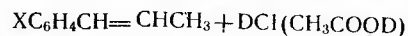


Дальнейшее изучение стереохимии присоединения, а также кинетические данные заставили отказаться от столь упрощенного описания реакции и сделать вывод, что присоединение может идти по двум конкурирующим механизмам.

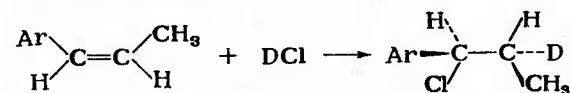
Мы видели при рассмотрении реакций присоединения галогенов, что в том случае, когда образующийся карбокатион стабилизирован за счет внутренних факторов, реакция может идти как через свободный ион, так и через ионную пару. При этом в последнем случае возможно стереоселективное *син*-присоединение. Если же образование иона или ионной пары затруднено из-за малой стабильности, более выгодным является тримолекулярный механизм. Очевидно, аналогичных соотношений можно ожидать в реакциях присоединения галогеноводородов. При этом стабильность образующегося карбокатиона (или ионной пары) должна быть ниже, чем в реакциях присоединения галогенов, из-за отсутствия стабилизирующего влияния соседнего атома, что увеличивает вероятность ионнопарного механизма. Действительно, было показано, что при присоединении бром- и хлороводорода к соединениям VI—VIII образуется более 80% *цис*-аддукта [44, 1963, т. 85, с. 2245, 2248, 3645]:



Относительная вероятность образования иона и ионной пары зависит от наличия в субстрате заместителей, стабилизирующих карбокатион. Так, в реакции

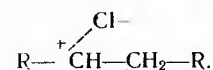


при  $\text{X}=\text{OCH}_3$  присоединение идет нестереоспецифично, т. е. образуется свободный ион. При  $\text{X}=\text{CH}_3$ , H, Cl происходит *син*-присоединение [37, 1974, т. 47, с. 1477]:

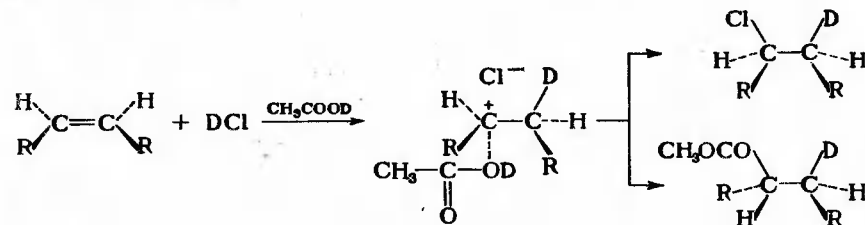


При этом реакция сильно ускоряется электронодонорными заместителями.

Механизм реакции можно представить следующим образом. Первоначально происходит быстрое образование  $\pi$ -комплексов олефина с галогеноводородом, который далее на скоростьопределяющей стадии перегруппировывается в  $\sigma$ -комплекс. При этом в слабодиссоциирующих растворителях образуется ионная пара:



Далее происходит присоединение протона с той же стороны, с которой присоединился протон, и реакция идет как *син*-присоединение. В то же время продукт сопряженного присоединения образуется в результате *анти*-процесса [47, 1961, с. 5285; 47, 1964, с. 5327]:



Стереохимия и скорость реакции слабо зависят от концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ , так как внешний нуклеофил не принимает участия в присоединении, и кинетика реакции описывается уравнением второго порядка, аналогично (XV-1):

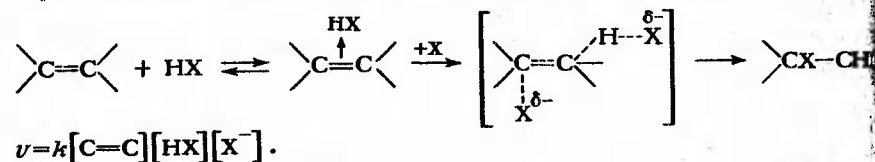
$$v = k[\text{C}=\text{C}][\text{HCl}].$$

Такие реакции обозначают как  $\text{Ad}_E2$ .

При увеличении полярности среды повышается вероятность образования свободных ионов, и стереоспецифичность процесса уменьшается. К такому же результату ведет и введение в молекулу электронодонорных заместителей, стабилизирующих карбокатион.

Таким образом, все факторы, способствующие стабилизации образующегося карбокатиона или ионной пары, должны ускорять реакции присоединения.

При переходе к олефинам, не содержащим заместителей, которые способны в значительной степени стабилизировать образующуюся ионную пару, с рассмотренным механизмом начинается конкурировать реакция тримолекулярного присоединения. При этом скоростьопределяющей стадией является атака иона  $X^-$  на первоначально образовавшийся  $\pi$ -комплекс (механизм  $Ad_E3$ ):



Легко заметить, что переходное состояние указанной реакции очень похоже на переходное состояние реакции  $E2$ -отщепления (см. стр. 357), чего и следовало ожидать, исходя из принципа микроскопической обратимости. По тем же причинам, по которым переходное состояние для *анти*-отщепления имело меньшую энергию, чем переходное состояние для *син*-отщепления, и в данном случае переходное состояние для *анти*-присоединения должно быть предпочтительнее. В результате реакция тримолекулярного присоединения идет как процесс *анти*-присоединения.

Можно, однако, ожидать, что в циклических системах, где свободное вращение вокруг образующейся простой связи невозможно, *син*-присоединение окажется более выгодным, чем *анти*-присоединение (см. стр. 371), даже в случае тримолекулярного присоединения. Действительно, было показано, что присоединение галогеноводородов к норборнену преимущественно идет как *син*-присоединение [44, 1975, т. 97, с. 600].

Скорость тримолекулярного присоединения в значительной степени зависит от состояния галогеноводорода в растворе. Так, в уксусной кислоте бромоводород диссоциирован в значительной степени, тогда как хлороводород находится в виде ионных пар. Это и обуславливает большую скорость присоединения бромоводорода [44, 1974, т. 96, с. 4534] и более легкое течение реакции по механизму  $Ad_E3$ .

Реакция гидратации идет через образование открытого катиона [12, 1977, т. 10, с. 252]. Было показано, что скоростьопределяющей стадией в этой реакции является перенос протона к двойной связи, а затем образовавшийся катион быстро взаимодействует с молекулой воды [39, 1978, т. 56, с. 456; 44, 1977, т. 99, с. 7223; 52, 1979, т. 44, с. 1173].

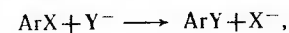
Поскольку реакция гидратации проводится обычно в высокополярных растворителях, а также в отсутствие сильных нуклеофилов, образование свободного карбокатиона можно считать вполне вероятным. Об этом же свидетельствует и малая стереоселективность реакции [52, 1960, т. 25, с. 911]. При этом следует иметь в виду, что свободный катион может образовываться

только в том случае, если он относительно устойчив. Если время его жизни в растворителе, в котором он генерируется, меньше времени колебания связи (около  $10^{-13}$  с), катион не может существовать как реакционный интермедиат, и тогда реакция идет как синхронный процесс [12, 1976, т. 9, с. 425; 14, 1981, т. 10, с. 345; 44, 1985, т. 107, с. 6363]. Хотя подробно такие процессы не исследовались, можно предположить, что их закономерности должны быть аналогичны тем, которые наблюдаются для реакций тримолекулярного присоединения галогенов и галогеноводородов.

## Глава XVI

### АССОЦИАТИВНЫЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ\*

К реакциям нуклеофильного замещения в ароматическом ряду относятся процессы вида:



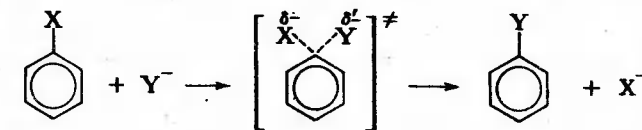
где  $X = \text{Hal, OR, NO}_2$ ;  $Y = \text{OR}^-, \text{N}_3^-, \text{R}_3\text{N}, \text{NO}_2^-, \text{RS}^-$  и т. д.

Реакции этого типа широко распространены в алифатическом ряду и были рассмотрены нами ранее (см. гл. XI, XII). По аналогии с этими реакциями можно предположить, что замещение может осуществляться по одному из следующих трех механизмов.

1. Первоначально происходит диссоциация по связи  $\text{C}-\text{X}$  с образованием катиона и его последующим взаимодействием с нуклеофилом ( $S_N1$ -механизм):



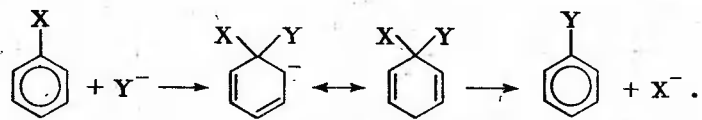
2. Реакция идет как нуклеофильный синхронный процесс. В одностадийном процессе происходит разрыв связи  $\text{C}-\text{X}$  и одновременное образование связи  $\text{C}-\text{Y}$  ( $S_N2$ -механизм):



3. Реакция начинается с нуклеофильного присоединения к ароматическому ядру с образованием интермедиата. На второй стадии происходит отщепление уходящей группы с образованием конечного продукта ( $Ad_N-E_N$ ):

\* См. [18, с. 33; 151; 152; 12, 1978, т. 11, с. 147; 15, 1969, т. 23, с. 504; 26, 1976, т. 21, с. 256].

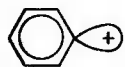




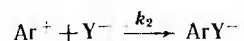
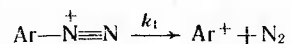
Как мы видели, в алифатическом ряду достаточно легко осуществляется  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы замещения. Однако следует ожидать, что в случае ароматических соединений они будут значительно более редкими, так как связь уходящей группы с  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода значительно прочнее, чем с  $sp^3$ -атомом, и ее разрыв будет протекать существенно труднее. В то же время при рассмотрении реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду (см. гл. XIV) мы убедились в том, что образование интермедиата за счет присоединения реагента к ароматическому ядру осуществляется довольно легко. Различие заключается в том, что в случае электрофильных реакций свободная орбиталь электрофильного реагента взаимодействует с высоколежащей занятой  $\pi$ -орбиталью ароматической системы. В реакциях нуклеофильного замещения, которые мы рассматриваем, будет происходить взаимодействие высоколежащей заполненной орбитали нуклеофила с достаточно низкой по энергии разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью ароматического кольца.

#### МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Реакция по этому типу возможна, как правило, тогда, когда образуется достаточно стабильный катион. Поэтому в алифатическом ряду такие реакции были наиболее характерны для третичных систем и других систем с сильными электронодонорными заместителями. В случаях ароматических соединений при диссоциации по связи C—X должен образовываться арильный катион. Его стабильность очень мала как из-за большой электроотрицательности атома углерода, находящегося в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, так и из-за того, что невозможна делокализация положительного заряда по ароматическому кольцу. Свободная орбиталь ортогональна к  $\pi$ -орбиталям ароматического ядра и не может с ними взаимодействовать:



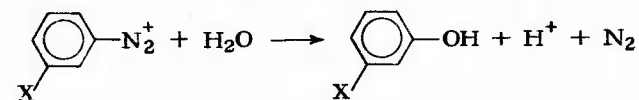
Все это приводит к тому, что реакции мономолекулярного замещения в ароматическом ряду ( $S_N1$ ) возможны только в случае очень хороших уходящих групп. Наиболее типичный пример — гетеролитический распад диазосоединений, когда в результате диссоциации образуется молекула азота, имеющая очень большую стабильность, и процесс является весьма выгодным термодинамически:



$$k_1 < k_2; v = k_1 [\text{ArN}_2^+].$$

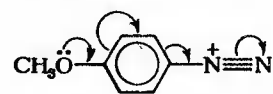
Реакции разложения ионов диазония имеют все характерные черты  $S_N1$ -процессов: разложение протекает как реакция первого порядка [49, 1940, с. 36, с. 948], скорость реакции не зависит от присутствующих в реакционной системе нуклеофилов, хотя они и участвуют в стадии образования конечного продукта [44, 1940, т. 62, с. 1400; 44, 1962, т. 84, с. 3847]. Все это хорошо согласуется с обычной кинетической схемой  $S_N1$ -реакции (см. стр. 286), когда скоростьюопределяющей стадией является диссоциация по связи C—X, а взаимодействие с нуклеофилом осуществляется на быстрой второй стадии.

Электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность в ароматическом ядре, должны стабилизировать образующийся катион и увеличивать скорость реакции, а электроноакцепторные — уменьшать. В целом этот вывод для *meta*-замещенных соединений подтверждается экспериментальными данными [13, 1951, т. 49, с. 273]:

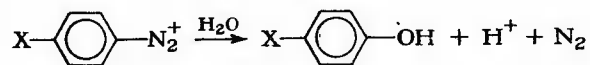


X	OH	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	COOH	Cl	NO <sub>2</sub>
$k_{\text{отн}}$	12	4,6	4,6	1	0,55	0,042	0,00093

Следует, однако, отметить, что заместители, находящиеся в *para*-положении и способные к проявлению +C-эффекта, замедляют реакцию. Причиной этого, по-видимому, является следующее. Как уже говорилось, свободная орбиталь арильного катиона не способна взаимодействовать с  $\pi$ -системой ароматического ядра, поэтому стабилизация катиона за счет +C-эффекта заместителя невозможна. В то же время в исходном состоянии заместитель, проявляющий +C-эффект, находится в прямом полярном сопряжении с диазогруппой, имеющей большой —C-эффект:



Это приводит к стабилизации исходного состояния и уменьшению скорости реакции [13, 1951, т. 51, с. 273]:



X	OH	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	COOH	Cl	NO <sub>2</sub>
<i>k</i> <sub>отн</sub>	0,0013	0,00015	0,12	1	0,12	0,0019	0,0042

Вероятно, по *S<sub>N</sub>1*-механизму идет сольволиз арилтрифлатов за счет высокой подвижности трифлатной группировки [56, 1976, с. 1435], однако скорость реакции очень мала.

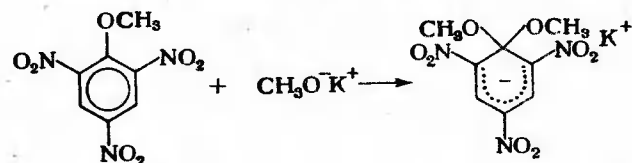
В целом реакции *S<sub>N</sub>1*-замещения в ароматическом ряду очень редки.

### ДВУХСТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. КОМПЛЕКСЫ МЕЙЗЕНГЕЙМЕРА

Наиболее часто в реакциях нуклеофильного замещения скорость процесса зависит как от концентрации, так и от природы нуклеофила, причем реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка. Как уже говорилось, в этом случае можно предположить как одностадийный механизм, так и механизм с промежуточным образованием анионного интермедиата.

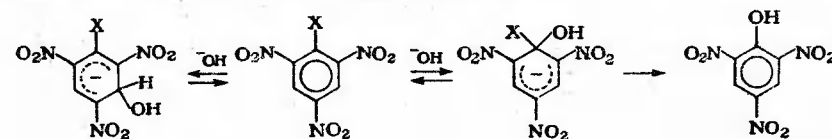
Экспериментальные данные показывают, что реакция идет по двухстадийному механизму, т. е. как нуклеофильный ассоциативный процесс. Одним из основных доказательств этого является выделение стабильных производных, получающихся при присоединении нуклеофильного реагента к ароматической системе. Обычно эти производные называют комплексами Мейзенгеймера.

Строение комплексов Мейзенгеймера было подробно изучено и было показано, что они являются σ-комплексами. В настоящее время σ-комплексы разнообразного строения зафиксированы химическими и спектральными методами [13, 1982, т. 82, с. 78, 427]. Так, было показано, что 2,4,6-тринитроанизол с метилатом калия дает соль (I), в которой обе метоксильные группы эквивалентны [37, 1968, т. 41, с. 2866]:



Безусловно, наблюдение анионных интермедиатов не обязательно должно свидетельствовать о том, что реакция идет через промежуточное их образование. Комплексы Мейзенгеймера могут образовываться и в результате побочного равновесного процесса, который не приводит к продуктам реакции. Так, установлено

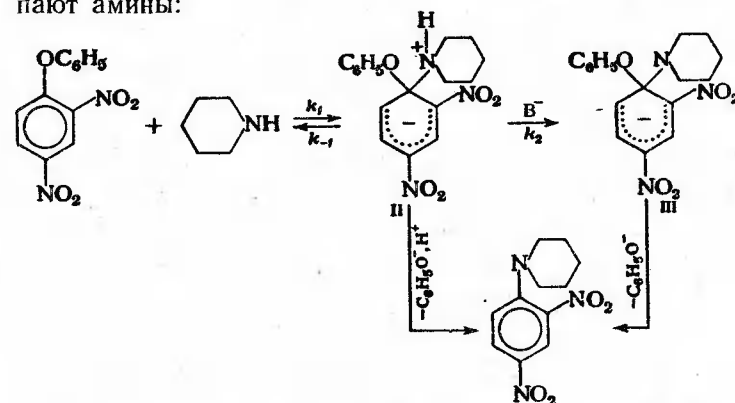
что нуклеофильный реагент может присоединяться не только к тому атому углерода, при котором находится уходящая группа, а такие комплексы, естественно, не приводятся к продуктам реакции. Например, при взаимодействии пикрилхлорида с гидроксидом ионом атака реагента в положение 3 идет значительно быстрее, чем в положение 1 [51, 1979, с. 648]:



По аналогичным направлениям может идти реакция и с другими реагентами [51, 1984, с. 573; 51, 1986, с. 187].

Использование спектральных методов позволило не только фиксировать σ-комплексы в реакционной системе, но и следить за динамикой их образования и расходования. При этом использовались данные как УФ-спектроскопии, так и ЯМР [см., например, 44, 1979, т. 101, с. 951, 956; 51, 1984, с. 547; 54, 1973, т. 29, с. 2527].

Дополнительные убедительные кинетические доказательства двухстадийности процесса удалось получить, изучая реакции нуклеофильного замещения, в которых в роли нуклеофила выступают амины:

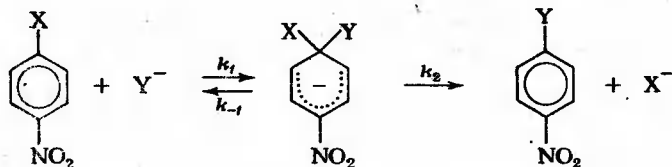


В этом случае в результате взаимодействия с нуклеофилом образуется цвиттер-ион II. Для отщепления уходящей группы необходим предварительный отрыв протона, так как отрыв фенокси группы от III должен идти значительно быстрее, чем от II. В связи с этим реакция может катализироваться основаниями. Это возможно в двух случаях: во-первых, если отрыв протона от цвиттер-иона II является скоростьюопределяющей стадией, и, во-вторых, если отрыв протона проходит на быстрой предравновесной стадии, а наиболее медленной стадией является отрыв

феноксигруппы в комплексе III [44, 1981, т. 103, с. 4865]. Было показано, что в смеси диоксан — вода реакция сильно катализируется ионами  $\text{OH}^-$ , однако повышение скорости происходит только до некоторой определенной концентрации гидроксильных ионов, а при дальнейшем ее росте скорость остается постоянной [44, 1965, т. 87, с. 3789]. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения концентрации гидроксильных ионов скорость распада цвиттер-иона все более возрастает, и происходит смена скоростьюопределяющей стадии. Наиболее медленной становится первая стадия — присоединение нуклеофила, в которой гидроксильные ионы участия не принимают. Подобное «запределение» скорости реакции при увеличении концентрации катализатора характерно для многих двухстадийных процессов, в которых катализатор участвует во второй стадии [см. также гл. XVII].

Для той же реакции было показано [55, 1966, с. 2995], что при низкой концентрации основания наблюдается заметный кинетический изотопный эффект кислорода  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ . Это может свидетельствовать о разрыве связи  $\text{C}-\text{O}$  на скоростьопределяющей стадии. При высокой концентрации основания изотопный эффект кислорода практически отсутствует. Эти данные можно рассматривать как доказательство вышеприведенной схемы, хотя некоторые исследователи считают, что изотопный эффект в данном случае является вторичным [44, 1977, т. 99, с. 4090].

Как специфический, так и общий основной катализ весьма характерны для реакций нуклеофильного замещения, в которых в качестве нуклеофилов выступают первичные или вторичные амины. В то же время в реакциях с третичными аминами, а также с анионными нуклеофилами основной катализ отсутствует, что было показано на ряде примеров [18, с. 33]. Этого и следовало ожидать, поскольку в случае третичных аминов невозможно отщепление протона от промежуточно образующегося цвиттер-иона. Таким образом, можно считать доказанным, что рассмотренные реакции идут по следующему механизму:



Применяя метод стационарных концентраций, можно вывести выражение для скорости реакции:

$$v = k_1 k_2 [\text{ArX}] [\text{Y}^-] / (k_{-1} + k_2) \quad (\text{XVI-1})$$

В предельных случаях это выражение при  $k_{-1} \ll k_2$  переходит в

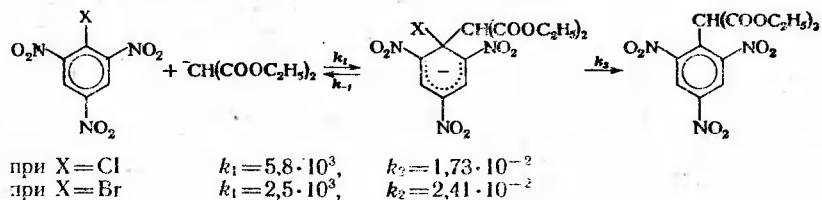
$$v = k_1 [\text{ArX}] [\text{Y}^-] \quad (\text{XVI-2})$$

а при  $k_{-1} \gg k_2$  в следующее:

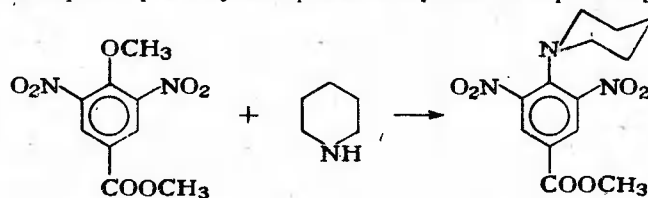
$$v = K k_2 [\text{ArX}] [\text{Y}^-], \quad \text{где } K = k_1 / k_{-1}. \quad (\text{XVI-3})$$

Следует отметить, что метод стационарных концентраций применим только тогда, когда концентрация интермедиата мала, т. е. мало значение константы равновесия  $K = k_1 / k_{-1}$ . Если значение  $K$  велико, промежуточный комплекс может присутствовать в значительных концентрациях, и приведенные кинетические уравнения будут непригодны.

Для реакций с благоприятными значениями  $K$  в последние годы удалось, используя метод остановленной струи, не только зафиксировать промежуточный анион, но и измерить константы скоростей отдельных стадий. Это было сделано, например, для реакции пикрилхлорида и пикрилбромида с диэтилмалонат-анионом [39, 1977, т. 55, с. 2656, 2664]:



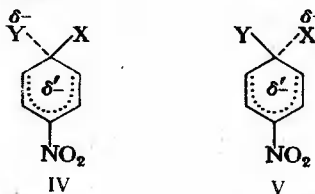
Аналогично была изучена кинетика следующего процесса, в котором в роли нуклеофила выступает пиперидин [51, 1984, с. 547]:



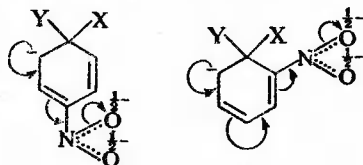
Таким образом, представление о двухстадийном механизме замещения получило прямое экспериментальное подтверждение.

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛА НА СКОРОСТЬ ЗАМЕЩЕНИЯ

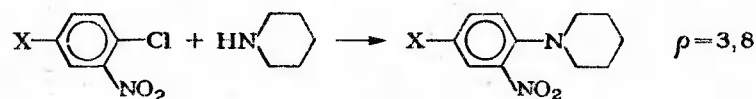
Переходные состояния первой и второй стадий реакции имеют вид:



И в том, и в другом случае в переходном состоянии на ароматическом фрагменте локализован значительный отрицательный заряд. Поэтому можно ожидать, что реакции нуклеофильного замещения будут сильно ускоряться электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре, т. е. будут характеризоваться большими положительными значениями реакционных параметров  $\rho$ . Кроме того, легко заметить, что в анионном интермедиате заместители, проявляющие  $-C$ -эффект и находящиеся в *орто*- или *пара*-положении, оказываются в прямом полярном сопряжении с отрицательно заряженным атомом:



Поэтому корреляция в случае применения  $\sigma^-$ -констант заместителей должна соблюдаться значительно лучше, чем при использовании  $\sigma$ -констант Гаммета (см. стр. 88). Действительно, это было показано для многих реакций, например [44, 1962, т. 84, с. 1026]:



Большое положительное значение  $\rho$  и тип корреляции могут служить дополнительным подтверждением механизма реакции. Если бы реакция шла как синхронное замещение



можно было бы ожидать, что влияние заместителей на скорость реакции будет сравнительно невелико аналогично тому, как это имеет место в реакциях  $S_N2$  в алифатическом ряду.

Наиболее интересно в реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом ряду влияние уходящей группы на скорость реакции. Как мы видели, в алифатическом ряду скорость замещения для галогенпроизводных практически всегда изменяется в следующем порядке:

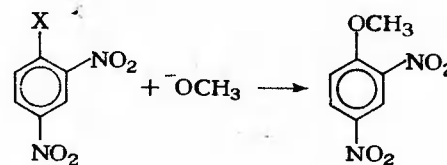


422

Соотношения в случае реакций замещения в ароматическом ряду значительно более сложны и зависят от скоростьопределяющей стадии реакции. Если  $k_{-1} \ll k_2$ , т. е. первая стадия является скоростьопределяющей [см. уравнение (XVI-2)], то переходное состояние имеет вид IV, т. е. на скоростьопределяющей стадии не происходит разрыва связи с уходящей группой. Роль уходящей группы в этом случае сводится к стабилизации возникающего анионного  $\sigma$ -комплекса за счет своего  $F$ -эффекта. Поскольку фтор является самым сильным электроноакцептором, скорость замещения изменяется в следующем порядке:

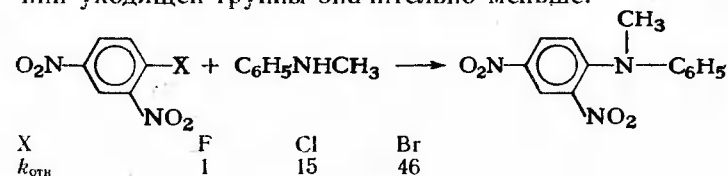


В качестве примера можно привести результаты изучения кинетики следующей реакции в смеси метиловый спирт — диметилсульфоксид (ДМС) [51, 1987, с. 189]:



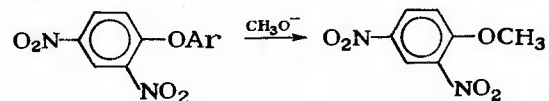
Содержание ДМС в смеси, %	0	19,6	46,1
$k \cdot 10^3$ при X			
F	1370	12 200	166 000
Cl	1,89	21,0	326
Br	1,25	12,6	171
I	0,376	3,44	34,5

Если же скоростьопределяющей стадией является вторая [уравнение (XVI-3)] и переходное состояние имеет вид V, зависимость от природы уходящей группы более сложна. С одной стороны, переход от иода к фтору увеличивает значение  $K$  по уже разобранным причинам. С другой стороны, так как на скоростьопределяющей стадии происходит разрыв связи  $\text{C}-\text{X}$ ,  $k_2$  тем меньше, чем больше прочность связи с уходящей группой, и порядок реакционной способности галогенпроизводных должен быть таким же, как в алифатическом ряду. Действительно, в этом случае фторпроизводные оказываются наименее реакционноспособными [44, 1955, т. 77, с. 340], но из-за влияния природы галогена на константу равновесия первой стадии изменения при варьировании уходящей группы значительно меньше:

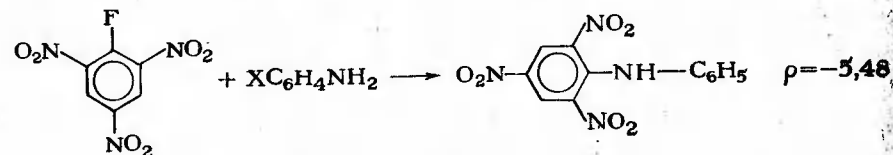


423

Если же в качестве уходящей группы выступает замещенная феноксильная группировка  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}$ , введение электроноакцепторных заместителей должно увеличивать скорость реакции, независимо от скоростьюопределяющей стадии. Действительно, было показано [51, 1987, с. 189], что значение реакционного параметра  $\rho$  в следующей реакции составляет 1,2:

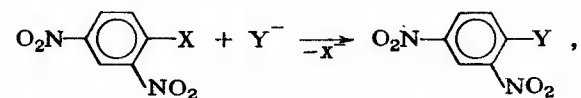


При рассмотрении реакционной способности нуклеофильных реагентов можно отметить, что существует значительная аналогия с реакциями нуклеофильного замещения в алифатическом ряду. Так, увеличение электронной плотности на реакционном центре нуклеофила должно приводить к росту реакционной способности. Это было показано, например, в следующей реакции [28, 1977, т. 13, с. 767]:



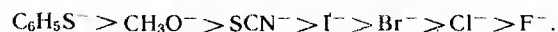
Как и следовало ожидать, электронодонорные заместители в молекуле анилина повышают скорость реакции.

При более широком варьировании природы нуклеофила на скорости реакции может сказываться как его основность, так и поляризуемость [47, 1956, с. 254]:



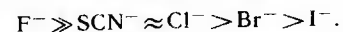
$\text{Y}^-$	$\text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{Cl}^-$
$k, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$

Как и для реакций нуклеофильного замещения в алифатическом ряду, относительная реакционная способность нуклеофилов сильно зависит от растворителя. В протонных растворителях реакционная способность отрицательно заряженных нуклеофилов небольшого размера сильно понижена за счет их сольватации [47, В 1966, с. 299]:

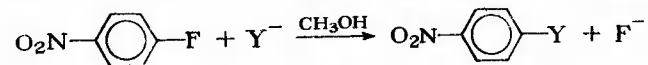


В апротонных растворителях реакционная способность нуклеофилов возрастает с ростом их основности [44, 1961, т. 83, с. 117;

47, В 1966, с. 152]:



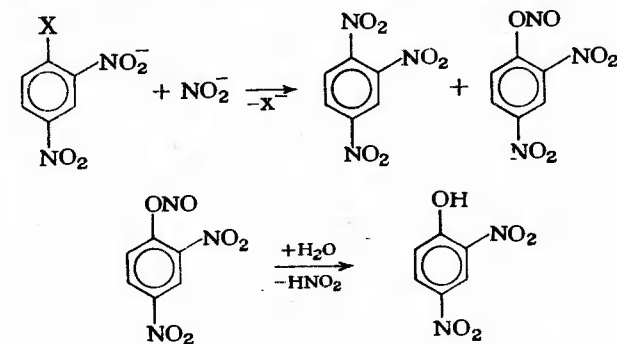
Относительная реакционная способность нуклеофилов сильно зависит от природы уходящей группы и может трактоваться в рамках принципа ЖМКО [44, 1957, т. 79, с. 5967]. Так, в реакции



где  $\text{Y} = \text{CH}_3\text{O}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ ,

при переходе от  $\text{X} = \text{F}$  к  $\text{X} = \text{Cl}$  отношение  $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-}/k_{\text{CH}_3\text{O}^-}$  изменяется от 59 до 16800. Переход к более «мягкой» уходящей группе — иодид-иону — приводит к тому, что реакция с мягким нуклеофилом — тиофенолят-ионом — становится все более предпочтительной.

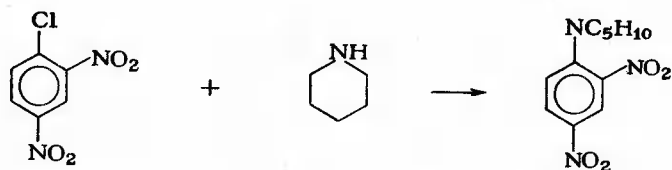
По-видимому, к реакциям нуклеофильного замещения в ароматическом ряду могут быть применимы представления о зарядовом и орбитальном контроле. При использовании в качестве нуклеофила нитрит-иона возможно образование двух продуктов:



Было показано [44, 1973, т. 95, с. 2133], что фторпроизводное дает только фенол, иодпроизводное — только нитросоединение, а хлор- и бромпроизводные — смеси двух продуктов. Так как роль зарядового контроля должна быть тем больше, чем больше отрицательный заряд на реакционном центре, а при зарядовом контроле реакция должна идти по более электроотрицательному атому нуклеофила, полученные данные вполне понятны (ср. с реакциями замещения в алифатическом ряду — стр. 338).

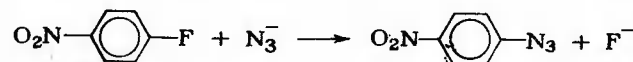
При рассмотрении влияния растворителя на скорость реакции также можно проводить аналогию с замещением в алифатическом ряду. Например, было показано, что увеличение полярности растворителя приводит к росту скорости следующей реакции [51, 1984, с. 1133]:





Действительно, если исходные соединения являются незаряженными, то переходное состояние должно быть близким к цвиттер-иону. Следовательно, повышение полярности среды должно увеличивать сольватацию переходного состояния в большей степени, чем исходного, и скорость реакции должна возрастать.

Скорость реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, как правило, сильно увеличивается при переходе от протонных к апротонным растворителям [44, 1973, т. 95, с. 408]. Так, в реакции



при переходе от воды к апротонным растворителям скорость увеличивается в  $10^3$ — $10^5$  раз. Так как в случае анионных нуклеофилов сольватация исходного состояния протонным растворителем за счет водородных связей существенно больше, чем сольватация переходного состояния, в котором отрицательный заряд делокализован, увеличение скорости особенно велико в случае небольших по размеру нуклеофилов, способных к эффективной специфической сольватации в протонных растворителях. Однако это не является единственной причиной увеличения скорости.

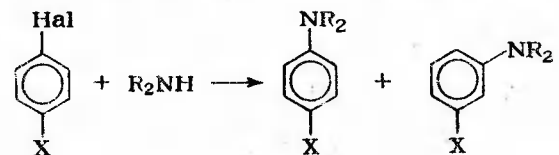
В апротонных биполярных растворителях переходное состояние сольватируется значительно сильнее, чем в протонных. Сольватация в данном случае определяется в основном дисперсионными взаимодействиями, которые тем выше, чем больше поляризуемость сольватируемой частицы. Так как в переходном состоянии заряд сильно делокализован, поляризуемость его существенно выше, чем поляризуемость исходного состояния, и это приводит к увеличению сольватации переходного состояния за счет дисперсионных сил и, следовательно, к росту скорости реакции. В ряде случаев ускорение реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду связано именно с увеличением сольватации переходного состояния. По-видимому, по этой же причине реакции с нейтральными нуклеофилами также ускоряются в апротонных биполярных растворителях (следует также учитывать сольватацию нуклеофильного реагента — амина — за счет образования водородных связей). Ниже приведены константы скорости следующей реакции в различных растворителях:



	F	Cl	Br	I
Диметилсульфоксид	27400	66	80,2	18,4
Диметилформамид	7400	22,8	27,1	6,9
Нитрометан	1150	5,5	6,4	2,1
Бензол	3,8	0,11	0,25	0,04
Этиловый спирт	237	0,55	0,70	0,21

#### НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В НЕАКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

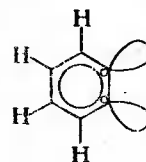
Если в ароматическом соединении отсутствуют электроноакцепторные заместители, способствующие протеканию реакции, для ее проведения необходимо использовать очень сильные нуклеофильные реагенты, например, амид-ион в жидком аммиаке. В этом случае реакция часто сопровождается перегруппировкой, например [44, 1945, т. 67, с. 349, 2106]:



где  $X = Cl, Br, OC_2H_5$ ;  $Hal = Cl, Br$ .

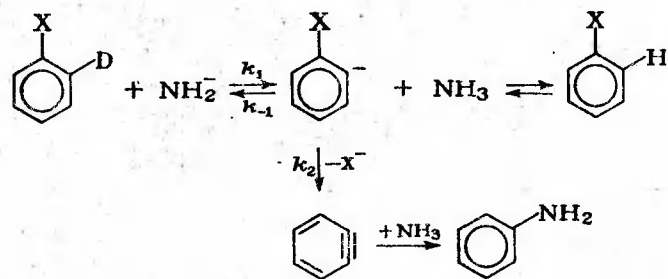
Наличие перегруппировок было продемонстрировано также с помощью метода меченых атомов (см. стр. 209).

В этих случаях реакция не идет по обычному механизму нуклеофильного замещения — ассоциативному, а осуществляется с промежуточным образованием дегидробензола:



Так как образование тройной связи в шестичленном цикле должно приводить к очень большому напряжению, считается, что дегидробензол имеет строение бирадикала [26, 1962, т. 7, с. 362; 34, 1965, т. 77, с. 752]. Фактически реакция аналогична отщеплению по механизму *E1cB* и ей должны способствовать те же структурные факторы: плохая уходящая группа и очень сильный нуклеофил.

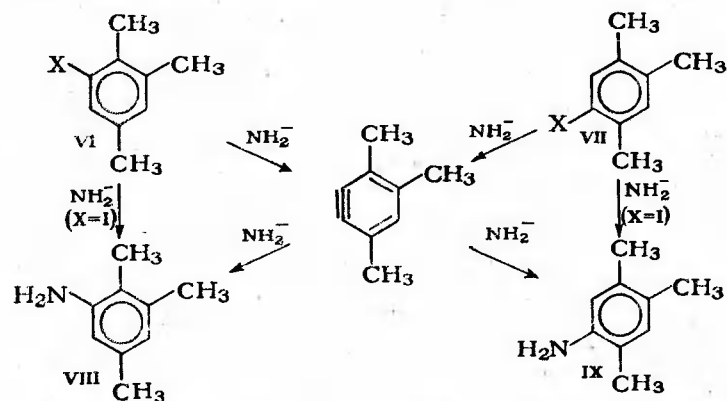
Течение реакции через образование дегидробензола было подтверждено данными по дейтеробмену [44, 1956, т. 78, с. 601, 611]:



Для всех трех соединений идет дейтерообмен в *орто*-положении относительно атома галогена. Однако в случае фторпроизводных скорость дейтерообмена намного выше, чем скорость реакции отщепления. Таким образом, при  $X = F$   $k_{-1} \gg k_2$ , а при  $X = Br$   $k_2 > k_1, k_{-1}$ .

#### ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ \*

Результаты исследования реакций нуклеофильного замещения для субстратов, в которых отсутствуют сильные электроакцепторные группы, показали, что механизмы реакции не исчерпываются теми, которые были рассмотрены выше. Это следует, например, из рассмотрения реакции галогенпсевдокумоллов с амид-анионом:



Течение реакции по обычному механизму присоединения — отщепления для этих соединений маловероятно, так как в молекуле субстрата отсутствуют электроакцепторные заместители, способные стабилизировать  $\sigma$ -комплекс. Можно было предположить, что реакция идет по ариновому механизму, поскольку из

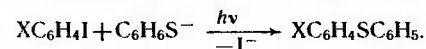
\* См. [193; 11, 1979, т. 48, с. 793; 12, 1978, т. 11, с. 413; 12, 1982, т. 15, с. 164; 26, 1976, т. 21, с. 256].

обоих исходных соединений VI и VII образуется смесь продуктов VIII и IX. Если этот механизм является единственным, то отношение продуктов VIII и IX не должно зависеть от природы галогена.

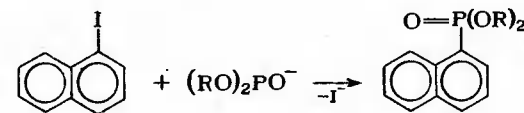
Действительно, было показано [44, 1970, т. 92, с. 4463], что при  $X = Cl$  или  $Br$  отношение VIII : IX составляло 1,46 : 1 независимо от того, какой из изомерных галогенидов — VI или VII — вводился в реакцию. В то же время для иодпроизводных преимущественно образовывался изомерный триметиланилин, содержащий аминогруппу у того атома углерода, который был связан с атомом галогена в исходном соединении. Так, из иодпроизводного VII продукты IX и VIII получались в соотношении 5,9 : 1. Это свидетельствовало о том, что наряду с ариновым для иодпроизводного осуществляется и какой-то другой механизм.

Реакция прямого замещения катализируется сольватированными электронами. Так, при проведении реакции в жидком аммиаке в присутствии металлического калия, являющегося источником электронов, образуются только продукты прямого замещения (VIII для VI и IX для VII).

Было установлено, что реакции нуклеофильного замещения для неактивированных субстратов, не идущие в обычных условиях, часто успешно проходят при освещении УФ-светом. Так, при фотохимическом иницировании легко протекает реакция арилиодидов с тиофенолят-анионами [52, 1974, т. 39, с. 3173]:



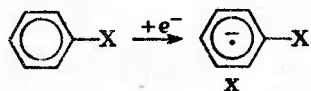
О важности фотохимического иницирования свидетельствуют и результаты изучения следующей реакции:



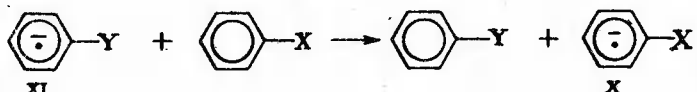
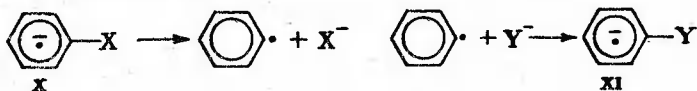
Если в темноте конечный продукт образуется только с выходом 4%, то при фотохимическом иницировании его выход достигает 93% [52, 1974, т. 39, с. 3612].

Реакции рассматриваемого типа весьма чувствительны к добавкам стабильных свободных радикалов и других частиц, способных взаимодействовать со свободными радикалами [193, с. 231; 12, 1978, т. 11, с. 413; 52, 1973, т. 38, с. 1407], а также к следам кислорода в реакционной смеси. Это позволило предположить, что на отдельных стадиях реакции должны образовываться свободные радикалы, и предложить следующий механизм реакции.

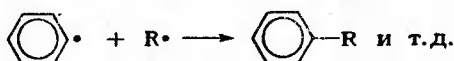
Инициирование:



Развитие цепи:



Обрыв цепи:



На стадии иницирования за счет одноэлектронного переноса происходит образование ион-радикала X. Далее этот ион-радикал распадается на арильный радикал и анион X<sup>-</sup>. При взаимодействии арильного радикала с нуклеофилом образуется новый ион-радикал XI. Последующий перенос электрона с анион-радикала XI на молекулу исходного соединения приводит к образованию конечного продукта и регенерации ион-радикала X. Таким образом, данный механизм является цепным ион-радикальным механизмом, аналогичным тому, который был установлен для соединений алифатического ряда [34, 1971, т. 83, с. 132; 34, 1975, т. 87, с. 797].

На стадии обрыва цепи происходит гибель свободных радикалов. Эти процессы были рассмотрены в гл. VI.

Поскольку в ион-радикальном механизме на одной из стадий происходит мономолекулярный распад ион-радикала, а результат процесса аналогичен нуклеофильному замещению, данный механизм обычно обозначают как S<sub>RN</sub>1.

Зависимость скорости реакции от строения реагентов носит сложный характер, и подробное изучение кинетических закономерностей процесса затруднено как в связи с его цепным характером, так и из-за наличия большого числа побочных реакций. Отмечалось, что наличие в ароматическом кольце электроноакцепторных заместителей слабо сказывается на скорости процесса [193, с. 110]. Действительно, такие заместители, с одной стороны, должны стабилизировать радикал-анион X и замедлять его последующий распад, с другой стороны, скорость образования этого анион-радикала на стадии иницирования должна возрастать.

Реакции свободных арильных радикалов с анионами в последние годы интенсивно изучаются. Поскольку стабильность арильных радикалов очень мала, они являются весьма реакционноспособными, и их взаимодействие с анионами протекает с очень большими скоростями. Селективность арильных радикалов по отношению к различным нуклеофилам невелика, но обычно взаимодействие идет преимущественно с мягкими нуклеофилами [44, 1981, т. 103, с. 7140].

Скорость распада анион-радикала X в значительной степени определяется прочностью связи C—X, поэтому реакционная способность галогенпроизводных обычно изменяется в следующем порядке:

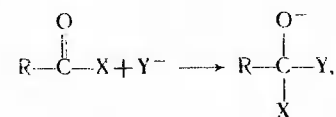


Подробно все аспекты реакций S<sub>RN</sub>1 рассмотрены в монографии [193].

## Глава XVII

### АССОЦИАТИВНЫЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КРАТНЫМ СВЯЗЯМ УГЛЕРОД-КИСЛОРОД И УГЛЕРОД-АЗОТ \*

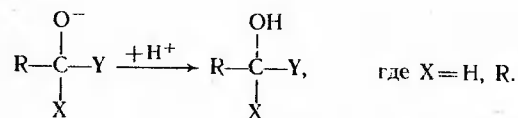
Кратные связи между углеродом и кислородом или азотом встречаются в альдегидах, кетонах, кислотах и их производных. Для всех этих соединений характерны реакции присоединения нуклеофильных реагентов по π-связи углерод-гетероатом (A<sub>d</sub>N). Хотя все эти процессы следует рассматривать как реакции присоединения, строение конечных продуктов зависит от природы нуклеофильного реагента и соединения с кратной связью. Первоначально идет присоединение с образованием интермедиата с тетраэдрическим атомом углерода:



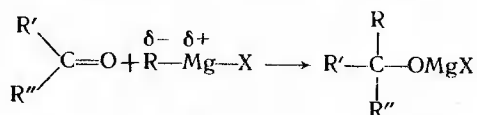
где X=H, R, Hal, OH, OR, NR<sub>2</sub> и т. д.; Y=H<sub>2</sub>O, ROH, RNH<sub>2</sub>, RNHNH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>OH, OH<sup>-</sup>, OR<sup>-</sup> и т. д.

Образующийся анионный интермедиат присоединяет протон и дает продукт присоединения:

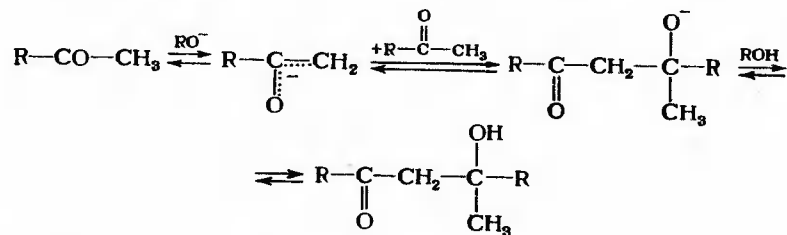
\* См. [18, с. 342; 149; 150; 13, 1972, т. 72, с. 705; 16, 1964, т. 3, с. 63].



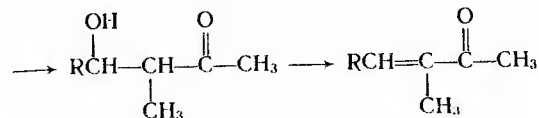
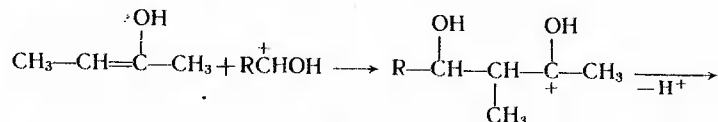
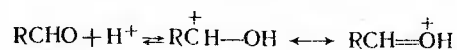
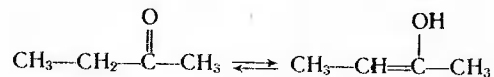
Дальнейшее направление процесса зависит от природы X. Если X — атом водорода или углеводородный радикал, который с большим трудом отщепляется в виде аниона, т. е. является очень плохой уходящей группой, реакция может остановиться на стадии образования истинного продукта присоединения. Так идут реакции присоединения циановодорода, гидросульфита натрия, металлорганических соединений. В последнем случае реакция нуклеофильного присоединения идет за счет того, что связь углерод-металл сильно поляризована, и на атоме углерода локализован значительный отрицательный заряд:



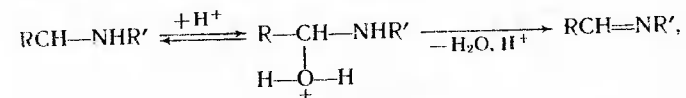
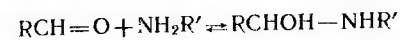
Аналогично протекают разнообразные реакции конденсации карбональных соединений, например альдольная конденсация, в щелочной среде:



Реакции конденсации в кислой среде протекают по другому механизму и, вероятно, идут как электрофильное присоединение к енольной форме карбонильного соединения [44, 1958, т. 80, с. 4033; 44, 1959, т. 8, с. 618, 620]:

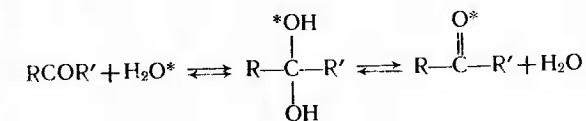


В случае присоединения азотсодержащих нуклеофилов ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NHR}$ ,  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ ,  $\text{RNH}_2$  и др.) реакция, как правило, не останавливается на образовании продукта присоединения. Так как в  $\alpha$ -положении по отношению к образовавшейся гидроксильной группе находится достаточно протонизированный атом водорода, возможно отщепление молекулы воды с образованием двойной связи  $\text{C}=\text{N}$ :

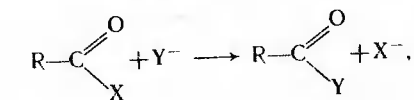


где  $\text{R}' = \text{OH}$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NHCONH}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Alk}$  и т. д.

По той же схеме могут идти реакции присоединения воды и спиртов к карбонильной группе. Хотя в результате отщепления образуется исходное соединение, наличие реакции присоединения может быть доказано с помощью метода меченых атомов [17, 1965, т. 3, с. 123]:

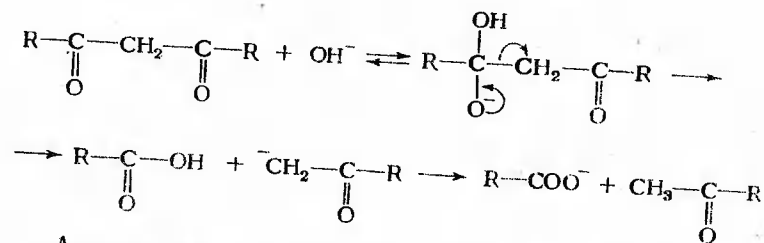


В тех случаях, когда X является достаточно хорошей уходящей группой и способен отщепляться в виде аниона, реакция может идти как замещение группировки X на нуклеофильный реагент:



где  $\text{X} = \text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{Hal}$ ,  $\text{OCOR}$  и т. д.

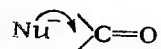
Отщепления группировки X с разрывом связи  $\text{C}-\text{C}$  обычно не происходит, так как карбанионы являются плохими уходящими группами. Только в том случае, если они стабилизированы за счет влияния сильных электроноакцепторных заместителей, такая реакция становится возможной. К таким реакциям, например, относится щелочное расщепление  $\beta$ -дикарбонильных соединений, где заряд в отщепляющемся енолят-анионе сильно делокализован:



Аналогично идет расщепление тригалогенметилкетонов [51, 1984, с. 1521; 51, 1987, с. 175; 52, 1981, т. 46, с. 3802]. Легкость реакции обусловлена большой стабильностью отщепляющегося тригалогенметильного аниона.

Фактически, как будет показано ниже, реакция замещения также идет как ассоциативный процесс. Первоначально образуется анионный интермедиат, который находится в равновесии с нейтральным продуктом присоединения. На стадии отщепления уходящей группы от интермедиата образуется конечный продукт. Хотя нейтральные интермедиаты, как правило, неустойчивы в условиях реакции, в благоприятных случаях они могут быть зафиксированы спектральными методами [12, 1981, т. 14, с. 306; 44, 1980, т. 102, с. 4271; 51, 1987, с. 175].

Вторую стадию рассматриваемого процесса можно трактовать как реакцию, аналогичную бимолекулярному алифатическому замещению. Неподделенная пара электронов атома кислорода выступает в роли нуклеофильного реагента, а группировка X — в роли нуклеофуга. Поскольку процесс является внутримолекулярным, нуклеофильность атома кислорода весьма высока. Проводя эту аналогию дальше, можно и первую стадию всех реакций нуклеофильного присоединения рассматривать как своеобразную реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения. Нуклеофильный реагент атакует атом углерода, несущий дробный положительный заряд, как и в случае нуклеофильного замещения. В роли уходящей группы выступает пара электронов  $\pi$ -связи, перемещающаяся к атому кислорода:

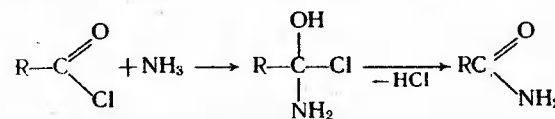


Подобные рассуждения позволяют найти полезные аналогии между реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения в алифатическом ряду и в реакциях нуклеофильного присоединения, в чем мы убедимся ниже.

Разумеется, все вышесказанное может относиться и к реакциям присоединения по кратным связям углерод-азот.

При предсказании направления распада продукта присоединения полезно использовать следующую закономерность: наиболее легко отщепляется самый протонизированный атом водорода

и лучшая уходящая группа. Так, при действии аммиака на хлорангидриды кислот образуются амиды кислот:



Следует однако иметь в виду, что реакции присоединения по карбонильной группе обычно являются обратимыми. Поэтому, варьируя условия реакции, удастся направить ее по нужному пути (ср. реакции этерификации кислот и гидролиза сложных эфиров в кислой среде).

### МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО С=О-СВЯЗИ. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

С точки зрения квантовохимических представлений реакция нуклеофильного присоединения сводится к взаимодействию высшей занятой молекулярной орбитали нуклеофильного реагента (как правило, несвязывающей) с разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью С=О-связи. Вследствие различной электроотрицательности атомов углерода и кислорода последняя орбиталь является несимметричной и локализована в основном на атоме углерода (рис. XVII-1), по которому и осуществляется нуклеофильная атака.

Скорость взаимодействия карбонильного соединения с нуклеофильным реагентом должна быть тем больше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу карбонильного соединения увеличивает этот заряд и понижает энергию незанятой  $\pi^*$ -разрыхляющей орбитали карбонильной группы. Оба этих фактора способствуют увеличению энергии возмущения и, следовательно, приводят к росту скорости реакции.

К аналогичному выводу можно прийти, рассматривая вид переходного состояния стадии присоединения:

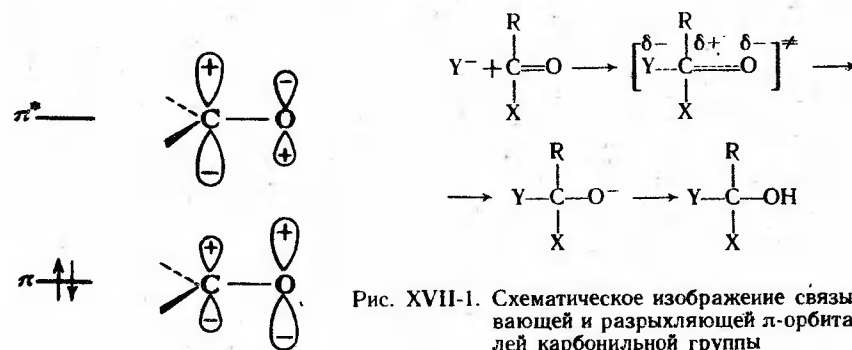
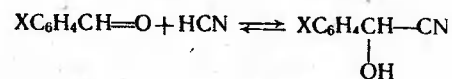


Рис. XVII-1. Схематическое изображение связывающей и разрыхляющей  $\pi$ -орбиталей карбонильной группы



В исходном состоянии на карбонильном атоме углерода локализован значительный положительный заряд. В образующемся карбиноле он существенно меньше. В связи с этим электронодонорные заместители должны стабилизировать исходное состояние. Это подтверждается, например, данными по влиянию заместителей на положение следующего равновесия [44, 1979, т. 101, с. 4678]:



X	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Cl	<i>m</i> -Br
<i>K</i> , моль <sup>-1</sup>	33	179	277	317	285	495

Аналогично влияние заместителей на равновесную гидратацию замещенных бензальдегидов [44, 1983, т. 105, с. 2718].

Положительный заряд на реакционном центре в активированном комплексе существенно ниже, чем в исходном карбонильном соединении, и введение электроноакцепторных заместителей в большей степени дестабилизирует исходное состояние, чем переходное. В результате скорость реакции должна возрастать. Иллюстрацией этого может служить реакция присоединения циановодорода к замещенным бензальдегидам, для которой значение реакционного параметра  $\rho$  равно +2,33.

При переходе от альдегидов к кетонам скорость присоединения уменьшается. К тому же результату приводит замещение метильных групп в ацетоне и ацетальдегиде на углеводородные заместители, содержащие большее число атомов углерода. Это можно приписать увеличению как +*F*-эффекта алкильной группы по мере роста ее длины, так и стерических затруднений в конечном продукте и ведущем к нему переходном состоянии. Атом углерода из трехкоординированного в исходном состоянии становится тетракоординированным в активированном комплексе. Следовательно, увеличение объема заместителей должно дестабилизировать переходное состояние относительно исходного и уменьшать скорость реакции. При наличии большого числа метильных групп у  $\alpha$ -углеродных атомов (пентаметилацетон и гексаметилацетон) соединение оказывается инертным к реагентам на карбонильную группу.

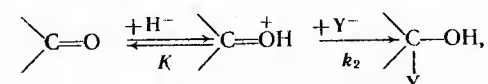
Введение электронодонорных заместителей в нуклеофильный реагент увеличивает его основность, что должно приводить к росту скорости реакции. Было показано, что в реакции присоединения замещенных бензамидов к формальдегиду



где скоростьопределяющей стадией, по-видимому, является стадия присоединения,  $\rho = -1,1$  [38, 1960, т. 33, с. 1651].

Так как положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы достаточно велик, можно ожидать, что реакционная способность нуклеофильного реагента будет определяться главным образом его основностью (естественно, если не меняется существенным образом объем нуклеофила). С точки зрения концепции ЖМКО атом углерода карбонильной группы является достаточно жестким кислотным центром. К такому же выводу можно прийти на основании теории возмущений. Большой положительный заряд на карбонильном атоме углерода определяет значительный вклад первого члена в уравнении IX-17, т. е. реакция подчиняется зарядовому контролю и будет наиболее легко идти с нуклеофилами, несущими значительный отрицательный заряд. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже, при обсуждении реакционной способности производных карбоновых кислот.

Указанные закономерности относятся к стадии присоединения нуклеофила к карбонильной группе. Характер влияния заместителей может изменяться, если скоростьопределяющей стадией процесса становится отщепление воды (в случае образования азотистых производных карбонильных соединений). Кроме того, как мы увидим, влияние заместителей в субстрате на скорость реакции зависит от того, является реакция некаталитической или идет в условиях кислотного катализа. Если присоединение нуклеофильного реагента идет только после протонирования карбонильной группы



введение электроноакцепторных заместителей будет приводить не только к росту  $k_2$ , но и к уменьшению константы предравновесия *K*. Так как в этом случае

$$v = Kk_2 [\text{>C=O}] [\text{Y}^-] [\text{H}^+], \quad \rho = \rho_K + \rho_{k_2}$$

влияние заместителей на скорость процесса может быть более сложным.

Рассмотрим более подробно эти вопросы на примере реакций образования непредельных азотсодержащих производных карбонильных соединений.

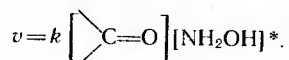
#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ. ПРОБЛЕМА СМЕНЫ СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА

Образование азотсодержащих производных карбонильных соединений идет в несколько стадий. Механизм реакции можно разобрать на примере образования семикарбазонов:



Однако скорость дегидратации будет возрастать только до определенного значения pH, близкого к значению  $pK_a$  сопряженной кислоты азотистого основания. При дальнейшем увеличении кислотности среды будет происходить и протонирование нуклеофила (гидроксиламина). В результате концентрация его активной непротонированной формы снижается и, следовательно, уменьшается концентрация промежуточного продукта присоединения II. Таким образом, дальнейшее уменьшение pH среды, с одной стороны, понижает концентрацию  $(CH_3)_2C(OH)NHOH$ , а, с другой, повышает концентрацию  $H^+$ . Противоположно действующие эффекты компенсируют друг друга, и в области низких значений pH скорость дегидратации слабо зависит от кислотности среды (см. рис. XVII-2, кривая 1). Если бы стадия дегидратации всегда была скоростьюопределяющей, зависимость суммарной скорости процесса от pH определялась бы кривой 1.

Рассмотрим теперь, как должна сказываться кислотность среды на скорости первой стадии — стадии присоединения нуклеофила:



Так как увеличение кислотности среды приводит к росту концентрации протонированной формы гидроксиламина, скорость стадии присоединения должна уменьшаться по мере уменьшения pH, и в кислых растворах реакция присоединения должна стать наиболее медленной и определять суммарную скорость реакции. По мере увеличения pH скорость присоединения возрастает (см. рис. XVII-2, кривая 2), и происходит смена скоростьюопределяющей стадии реакции.

Таким образом, в области низких значений pH суммарная скорость определяется кривой 2, а в области высоких значений pH — кривой 1, что и приводит к появлению колоколообразной зависимости скорости образования оксима от pH (кривая 3).

Если реакция присоединения по карбонильной группе сопровождается катализом ионами  $H^+$ , зависимость скорости от pH может быть еще более сложной.

Зависимости типа разобранный весьма характерны для процессов, в которых происходит изменение скоростьюопределяющей стадии реакции (ср. с реакциями нуклеофильного замещения в ароматическом ряду).

Рассмотрим теперь, как изменение скоростьюопределяющей стадии реакции может сказаться на влиянии заместителей на наблюдаемую скорость процесса. В области малых значений pH скоростьюопределяющей является стадия 1. Исходя из изложенного

\* В уравнение входит концентрация непротонированного гидроксиламина.

ранее, реакция в этом случае должна ускоряться электроноакцепторными заместителями. Действительно, было показано, что для реакции образования семикарбазонов замещенных бензальдегидов в 25%-м этиловом спирте при  $pH=1,75$   $\rho=0,91$  [44, 1960, т. 82, с. 1773].

Картина изменяется, если скоростьюопределяющей стадией становится стадия дегидратации. Фактически эта стадия является реакцией мономолекулярного отщепления (E1) и должна подчиняться тем же закономерностям. Как мы видим, реакция E1 сильно ускоряется электронодонорными заместителями. Таким образом, при введении электронодонорных заместителей увеличивается значение константы скорости  $k_3$ , но в то же время уменьшается равновесная концентрация продукта присоединения II. Так как в случае скоростьюопределяющей стадии 3 выражение для скорости процесса имеет вид

$$v = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} [H^+] [III],$$

влияние заместителей должно в большой степени нивелироваться. Действительно, в нейтральной среде скорость реакции практически не зависит от природы заместителя в ароматическом ядре ( $\rho=0,07$ ).

При промежуточных значениях pH смена скоростьюопределяющей стадии реакции может быть достигнута при варьировании заместителя (рис. XVII-3). Если скорости присоединения и дегидратации сравнимы, введение электронодонорных заместителей, увеличивающее скорость дегидратации и уменьшающее скорость присоединения, приводит к тому, что скоростьюопределяющей стадией станет стадия 1, для которой влияние заместителя велико. Поэтому в области отрицательных значений  $\sigma$ -констант наклон прямой зависимости  $\lg k - \sigma$  велик. При введении электроноакцепторных заместителей скорость стадии присоединения увеличивается, а скорость стадии дегидратации уменьшается, и послед-

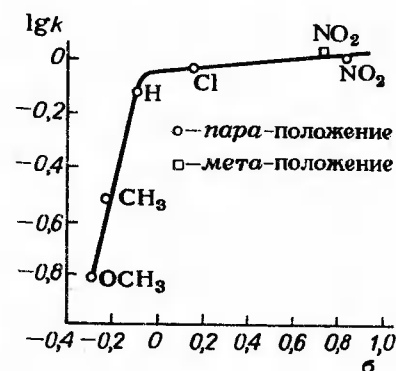


Рис. XVII-3. Зависимость скорости образования семикарбазонов замещенных бензальдегидов от  $\sigma$ -константы заместителя ( $pH=3,9$ )

няя стадия становится наиболее медленной. Как мы уже разобрали, в этом случае влияние заместителей на скорость реакции невелико.

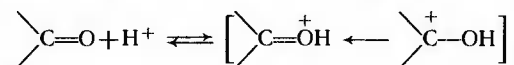
Зависимости, аналогичные представленной на рис. XVII-3, характерны для реакций, в которых происходит изменение скоростьюопределяющей стадии при варьировании заместителя, и могут быть использованы для установления механизма реакции. Аналогичные зависимости наблюдаются и в других реакциях получения азотсодержащих производных карбонильных соединений [44, 1958, т. 80, с. 1254].

Отметим, что с подобным видом корреляционной зависимости мы уже встречались (см. стр. 420).

### РОЛЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

В тех случаях, когда кратная связь углерод-гетероатом достаточно реакционноспособна (как мы видим, это в первую очередь зависит от значений положительного заряда на атоме углерода), а нуклеофильный реагент высокоактивен, стадия присоединения может осуществляться без заметного катализа кислотами или основаниями (или, точнее, скорость некаталитической реакции соизмерима со скоростью каталитической). При меньшей активности реагентов реакция может сопровождаться кислотным или основным катализом.

Специфический кислотный катализ может осуществляться за счет предварительного протонирования карбонильной группы, увеличивающего ее нуклеофильность:



Этот тип катализа характерен, например, для кислотного гидролиза сложных эфиров. Очевидно, что скорость реакции в этом случае должна быть пропорциональной концентрации ионов водорода:

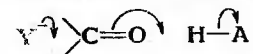
$$v = k \left[ \text{>C=O} \right] \left[ \text{Y}^- \right] \left[ \text{H}^+ \right].$$

Максимальное увеличение скорости реакции должно достигаться тогда, когда все карбонильное соединение оказывается протонированным. Так как карбонильная группа имеет очень малую основность, можно ожидать, что скорость реакции будет увеличиваться вплоть до очень низких значений pH. Так действительно происходит, если нуклеофилом является вода. Однако при применении азотсодержащих нуклеофилов одновременно с прото-

нированием карбонильной группы происходит протонирование нуклеофильного реагента, приводящее к потере нуклеофильной активности. Поэтому для каждой реакции имеется оптимальная область значений pH, зависящая от основности как нуклеофильного реагента, так и карбонильного соединения.

В случае присоединения по кратным связям углерод-азот роль специфического кислотного катализа обычно выше. С одной стороны, вероятность протонирования увеличена за счет большей основности атома азота по сравнению с атомом кислорода. С другой стороны, реакционная способность связей углерод-азот в реакциях нуклеофильного присоединения обычно меньше, а роль катализа возрастает по мере уменьшения реакционной способности субстрата.

Во многих реакциях присоединения по карбонильной группе предравновесный перенос протона к карбонильному соединению не обязателен, и активация кратной связи возможна за счет общего кислотного катализа. При взаимодействии с нуклеофильным реагентом происходит синхронное образование связи углерод-нуклеофил и передача протона от недиссоциированной молекулы кислоты к атому кислорода:

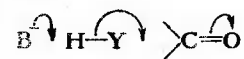


Скорость процесса в этом случае описывается следующим выражением:

$$v = k \left[ \text{>C=O} \right] \left[ \text{Y}^- \right] \left[ \text{HA} \right].$$

Как уже говорилось в гл. X, каталитическая активность кислот в реакциях общего кислотного катализа описывается уравнением Бренстеда. В соответствии с принципом БЭП, величина  $\alpha$  должна уменьшаться по мере увеличения скорости переноса протона. Таким образом, при больших скоростях реакции  $\alpha$  стремится к нулю, т. е. некатализуемая реакция идет практически с такой же скоростью, что и катализируемая. Таким образом, по мере увеличения скорости присоединения роль кислотного катализа уменьшается, и общий кислотный катализ проявляется в тех случаях, когда активность нуклеофила сравнительно невелика (табл. XVII-1).

При общем основном катализе активация нуклеофильного присоединения осуществляется по следующему механизму:



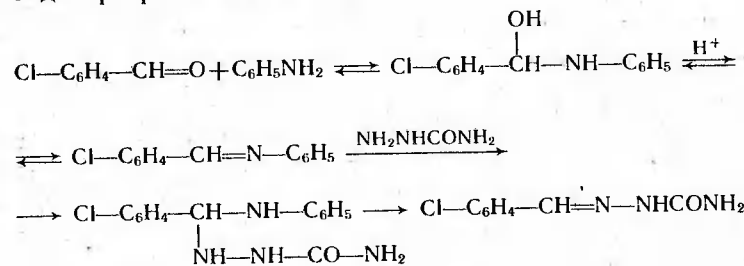
Как и в случае кислотного катализа, общий основной катализ имеет значение, если нуклеофильный реагент обладает относительно малой реакционной способностью и в то же время от него

## Катализ присоединения к карбонильной группе [18, с. 346]

Нуклеофильный реагент X	$pK_a$ для $XH^+$	Катализ
$OH^-$	15,7	Нет
$CN^-$	9,4	Мал или нет
$RNH_2$	10	Нет
$SO_3^{2-}$	7,0	Мал или нет » » »
$NH_2OH$	6,0	
$C_6H_5NH_2$	4,6	Общий кислотный
$NH_2NHCONH_2$	3,7	» »
$H_2O, ROH$	-1,7	» » »
$RCONH_2$	0	Общий основной Общий кислотный Общий основной
$H_2N-\overset{\overset{S}{  }}{C}-NH_2$	1,3	Общий кислотный Общий основной

относительно легко может быть отщеплен протон. Наиболее характерен общий основной катализ в случае присоединения воды и спиртов.

В некоторых условиях первичные амины являются чрезвычайно эффективными катализаторами образования оксимов и семикарбазонов. В то же время вторичные амины, сравнимые с ними по основности, практически не проявляют каталитической активности [44, 1962, т. 82, с. 826]. Это связано с тем, что первичные амины ускоряют реакцию за счет нуклеофильного катализа: первоначально происходит образование оснований Шиффа, и только затем — образование конечного продукта. Реакция была изучена на примере получения семикарбазона *n*-хлорбензальдегида при pH от 2,5 до 3,5:



Так как реакция протекает в кислой среде, взаимодействие семикарбазида с основанием Шиффа осуществляется значительно быстрее, чем с карбонильным соединением, из-за большей основ-

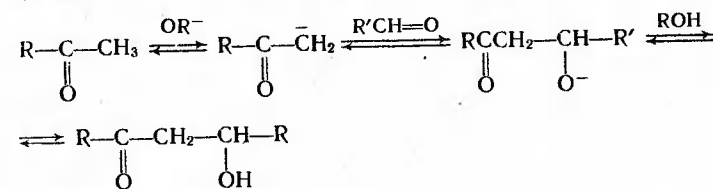
ности первого и, следовательно, большей вероятности его протонирования. Доказательством того, что основание Шиффа действительно образуется в качестве промежуточного соединения, может служить тот факт, что скорость образования оксимов и семикарбазонов в этих условиях одинакова. Таким образом, медленно образуется промежуточный *n*-хлорбензилиденанилин, который быстро реагирует с нуклеофильным реагентом, и скорость реакции определяется первой стадией. Реакция взаимодействия *n*-хлорбензилиденанилина с семикарбазидом была изучена отдельно и было показано, что она идет с очень большой скоростью.

Таким образом, типы катализа в реакциях нуклеофильного присоединения весьма многообразны и зависят как от строения реагирующих соединений, так и от условий проведения реакции.

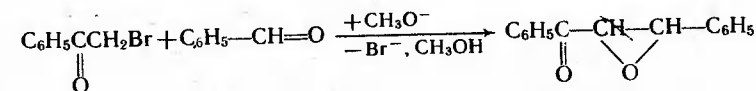
## МЕХАНИЗМЫ КОНДЕНСАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как уже говорилось, по механизму нуклеофильного присоединения по карбонильной группе идут многие реакции конденсации карбонильных соединений в щелочной среде, например, следующие.

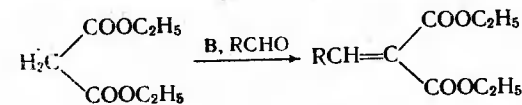
1. Конденсация альдегидов с альдегидами или кетонами (альдольная конденсация):



2. Конденсация альдегидов и кетонов с эфирами  $\alpha$ -замещенных галогенкислот и с  $\alpha$ -галогенкетонами (реакция Дарзана):

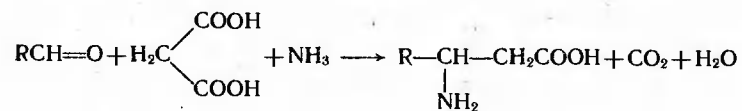


3. Конденсация альдегидов с соединениями, имеющими подвижные атомы водорода в метиленовой группе (реакция Кневенегеля):

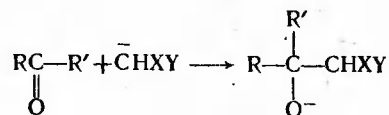
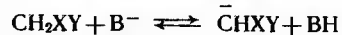


4. Конденсация альдегидов с малоиновой кислотой в присутствии аммиака (синтез Родионова):

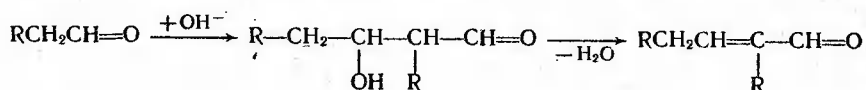




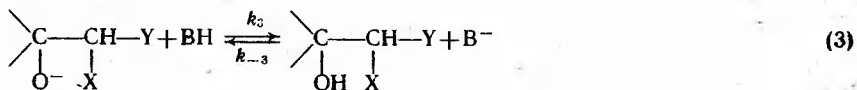
Все эти реакции идут в присутствии основных катализаторов. Механизмы всех этих реакций являются очень близкими. На первой стадии происходит отрыв протона С—Н-кислоты с образованием карбаниона, выступающего далее в роли нуклеофильного реагента. На второй стадии происходит присоединение нуклеофила к карбонильной группе:



Дальнейшее течение процесса зависит от строения реагентов и условий проведения реакции. Так, при конденсации альдегидов реакция может остановиться на стадии образования оксиальдегида или сопровождаться последующей дегидратацией:

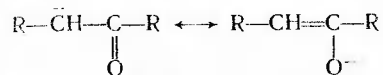


Рассмотрим общий механизм этих реакций на примере альдольной конденсации:

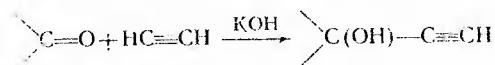


С—Н-Кислоты обычно являются сравнительно слабыми. Поэтому для генерации на первой стадии карбаниона, выступающего далее в роли нуклеофильного реагента, необходимо применение в качестве катализаторов достаточно сильных оснований, а в качестве реагентов — таких соединений, в которых образующийся отрицательный заряд делокализован за счет структурных особенностей молекулы. Кислотность карбонильных соединений

достаточно велика в результате делокализации заряда в образующемся анионе вследствие —С-эффекта карбонильной группы:



В реакцию могут вступать и другие соединения, имеющие достаточно подвижный атом водорода, например, ацетиленовые углеводороды. Реакция идет в абсолютном эфире в присутствии порошкообразного едкого кали:



Для того чтобы карбанион образовывался в достаточной концентрации, необходимо, чтобы значение  $pK_a$  катализатора было близко к значению  $pK_a$  С—Н-кислоты или превышало его. Так как в водном растворе значение pH не может превышать 14, конденсация в водном растворе возможна только с достаточно сильными С—Н-кислотами.

Перенос протона от О—Н- или N—H-кислоты к основанию происходит очень быстро и контролируется скоростью диффузии. В то же время отрыв протона от С—Н-кислоты является достаточно медленным процессом и в случае использования реакционноспособного карбонильного компонента может контролировать скорость всей реакции в целом. Было, например, показано [157, гл. 12], что при альдольной конденсации ацетальдегида образующийся продукт не содержит дейтерия при атоме углерода при проведении реакции в тяжелой воде. Из этого следует, что скоростьопределяющей стадией является стадия ионизации:

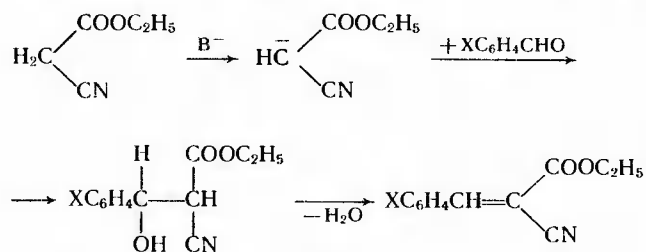
$$v = k_1 [\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{CH=O}]$$

Если бы медленной стадией являлось взаимодействие образовавшегося аниона с молекулой ацетальдегида, можно было бы ожидать, что первая стадия будет обратима и, следовательно, будет идти дейтерообмен.

В разобранным примере реакционная способность карбонильной группы весьма велика (малые стерические влияния и сравнительно малый электронодонорный эффект метильной группы). В других случаях скоростьопределяющей стадией является взаимодействие образовавшегося карбаниона с карбонильным соединением. Тогда скорость реакции описывается выражением:

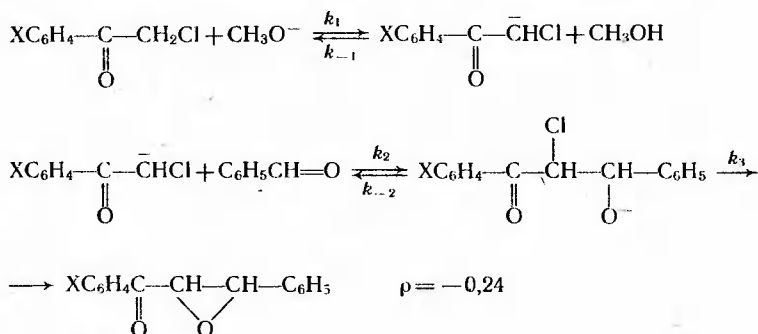
$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{C}=\text{O}] [\text{B}] [\text{XCH}_2\text{Y}]}{k_{-1} [\text{BH}] + k_2 [\text{C}=\text{O}]}$$

В этом случае суммарная скорость реакции должна зависеть от природы карбонильного соединения. Так как реакция облегчается при увеличении положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы, она должна ускоряться электроноакцепторными заместителями в карбонильном компоненте. Это было показано, например, в следующем случае [47, 1963, с. 4885]:



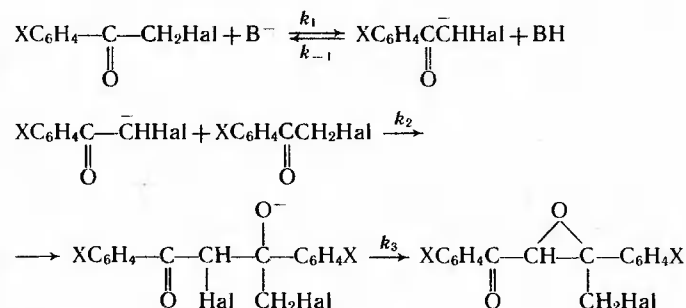
Для замещенных бензальдегидов была найдена хорошая корреляция с  $\sigma$ -константами Гаммета;  $\rho = 1,52$ .

Несколько сложнее влияние заместителей, если они вводятся в С—Н-кислоту. С одной стороны, введение электроноакцепторных заместителей сдвигает равновесие I (см. стр. 446) вправо, что должно увеличивать скорость реакции. С другой, образующийся карбанион за счет большей делокализации заряда обладает меньшей нуклеофильностью, что должно замедлять вторую стадию реакции. В результате на двух последующих стадиях влияния взаимно компенсируются, и реакция может оказаться слабочувствительной к электронным эффектам заместителей, как, например, в следующей реакции [51, 1975, с. 805]:



Следует еще раз подчеркнуть, что при рассмотрении влияния заместителей на скорость сложного процесса мы должны учитывать не только скоростьопределяющую стадию, но и все предшествующие равновесные стадии.

При конденсации Дарзана для замещенных галогенацетофенонов влияние заместителей должно быть еще сложнее. Если считать, что стадия циклизации происходит достаточно быстро, следует рассмотреть влияние заместителя на первых двух стадиях:



Введение электроноакцепторных заместителей приводит к смещению равновесия вправо. На второй стадии влияние заместителей проявляется двояким образом. С одной стороны, электроноакцепторные заместители уменьшают нуклеофильность карбаниона, с другой, — увеличивают реакционную способность карбонильной группы. Поэтому можно ожидать, что на второй стадии эти эффекты будут взаимно компенсироваться, и влияние заместителей будет проявляться в основном на первой стадии, т. е. реакция будет ускоряться электроноакцепторными заместителями.

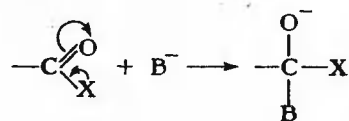
Альдегиды должны быть более реакционноспособны как карбонильные компоненты за счет большей стерической доступности атома углерода и вследствие отсутствия электронодонорного алкильного заместителя. Поэтому при конденсации кетонов с альдегидами самоконденсация кетона практически не идет.

Переход от протонных к апротонным растворителям резко увеличивает основность анионов из-за отсутствия специфической сольватации. Поэтому диметилформамид и диметилсульфоксид могут быть использованы в качестве растворителей для увеличения скорости конденсации [44, 1960, т. 82, с. 6412].

#### ГИДРОЛИЗ И ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Если от альдегидов и кетонов перейти к производным карбоновых кислот общей формулы RCOX, взаимодействие нуклеофильного реагента со связью С=О не останавливается на образовании продукта присоединения, а реакция идет с отщеплением уходящей группы X и образованием продукта, формально соответствующего реакции нуклеофильного замещения.

Электрофильность атома углерода карбонильной группы для всех производных карбоновых кислот должна быть ниже, чем для альдегидов и кетонов. В исходном состоянии за счет +С-эффекта группа X сопряжена с карбонильной группой, и это сопряжение должно быть нарушено при образовании тетраэдрического интермедиата:



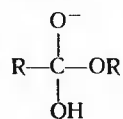
+С-Эффект заместителей X меняется в следующем порядке:



Таким образом, реакционная способность связи С=О должна уменьшаться при переходе от галогенангидридов кислот к ангидридам и далее — к сложным эфирам и амидам. Уменьшение реакционной способности в этом ряду, разумеется, связано и с уменьшением —F-эффекта X, который способствует образованию продукта присоединения.

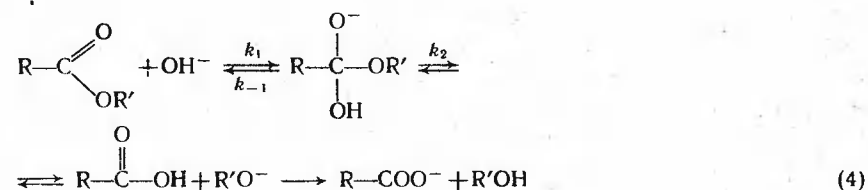
В связи с изложенным для осуществления реакций нуклеофильного присоединения по связи С=О в производных карбоновых кислот обычно необходимо либо использование достаточно сильных анионных нуклеофилов, либо предварительная активация субстрата за счет присоединения протона при кислотном катализе. Далее закономерности этих процессов в основном будут рассматриваться на примере гидролиза сложных эфиров. В то же время следует иметь в виду, что реакции с другими производными карбоновых кислот также часто идут по аналогичным механизмам.

При щелочном гидролизе производных карбоновых кислот в качестве интермедиата должен образовываться тетраэдрический анион:

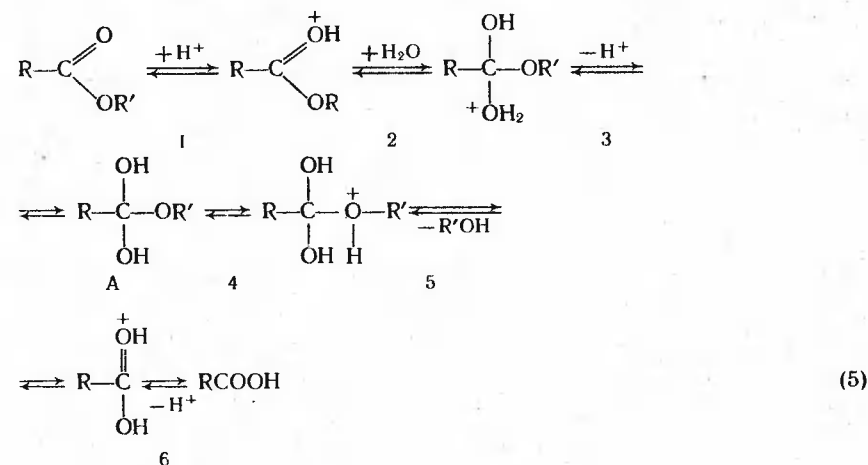


Таким образом, первая стадия процесса аналогична взаимодействию карбонильных соединений с сильными нуклеофилами. Вторую стадию можно рассматривать как внутримолекулярное нуклеофильное замещение нуклеофуга X, где в качестве внутреннего нуклеофила выступает неподеленная пара электронов отрицательно заряженного атома кислорода, т. е. идет процесс, аналогичный реакции  $S_N2$ -замещения.

Механизм щелочного гидролиза сложных эфиров может быть представлен следующей схемой:



В случае кислотного гидролиза предварительно происходит протонирование карбонильного атома кислорода с последующим взаимодействием слабого нуклеофила — молекулы воды — с атомом углерода. Так как перенос протона осуществляется между атомами кислорода и должен идти достаточно быстро, вполне вероятно образование незаряженного промежуточного продукта присоединения А:

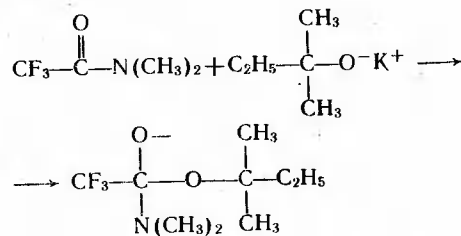


Для отщепления молекулы спирта от А необходимо предварительное протонирование уходящей группы, так как отщепление аниона от нейтральной молекулы маловероятно — алкокси-анион является плохой уходящей группой. Таким образом, стадии 4—5 по механизму аналогичны дегидратации спиртов, протекающей по типу мономолекулярного отщепления.

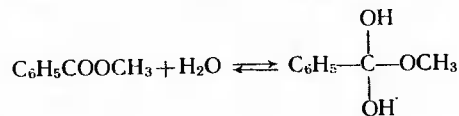
Хорошо известно, что образование сложных эфиров в кислой среде, а также их гидролиз являются обратимыми реакциями. В соответствии с принципом микроскопической обратимости они должны идти по одному и тому же механизму, поэтому приведенная выше схема справедлива и для реакций этерификации.

Как анионные, так и нейтральные интермедиаты в благоприятных случаях могут быть зафиксированы непосредственно [12, 1981, т. 14, с. 306; 12, 1983, т. 16, с. 394]. Фиксации интермедиатов способствует использование субстратов с сильными

электроакцепторными группами R, а также уменьшение нуклеофильности уходящей группы X. Так, например, анионный интермедиат был зафиксирован в следующей реакции [44, 1975, т. 97, с. 231]:

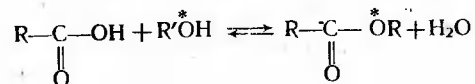
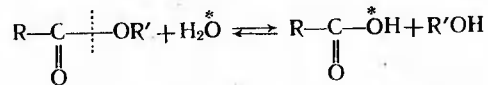


В ряде случаев удалось оценить константы равновесия образования этих интермедиатов. Обычно они очень невелики, т. е. продукты присоединения существуют в очень малых концентрациях в реакционной смеси. Например, для реакции

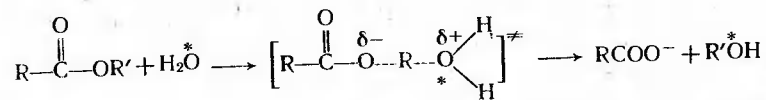


$K = 1,5 \cdot 10^{-12}$  моль<sup>-1</sup> [39, 1980, т. 58, с. 1281].

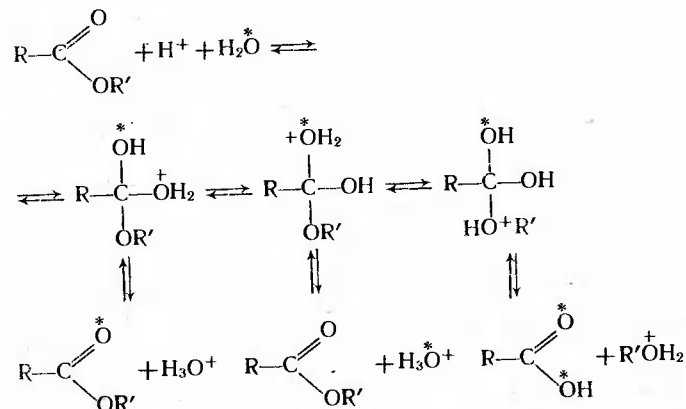
С рассматриваемыми механизмами согласуются данные, полученные с использованием меченных по кислороду соединений. Легко заметить, что при образовании и гидролизе сложных эфиров разрывается связь ацил-кислород. Если проводить гидролиз в меченной изотопом <sup>18</sup>O воде, вся изотопная метка оказывается в молекуле кислоты, а включения метки в спирт не происходит. Аналогичное явление наблюдается и в случае реакций этерификации [27, 1956, т. 26, с. 1040; 44, 1938, т. 60, с. 2391; 47, 1939, с. 838]:



Эти наблюдения согласуются с механизмом присоединения — отщепления и противоречат механизму, аналогичному S<sub>N</sub>2-замещению, при котором реакционным центром является атом углерода алкильной группировки:



Промежуточное образование незаряженного продукта присоединения может быть подтверждено следующим образом. При проведении реакции гидролиза сложных эфиров в H<sub>2</sub><sup>18</sup>O на ранних стадиях реакции метка обнаруживается не только в образующейся кислоте, но и в исходном сложном эфире [44, 1951, т. 73, с. 1626]. Это объясняется, во-первых, обратимостью процесса и, во-вторых, тем, что в продукте присоединения два атома кислорода являются эквивалентными:



Этот факт позволяет также отбросить механизм, аналогичный S<sub>N</sub>2-замещению по атому углерода ацильной группировки, так как при этом изотоп <sup>18</sup>O должен появляться только в молекуле кислоты:

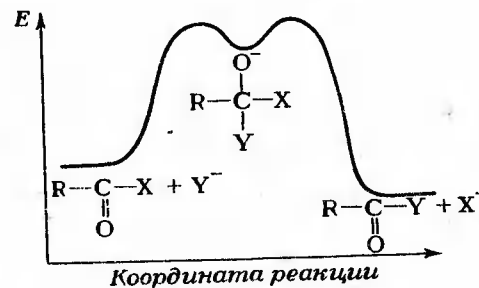
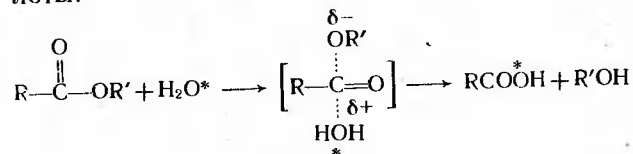
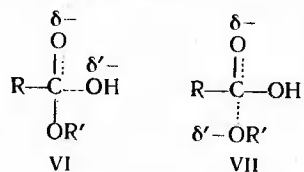


Рис. XVII-4. Измененная потенциальная энергия в процессе реакции щелочного гидролиза производных карбоновых кислот

Рассмотрим теперь влияние структурных факторов на скорость образования и гидролиза сложных эфиров.

При щелочном гидролизе скоростьопределяющей стадией может быть как стадия образования анионного интермедиата, так и стадия его распада, и профиль потенциальной поверхности имеет следующий вид (рис. XVII-4).

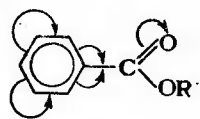
Переходные состояния для первой и второй стадий этого процесса изображены ниже:



Рассмотрим реакции распада тетраэдрического интермедиата на конечные или исходные продукты. Обе реакции аналогичны  $S_N2$ -замещению, и их скорости должны зависеть от нуклеофугности группировок X и Y. Если Y является лучшей уходящей группой, чем X, скоростьопределяющей стадией будет первая стадия — присоединение нуклеофильного реагента. Если же лучшая уходящая группа X, скоростьопределяющей стадией будет распад интермедиата.

Очевидно, что реакция щелочного гидролиза сложных эфиров должна ускоряться электроноакцепторными заместителями как в ацильной, так и в алкильной части, независимо от того, какое из переходных состояний соответствует скоростьопределяющей стадии.

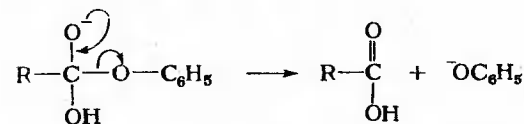
Например, в случае эфиров замещенных бензойных кислот в исходном состоянии имеется сопряжение между ароматическим ядром и карбоксильной группой:



При образовании переходного состояния роль сопряжения уменьшается, и в промежуточном анионе оно отсутствует. Следовательно, сопряжение стабилизирует исходную молекулу относительно переходного состояния и уменьшает скорость реакции. Введение электронодонорных заместителей еще более увеличивает сопряжение в исходном состоянии и должно приводить к уменьшению скорости гидролиза. Электроноакцепторные заместители должны действовать в противоположном направлении.

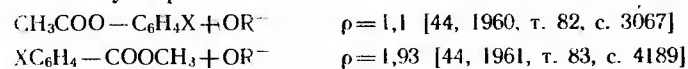
Влияние заместителей в алкильной части сложного эфира аналогично рассмотренному. Электроноакцепторные заместители увеличивают стабилизацию переходного состояния VI за счет

— F-эффекта и переходного состояния VII вследствие делокализации возникающего на алкильной группировке отрицательного заряда. При этом рост стабильности образующегося аниона  $X^-$  приводит к тому, что скоростьопределяющей становится первая стадия реакции. Было показано [44, 1951, т. 73, с. 1626], что при щелочном гидролизе фенолбензоата в присутствии  $H_2^{18}O$  не происходит включения изотопа  $^{18}O$  в молекулу сложного эфира, в отличие от гидролиза этилбензоата. Это свидетельствует о том, что в схеме (4)  $k_2 > k_{-1}$ , т. е. образовавшийся анионный интермедиат необратимо превращается в конечный продукт (ср. со стр. 451). В этом случае стадия

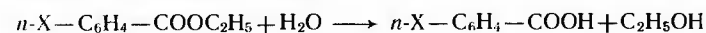


идет быстро вследствие большой устойчивости образующегося фенолят-иона.

Из изложенного следует, что реакции щелочного гидролиза должны характеризоваться положительными значениями  $\rho$  при варьировании заместителей как в ацильной, так и в алкильной части субстрата:



Совершенно иной характер носит влияние заместителей при кислотном гидролизе сложных эфиров. Рассмотрение схемы (5) показывает, что введение электроноакцепторных заместителей должно уменьшать вероятность протонирования сложного эфира, но увеличивать скорость нуклеофильной атаки молекулой воды. Эти эффекты в значительной мере компенсируют друг друга, и электронные эффекты заместителей слабо влияют на скорости кислотного гидролиза и, соответственно, этерификации в кислой среде [47, 1938, с. 862]:



X	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	NO <sub>2</sub>
$k_{\text{отн}}$	0,92	0,97	1	0,98	1,03

Хотя полная компенсация достигается и не всегда, чувствительность кислотного гидролиза к влиянию заместителей значительно ниже, чем щелочного. Это может быть проиллюстрировано данными по гидролизу метиловых эфиров галогенуксусных кислот в кислой и щелочной средах [158, с. 246]:

	$k_{\text{отн}}^{\text{кисл}}$	$k_{\text{отн}}^{\text{щел}}$
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	1	1
CH <sub>2</sub> ClCOOCH <sub>3</sub>	0,75	763
CHCl <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	2,06	15900



Стерические эффекты заместителей сказываются в кислотном и щелочном гидролизе одинаковым образом. Так как в процессе реакции трикоординированный атом углерода переходит в тетракоординированный, то увеличение объема заместителей приводит к уменьшению скорости гидролиза (это аналогично влиянию объема заместителей в других реакциях присоединения по карбонильной группе — ср. стр. 436). При этом влияние изменения ацильной группировки значительно больше, чем алкильной, так как заместитель ближе располагается к реакционному центру. Так, относительные скорости этерификации алифатических кислот метиловым спиртом изменяются в следующем порядке [44, 1952, т. 74, с. 3929]:

	$k_{\text{отн}}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	1,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,51
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	0,037
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$	0,023
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	0,00062
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	0,00013

В случае щелочного гидролиза на стерическое влияние алкильных групп накладывается их электронное влияние, также приводящее к уменьшению скорости [7, с. 230]:

	$k_{\text{отн}}$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,47
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0,10
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	0,011
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0,58
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,70
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0,18
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,031

Так как скорость кислотного гидролиза слабо чувствительна к изменению электронного влияния заместителя и сильно чувствительна к стерическому влиянию, Тафт предложил использовать процесс кислотного гидролиза этиловых эфиров алифатических кислот для определения стерических констант заместителей.

Та же идея лежит в основе предложенного Тафтом метода определения индукционных констант заместителей. Учитывая, что переходное состояние кислотного гидролиза отличается от переходного состояния щелочного гидролиза только на два протона, Тафт предположил, что стерические влияния заместителей будут одинаковы в случае кислотного и щелочного гидролиза и, следовательно, разница в скоростях реакций определяется только электронным влиянием заместителей [7, с. 562]. Отсюда выводится уравнение для расчета  $\sigma^*$ -констант, отражающих полярное влияние заместителя:

$$\sigma^* = \left[ \left( \lg \frac{k}{k_0} \right)_{\text{щел}} - \left( \lg \frac{k}{k_0} \right)_{\text{кисл}} \right] \cdot \frac{1}{2,48}$$

Фактор 2,48 вводится с целью получения значений  $\sigma^*$ -констант в той же шкале, которая применяется для значений  $\sigma$ -констант Гаммета: значение  $\sigma^*$ -константы для метильной группы принимается равным нулю.

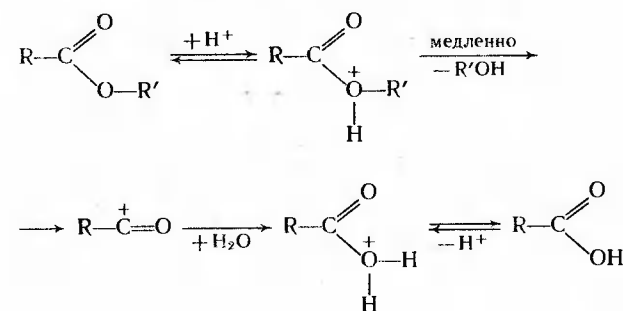
### ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИЗА ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Разобранные в предыдущем разделе механизмы гидролиза и сольволиза производных карбоновых кислот встречаются наиболее часто, и подавляющее большинство реакций осуществляется по этим механизмам. Тем не менее, при сочетании благоприятных условий, возможны и другие механизмы описанных реакций.

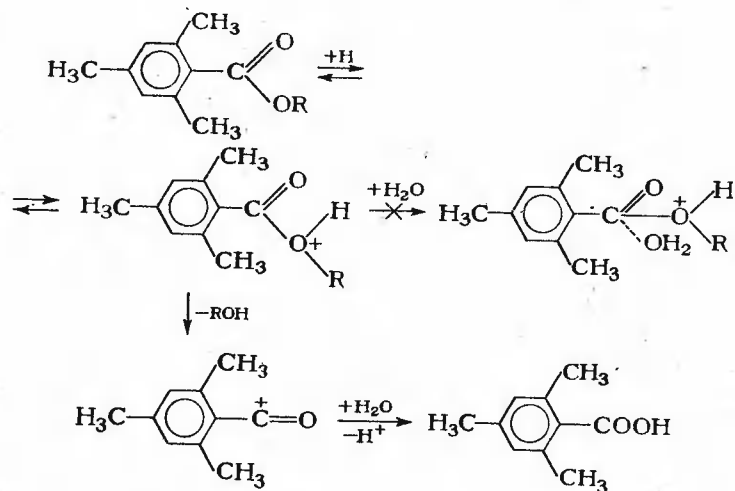
Классификация механизмов гидролиза сложных эфиров осуществляется по следующему принципу. Указывается тип реакции — кислотный (A) или основной (B), направление разрыва связи углерод-кислород — C-ацильный (Ac) или C-алкильный (Alk) и молекулярность реакции. Таким образом, рассмотренный механизм щелочного гидролиза обозначается как *BAc2*, а кислотного — *AAc2*.

Рассмотрим возможные механизмы гидролиза сложных эфиров и аналогичные им механизмы гидролиза других производных карбоновых кислот.

#### Механизм *AAc1*:

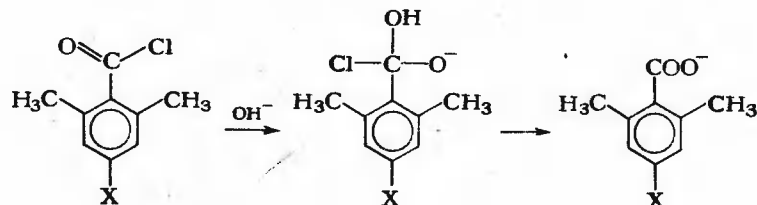


Реакции по этому механизму идут в кислой среде. Особенно характерен механизм *AAc1* для гидролиза сложных эфиров в концентрированной серной кислоте. Наиболее медленной является стадия образования ацилиевого иона. Направить реакцию по этому механизму удастся, увеличивая стерические препятствия атаке нуклеофила по карбонильной группе, так как это замедляет течение процесса по механизму *AAc2*, и мономолекулярная реакция становится преобладающей, например [41, 1941, т. 63, с. 2431; 44, 1937, т. 59, с. 1708]:

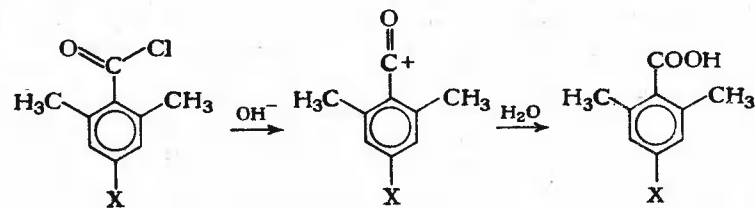


Реакция ускоряется электронодонорными заместителями, причем чувствительность процесса к полярным влияниям велика. Так как в образующемся ацилиевом ионе заместители, проявляющие  $+C$ -эффект, находятся в прямом полярном сопряжении с электронодефицитным реакционным центром, лучшая корреляция осуществляется с  $\sigma^+$ -константами Брауна.

По механизму  $AAc1$  осуществляется также гидролиз и сольволиз галогенангидридов кислот в кислой среде. Реакция идет тем легче, чем выше кислотность среды и, следовательно, чем больше возможность сольватации отщепляющегося галогенид-иона. Так как значение специфической сольватации возрастает по мере уменьшения объема сольватируемого аниона, реакции  $AAc1$  особенно характерны для фторангидридов. Повышение реакционной способности нуклеофильного реагента может привести к смене механизма, и реакция идет как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе. Показано, что в реакции

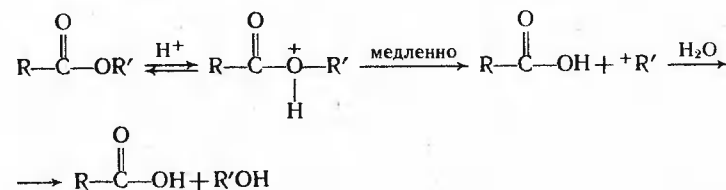


наблюдается корреляция с  $\sigma^+$ -константами ( $\rho = -3,85$ ) [44, 1963, т. 85, с. 30], тогда как при щелочном гидролизе — с  $\sigma$ -константами ( $\rho = +1,20$ ) [44, 1954, т. 76, с. 787]. Это показывает, что в последнем случае реакция идет по механизму  $BAc2$ :

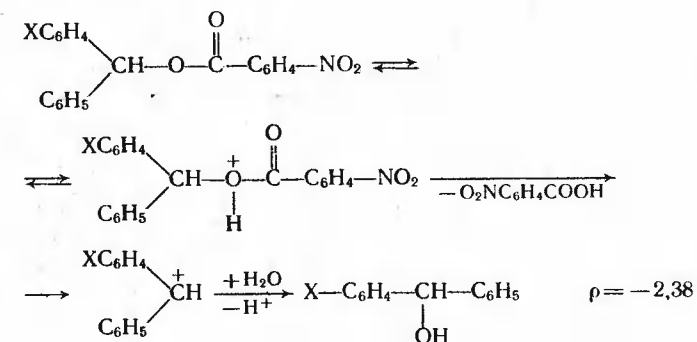


Как видно из механизма реакции  $AAc1$ , процесс должен быть мало чувствителен к стерическим затруднениям для атаки по карбонильной группе, что дает возможность получить эфиры стерически затрудненных кислот.

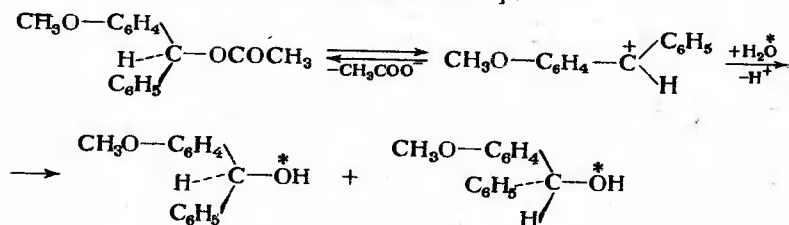
#### Механизм $AAIk1$ :



В этом случае скоростьопределяющей стадией является образование карбкатиона. Роль кислотного катализа сводится к протонированию атома кислорода, в результате чего в качестве уходящей группы выступает не карбанион, а нейтральная молекула карбоновой кислоты. Таким образом, этот механизм фактически эквивалентен механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N1$  и подчиняется тем же закономерностям. Основным требованием, как и в случае  $S_N1$ -реакций, является достаточно высокая устойчивость образующегося карбкатиона. К реакциям  $AAIk1$  относятся реакции сольволиза тритилбензоатов и тритил-ацетатов, а также сольволиз бензгидрильных эфиров [21, 1971, сб. 1, с. 42]. Реакция ускоряется при увеличении стабильности образующегося карбкатиона:

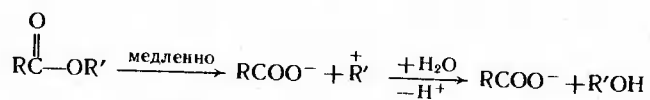


Если используется сложный эфир оптически активного спирта, образуется рацемический продукт, как и следовало ожидать для  $S_N1$ -реакции [47, 1939, с. 840]. При проведении реакции в присутствии  $^{18}O$  метка оказывается в спирте, что также подтверждает механизм реакции [47, 1955, с. 1354]:

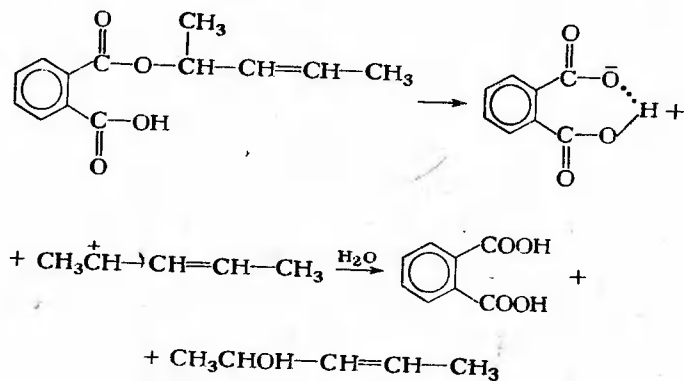


Механизм  $AAIk2$  практически не встречается. Это понятно, так как для его осуществления требовалось бы применение сильных анионных нуклеофилов, которые не могут существовать в кислой среде, так как будут протонироваться.

Механизм  $BAIk1$  аналогичен предыдущему с той разницей, что уходящая группа отщепляется в виде аниона:

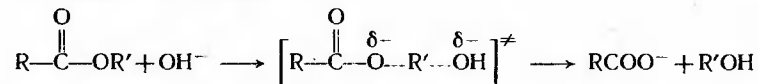


Протеканию реакции по этому механизму будут способствовать те же факторы, что и рассмотренные выше, а также увеличение стабильности уходящей группы. Последнего можно достигнуть введением электроноакцепторных заместителей, способствующих делокализации возникающего заряда. Стабилизация уходящей группы возможна и за счет образования прочной внутримолекулярной водородной связи, как в следующем примере [47, 1936, с. 85; 47, 1937, с. 207, 573]:

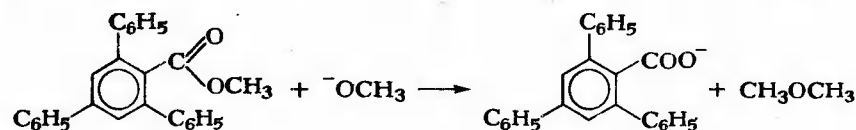


В слабощелочной среде при использовании эфира оптически деятельного спирта был получен рацемический спирт, что подтверждает механизм  $BAIk1$ . При увеличении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  возрастает скорость реакции, идущей по механизму  $BAc2$ , и образующийся спирт сохраняет оптическую активность (как следует из рассмотрения механизма  $BAIk1$ , скорость реакции, идущей по этому механизму, не должна зависеть от концентрации нуклеофила).

Механизм  $BAIk2$ :



Как следует из приведенной схемы, реакция аналогична бимолекулярному нуклеофильному замещению  $S_N2$ , где в роли уходящей группы выступает карбоксилат-анион. Поскольку карбоксилат-анион является плохой уходящей группой для того, чтобы реакция шла по механизму  $BAIk2$ , необходимо применение сильных нуклеофилов. Однако в этом случае увеличивается и скорость реакции  $BAc2$ . Этого можно избежать, если использовать сложные эфиры, для которых подход нуклеофильного реагента к атому углерода карбонильной группы сильно затруднен по стерическим причинам. Так как реакция  $S_N2$  идет тем быстрее, чем меньше заместителей у реакционного центра, механизм  $BAIk2$  наиболее легко осуществляется в случае метиловых эфиров. Механизм  $BAIk2$  удалось обнаружить, изучая взаимодействие метил-2,4,6-трифенилбензоата с метилатом натрия, где он не маскируется реакцией по механизму  $BAc2$  [47, 1955, с. 3817]:

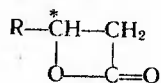


Образование диметилового эфира подтверждает рассматриваемый механизм реакции. Можно ожидать, что и гидролиз эфира осуществляется по этому же механизму.

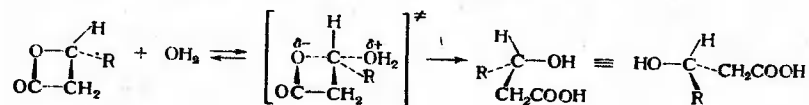
Так как в реакциях нуклеофильного присоединения по карбонильной группе реакционная способность нуклеофила зависит от его основности, а в  $S_N2$ -реакциях — от нуклеофильности, применяя сравнительно малоосновные, но сильнополяризуемые нуклеофилы, удается осуществить механизм  $BAIk2$  и в других случаях. Было показано, что данный механизм осуществляется при использовании фенолята натрия в диметилформамиде [52, 1964, т. 29, с. 2006].

Наиболее характерен рассматриваемый механизм для гидролиза лактонов, когда уходящая группа остается в той же молекуле.

Так, в определенных условиях гидролиз оптически активных лактонов



идет с обращением конфигурации, что доказывает течение реакции по механизму *BAIk2* [47, 1937, с. 1264]:



Такое направление реакции наблюдается только в узком интервале pH среды. При изменении pH более вероятной становится реакция по механизму *AAc2* или *BAc2* и образуется продукт с сохранением конфигурации.

Рассмотренные механизмы, за исключением механизма *AAc1*, являются весьма редкими, и даже незначительное изменение строения реагентов или условий реакции может привести к смене механизма. С примерами этого мы уже встречались. В большинстве случаев реакция идет по механизмам *BAc2* и *AAc2*. Однако, пользуясь тем, что закономерности, связывающие скорость гидролиза со строением реагирующих веществ, различны для реакций, идущих по разным механизмам, можно целенаправленно варьировать строение сложного эфира, природу нуклеофила, условия проведения реакции и таким образом переходить от одного механизма к другому.

## Глава XVIII

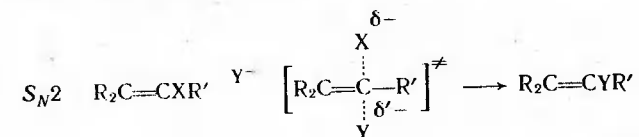
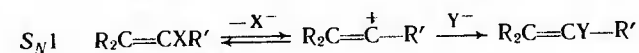
### НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ВИНИЛЬНОГО АТОМА УГЛЕРОДА

В предыдущих главах рассмотрены реакции, для которых возможно течение по одному — двум механизмам. В этом случае сделать выбор между этими механизмами относительно легко. При усложнении строения субстрата, например, при наличии двух или нескольких реакционных центров, набор возможных механизмов, по которым может осуществляться процесс, значительно разнообразнее; при этом каждая реакция может иметь свою специфику. В то же время общие закономерности, связывающие строение органических соединений с их реакционной способностью, остаются в силе. Это дает возможность предсказывать изменения реакционной способности при варьировании структуры субстратов в рамках какого-то определенного механизма, а во многих слу-

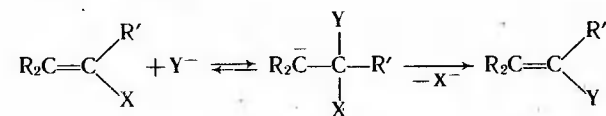
чаях — и предсказывать наиболее вероятный механизм реакции. Необходимо только уметь находить аналогии с механизмами более простых реакций, которые рассмотрены нами в предыдущих главах.

В качестве примера в данной главе будут рассмотрены реакции винильного нуклеофильного замещения, спектр механизмов которых весьма разнообразен. По классификации, предложенной Раппопортом [17, 1969, т. 7, с. 1], существует более десяти механизмов этой реакции, причем большинство их реализуется на практике (подробная сводка приведена в [194]). Рассмотрим наиболее распространенные механизмы этих процессов.

**Нуклеофильное замещение.** Реакция может осуществляться аналогично нуклеофильному замещению в алифатическом ряду и идти либо как мономолекулярный (*S<sub>N</sub>1*), либо как бимолекулярный (*S<sub>N</sub>2*) процесс:



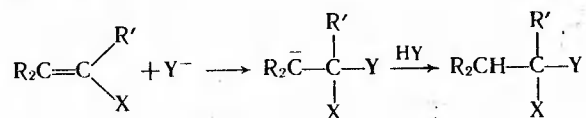
**Нуклеофильное присоединение — отщепление (через анионный интермедият):**

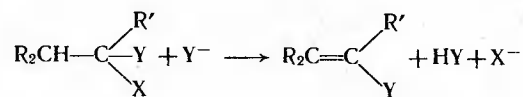


Очевидно, в этом случае должна наблюдаться аналогия с реакциями нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, идущими по ассоциативному механизму, а также с реакциями производных карбоновых кислот, начинающимся с присоединения нуклеофильного реагента по связи  $\text{C}=\text{O}$ .

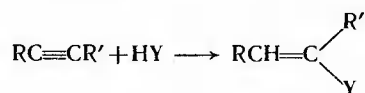
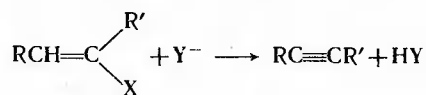
**Нуклеофильное присоединение — отщепление (через нейтральный интермедият).**

По сравнению с предыдущим механизмом, различие заключается в том, что образовавшийся на первой стадии карбанион не отщепляет уходящую группу, а присоединяет протон. Образовавшийся продукт далее вступает в реакцию бимолекулярного отщепления,





Отщепление — присоединение.



На первой стадии (обычно под действием сильного основания) происходит отщепление с образованием ацетиленового соединения. Далее происходит присоединение нуклеофильного реагента по тройной связи с образованием конечного продукта.

Наряду с этим, реакция может идти с промежуточным образованием ион-радикалов, карбенов и т. д., а также сопровождаться различными перегруппировками. Далее мы рассмотрим наиболее важные механизмы реакции, обращая особое внимание на то, как можно применить уже известные нам закономерности к рассматриваемым процессам.

#### МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ \*

Если X — достаточно хорошая уходящая группа, можно ожидать, что реакция будет идти по механизмам, которые были рассмотрены для нуклеофильного замещения у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода. При этом следует учитывать, что вероятность течения реакции по этим механизмам существенно снижается. Во-первых, это связано с большей прочностью связи  $C_{sp^2}-X$  по сравнению со связью  $C_{sp^3}-X$ . Во-вторых, поскольку группировка X, как правило, имеет неподеленную пару электронов, в исходном состоянии она находится в сопряжении с двойной связью. Поскольку система сопряжения должна разрушаться в процессе реакции, это приводит к существенному уменьшению реакционной способности связи  $C-X$ .

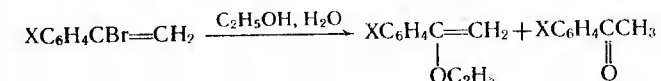
При рассмотрении реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода мы убедились, что реакция начинается (в случае  $S_N2$ -процесса) с взаимодействия занятой орбитали нуклеофила с разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбиталью связи  $C-X$ , которая, как правило, является нижней свободной орбиталью молекулы

\* См. [12, 1976, т. 9, с. 265; 12, 1978, т. 11, с. 107; 16, 1973, т. 10, с. 205; 17, 1969, т. 7, с. 1].

субстрата. В случае винильных систем нижней свободной орбиталью является  $\pi^*$ -орбиталь, и поэтому более вероятным оказывается присоединение нуклеофила к кратной связи с образованием анионного интермедиата. Наличие достаточно выгодного альтернативного пути реакции в сочетании с малой реакционной способностью связи  $C-X$  приводит к тому, что прямой  $S_N2$ -механизм нуклеофильного замещения в винильных системах практически не осуществляется [12, 1981, т. 14, с. 7].

Как было показано в гл. XI, для осуществления  $S_N1$ -механизма замещения необходимо, чтобы на первой стадии образовывался достаточно стабильный карбокатион. По-видимому, можно ожидать, что и для винильных систем течение реакции по этому механизму возможно в тех случаях, когда возникающий положительный заряд будет в достаточной степени делокализован. Наиболее легко это достигается в тех системах, в которых двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом. Кроме того, желательно, чтобы в реакционной системе не присутствовало сильных нуклеофилов, так как в противном случае увеличивается вероятность течения реакции по альтернативным механизмам.

Возможность осуществления  $S_N1$ -механизма для винильных систем впервые была продемонстрирована [43, 1964, т. 47, с. 194; 43, 1971, т. 54, с. 2060] на примере реакций сольволиза замещенных  $\alpha$ -бромстиролов в 80%-м этиловом спирте:



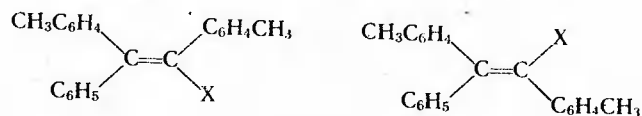
Реакция очень сильно ускоряется электронодонорными заместителями в ароматическом ядре, причем лучшая корреляция соблюдается с  $\sigma^+$ -константами Брауна, в полной аналогии с тем, что обычно имеет место в процессах  $S_N1$  ( $\rho = -6.6$ ). Как и следовало ожидать, скорость реакции возрастает с ростом полярности растворителя.

Были подробно изучены и другие винильные галогенпроизводные, содержащие ароматический заместитель у реакционного центра. При этом механизм  $S_N1$  был подтвержден как тем, что скорость реакции не зависела от добавок нуклеофильных реагентов, так и наличием эффекта общего иона. Как уже отмечалось на стр. 287, замедление реакции при увеличении концентрации  $X^-$  является одним из наиболее убедительных доказательств  $S_N1$ -механизма [12, 1976, т. 9, с. 265; 51, 1972, с. 1102].

Используя закономерности, рассмотренные нами в гл. XI, можно предсказать многие особенности процессов, протекающих по механизму  $S_N1$ , и для винильных систем. Так, поскольку сопряженные винильные катионы должны иметь линейное строение, можно ожидать, что стереоизомерные исходные соединения должны давать одну и ту же смесь стереоизомерных продуктов, т. е.

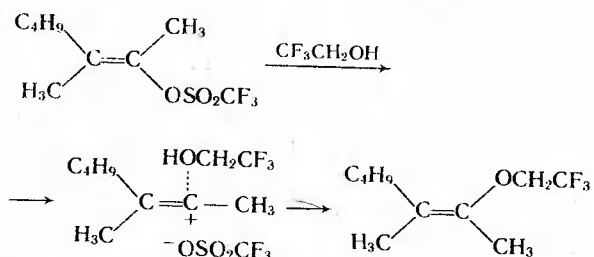


реакция будет идти нестереоспецифично. Это было показано [44, 1969, т. 91, с. 6734; 44, 1975, т. 97, с. 821, 836] на примере следующих систем:



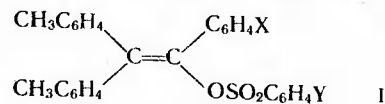
Независимо от уходящей группы, а также от нуклеофила, образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении, близком к 1:1. Аналогичные результаты получены и в других случаях.

Естественно, если стабильность катиона достаточно низка, взаимодействие нуклеофила с субстратом может осуществляться в ионной паре, и стереохимия реакции будет меняться. Было показано [44, 1972; т. 94, с. 3626], что в следующей реакции преимущественно образуется продукт с обращением конфигурации:



При рассмотрении реакций сольволиза мы уже видели, что противоион в тесной ионной паре экранирует одну из сторон карбкатиона, и взаимодействие с нуклеофилом преимущественно идет с противоположной стороны (о роли ионных пар в сольволизе винильных субстратов см. [44, 1976, т. 98, с. 7726]).

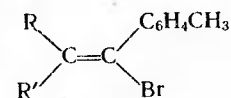
Влияние заместителей на скорость реакции аналогично их влиянию в  $S_N1$ -процессах. Так, было показано, что для серии соединений I реакция ускоряется при введении электронодонорных заместителей в субстрат ( $\rho = -3,6$ ) и электроноакцепторных — в уходящую группу ( $\rho = 1,9$ ) [51, 1972, с. 1102]:



Как и следовало ожидать, бромиды оказываются более реакционноспособными, чем хлориды [52, 1972, т. 37, с. 1174]. При  $X = n\text{-C}_6\text{H}_4$   $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}} = 53$ .

Влияние пространственных эффектов заместителей у  $\beta$ -углеродного атома на скорость реакции должно зависеть от стерео-

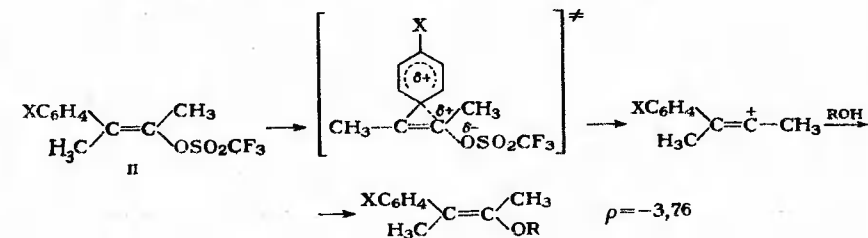
химии исходного соединения. Ниже приведены данные [51, 1972, с. 2316] по относительным скоростям сольволиза стереоизомерных соединений общей формулы:



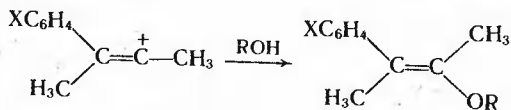
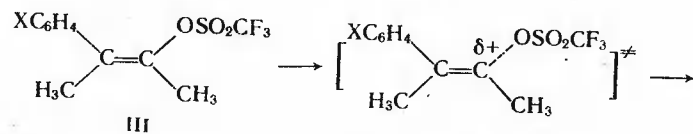
R	H	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
R'	H	H	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$k_{\text{отн}}$	1	6,9	0,83	1362	0,83

Если заместитель находится в *цис*-положении по отношению к ароматическому заместителю, исходная молекула оказывается дестабилизированной за счет большого пространственного отталкивания. При образовании карбкатиона неблагоприятные стерические взаимодействия исчезают, что и приводит к значительному увеличению скорости реакции. В то же время изменение объема алкильного заместителя, находящегося в *транс*-положении по отношению к бензольному кольцу, слабо сказывается на скорости реакции.

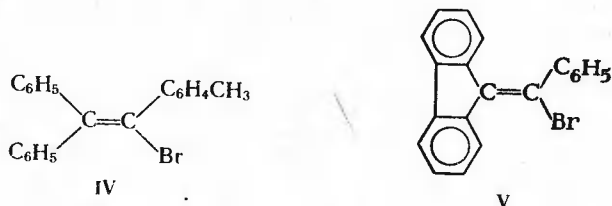
При обсуждении механизмов реакций сольволиза мы отмечали, что стабилизация образующегося карбкатиона возможна за счет анхимерного содействия при участии арильных заместителей, находящихся у соседнего атома углерода. Аналогичное влияние арильные заместители могут оказывать и в сольволизе винильных систем, однако здесь возможность проявления анхимерного содействия зависит от стереохимии исходного соединения. Об этом свидетельствуют значения реакционных параметров в реакциях сольволиза следующих соединений [44, 1977, т. 99, с. 2602]:



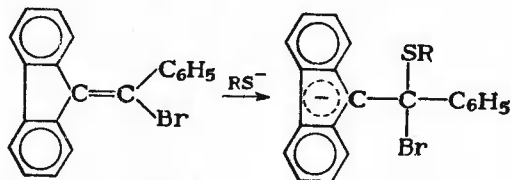
При образовании карбкатиона из соединения II одновременно с диссоциацией по связи C—O происходит увеличение взаимодействия ароматического кольца с реакционным центром, и в переходном состоянии положительный заряд оказывается делокализованным. Это приводит к значительно большему влиянию заместителей на скорость реакции, чем для соединения III, в котором такое взаимодействие невозможно, и переноса заряда на ароматическое кольцо не происходит ( $\rho = -1,96$ ):



Таким образом, все закономерности, которые были обсуждены при рассмотрении реакций, идущих по механизму  $S_N1$ , сохраняют силу и для винильных систем. Следует, однако, иметь в виду, что в этом случае постоянно нужно считаться с возможностью изменения механизма реакции, и иногда достаточно очень малых различий в структуре субстратов, чтобы такая смена механизма произошла. Это следует, например, из рассмотрения результатов изучения механизма замещения для двух очень близких по структуре субстратов IV и V.



Соединение IV реагирует по механизму  $S_N1$  и, как и следовало ожидать, скорость реакции не зависит от концентрации нуклеофилов [52, 1972, т. 37, с. 1174]. В то же время соединение V реагирует с тиолат-ионами по реакции второго порядка. Это связано с тем, что более выгодным становится течение процесса по механизму присоединения — отщепления, так как при присоединении нуклеофила образуется достаточно стабильный карбанион:



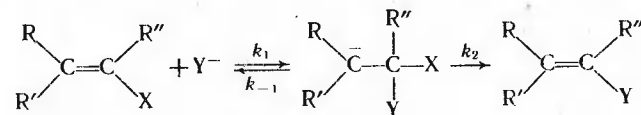
#### НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ — ОТЩЕПЛЕНИЕ \*

Мономолекулярный механизм замещения может осуществляться только в тех случаях, когда образующийся карбкатион

\* Некоторые авторы называют этот механизм механизмом «прямого» замещения.

достаточно стабилен. В других случаях первой стадией процесса должно быть взаимодействие нуклеофила с молекулой субстрата.

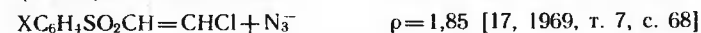
Как уже говорилось, нижней свободной орбиталью винильного субстрата обычно является разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь двойной связи. Результатом взаимодействия нуклеофила с этой орбиталью является присоединение нуклеофила по двойной связи с образованием карбаниона. На второй стадии реакции происходит отщепление уходящей группы и, таким образом, происходит суммарное замещение уходящей группы на нуклеофил. Легко видеть, что такой процесс аналогичен реакциям производных карбоновых кислот, которые были нами рассмотрены в предыдущей главе.



Очевидно, что течение реакции по этому механизму возможно в тех случаях, когда образующийся на первой стадии карбанион в достаточной степени стабилизирован за счет влияния электроноакцепторных заместителей. Роль такой стабилизации должна быть больше, чем для реакций присоединения по карбонильной группе, так как отрицательный заряд локализуется на атоме углерода, электроотрицательность которого существенно ниже, чем у атома кислорода. Действительно, рассматриваемые реакции сильно ускоряются электроноакцепторными заместителями. Относительный ряд активирующего действия различных группировок может несколько меняться при переходе от одной реакции к другой, но обычно скорость процесса увеличивается в следующем ряду [11, 1986, т. 55, с. 942]:



Введение электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро также приводит к увеличению скорости процесса, и реакционные параметры имеют положительные значения. Это, например, показано для следующих реакций:



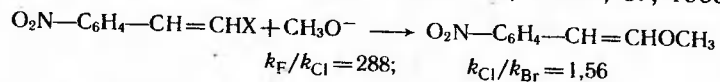
Абсолютное значение  $\rho$  во втором случае гораздо меньше из-за присутствия высокоэлектроотрицательной сульфонильной группы, а также из-за ослабления влияния заместителей в ароматическом кольце вследствие мостикового эффекта.

Рассматривая влияние уходящей группы на скорость замещения, можно провести аналогию с реакциями нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Как и для этих реакций, мы имеем дело с многостадийным процессом, в котором на первой стадии происходит образование карбаниона, а связь с уходящей группой

практически не затрагивается. Таким образом, если скоростьопределяющей стадией процесса является первая, для которой роль X сводится к стабилизации образующегося аниона за счет своего полярного эффекта, скорость реакции должна изменяться в следующем порядке:



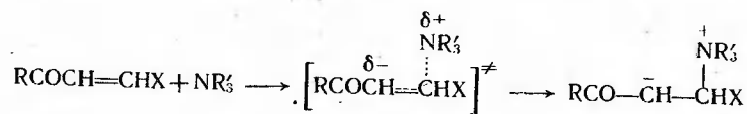
Действительно, для многих реакций нуклеофильного винильного замещения, идущих по рассматриваемому механизму, было показано, что фториды являются значительно более реакционноспособными, чем хлориды. Бромиды обычно еще менее реакционноспособны, но различия в скоростях замещения для хлор- и бромпроизводных невелики [54, 1968, т. 24, с. 663; 67, 1969В, с. 290]:



В тех случаях, когда скоростьопределяющей становится стадия отщепления уходящей группы, относительная реакционная способность галогенпроизводных должна выравниваться по тем же причинам, что и для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. С одной стороны, переход от  $X=Cl$  к  $X=F$  будет увеличивать концентрацию промежуточного карбаниона за счет сдвига равновесия на первой стадии. С другой стороны, скорость второй стадии будет больше для  $X=Cl$ , так как связь  $C-X$  разрывается на этой стадии, и скорость реакции должна возрастать при уменьшении энергии диссоциации этой связи.

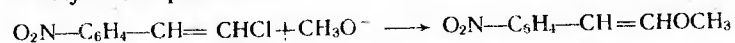
Рассматривая влияние нуклеофила на скорости замещения, можно ожидать, что относительная реакционная способность различных нуклеофилов в реакциях нуклеофильного винильного замещения будет изменяться в том же порядке, что и для реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе или нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, так как во всех случаях нуклеофил взаимодействует с  $\pi^*$ -орбиталью. В то же время такой параллели с нуклеофильностью в реакциях  $S_N2$  соблюдаться не должно. Рассмотрение экспериментальных данных в целом подтверждает этот вывод [11, 1986, т. 55, с. 942].

Для предсказания влияния растворителя на скорость реакции также можно использовать уже рассмотренные нами ранее закономерности. Так, при взаимодействии винильных галогенпроизводных с аминами полярность переходного состояния, ведущего к цвиттер-иону, должна быть существенно выше, чем полярность исходного состояния:



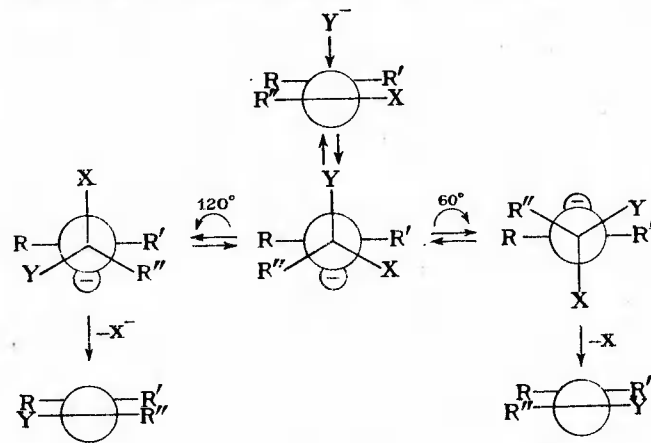
В результате скорость реакции возрастает при увеличении полярности растворителя [25, 1973, т. 211, с. 353]. Аналогичное влияние растворителя наблюдается и в других реакциях [28, 1980, т. 16, с. 1082]. Количественно это влияние описывается с использованием уже рассмотренных нами уравнений [28, 1982, т. 18, с. 1516].

При рассмотрении влияния растворителя на скорость реакций нуклеофильного ароматического замещения мы убедились, что для анионных нуклеофилов скорость резко возрастает при переходе от протонных к апротонным биполярным растворителям. Это связано как со значительной десольватацией нуклеофила при переходе к апротонным биполярным растворителям, так и с увеличением сольватации карбаниона с сильно делокализованным зарядом за счет дисперсионных сил. Можно предположить, что подобные закономерности должны соблюдаться и в случае реакций винильного нуклеофильного замещения. Действительно, в следующей реакции



переход от метилового спирта к 85%-му диметилсульфоксиду приводит к увеличению скорости реакции в  $10^4-10^6$  раз [21, 1986, т. 55, с. 942].

Весьма сложным является вопрос о стереохимии нуклеофильного винильного замещения, идущего по механизму присоединения — отщепления. Возможное стереохимическое течение процесса можно представить следующей схемой:

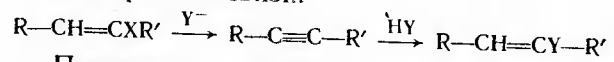


В образовавшемся в результате присоединения нуклеофила карбанионе в принципе возможно свободное вращение вокруг простой связи, и можно ожидать, что реакция будет идти нестереоспецифично, т. е. независимо от стереохимии исходного соедине-

ния будет образовываться одна и та же смесь стереоизомеров в соответствии с их термодинамической стабильностью. Это действительно наблюдается в тех случаях, когда образовавшийся анион сильно стабилизирован электроноакцепторными группами и заряд в нем в значительной степени делокализован. Однако в большинстве случаев наблюдается полное или частичное сохранение конфигурации, т. е. вращение вокруг простой связи идет предпочтительнее в том направлении, при котором нуклеофил сближается с уходящей группой. Причины такого течения реакции интенсивно обсуждаются [12, 1981, т. 14, с. 7; 21, 1986, т. 55, с. 942; 44, 1987, т. 109, с. 6698]. По-видимому, одним из основных факторов, обуславливающих такое течение реакции, является возможность стабилизации аниона за счет взаимодействия занятой орбитали, на которой находится заряд в анионе, с разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбиталью связи C—X. Очевидно, что роль такого взаимодействия тем больше, чем меньше делокализован заряд в анионе. По-видимому, это и объясняет стереохимические особенности процесса.

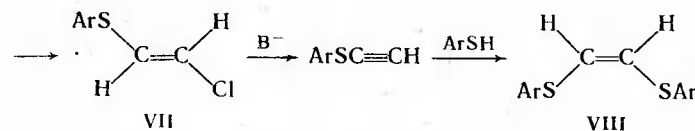
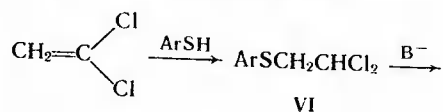
#### ОТЩЕПЛЕНИЕ — ПРИСОЕДИНЕНИЕ

В тех случаях, если у  $\beta$ -углеродного атома по отношению к уходящей группе имеется атом водорода, а нуклеофильный реагент является достаточно сильным основанием, может реализовываться еще один механизм — отщепление с образованием ацетиленового соединения с последующим нуклеофильным присоединением к тройной связи:



Протеканию реакции по этому механизму способствует то, что кислотность атома водорода, связанного с  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода, выше, чем в насыщенных системах. Особо вероятным становится течение реакции по этому механизму в тех случаях, когда стабилизация отрицательного заряда, возникающего при образовании карбаниона за счет нуклеофильного присоединения по двойной связи, сравнительно невелика. Действительно, в случае отщепления по механизму E2 возникающий отрицательный заряд уменьшен за счет того, что разрыв связей C—H и C—X происходит на одной стадии. В результате реакция становится возможной даже в тех случаях, когда в молекуле субстрата нет сильных электроноакцепторных заместителей.

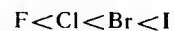
Возможность течения реакции по механизму отщепления — присоединения была продемонстрирована на следующем примере [44, 1956, т. 78, с. 2748]:



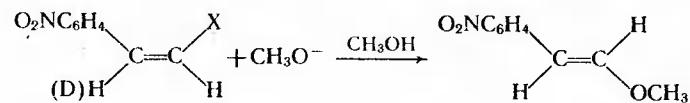
Строение продукта реакции VIII не соответствует прямому замещению двух атомов хлора, но хорошо согласуется с течением реакции по рассматриваемому механизму. При этом удалось зафиксировать промежуточные соединения VI и VII, что подтверждает указанный механизм. Как и следовало ожидать, исходя из рассматриваемой схемы, *цис*-1,2-дихлорэтилен дает тот же конечный продукт [44, 1952, т. 74, с. 629].

Очевидно, что стереохимия конечных продуктов при данном механизме реакции не должна зависеть от стереохимии исходных соединений, так как на стадии отщепления получается единственный ацетиленовый углеводород.

Влияние структурных факторов на скорость реакции, которая протекает по данному механизму, должно быть полностью аналогичным проявляющемуся в реакциях бимолекулярного отщепления. Отщепление должно сопровождаться первичным кинетическим изотопным эффектом водорода, а порядок изменения реакционной способности уходящих групп должен быть следующим:



Так как наличие электроноакцепторных групп должно способствовать течению реакции как по данному механизму, так и по механизму присоединения — отщепления, эти два механизма часто конкурируют, и достаточно незначительных структурных изменений, чтобы произошла смена механизма. Например, в следующей реакции возможно *транс*-отщепление NH, и она идет по механизму отщепления — присоединения [54, 1968, т. 24, с. 683]:



Об этом свидетельствует заметный изотопный эффект ( $k_H/k_D = 2,2$ ), а также отношение констант скоростей реакций для бромида и хлорида ( $k_{Br}/k_{Cl} = 108$ ). В то же время второй стереоизомер, для которого *транс*-отщепление невозможно, реагирует по механизму присоединения — отщепления ( $k_H/k_D = 0,99$ ;  $k_{Br}/k_{Cl} = 0,88$ ).

Рассмотренными механизмами, как уже говорилось, не исчерпываются те возможности, которые появляются при взаимодействии винильных производных с нуклеофилами. Подробно эти механизмы рассмотрены в [194], и нуклеофильное винильное замещение продолжает интенсивно изучаться.

## МЕХАНИЗМЫ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ И СОГЛАСОВАННЫХ РЕАКЦИЙ

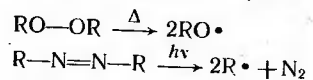
Область исследований свободных радикалов — Золушка органической химии.

Дж. М. Теддер

В данной части будут рассмотрены реакции, протекающие с промежуточным образованием свободных радикалов. Элементарные стадии таких реакций можно разделить на три основных типа.

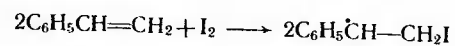
К реакциям, приводящим к возникновению радикального центра, относятся следующие.

**Гомолиз органических соединений.** Свободные радикалы могут образовываться в результате термоллиза или фотолиза органических соединений (см. гл. VI), например:



Реакции термоллиза и фотолиза широко используются для инициирования свободнорадикальных процессов. Некоторые особенности механизмов реакций этого типа подробно рассматриваются в гл. XIX.

**Молекулярно-индуцируемый гомолиз.** В реакциях этого типа образование свободных радикалов происходит в результате взаимодействия двух органических молекул. Так, при взаимодействии йода со стиролом при 25 °С скорость образования свободных радикалов в 10<sup>6</sup> раз выше той, которую можно ожидать за счет термического инициирования:



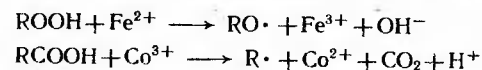
Чрезвычайно легко образуются свободные радикалы при взаимодействии *трет*-бутилгипохлорита с олефинами. В то время как тепловой эффект реакции гомолиза *трет*-бутилгипохлорита составляет 167 кДж/моль, реакция



является экзотермичной, что и обуславливает легкое образование радикалов. Для реакций, сопровождающихся молекулярно-индуцируемым гомолизом, характерна зависимость скорости инициирования от концентрации органического субстрата.

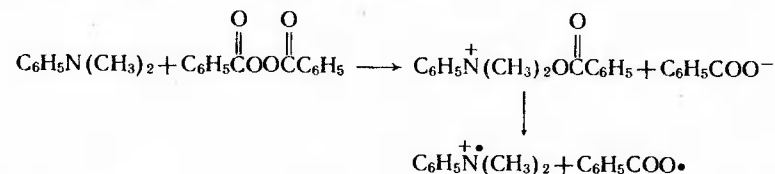
**Окислительно-восстановительные реакции.** Свободные радикалы могут образовываться за счет окислительно-восстановитель-

ных реакций с переносом одного электрона. Такие реакции идут в присутствии ионов металлов переменной валентности:



Так как окислительно-восстановительные реакции могут идти в растворах при достаточно низких температурах, они играют важную роль при инициировании цепных свободнорадикальных реакций.

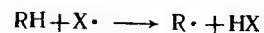
Фактически к окислительно-восстановительным реакциям относятся и многие случаи молекулярно-индуцируемого гомолиза, например, разложение бензоилпероксида в присутствии третичных аминов [44, 1958, т. 80, с. 5814]:



В то время как период полуразложения бензоилпероксида в растворе составляет 60 000 ч при 20 °С, в присутствии диметиланилина он уменьшается до 13 мин.

К реакциям, протекающим с передачей свободнорадикального центра, относятся основные классы свободнорадикальных процессов, прежде всего цепные процессы.

**Реакции переноса атома** (реакции свободнорадикального замещения, синхронные свободнорадикальные процессы).



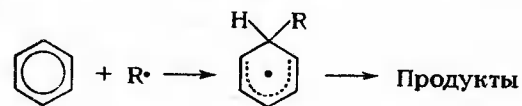
Например:



Реакции свободнорадикального присоединения (ассоциативные свободнорадикальные процессы):

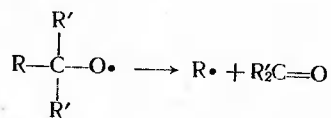


К ассоциативным процессам относятся и реакции гомолитического замещения в ароматическом ряду:



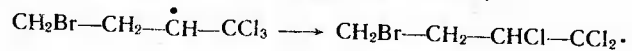
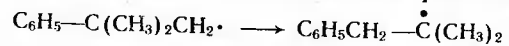
**Реакции свободнорадикального отщепления** (диссоциативные свободнорадикальные процессы, реакции фрагментации).





Эти три типа реакций будут подробно рассмотрены в последующих главах книги.

**Свободнорадикальные перегруппировки.** Хотя перегруппировки для свободных радикалов значительно менее типичны, чем для карбокатионов, возможен перенос радикального центра за счет миграции атома галогена или фенильной группы:



Перегруппировки с миграцией атома водорода встречаются значительно реже.

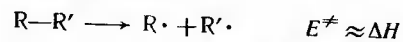
К реакциям, приводящим к исчезновению радикального центра, относятся рекомбинация и диспропорционирование свободных радикалов, рассмотренные в гл. VI. Уничтожение свободнорадикального центра возможно и за счет окислительно-восстановительных реакций.

## Глава XIX

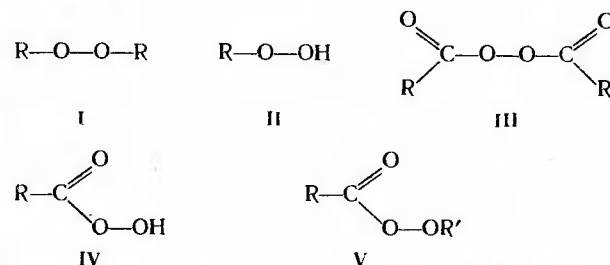
### ДИССОЦИАТИВНЫЕ ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ \*

Основные особенности процессов, приводящих к образованию свободных радикалов, описаны в гл. VI. В настоящей главе будут более подробно рассмотрены механизмы термолитического разложения пероксидных соединений и азосоединений, так как эти процессы играют большую роль при инициировании свободнорадикальных реакций.

Как уже говорилось, рекомбинация свободных радикалов осуществляется практически без энергии активации. В соответствии с принципом микроскопической обратимости в обратной реакции — гомолитической диссоциации с образованием свободных радикалов



энергия активации и тепловой эффект реакции должны быть очень близки. Поэтому при умеренных температурах с заметными скоростями будут диссоциировать только соединения с малой энергией диссоциации связи. К таким соединениям в первую очередь относятся органические пероксиды, т. е. соединения, имеющие группировку O—O. Поэтому для инициирования свободнорадикальных реакций широко используются пероксиды (I) и гидропероксиды (II) алкилов, пероксиды ацилов (III), надкислоты (IV) и их эфиры (V):



Вторым широко распространенным классом свободнорадикальных инициаторов являются азосоединения. Легкость их распада связана не столько с малой энергией диссоциации связи C—N или N=N (294 и 420 кДж/моль соответственно), сколько с высокой термодинамической стабильностью выделяющейся молекулы азота (теплота образования 845 кДж/моль). Высокая прочность образующейся тройной связи N≡N приводит к значительной стабилизации переходного состояния для реакции распада азосоединения:



Для оценки возможности использования того или иного соединения в качестве инициатора при термическом инициировании необходимо знать скорость его разложения. В качестве ее характеристики обычно используют период полуразложения  $t_{1/2}$ . Иницирование эффективно, если  $t_{1/2}$  не превышает нескольких часов. Ниже приведены периоды полуразложения наиболее распространенных инициаторов [116, с. 287] при различных температурах, ч:

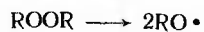
	50 °C	60 °C	70 °C	85 °C	100 °C	115 °C	130 °C	145 °C
$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ [(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}=\text{N}]_2 \end{array}$	—	—	4,8	—	0,12	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO})_2$	—	—	7,3	1,4	0,33	—	—	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2$	158	—	8,1	1,1	—	—	—	—
$(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$	52,7	12,6	3,4	0,5	—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	—	—	—	88	12,5	1,9	0,3	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	—	—	—	—	18	3	0,55	—
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	—	—	—	—	218	34	6,4	1,38
$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	—	—	—	—	—	13	1,7	0,28

\* См. [114, т. I, с. 113, 156].

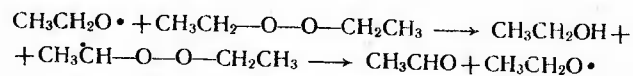
При более низких температурах в качестве инициаторов обычно используют азосоединения, которые легче подвергаются гомолизу при фотохимическом иницировании.

### ДИАЛКИЛПЕРОКСИДЫ

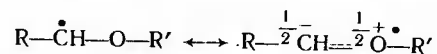
При нагревании диалкилпероксидов происходит гомолитическое расщепление связи O—O с образованием двух алкоксильных радикалов:



Так как природа R слабо сказывается на устойчивости радикала R—O· для алифатических R, все диалкилпероксиды разлагаются с приблизительно одинаковыми скоростями. Энергии активации процесса разложения колеблются от 142 до 155 кДж/моль. В случае пероксидов первичных и вторичных алкилов суммарная скорость разложения может увеличиваться за счет взаимодействия образующихся радикалов с исходным пероксидом:



Таким образом, распад пероксида протекает не только в результате гомолиза связи O—O, но и вследствие взаимодействия пероксида с образующимися алкоксильными радикалами. Взаимодействие идет за счет отрыва атома водорода в α-положении, так как образующийся радикал стабилизирован за счет атома кислорода:



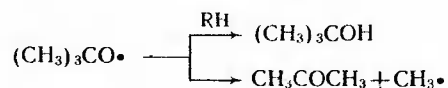
В случае пероксидов третичных алкилов в α-положении нет связи C—H, и реакция разложения пероксида идет только вследствие гомолиза связи O—O.

Образующиеся свободные радикалы, являясь незаряженными частицами, сравнительно слабо взаимодействуют с растворителем. Поэтому скорость разложения мало изменяется при смене растворителя и близка к скорости разложения в газовой фазе. Ниже это проиллюстрировано на примере скорости разложения *трет*-бутилпероксида в различных растворителях [116, с. 272]:

	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$		$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$
Циклогексан	1,52	Этилбензоат	1,92
Циклогексен	1,38	Бензол	1,99
Триэтиламин	1,69	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	2,49
Диметиланилин	1,89	Уксусная кислота	2,98
Тетрагидрофуран	1,84	Ацетонитрил	3,47
<i>трет</i> -Амиловый спирт	2,34	В газовой фазе	1,1
Нитробензол	2,39		

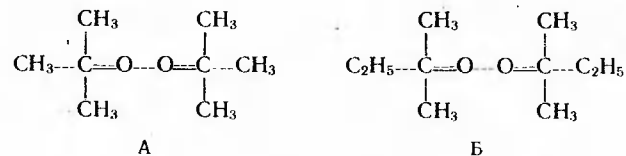
Наибольшие изменения наблюдаются при переходе к уксусной кислоте и ацетонитрилу, способным к сольватации *трет*-бутоксирадикалов.

Образующиеся *трет*-бутоксирадикалы либо отрывают водород от растворителя, либо подвергаются реакции β-фрагментации:



Отношение *трет*-бутиловый спирт: ацетон тем выше, чем легче отрывается атом водорода от молекулы растворителя.

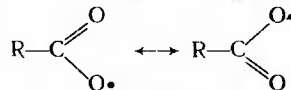
Важно отметить, что β-фрагментация осуществляется после диссоциации по связи O—O, а не синхронно с ней. Пероксиды *трет*-бутила и *трет*-амила разлагаются с одинаковой скоростью. Если бы реакция шла в одну стадию



переходное состояние в случае Б было бы ниже по энергии из-за большей стабильности этильного радикала по сравнению с метильным. В то же время отношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} : \text{CH}_3\text{COCH}_3$  для ди-*трет*-амилпероксида очень мало, так как *трет*-амильный радикал легко подвергается β-фрагментации до того, как отрывает атом водорода от субстрата.

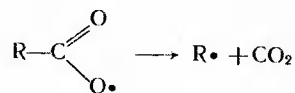
### ДИАЦИЛПЕРОКСИДЫ

Энергия диссоциации связи O—O в диацилпероксидах несколько ниже, чем в диалкилпероксидах, так как образующиеся радикалы стабилизированы за счет делокализации неспаренного электрона:

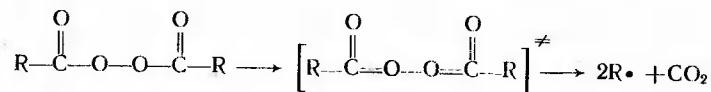


В связи с этим и скорости гомолиза диацилпероксидов несколько больше. Так, энергия активации распада дибензоилпероксида равна 126 кДж/моль. Эфиры надкислот по стабильности занимают промежуточное положение между диалкил- и диацилпероксидами.

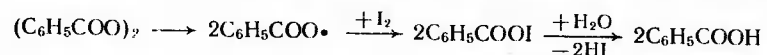
Образующиеся ацилокси-радикалы далее могут либо выделять молекулы CO<sub>2</sub> за счет β-фрагментации, либо отрывать атом водорода:



Различие между механизмами распада диалкил- и диацилпероксидов заключается в том, что в последнем случае  $\beta$ -фрагментация может осуществляться одновременно с гомолизом O—O-связи:



Легкость  $\beta$ -фрагментации зависит от строения разлагающегося пероксида. Так, для дибензоилпероксида доказано, что первоначально происходит разрыв O—O-связи и только затем  $\beta$ -фрагментация. Если вести гомолиз дибензоилпероксида в присутствии йода, который является очень эффективной ловушкой свободных радикалов, во влажном тетрахлорметане, то количественно образуется бензойная кислота. Это доказывает, что фенильные радикалы на первой стадии не образуются [44, 1951, т. 72, с. 4711]:



С ростом стабильности углеводородного радикала вероятность синхронного с  $\beta$ -фрагментацией разрыва связи O—O увеличивается. Можно ожидать, что стабильность радикалов RCOO• должна слабо зависеть от строения R и не сказываться на скорости разрыва связи O—O. Если же на скоростьопределяющей стадии идет  $\beta$ -фрагментация, увеличение стабильности образующегося радикала R должно приводить к росту скорости разложения. Показано, что скорость разложения пероксидов (RCOO)<sub>2</sub> следующим образом зависит от строения R [46, 1958, т. 29, с. 432]:

R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>
<i>k</i> <sub>отн</sub>	1	1	1	100	Очень быстро

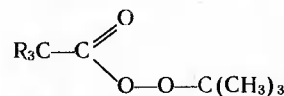
В случае первичных R первоначально идет только гомолиз связи O—O, и строение радикала не оказывает влияния на скорость гомолиза. При увеличении стабильности R реакция осуществляется по синхронному механизму, и скорость реакции тем выше, чем больше стабильность R.

Аналогичные закономерности наблюдаются при разложении эфиров надкислот, где реакция также может осуществляться за счет как «чистого» гомолиза O—O-связи, так и синхронного процесса, сопровождающегося  $\beta$ -фрагментацией. Это показано ниже на примере термолиза *трет*-бутиловых эфиров надкислот [44, 1966, т. 88, с. 3294]:

	<i>k</i> , с <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>отн</sub>	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , кДж/(моль·К)
	2,1·10 <sup>-11</sup>	1	163	84
	6,3·10 <sup>-6</sup>	3000	117	8
	3,7·10 <sup>-6</sup>	180000	104	2
	1,7·10 <sup>-4</sup>	8100000	100	20

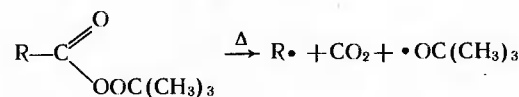
Так как скорости гомолиза по связи O—O в случае эфиров надкислот должны быть несколько меньше, чем в случае диацилпероксидов (стабилизирован за счет сопряжения только один из образующихся радикалов), а скорости  $\beta$ -фрагментации должны быть близки, синхронное разложение более характерно для надэфиров.

При изучении разложения надэфиров структуры



было показано, что есть корреляция между скоростью реакции и значением стерического напряжения в углеводородном радикале [51, 1983, с. 97; 53, 1976, с. 1834].

Зависимость скорости разложения эфиров от стабильности образующихся радикалов предложено использовать для определения их относительной стабильности [39, 1968, т. 46, с. 3099; 44, 1968, т. 90, с. 5266]:

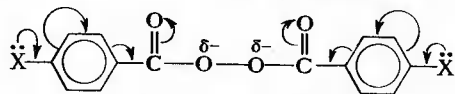


R	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
<i>k</i> <sub>отн</sub>	0,7			

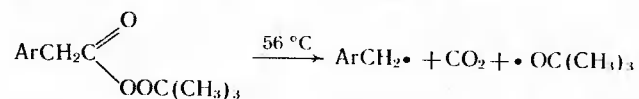
Хотя полученный ряд скоростей в большинстве случаев правильно характеризует относительную стабильность радикалов, следует учитывать, что влияние полярных эффектов (см. ниже) может сказываться на получаемых значениях. Так, другими мето-

дами было показано, что *трет*-бутильный радикал более стабилен, чем адамантильный. Для более строгой оценки относительной стабильности радикалов следует использовать данные по распаду азосоединений (см. стр. 485).

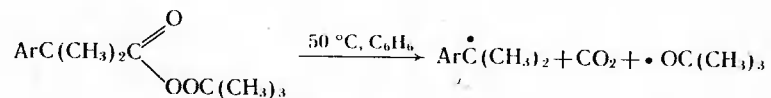
• Можно было бы ожидать, что введение в молекулу полярных заместителей, не изменяющих существенно образом стабильность образующегося радикала, не должно сказываться на скорости гомолиза диацилпероксидов и эфиров надкислот. В действительности это не так. Например, было показано, что введение электронодонорных заместителей в ароматическое ядро дибензоилпероксида увеличивает скорость его гомолиза ( $\rho = -0,38$ ) [44, 1950, т. 72, с. 5426]. Это связано с тем, что исходное состояние дестабилизировано за счет электростатического отталкивания атомов кислорода, несущих дробный отрицательный заряд. Поскольку введение электронодонорных заместителей повышает это отталкивание, скорость гомолиза увеличивается:



В реакции разложения надэфиров наблюдаются аналогичные корреляционные соотношения:

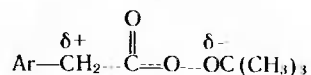


$\rho = -1,20$  [44, 1960, т. 82, с. 1751].



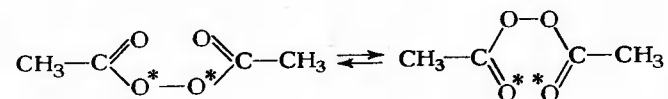
$\rho = -0,75$  [52, 1973, т. 38, с. 3817].

В этом случае влияние заместителей обусловлено тем, что хотя разложение и осуществляется по радикальному механизму, в переходном состоянии существует некоторое разделение зарядов:



Электронодонорные заместители, стабилизируя переходное состояние, увеличивают скорость процесса. Таким образом (в этом мы неоднократно будем убеждаться и в дальнейшем), полярные эффекты могут оказывать существенное влияние на скорость радикальных реакций.

Суммарная скорость распада диацилпероксидов и эфиров надкислот может зависеть от того, в каком растворителе проводится реакция. В первую очередь, это связано с возможностью проявления клеточных эффектов. Первоначально образовавшиеся радикалы могут рекомбинировать с образованием исходного соединения до того, как произойдет их диффузия из клетки растворителя. Например, при изучении термоллиза меченого диацетилпероксида было обнаружено следующее перераспределение метки [44, 1967, т. 89, с. 6904]:

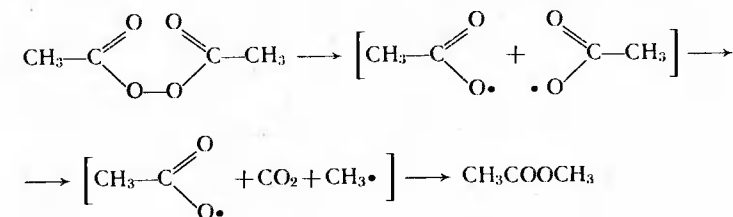


Роль клеточных эффектов тем больше, чем выше вязкость растворителя, так как с ростом вязкости уменьшается скорость диффузии. Действительно, было показано, что с увеличением вязкости растворителя степень перемешивания метки в диацетилпероксиде растет [44, 1969, т. 91, с. 5399] (см., однако [44, 1970, т. 92, с. 4119]).

Клеточные эффекты могут изменять не только скорость распада исходного пероксида, но и соотношение образующихся продуктов. Этим объясняется различие в соотношении продуктов разложения диацетилпероксида в присутствии толуола в газовой фазе и в растворе при молярном соотношении диацетилпероксид : толуол = 0,002 (выход продуктов приведен в моль на 1 моль разложившегося пероксида) [44, 1961, т. 83, с. 2998]:

	Газ	Раствор
CH <sub>4</sub>	0,95	0,48
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,23	0,05
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,005	0,15
CO <sub>2</sub>	1,0	0,72

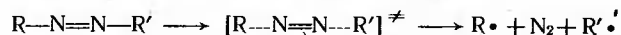
Характерно, что в растворе образуется значительное количество метилацетата, почти полностью отсутствующего при проведении реакций в газовой фазе. Это, бесспорно, связано с клеточными эффектами:



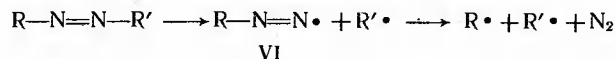
АЗОСОЕДИНЕНИЯ \*

Энергия диссоциации по С—N-связи достаточно велика (около 300 кДж/моль). Тем не менее, азосоединения легко подвергаются гомолизу со сравнительно малыми энергиями активации. Это обусловлено в первую очередь высокой термодинамической выгодностью реакции за счет образования очень стабильной молекулы азота (теплота образования 941 кДж/моль).

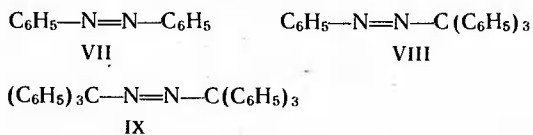
Возможны два механизма распада азосоединений. Во-первых, реакция может идти как синхронный процесс с одновременным разрывом двух С—N-связей:



Вторая возможность заключается в предварительном образовании радикальной пары с последующим выделением молекулы азота из диазенильного радикала VI:



Первоначально считалось, что реакция идет только по первому механизму. В качестве доказательства предполагались следующие факты: азобензол (VII) устойчив к термоллизу, фенилазотрифенилметан (VIII) имеет период полураспада 51 мин при 50 °С, а азотрифенилметан (IX) разлагается уже при -40 °С:



Даже в случае одностадийного процесса переходное состояние может быть несимметричным. Об этом свидетельствует сопоставление кинетических изотопных эффектов [44, 1965, т. 87, с. 2628]:

	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_H/k_D$
<chem>C6H5CH(CH3)-N=N-CH3</chem>	1,16	—
<chem>C6H5CD(CH3)-N=N-CH3</chem>	1,04	1,12
<chem>C6H5CH(CH3)-N=N-CD3</chem>	1,19	0,97

Для симметричного переходного состояния кинетические изотопные эффекты должны быть приблизительно равны независимо от того, при каком атоме углерода проведено изотопное замещение.



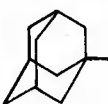
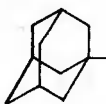


\* См. [13, 1980, т. 80, с. 99].

Увеличение стабильности образующихся радикалов приводит к росту скорости гомолиза, о чем свидетельствуют параметры активации реакции [44, 1966, т. 87, с. 137]:

	$\Delta H^\ddagger,$ кДж/моль	$\Delta S^\ddagger,$ кДж/(моль·К)
<chem>CH3-N=N-CH3</chem>	220	12
<chem>C2H5-N=N-C2H5</chem>	209	12
<chem>(CH3)3C-N=N-C(CH3)3</chem>	187	16
<chem>C6H5CH2-N=N-CH2C6H5</chem>	152	5
<chem>C6H5C(CH3)2-N=N-C(CH3)2C6H5</chem>	123	11

Этой зависимостью часто пользуются для оценки относительной устойчивости радикалов и определения их геометрического строения. (Из сказанного выше следует, что желательно использовать данные по гомолизу симметричных азосоединений.) Было показано, что существует корреляция между скоростями распада азоцианциклоалканов и скоростями сольволиза циклических тозилатов (рис. XIX-1) [11, 1978, т. 47, с. 2014]. Так как изменение размеров цикла сходным образом сказывается на скоростях этих процессов, можно предположить, что геометрическое строение образующихся катиона и радикала достаточно близко, т. е. радикальный центр имеет  $sp^2$ - или близкую к ней гибридизацию. Аналогичные соотношения найдены и в случае алифатических азосоединений [26, 1979, т. 24, с. 121].

Если бы гомолиз происходил за счет двухстадийного процесса, соединения VIII и IX должны были бы разлагаться с примерно одинаковыми скоростями. Близкое к аддитивному влияние заместителей наблюдается и в других случаях [11, 1978, т. 47, с. 2014]:

R	R'	$k \cdot 10^4$
	<chem>C(CH3)3</chem>	15715
<chem>C(CH3)3</chem>		687
<chem>C(CH3)3</chem>		73
		6,3
		0,031



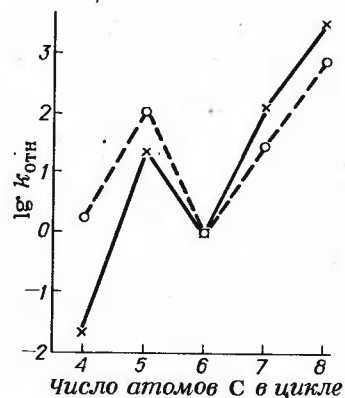
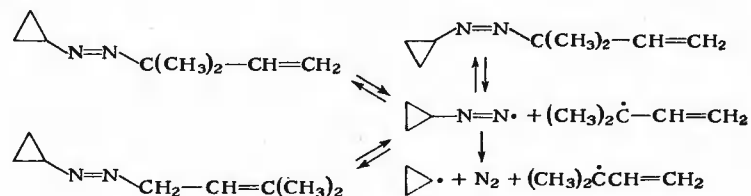


Рис. XIX-1. Зависимость скорости разложения азобисциклоалканов (—) и сольволиза циклических тозилатов (---) от размеров цикла

В дальнейшем было показано, что механизм распада зависит от строения азосоединения. В случае симметричных азосоединений осуществляется первый механизм. В тех случаях, когда радикалы R и R' сильно различаются по стабильности, идет двухстадийная реакция. Так, было показано [44, 1978, т. 100, с. 920], что при термоллизе VIII наблюдается химическая поляризация ядер в исходном соединении. Это возможно только в том случае, если первоначально образуется, в соответствии со вторым механизмом, радикальная пара, которая может рекомбинировать с образованием исходного азосоединения. Двухстадийность процесса была также подтверждена изомеризацией азосоединения в процессе следующей реакции [44, 1983, т. 105, с. 6849]:



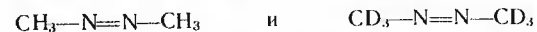
Заместители в ароматическом ядре слабо влияют на стабильность свободных радикалов бензильного типа. Об этом свидетельствует близость скоростей распада замещенных азосоединений [44, 1968, т. 90, с. 354]:



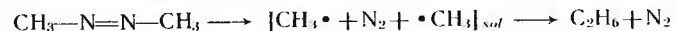
X	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Br
k <sub>отн</sub>	1	1,0	1,02	1,13	1,46	3,40

При изучении зависимости состава продуктов распада азосоединений от растворителя и добавок реакционноспособных

соединений установлена важная роль клеточных эффектов. При разложении смеси

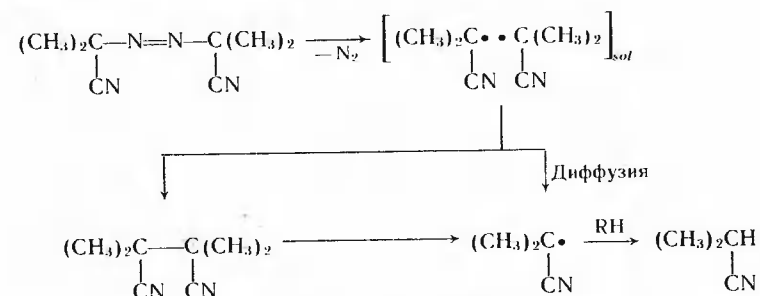


в растворе изооктана образуются только C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>, тогда как в газовой фазе в значительных количествах образуется CH<sub>3</sub>CD<sub>3</sub> [44, 1961, т. 83, с. 4290]. Это происходит потому, что в растворе свободные метильные радикалы рекомбинируют до того, как осуществляется их диффузия из клетки растворителя:



В газовой фазе клеточные эффекты отсутствуют.

При разложении азобисизобутиронитрила возможно образование двух продуктов. При рекомбинации диметилцианометильных радикалов образуется динитрил тетраметилантарной кислоты. Рекомбинация возможна как в клетке растворителя, так и после диффузии свободных радикалов из клетки. Второй продукт — нитрил изомаляной кислоты — образуется за счет отрыва атома водорода от доноров атома водорода, присутствующих в растворе. Эта реакция возможна только после диффузии свободного радикала из клетки растворителя:



При проведении реакции в присутствии бутантиола, являющегося хорошим донором атома водорода, количество мононитрила увеличивается с ростом концентрации тиола, однако это увеличение идет до определенного предела (рис. XIX-2): При повышении

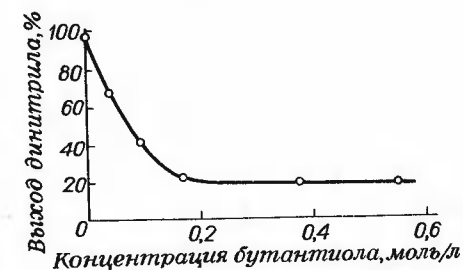


Рис. XIX-2. Зависимость выхода тетраметилсукцинодинитрила от концентрации бутантиола в тетрагидрометане

концентрации тиола до 0,2 моль/л все свободные радикалы, диффундирующие из клетки, превращаются в изобутиронитрил, а динитрил образуется только за счет рекомбинации в клетке, вероятность которой не зависит от концентрации тиола. Поэтому при дальнейшем росте концентрации тиола соотношение продуктов остается постоянным [44, 1955, т. 77, с. 3244]. Таким образом, азобисизобутиронитрил подвергается внутриклеточной рекомбинации на 20% (в  $CCl_4$ ).

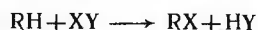
В том случае, если в качестве растворителя используется жидкий бром, возможно улавливание и клеточных радикалов. В жидком бrome выход динитрила тетраметилантарной кислоты равен нулю.

Клеточные эффекты могут быть обнаружены при проведении реакций разложения в присутствии стабильных свободных радикалов, которые могут выступать в роли радикальных ловушек. В качестве таких ловушек часто используют дифенилкрилгидразильный или гальвиноксильный радикал. Если выход продукта остается неизменным в присутствии радикальных ловушек, это свидетельствует о том, что данный продукт образуется в результате клеточной реакции.

## Глава XX

### СИНХРОННЫЕ ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ\*

В настоящей главе будут рассмотрены процессы, протекающие по общей схеме:



где  $XY = Hal_2, SO_2Cl_2, R_3COCl, CCl_3Br, CF_3I, [R_2NCIH]^+, C_6H_5ICl_2$  и др.

Эти реакции идут с промежуточным образованием свободных радикалов. Они ускоряются при облучении или в присутствии свободнорадикальных инициаторов, ингибируются соединениями, которые способны взаимодействовать со свободными радикалами, давая неактивные или малоактивные продукты.

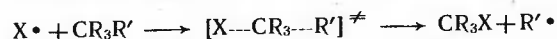
Замещение атома водорода на атом или группировку X может осуществляться по нескольким механизмам. По-видимому, сразу же можно отбросить вариант с предварительной гомолитической диссоциацией исходного субстрата по связи C—H, так как энергия активации такого процесса должна быть не меньше, чем энергия

\* См. [117, т. 1, с. 275; 117, т. 2, с. 113; 54, 1982, т. 38, с. 313; 34, 1982, т. 94, с. 4331].

диссоциации разрывающейся связи, например:



Реакция может осуществляться как синхронное бимолекулярное гомолитическое замещение на атоме углерода ( $S_R2C$ )\*:

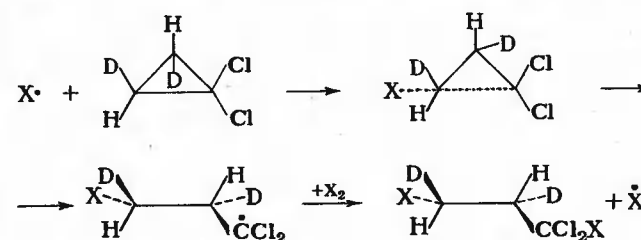


Примеры такого типа замещения чрезвычайно редки. Сообщалось, что при взаимодействии тетраметилметана с трифторметильными радикалами одним из продуктов реакции является  $CH_3CF_3$  [51, 1980, с. 1452]. Поскольку количество этого продукта значительно выше, чем могло бы быть за счет рекомбинации метильных и трифторметильных радикалов, был сделан вывод, что он образуется за счет  $S_R2$ -процесса. Отмечалось также, что  $S_R2$ -реакции возможны для кобальторганических соединений [28, 1988, т. 24, с. 923; 44, 1975, т. 97, с. 932]. В этом случае реакция облегчается тем, что разрывается чрезвычайно малопрочная связь C—Co [44, 1987, т. 109, с. 1238].

Более характерны реакции бимолекулярного гомолитического замещения для углеводородов циклопропанового ряда. При фотохимическом хлорировании или бромировании циклопропановых углеводородов происходит раскрытие трехчленного цикла за счет реакции бимолекулярного замещения:



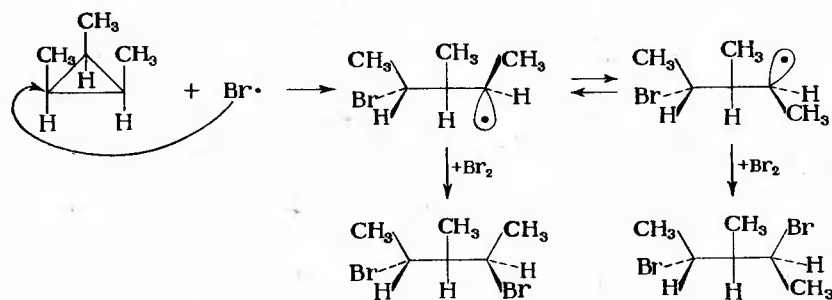
Стереохимия бимолекулярного гомолитического замещения была изучена на примере замещенных циклопропановых углеводородов [44, 1972, т. 94, с. 301; 52, 1976, т. 41, с. 523]:



Как при хлорировании, так и при бромировании *транс*-изомера исходного циклопропана образуется более 96% *эритро*-изомера, а *цис*-изомера — более 96% *трео*-изомера, что доказывает, что реакция идет с обращением конфигурации, аналогично  $S_N2$ -процессам. При изучении бромирования стереоизомерных 1,2,3-три-

\* Другое обозначение —  $S_H2$  (*homolytic*).

метилциклопропанов было показано, что раскрытие цикла с образованием бромалкильного радикала осуществляется стереоспецифически с полным обращением конфигурации, а присоединение к нему второго атома брома идет нестереоспецифично [44, 1973, т. 95, с. 856]:



Реакции  $S_R2$  в кобальторганических соединениях также идут с обращением конфигурации [44, 1975, т. 97, с. 932].

Таким образом, прямое  $S_R2$ -замещение при атоме углерода возможно в случае, когда реакция является сильно экзотермичной (малая прочность связи C—C или большая энергия напряжения циклопропанового кольца), а альтернативные пути реакции мало вероятны.

Однако такой механизм является скорее исключением, нежели правилом. Изучение стереохимии свободнорадикального замещения всех остальных систем показывает, что эти реакции идут, как правило, с полной рацемизацией, что не согласуется с механизмом  $S_R2$ -замещения. Кроме того, можно было бы ожидать, что для реакций, идущих по  $S_R2$ -механизму, скорость замещения должна уменьшаться при переходе от первичных систем ко вторичным и третичным (по аналогии с  $S_N2$ -реакциями). Однако, как мы увидим далее, третичные C—H-связи оказываются наиболее реакционно-способными в реакциях свободнорадикального замещения, что не согласуется с  $S_R2$ -механизмом.

На основании аналогичных соображений можно отвергнуть и двухстадийный механизм алифатического замещения с образованием промежуточного пентакоординированного интермедиата (механизм  $Ad_R - E_R$ )\*:



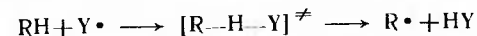
И в этом случае трудно объяснить увеличение реакционной способности при переходе к третичным C—H-связям.

\* Этот механизм часто осуществляется в случае элементарных соединений, где центральный атом имеет низкие по энергии вакантные орбитали. Подробно эти реакции рассматриваются в [117, т. 1, с. 537; 161].

Наиболее широко распространенными являются реакции, где процесс замещения осуществляется за счет переноса атома водорода или атома галогена с последующим взаимодействием образовавшегося свободного алкильного радикала с реагентом:



Для переноса атома водорода считается установленным, что он осуществляется в одну стадию в результате синхронного процесса:

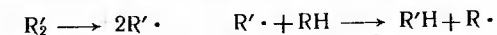


С формальной стороны эту реакцию можно рассматривать как бимолекулярное гомолитическое замещение при атоме водорода ( $S_R2H$ ). Вопрос о том, происходит аналогичный перенос атома галогена в одну стадию или через образование интермедиата  $[R-Hal-Y] \cdot$ , до настоящего времени не выяснен [163, 1974, т. 5, с. 1]. По-видимому, механизм реакции может зависеть от природы галогена [44, 1980, т. 102, с. 692].

#### ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЦЕПНЫХ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции гомолитического замещения в алифатическом ряду могут служить примером чрезвычайно распространенных и важных в практическом отношении цепных свободнорадикальных процессов. Некоторые особенности этих реакций являются общими для всех цепных процессов. Рассмотрим основные стадии цепной реакции.

**Иницирование.** На этой стадии образуются свободные радикалы, дающие начало цепному процессу. Образование свободных радикалов возможно за счет термического или фотохимического иницирования, окислительно-восстановительных реакций или молекулярно-индуцированного гомолиза. Особенности этих процессов были рассмотрены ранее:



*Продолжение цепи.*

- $R \cdot + XY \longrightarrow RX + Y \cdot$
- $RH + Y \cdot \longrightarrow R \cdot + HY$

Реакции продолжения цепи обычно идут с весьма малыми энергиями активации, и каждый радикал, образующийся на стадии иницирования, вызывает превращение многих молекул. Длина цепи, т. е. число элементарных реакций переноса атома на каждый образующийся на стадии иницирования свободный радикал, может составлять несколько тысяч и более. Это приводит к тому,

что, хотя скорость образования свободных радикалов на стадии инициирования может быть небольшой, процесс в целом идет с очень высокой скоростью. Стадии продолжения цепи являются ответственными за скорость и избирательность реакции замещения и подробно рассматриваются ниже.

#### Обрыв цепи.

$R\cdot \rightarrow$  Нерадикальные продукты

Обрыв цепи может осуществляться в результате рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов, а также в результате их взаимодействия с присутствующими в реакционной системе примесями соединений, способных реагировать со свободными радикалами с образованием неактивных продуктов. Такие соединения носят название ингибиторов. Так как присутствие ингибиторов прерывает цепной процесс, достаточно очень небольших их количеств для резкого изменения скорости реакции; поэтому цепные свободнорадикальные реакции весьма чувствительны к наличию примесей в реагирующих соединениях.

Для того чтобы цепной свободнорадикальный процесс мог идти со значительной скоростью, необходимо, чтобы цепи были достаточно длинными. Длина цепи зависит от относительных скоростей реакций продолжения и обрыва цепи. Так как реакции исчезновения свободных радикалов за счет диспропорционирования и рекомбинации должны иметь второй порядок по радикальной частице, а реакции продолжения цепи — первый, увеличению длины цепи будет способствовать уменьшение стационарной концентрации свободных радикалов в реагирующей системе, т. е. уменьшение скорости инициирования. Присутствие ингибиторов, способных легко реагировать со свободными радикалами, будет увеличивать скорость исчезновения радикалов и, следовательно, уменьшать длину цепи.

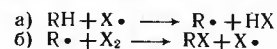
Поскольку реакции рекомбинации радикалов идут с очень большими скоростями [ $k = 10^7 - 10^8$  л/(моль·с)], время жизни радикалов в растворе составляет менее 1 с. Для того чтобы реакция продолжения цепи могла успешно конкурировать с реакцией обрыва цепи и цепи имели бы большую длину, необходимо, чтобы элементарные стадии этого процесса имели достаточно малые значения энергий активации (меньше 40—60 кДж/моль).

Так как для эндотермического процесса энергия активации не может быть меньше теплового эффекта реакции, необходимо, чтобы цепной процесс не включал сильно эндотермичных стадий. Таким образом, знание тепловых эффектов отдельных стадий процесса помогает судить о вероятности его протекания. Рассмотрим применение этих принципов к реакциям свободнорадикального замещения на примере реакций галогенирования.

В табл. XX-1 представлены данные расчета теплового эффекта отдельных стадий цепного процесса реакций галогенирования,

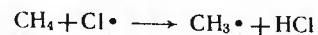
Таблица XX-1

Тепловые эффекты элементарных стадий в реакциях галогенирования (кДж/моль)



X	R					
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	
F	a	-130	-154	-171	-172	-209
	б	-301	-284	-268	-247	-230
Cl	a	+9	-17	-34	-54	-71
	б	-67	-59	-42	-21	-4
Br	a	+75	+50	+33	+13	-4
	б	-100	-96	-79	-59	-42
I	a	+142	+117	+100	+79	+63
	б	-84	-71	-54	-33	-17

полученные с использованием значений энергий диссоциации отдельных связей. Например, в реакции



происходит разрыв связи C—H (437 кДж/моль) и образуется связь H—Cl (428 кДж/моль). В соответствии с законом Гесса, тепловой эффект реакции составляет +9 кДж/моль.

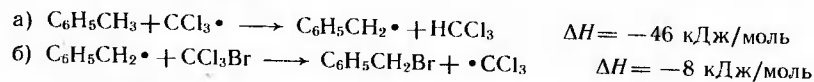
Используя данные табл. XX-1, можно сделать вывод о вероятности протекания цепного радикального процесса. Так, для фторирования стадии а) и б) являются сильно экзотермичными, и можно ожидать, что реакция фторирования будет характеризоваться значительной длиной цепи. То же можно сказать и относительно свободнорадикального хлорирования. В случае бромирования метана стадия а) эндотермична (тепловой эффект 75 кДж/моль). Поэтому можно заключить, что если реакция цепного бромирования метана и других нормальных алканов, а также циклоалканов и будет осуществляться, то цепи будут очень короткими. Действительно, при бромировании циклогексана в газовой фазе длина цепей колеблется от 2 до 30 элементарных звеньев в зависимости от температуры. В то же время при переходе к соединениям с третичными C—H-связями эндотермичность стадии а) уменьшается, в случае толуола она становится практически термoneйтральной стадией, а стадия б) остается экзотермичной. Поэтому можно ожидать, что цепи в реакциях бромирования алкилароматических углеводородов будут иметь значительную длину.

Для реакций иодирования стадия а) оказывается сильно эндотермичной во всех случаях. Кроме того, реакция в целом также является эндотермичной. В связи с этим и более вероятным

становится обратный процесс — цепное свободнорадикальное восстановление иодидов:



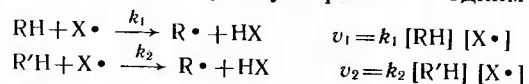
Подобный метод можно использовать и для оценки вероятности протекания других свободнорадикальных процессов. Так, вполне вероятно галогенирование углеводов трихлорбромметаном, например:



Однако на основании данных по тепловым эффектам отдельных стадий не всегда можно делать вывод о возможности протекания цепного процесса. Так, несмотря на благоприятные термодинамические соотношения реакция хлорирования углеводорода тетра-хлорметаном, аналогичная реакции с трихлорбромметаном, практически не идет из-за значительной энергии активации стадии переноса атома хлора.

### СЕЛЕКТИВНОСТЬ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Характеризуя реакционную способность системы в случае ионных реакций, мы обычно использовали значения констант скоростей и параметров активации для различных субстратов и реагентов. Однако в случае свободнорадикальных реакций этот метод нередко оказывается мало пригодным. Точное измерение абсолютных концентраций высоко реакционноспособных свободных радикалов, время жизни которых очень мало, оказывается чрезвычайно трудной задачей и может быть проведено с удовлетворительной точностью только в очень редких случаях. Поэтому для характеристики реакционной способности соединений в свободнорадикальных реакциях обычно используют значения относительных констант скоростей, получаемых при конкурентном взаимодействии двух субстратов с одним радикальным агентом\*:



$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 [RH] [X\cdot]}{k_2 [R'H] [X\cdot]}, \quad \text{откуда} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{v_1 [R'H]}{v_2 [RH]} = k_{отн}$$

Таким образом, использование величины  $k_{отн}$  позволяет избежать необходимости измерять концентрации радикалов  $X\cdot$ .

\* Методология использования метода конкурирующих реакций для изучения кинетики реакций свободнорадикального замещения подробно анализируется в [26, 1985, т. 30, с. 315].

Значения относительных констант получают, измеряя либо расход исходных соединений в процессе реакции, либо образованные конечные продукты. В первом случае необходимо, чтобы исходные субстраты расходовались только по одному направлению. Можно показать, что при этом относительная константа равна:

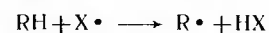
$$k_{отн} = k_1/k_2 = \lg(C_1/C_{10}) / \lg(C_2/C_{20}),$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — конечные концентрации двух субстратов  $RH$  и  $R'H$ , участвующих в конкурентной реакции;  $C_{10}$  и  $C_{20}$  — исходные концентрации тех же веществ.

При определении относительных констант по второму методу измеряют относительные количества образующихся продуктов. При малой степени превращения субстратов, когда можно считать, что их концентрация не изменяется существенным образом за время реакции и продукты не расходуются в результате вторичных процессов, относительная константа равна:

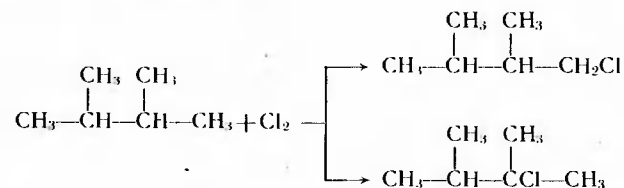
$$k_{отн} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[RX] [R'H]}{[RH] [R'X]}$$

При этом считается, что все радикалы, образующиеся на стадии



превращаются в конечные продукты  $RX$ .

Этот же метод используется, когда необходимо оценить относительную реакционную способность различных  $C-H$ -связей одной молекулы. Так, в реакции



относительная константа скорости  $k_{терц}/k_{перв}$  равна

$$\frac{k_{терц}}{k_{перв}} = 6 \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{CHCCl}(\text{CH}_3)_2]}{[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}]}$$

Множитель 6 используется, чтобы учесть разное число  $C-H$ -связей того или иного типа (2 третичных и 12 первичных).

Для определения относительных констант скоростей можно использовать и реакции, относящиеся к различным типам. Так,





Таблица XX-2

Параметры активации реакции  $RH + X \cdot \rightarrow R \cdot + HX$ 

X	$E^\ddagger$				$\lg A$				$E_a$ H—X	Источник
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C		
Cl	16,0	4,2	2,9	0,4	10,6	11,0	10,9	10,3	428	[22, 1964, т. 2, с. 1]
Br	78,1	58,8	43,7	32,8	11,0	11,6	11,0	10,6	334	[49, 1970, т. 66, с. 2794]
I	141	115	102	92	11,5	11,6	11,3	11,0	297	[49, 1967, т. 63, с. 2201]
CH <sub>3</sub>	60,9	50,0	43,3	34,4	8,8	8,9	8,9	8,4	435	[49, 1962, т. 37, с. 1610]

При варьировании свободного радикала реакционная способность обычно увеличивается с ростом энергии диссоциации образующейся связи H—X, т. е. с увеличением экзотермичности стадии отрыва атома водорода. Эти выводы подтверждаются данными табл. XX-2.

Следует отметить, что принцип БЭП соблюдается только для близких реакций, так как величина  $E^\ddagger$  может изменяться при переходе от одного радикального агента к другому. Хотя при  $X=Cl$  и  $X=CH_3$  тепловые эффекты практически равны, первая из этих реакций имеет значительно меньшие энергии активации для одних и тех же субстратов. В общем случае энергии активации меньше для одноатомных X, чем для многоатомных. Влияние полярного эффекта (см. ниже) на величину  $E^\ddagger$  может приводить к тому, что принцип БЭП не соблюдается даже при неизменном радикальном агенте [28, 1981, т. 17, с. 793, 2125; 28, 1987, т. 23, с. 788].

Положение переходного состояния на координате реакции в рамках подхода Маркуса задается выражением:

$$\lambda = 0,5 + \Delta E / 8 E_0^\ddagger$$

Таким образом, уменьшение энергии диссоциации связи H—X приводит к росту  $\Delta E$  и увеличению  $\lambda$ . Переходное состояние становится более поздним, в результате растет степень локализации неспаренного электрона на реакционном центре в активированном комплексе (см. рис. VII-9). Это приводит к большему влиянию изменений в стабильности образующегося радикала на скорость реакции, т. е. к росту селективности.

Выводы об изменении строения активированного комплекса при варьировании X подтверждается при анализе значений первичных кинетических изотопных эффектов водорода  $k_H/k_D$  в реак-

циях галогенирования [25, 1985, т. 284, с. 159; 28, 1982, т. 18, с. 365]:

$$C_6H_5R + X \cdot$$

R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Br·	5,3	2,8	2,1
Cl·	2,1	2,0	—

В реакции хлорирования связь C—H слабо растянута в переходном состоянии, и кинетический изотопный эффект мал. В реакции бромирования он значительно больше и увеличивается по мере увеличения эндотермичности реакции.

Аналогичные соотношения были получены при изучении кинетических изотопных эффектов трития [44, 1976, т. 98, с. 2264].

Использование рассмотренных принципов дает возможность сделать вывод о направлении изменения селективности при варьировании константы скорости свободнорадикального галогенирования предельных и алкилароматических углеводородов [21, 1971, сб. 1, с. 3]:

Атакующий радикал	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO·	Cl·	CCl <sub>3</sub> ·	Br·
Предельные углеводороды				
C—H <sub>перв</sub>	1	1	1	1
C—H <sub>втор</sub>	10	4,3	80	220
C—H <sub>трет</sub>	44	6,0	2300	19 400
Алкилароматические углеводороды				
C—H <sub>перв</sub>	1	1	1	1
C—H <sub>втор</sub>	3,2	2,5	20	50
C—H <sub>трет</sub>	6,8	5,5	40	250

Переход от первичных ко вторичным и далее к третичным системам во всех случаях приводит к росту реакционной способности. Однако это увеличение существенно больше в случае предельных углеводородов. Введение фенильной группы стабилизирует образующийся радикал и делает стадию отрыва атома водорода более экзотермичной. При этом величина  $k_{трет}/k_{перв}$  уменьшается, т. е. переходное состояние делается более реагентоподобным, и связь C—H в активированном комплексе растянута в меньшей степени. Это приводит к тому, что различия в стабильности образующихся радикалов меньше сказываются на скорости реакции, т. е. к уменьшению селективности процесса.

#### Влияние полярных заместителей на скорость свободнорадикального замещения

Если бы скорость отрыва атома водорода свободным радикалом зависела только от энергии диссоциации связи C—H, порядок их относительной реакционной способности должен был бы оставаться постоянным, независимо от вида радикального агента. Рассмотрение экспериментальных данных показывает, что это не

так. Например, метильные радикалы преимущественно атакуют  $\alpha$ -связи C—H в пропионовой кислоте, имеющие меньшую энергию диссоциации. В то же время атомы хлора преимущественно атакуют  $\beta$ -связи C—H.

При хлорировании соединений  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$  наблюдаются следующие относительные реакционные способности отдельных положений (реакционная способность атомов водорода в метильной группе принимается за единицу) [54, 1982, т. 38, с. 313]:

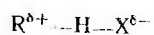
	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>
F	0,9	1,7	3,7	1
Cl	0,8	2,1	3,7	1
CF <sub>3</sub>	0,04	1,2	4,3	1
CN	0,2	1,7	3,9	1

Аналогичные соотношения наблюдаются в реакциях бромирования:

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>
F	9	7	80	1
Cl	35	30	80	1
Br	1	7	80	1
CN	25	8	80	1

Во всех случаях реакционная способность положения 2 понижена по сравнению с положением 3, хотя можно ожидать, что энергии диссоциации связей C—H близки. Более того, введение таких группировок, как Cl или CN, к радикальному центру стабилизирует радикал, однако реакционная способность положения 1 оказывается сильно пониженной, что особенно заметно для реакции хлорирования.

Объяснить указанные факты удастся, сделав предположение о наличии разделения зарядов в активированном комплексе:



Если электроотрицательность X выше, чем электроотрицательность атома углерода, на реакционном центре в переходном состоянии локализуется некоторый положительный заряд. Электроноакцепторные заместители, препятствуя его делокализации, повышают энергию активированного комплекса и, следовательно, уменьшают скорость реакции. (Отдельные исследователи отрицают существование разделения зарядов в активированном комплексе и пытаются объяснить наблюдаемые эффекты регибридизацией атома углерода. См. обсуждение вопроса в [28, 1981, т. 17, с. 2125; 28, 1982, т. 18, с. 365, 44, 1972, т. 94, с. 7390].)

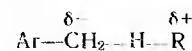
Существование разделения зарядов в переходном состоянии подтверждается тем, что скорости свободнорадикального замещения в боковой цепи ядернозамещенных алкилбензолов подчиняются уравнению Гаммета. Ниже представлены реакционные параметры  $\rho$  для реакций замещения толуолов с различными атакующими радикалами:

Cl•	-0,70	[51, 1973, с. 689]
Br•	-1,38	[44, 1963, т. 85, с. 3129]
CCl <sub>3</sub> •	-0,69	[44, 1974, т. 96, с. 829]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO•	-0,35	[44, 1967, т. 80, с. 468]
HOOCCH <sub>2</sub> •	-0,63	[44, 1969, т. 91, с. 138]



C <sub>1</sub> H <sub>23</sub> •	-1,36	[44, 1967, т. 86, с. 6579]
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •	+0,50	[44, 1974, т. 96, с. 7557]
	+0,5	[172, с. 355]

В случае радикалов с высокой электроотрицательностью в переходном состоянии на реакционном центре локализуется положительный заряд, и реакционные параметры имеют отрицательные значения. В случае алкильных радикалов, имеющих низкую электроотрицательность, переходное состояние имеет вид:



и реакция ускоряется электроноакцепторными заместителями.

Сравнение данных по хлорированию и бромированию показывает, что степень разделения зарядов в переходном состоянии не является функцией только электроотрицательности радикала. Хотя электроотрицательность хлора выше, абсолютное значение  $\rho$  больше в случае бромирования. Это связано с тем, что разделение зарядов зависит и от положения переходного состояния на координате реакции. В случае хлорирования, как мы уже видели, переходное состояние является ранним, взаимодействие радикала со связью C—H мало, и разделение зарядов также невелико. (Если переходное состояние идентично исходному, разделение зарядов не должно быть при любой разнице в электроотрицательности атакующего радикала и атома углерода субстрата.) Увеличение эндотермичности реакции при переходе к атому брома как реагенту приводит не только к сдвигу переходного состояния по координате в сторону конечного, но и к увеличению разделения зарядов. О существенном разделении зарядов в случае реакции бромирования свидетельствует и тот факт, что корреляция с  $\sigma^+$ -константами Брауна оказывается значительно лучше, чем с обычными  $\sigma$ -константами Гаммета.

По мере увеличения экзотермичности стадии отрыва атома водорода переходное состояние становится более реагентоподобным, и абсолютные значения  $\rho$  уменьшаются. Это подтверждают реакционные параметры  $\rho$  реакций бромирования алкилароматических соединений [21, 1971, сб. 1, с. 3; 28, 1987, с. 23, с. 788]:

XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-1,51
XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,69
XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,38

Полярные эффекты заместителей влияют на скорость отрыва атома водорода и в алифатическом ряду. Особенно сильно это влияние проявляется при хлорировании N-хлораминами в кислой

среде. Так, при хлорировании 1-хлоргептана N-хлорпиперидином получены следующие результаты [28, 1986, т. 22, с. 303]:

$$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

$k_{\text{отн}}$	1,0	5,5	11,7	23,9	63,3	1,7
------------------	-----	-----	------	------	------	-----

В этом случае относительная реакционная способность отдельных С—Н-связей определяется эффектом поля.

Таким образом, реакционная способность в свободнорадикальном замещении зависит как от энергии диссоциации соответствующей С—Н-связи, так и от полярных влияний. Так как атом хлора мало чувствителен к изменению энергетического эффекта процесса, для него полярный эффект часто становится определяющим. Это и обуславливает преимущественное хлорирование пропионовой кислоты в  $\beta$ -положение как более удаленное от электроотрицательного заместителя.

Наличие полярного эффекта может приводить к отклонениям от соблюдения принципа БЭП, который учитывает только энергетические соотношения. Введение атома галогена к радикальному центру стабилизирует радикал (см. стр. 183). В реакции отрыва атома водорода фенильным радикалом, практически не чувствительной к полярному эффекту, это приводит к росту реакционной способности. В то же время в реакциях бромирования и хлорирования, где полярные эффекты имеют большое значение, реакционная способность для этих субстратов понижена [28, 1987, т. 23, с. 736].

Полярный эффект является причиной того, что реакции взаимодействия С—Н-связей углеводородов с трифторметильным радикалом идут со значительно большими скоростями, чем с метильным, несмотря на практически одинаковые тепловые эффекты

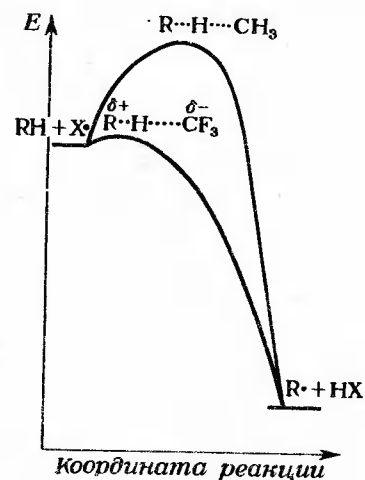


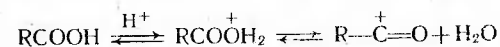
Рис. XX-1. Изменение потенциальной энергии в процессе отрыва атома водорода метильным и трифторметильным радикалами

Параметры активации и относительные скорости реакций

R	$k_{\text{отн}}$		$\lg A$		$E^\ddagger$	
	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{CF}_3\cdot$	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{CF}_3\cdot$	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{CF}_3\cdot$
$\text{CH}_3$	0,03	0,04	8,2	8,4	60,9	46,0
$\text{C}_2\text{H}_5$	1,0	1,0	8,4	8,1	49,3	31,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	10	7	8,6	8,0	42,6	23,0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	64	22	84	8,1	33,9	19,6

реакции.\* Одновременно уменьшается избирательность процесса, так как строение активированного комплекса приближается к строению исходных соединений (рис. XX-1); данные таблицы XX-3 подтверждают эти выводы. Аналогичные соотношения наблюдаются и в реакциях отрыва атомов галогена.

Важность полярных факторов приводит к тому, что в ряде случаев избирательность процесса сильно зависит от кислотности среды. Показано, например, что в серной кислоте хлорирование соединений типа  $\text{RCOOH}$  и  $\text{RNH}_2$  идет преимущественно по наиболее удаленной от заместителя С—Н-связи [44, В 1967, с. 1093]. Это, бесспорно, связано с сильным увеличением электроакцепторных свойств заместителя при его протонировании:



### Роль стерических факторов в реакциях свободнорадикального замещения. Стереохимия реакции

Поскольку в рассматриваемых реакциях атакующий радикал взаимодействует с атомом водорода, который пространственно экранирован в малой степени, можно ожидать, что стерические влияния не будут сильно сказываться на скорости процесса. Действительно, несмотря на то, что третичные связи С—Н являются наименее пространственно доступными, реакция отрыва атома водорода для них идет с наибольшей скоростью. Обнаружить стерические влияния удается только в отдельных случаях, когда они достаточно велики [28, 1982, т. 18, с. 449; 28, 1988, т. 24, с. 2037]. Например, при хлорировании 2,2-диметилгексана различные положения имеют следующие относительные реакционные способности [47, В 1970, с. 386]:

$$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

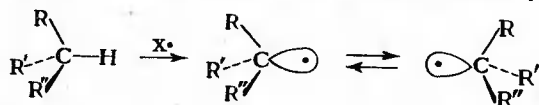
$k_{\text{отн}}$	2,9	3,7	5,3	1
------------------	-----	-----	-----	---

\* Таким образом, появление полярного эффекта эквивалентно изменению внутреннего барьера в уравнении Маркуса.

Отмечалась также пониженная реакционная способность третичных С—Н-связей при хлорировании 2,4-диметилпентана и 2,2,4-триметилпентана.

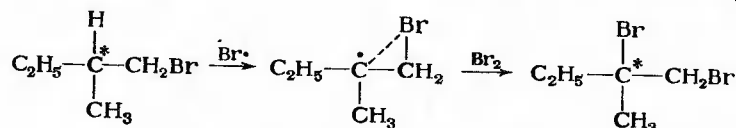
Показано, что при галогенировании замещенных толуолов различие в реакционной способности *орто*- и *пара*-замещенных соединений связано только с различным проявлением полярного эффекта, а стерические эффекты заместителей практически не влияют на скорость реакции [28, 1987, т. 23, с. 2284].

Стереохимия замещения зависит от строения субстрата. В алифатическом ряду реакция, как правило, проходит с полной рацемизацией (имеются только отдельные и не вполне убедительные указания о возможности сохранения конфигурации [55, 1965, с. 3679]). Образующийся в результате отрыва атома водорода радикал имеет плоскую или близкую к плоской конфигурацию, причем для пирамидальных радикалов инверсия конфигурации происходит быстрее, чем последующая реакция:

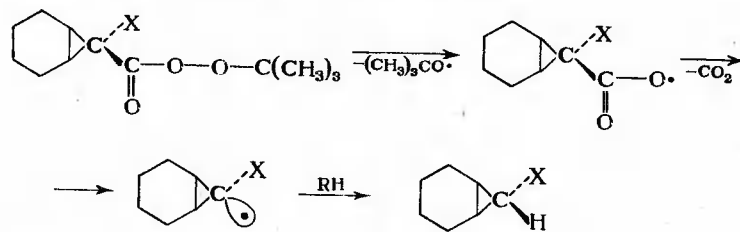


Это и приводит к рацемизации.

Сохранение оптической активности наблюдается в том случае, когда в  $\alpha$ -положении по отношению к реакционному центру находится связь С—Br [44, 1973, т. 95, с. 283]. Предполагается, что в этом случае конфигурация радикала зафиксирована за счет анхимерного содействия и образования мостикового радикала:

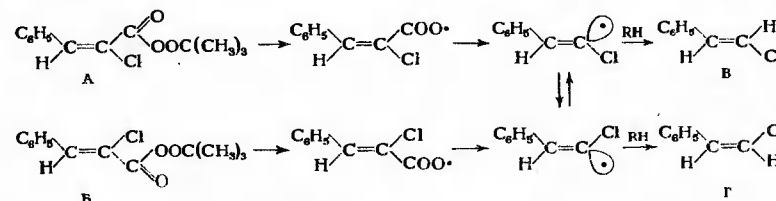


В циклических системах инверсия  $sp^3$ -гибридизированного радикального центра затруднена, особенно в случае малых циклов. Это приводит к тому, что реакция замещения может идти с сохранением конфигурации. В реакции



наблюдается полное сохранение конфигурации при  $X = F$  и частичная рацемизация при  $X = Cl$  [52, 1975, т. 40, с. 3264]. В последнем

случае в плоской конформации радикал должен быть стабилизирован взаимодействием неспаренного электрона с вакантными  $d$ -орбиталями атома хлора, что облегчает его инверсию. Можно ожидать, что и в реакциях замещения в таких системах будет наблюдаться сохранение конфигурации. Частичное сохранение конфигурации наблюдается также для винильных радикалов, где стереоизомеризация радикала затруднена [44, 1967, т. 89, с. 5251]:



Из А образуется 76 % В и 24 % Г, из Б — 13 % В и 87 % Г.

В случае циклических соединений реакционная способность и стереохимия реакции замещения обуславливаются конформационными эффектами, а также торсионными взаимодействиями в переходном состоянии [28, 1987, т. 23, с. 327, 1495; 44, 1985, т. 107, с. 1605].

#### РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В РЕАКЦИЯХ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ \*

Наиболее подробно изучены различия, проявляющиеся при проведении реакций свободнорадикального галогенирования в газовой и жидкой фазе. Как правило, селективность реакции понижается в жидкой фазе независимо от природы применяемого растворителя. Одной из причин понижения селективности является то, что в клетке растворителя молекула субстрата и свободный радикал могут испытывать большое число соударений до того, как произойдет обратная диффузия реагентов из клетки. Исключение, как правило, составляют такие растворители, как перфторуглеводороды, ароматические соединения и сероуглерод [51, 1982, с. 143]. Ниже приведены относительные скорости хлорирования 1,1-дихлорэтана в положении 1 и 2 (в газовой фазе  $k_1/k_2 = 30,9$ ):

Растворитель	$CH_2Cl_2$	$CF_3COOH$	$CH_3CN$	$C_6F_{14}$	$C_6H_6$	$CS_2$
$k_1/k_2$	7,9	9,5	9,9	15,7	20,6	45,5

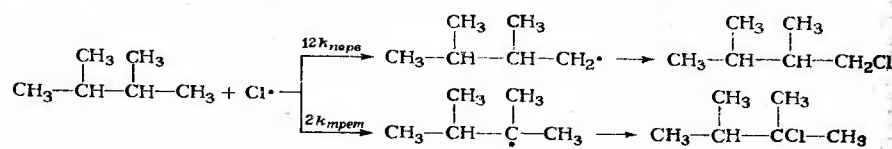
Влияние ароматических растворителей на селективность реакции подробно обсуждается ниже. Что касается перфторуглеводородов, теоретическая интерпретация их влияния в настоящее время отсутствует.

\* См. [113, гл. 9; 11, 1967, т. 36, с. 475; 26, 1985, т. 30, с. 325; 162, 1965, т. 1, с. 77].



Свободные радикалы являются незаряженными частицами. Следовательно, можно ожидать, что изменение полярности растворителя не будет существенным образом сказываться на сольватации реагентов и на скоростях процесса. Однако, как мы видели ранее, переходное состояние многих реакций замещения характеризуется некоторым разделением зарядов, т. е. является более полярным, чем исходные реагенты. Это должно приводить к тому, что при изменении диэлектрической проницаемости среды селективность реакций будет изменяться. Чем выше диэлектрическая проницаемость, тем в большей степени полярное переходное состояние стабилизировано за счет сольватации, и тем в меньшей степени внутренние факторы, т. е. влияние строения субстрата, будут сказываться на скорости процесса. Закономерности такого рода были обнаружены при изучении зависимости величины  $\rho$  при галогенировании замещенных толуолов от растворителя. Так, для реакций бромирования замещенных толуолов найдена корреляция между  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$  и  $\rho$ , причем абсолютное значение  $\rho$  уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости [25, 1977, т. 237, с. 440]. Отмечалось существенное влияние диэлектрической проницаемости растворителя в реакциях свободнорадикального окисления. (Подробно об этом см. в [119].)

Наиболее детально изучено влияние специфической сольватации свободного радикала в реакциях свободнорадикального хлорирования. При изучении хлорирования 2,3-диметилбутана в различных растворителях при 55 °С получены следующие результаты [44, 1958, т. 80, с. 4987, 4999]:



	$k_{\text{трет}}/k_{\text{пер}}$	$k_{\text{трет}}/k_{\text{пер}}$
Тетрахлорметан	3,5	Нитробензол 4,9
Трихлорэтилен	3,6	Хлорбензол 17,1 (25 °С)
Пропионитрил	4,0	Фторбензол 10,3
Сероуглерод	33 (25 °С)	Толуол 15,4
Бензол	14,6; 20 (25 °С)	Анизол 18,4

Таким образом, полярность растворителя слабо сказывается на селективности процесса, но селективность возрастает при переходе к ароматическим растворителям, в которых атомы хлора сольватированы за счет образования  $\pi$ -комплексов:

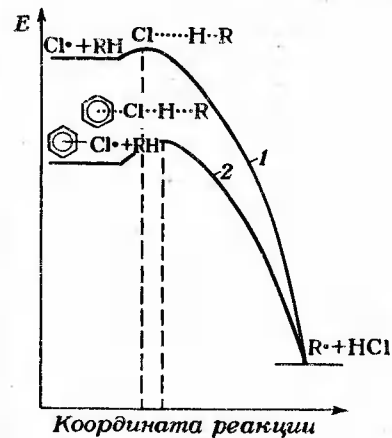
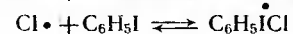
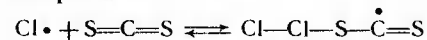


Рис. XX-2. Изменение потенциальной энергии при отрыве атома водорода несольватированным (1) и сольватированным (2) атомами хлора

Увеличение сольватации исходного состояния приводит к уменьшению экзотермичности стадии отрыва атома водорода. В соответствии с принципом БЭП, это должно приводить к уменьшению скорости реакции, а также к сдвигу переходного состояния по координате реакции в сторону конечного, т. е. к увеличению степени растяжения связи С—Н (рис. XX-2) и, следовательно, к росту селективности. Были измерены абсолютные константы скорости взаимодействия свободного атома хлора и его  $\pi$ -комплекса с бензолом в реакции с 2,3-диметилбутаном и показано, что комплексообразование уменьшает скорость стадии отрыва атома водорода более чем в 50 раз [44, 1985, т. 107, с. 5464].

Так как прочность  $\pi$ -комплекса должна увеличиваться с ростом основности ароматического соединения, введение электронно-донорных заместителей в молекулу бензола приводит к росту энергии сольватации атома хлора и еще большему увеличению селективности. Введение электроноакцепторных заместителей приводит к противоположному эффекту. (Другое объяснение влияния ароматических растворителей на селективность приводится в работе [44, 1986, т. 108, с. 6300].)

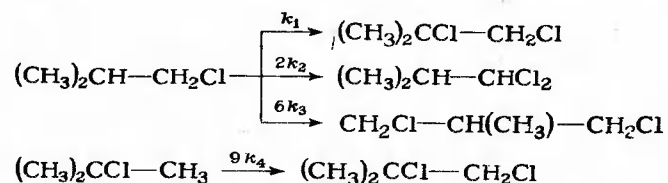
Повышение селективности при использовании сероуглерода или йодбензола в качестве растворителей можно объяснить образованием  $\sigma$ -комплекса между молекулой растворителя и атомом хлора:



Увеличение растяжения С—Н-связи в переходном состоянии должно приводить к росту чувствительности процесса к полярным влияниям. Однако сольватация атома хлора вызывает одновременно понижение его электрофильности, и эти два эффекта в значительной степени компенсируются. Поэтому чувствительность

процесса к полярным влияниям увеличивается слабо. Например, отношение скоростей хлорирования тетраметилсилана и триметилхлорсилана остается постоянным при изменении растворителя. В то же время отношение констант хлорирования (на атом водорода) циклооктана, циклогептана, циклопентана и циклогексана по сравнению с хлорированием по первичной С—Н-связи в 2,3-диметилбутане (4,3:3,0:2,8:2,7) сильно изменяется при переходе к сероуглероду как растворителю (75:40:23:20), что находится в соответствии с относительной устойчивостью циклоалкильных радикалов.

Как мы видели, относительная реакционная способность С—Н-связей в реакциях отрыва атома водорода обусловлена как полярным эффектом, так и различием в энергиях их диссоциации. При использовании в качестве растворителей ароматических углеводородов или сероуглерода роль энергетического фактора должна возрасти. Знание этих закономерностей позволяет сделать выводы об изменении избирательности процесса хлорирования 1- и 2-хлор-2-метилпропанов при варьировании растворителя:



Ниже приведены относительные константы скоростей отрыва атомов водорода в этих соединениях в различных положениях (скорость замещения атома водорода в *трет*-бутилхлориде принимается за единицу) [52, 1968, т. 33, с. 1231]:

	$k_4$	$k_2$	$k_1$	$k_3$
$\text{CCl}_4$	1	1,78	8,02	2,25
$\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$	1	2,50	31,2	1,98
$\text{CS}_2$	1	3,94	60,3	1,98

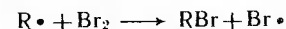
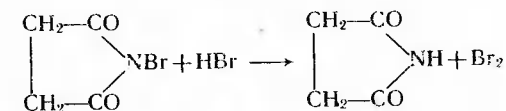
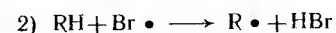
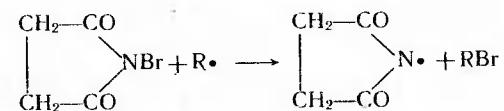
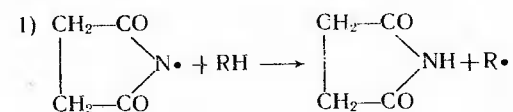
Ясно видно, что  $k_1/k_4$  резко возрастает. Отношение  $k_3$  и  $k_4$ , различающихся только за счет полярного эффекта хлора, остается практически постоянным. Наиболее интересно соотношение между  $k_2$  и  $k_3$ . При использовании  $\text{CCl}_4$  в качестве растворителя уменьшение скорости за счет полярного влияния хлора оказывается более важным, чем увеличение стабильности образующегося радикала ( $k_2 < k_3$ ). При переходе к сероуглероду большую роль начинает играть влияние атома хлора на стабильность образующегося радикала, и относительная реакционная способность обращается ( $k_2 > k_3$ ).

Для высокорекреакционноспособных субстратов влияние растворителя может сводиться к своеобразному клеточному эффекту.

Так, значительное количество продуктов полихлорирования циклогексана при малых степенях превращения было объяснено тем, что атом хлора, образующийся при взаимодействии циклогексильного радикала с молекулой хлора, не успевает продифундировать к другой молекуле субстрата. В результате отрыв атома водорода от молекулы циклогексилхлорида становится более вероятным [44, 1985, т. 107, с. 2823].

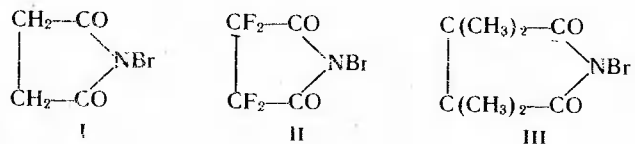
#### УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

В ряде случаев для реакций свободнорадикального замещения можно представить несколько механизмов, в которых на стадии отрыва атома водорода участвуют различные радикалы. Например, для реакции бромирования N-бромсукцинимидом рассматривались два механизма [21, 1971, сб. 1, с. 3]:



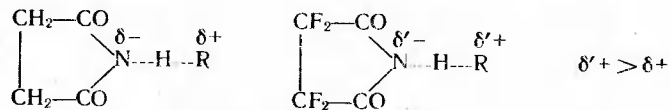
В первом случае переносчиком цепи является сукцинимидильный радикал. Во втором N-бромсукцинимид выполняет функцию источника молекулярного брома, генерируя его в малой концентрации, и основной процесс осуществляется через бром-радикал. Термодинамическое рассмотрение не дает возможности сделать выбор между двумя механизмами.

Для доказательства того, какой радикал участвует в стадии отрыва атома водорода, можно воспользоваться результатами бромирования с использованием бромирующих агентов. Так, для бромирования алкилароматических углеводородов было показано, что N-бромсукцинимид (I), тетрафтор-N-бромсукцинимид (II) и тетраметил-N-бромсукцинимид (III)

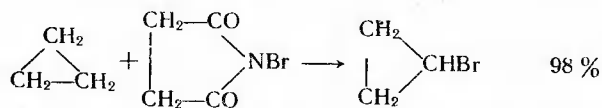
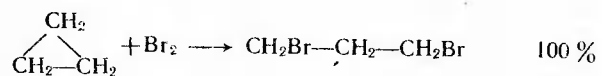


проявляют одинаковую избирательность. Об этом свидетельствуют равные значения  $\rho$  для всех бромлирующих агентов. Аналогичные результаты получены при бромировании молекулярным бромом в присутствии большого избытка брома\*.

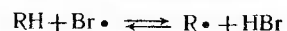
На основании этих данных был сделан вывод о правильности второго механизма. Если бы реакция шла по первому механизму, можно было бы ожидать различной чувствительности бромирования к полярным эффектам, так как введение электроотрицательных атомов фтора должно увеличивать электрофильность радикала и разделение зарядов в переходном состоянии:



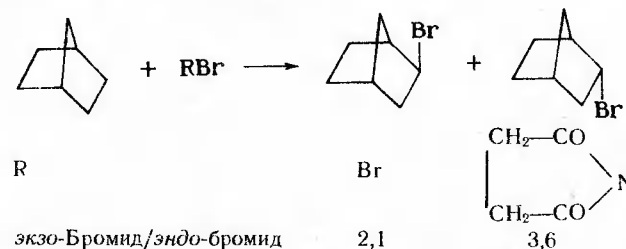
Изучение бромирования соединений алифатического ряда, а также циклических углеводородов показало, что при переходе к ним происходит смена механизма реакции, и определяющим становится первый механизм. Было показано, что бром и N-бромсукцинимид в этом случае имеют различную избирательность [44, 1974, т. 96, с. 5616]. Например, при бромировании смеси циклопентана и циклогексана N-бромсукцинимидом и бромом относительные константы скорости равны соответственно 7,0 и 1,6 [44, 1974, т. 96, с. 3590]. Кроме того, при смене реагента возможно изменение направления процесса. В то время как при бромировании бромом циклопропана идет раскрытие цикла, при бромировании N-бромсукцинимидом происходит образование циклического бромида:



\* Избыток брома необходим, чтобы свести к минимуму обратимость стадии отрыва атома водорода:



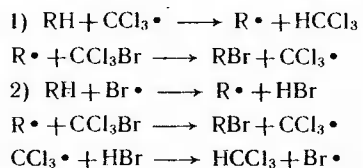
Изучение стереохимии образующихся продуктов позволяет судить о различиях стадии передачи атома брома. Было показано, что при бромировании норборнана образуется разное соотношение *экзо*- и *эндо*-бромидов:



Так как обратимость стадии отрыва атома водорода не может сказываться на этом отношении, эти данные свидетельствуют о том, что в качестве переносчика атома брома выступают различные реагенты, т. е. что бромирование N-бромсукцинимидом идет по первому механизму.

Изменения в механизме связаны с различной селективностью радикалов. Для сукцинимидильного радикала полярные факторы играют существенно большую роль, чем изменение энергии диссоциации разрывающейся C—H-связи. Поэтому при переходе от соединений алифатического ряда к алкилароматическим углеводородам для бром-радикала основную роль играет облегчение реакции вследствие уменьшения энергии диссоциации связи C—H, а для сукцинимидильного радикала — затруднение реакции за счет электроноакценторного влияния фенильной группы\*.

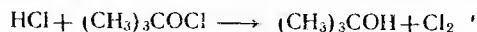
Судить о механизме процесса можно, используя «ловушки» радикалов или продуктов реакции, участвующих в продолжении цепи. Так, для реакций бромирования трихлорбромметаном также возможны два механизма [44, 1974, т. 96, с. 829]:



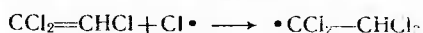
Было показано, что избирательность процесса резко изменяется в присутствии соединений, способных взаимодействовать с бромоводородом (карбонат калия, окись этилена). Так, для бромирования замещенных толуолов  $\rho = -1,24$  в отсутствие этиленоксида и  $\rho = -0,69$  в его присутствии [44, 1974, т. 96, с. 829].

\* Механизм бромирования N-бромсукцинимидом в последние годы интенсивно исследовался. Несмотря на большую дискуссию, вывод о двух механизмах реакции остался неизменным [44, 1985, т. 107, с. 6576, 6584; 44, 1986, т. 108, с. 121].

Таким образом, в присутствии ловушек для НВг реакция идет по первому механизму, а в отсутствие — по второму механизму. Это подтверждается также перемешиванием метки в отсутствие этиленоксида (см. стр. 497). Для реакции хлорирования *трет*-бутил-гипохлоритом было показано, что частично реакция идет по следующему механизму [44, 1972, т. 94, с. 7390]:

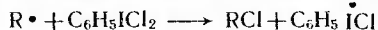
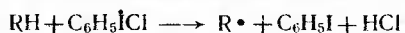


В присутствии трихлорэтилена, способного выступать в роли ловушки для атомов хлора



избирательность процесса меняется, так как цепная реакция идет только через *трет*-бутокси-радикал

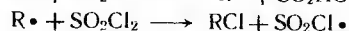
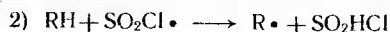
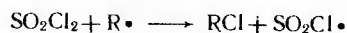
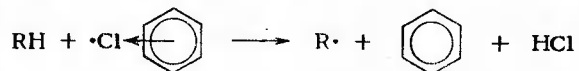
Изменение направления процесса может быть вызвано сменой растворителя. В отсутствие ароматических растворителей реакция хлорирования фенилхлориодонийхлоридом идет через фенилхлориодонийный радикал:



В ароматических растворителях возможно течение реакции через сольватированный атом хлора [25, 1978, т. 240, с. 1358; 44, 1977, т. 99, с. 905]:



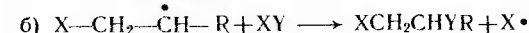
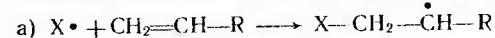
Аналогично протекает реакция хлорирования сульфурилхлоридом. В бензоле реакция идет через атомарный хлор (1), а в тетрахлорметане — также и через хлорсульфонильный радикал (2) [28, 1980, т. 16, с. 1086; 28, 1982, т. 18, с. 365]:



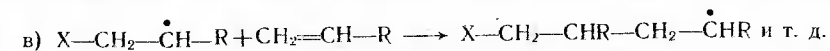
Различное течение процесса обусловлено энергетической выгодностью сольватации атома хлора ароматическим растворителем (ср. стр. 506).

## АССОЦИАТИВНЫЕ ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ\*

Многие свободнорадикальные реагенты легко присоединяются к соединениям, в которых имеются л-связи углерод-углерод, по цепному механизму:



Образовавшийся на первой стадии свободный радикал может взаимодействовать не только с молекулой реагента, давая аддукт 1:1, но и с новой молекулой непредельного соединения:



Если стадия в) протекает значительно легче, чем стадия б), осуществляется реакция свободнорадикальной полимеризации. Последняя реакция идет и в том случае, если источник свободных радикалов не способен к продолжению цепи, как в случае иницирования полимеризации пероксидами и азосоединениями.

К соединениям, сравнительно легко образующим аддукты 1:1 за счет свободнорадикального присоединения, относятся галогены, бром- и отчасти хлороводород, полигалогенметаны, меркаптаны и тиокислоты, оловоорганические соединения. Для всех этих соединений характерно то, что стадия переноса атома б) идет с большой скоростью и успешно конкурирует со стадией взаимодействия образовавшегося при присоединении радикала с новой молекулой непредельного соединения. Если же скорость этой стадии невелика, с реакцией свободнорадикального присоединения с образованием аддуктов 1:1 конкурирует реакция полимеризации [стадия в)]. Если при этом образуется полимер невысокой молекулярной массы, такой процесс называется теломеризацией. Очевидно, что реакция полимеризации будет тем успешнее конкурировать с реакцией образования аддукта 1:1, чем выше отношение олефин:реагент, а также чем больше отношение констант скоростей стадий в) и б). Последнее отношение зависит как от природы непредельного соединения (на этом мы подробно остановимся позднее), так и от природы атома, переносимого на стадии б). Для полигалогенметанов легкость переноса атома изменяется в следующем порядке:



\* См. [12, 1976, т. 9, с. 183; 17, 1978, т. 16, с. 5].

Поэтому при присоединении тетрахлорметана к олефинам главным образом идет реакция теломеризации.

Рассмотрим более подробно, чем обуславливается возможность осуществления цепной реакции свободнорадикального присоединения. Как и в случае реакций переноса атома, полезно сопоставить тепловые эффекты элементарных стадий (в кДж/моль), чтобы оценить вероятность осуществления цепного процесса:

X—Y	а) X• + CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	б) XCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> • + XY
Cl—H	-92	18
Br—H	-42	-42
I—H	25	-113
Cl—Cl	-92	-96
Br—Br	-42	-96
CCl <sub>3</sub> —Cl	-71	-54
CCl <sub>3</sub> —Br	-71	-79
HS—H	-67	-33

При этом энергия разрыва π-связи в молекуле этилена принимается равной 250 кДж/моль и считается, что наличие заместителей в β-положении слабо сказывается на стабильности радикала.

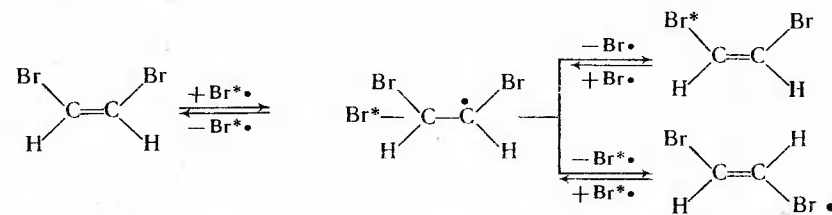
Таким образом, для целого ряда реагентов энергетические соотношения достаточно благоприятны для того, чтобы цепной процесс мог осуществляться. Большинство перечисленных реагентов, однако, легко вступают в реакцию электрофильного присоединения к кратным связям, и поэтому свободнорадикальный механизм реализуется только в реакциях, характеризующихся достаточно длинными цепями и, следовательно, большими скоростями. Считается, что свободнорадикальное присоединение хлора может конкурировать с ионным даже в темноте и в отсутствие инициаторов за счет молекулярно-индуцируемого гомолиза.

Стадия б) является реакцией переноса атома, механизм которого подробно рассмотрен в предыдущей главе. Все закономерности, установленные для реакций свободнорадикального замещения, остаются в силе и здесь. Наиболее важной является стадия а) цепного процесса, которая, как правило, является скоростьюопределяющей и обуславливает реакционную способность непредельного соединения. Рассмотрим эту стадию более подробно.

#### ОБРАТИМОСТЬ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

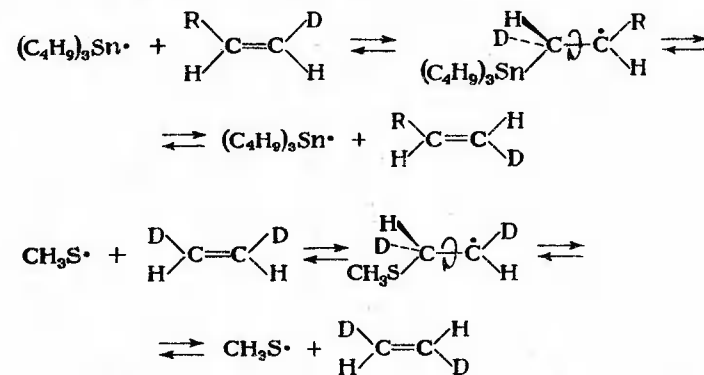
Как мы видели при рассмотрении реакций свободнорадикального замещения, стадия переноса атома в некоторых случаях является обратимой, что затрудняет трактовку кинетических данных и предсказание реакционной способности различных субстратов. В случае реакций присоединения возможность обратимости стадии а) четко доказана на ряде примеров. Так, известно, что при свободнорадикальном присоединении бромоводорода к стереоизомерным олефинам при комнатной температуре происходит изоме-

ризация исходных олефинов, что свидетельствует об обратимости присоединения атома брома. Было также показано, что эта реакция имеет отрицательный температурный коэффициент, т. е. отрицательную «кажущуюся» энергию активации. Такая картина типична для двухстадийных процессов с обратимой первой стадией. Так как стадия присоединения атома брома является экзотермичной, при увеличении температуры происходит сдвиг равновесия влево, что и приводит к уменьшению суммарной скорости процесса. Обратимость стадии присоединения атома брома была продемонстрирована в следующей реакции [44, 1952, т. 74, с. 4141]:



Происходит не только стереоизомеризация исходного дибром-этилена, но и внедрение меченого брома в исходную молекулу, что является четким доказательством обратимости реакции.

Аналогично была доказана обратимость присоединения меркаптанов и триакилстаннатов к двойной связи. И в этих случаях происходит стереоизомеризация исходного олефина [39, 1964, т. 42, с. 2239; 44, 1967, т. 89, с. 5616]:

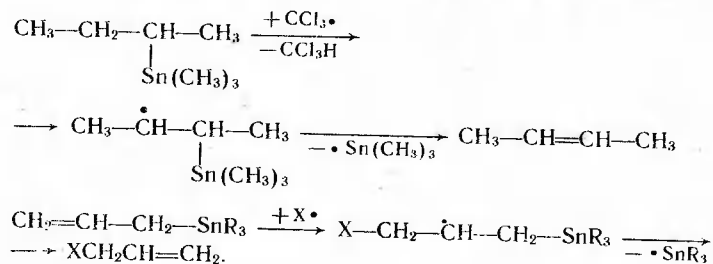


Для второй из вышеприведенных реакций было показано, что скорость присоединения уменьшается с ростом температуры, что также согласуется с обратимостью первой стадии.

Обратной реакцией присоединения является фрагментация свободных радикалов. В тех случаях, когда в β-положении по

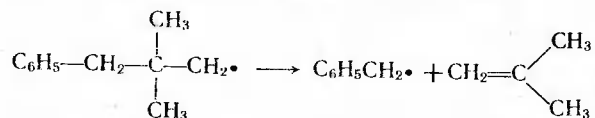


отношению к радикальному центру находится группировка, которая может отщепиться с образованием достаточно стабильного радикала, фрагментация может стать основным направлением процесса. Особо характерна фрагментация с отщеплением таких фрагментов, как  $R_3Sn\cdot$ ,  $RS\cdot$ , т. е. тех радикалов, которые обратимо присоединяются к двойной связи. Подобные радикалы могут быть генерированы в результате либо реакции отрыва атома водорода, либо присоединения свободных радикалов к аллильным производным элементоорганических соединений [52, 1980, т. 45, с. 420; 52, 1985, т. 50, с. 1037; 54, 1985, т. 41, с. 4079]:

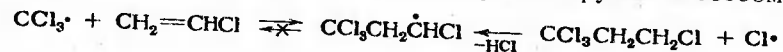


Менее характерна  $\beta$ -фрагментация с отщеплением углеводородных радикалов, которая наиболее часто встречается при распаде трет-алкоксильных радикалов, где процесс фрагментации термодинамически выгоден за счет образования весьма прочной связи C—O. При этом фрагментация идет с преимущественным образованием наиболее стабильного радикала [52, 1963, т. 28, с. 55].

Фрагментация с отрывом алкильного радикала и образованием связи C=C возможна только в тех случаях, когда образуется весьма стабильный радикал, например:



В большинстве случаев реакция присоединения к кратным связям алкильных и полигалогеналкильных радикалов является необратимой. Так, при присоединении трифторметильных радикалов к *транс*-дизамещенным олефинам не происходит стереоизомеризации исходного соединения, и скорость реакции увеличивается с ростом температуры. Для доказательства необратимости присоединения трихлорметильного радикала к винилхлориду был использован несколько иной метод. Радикал, образующийся в реакции присоединения, был генерирован другим способом:



Если бы первая стадия была обратимой, то при хлорировании 1,1,1,3-тетрахлорэтана хлором в реакционной смеси должен был бы образовываться винилхлорид. Отсутствие этого продукта свидетельствует о необратимости первой стадии.

#### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СУБСТРАТА НА НАПРАВЛЕНИЕ И СКОРОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ \*

Направление присоединения к несимметричным олефинам подробно изучено на примере реакций с бромоводородом и меркаптанами. Показано, что во всех случаях свободный радикал образует связь с менее замещенным атомом углерода, т. е. присоединение идет против правила Марковникова. Такое направление процесса объяснялось влиянием нескольких факторов:

1) реакция присоединения свободного радикала идет по пути образования более стабильного радикала, при этом увеличение числа алкильных заместителей при радикальном центре приводит к увеличению стабильности радикала;

2) реакция идет по более стерически доступному атому углерода;

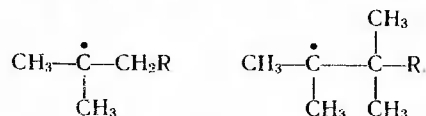
3) реакция идет по месту наибольшей электронной плотности в молекуле, так как можно ожидать, что атом брома и тиольные радикалы, как и в реакциях замещения, будут проявлять электрофильные свойства.

Установить, какой из этих факторов имеет наибольшее значение, не удается, так как все они действуют в одном направлении: реакция должна идти по менее замещенному атому углерода. Кроме того, мы уже видели, что реакции присоединения атома брома и тиольного радикала являются обратимыми, и ориентация должна зависеть от природы второй стадии — переноса атома водорода. В связи с этим более корректно для выяснения роли отдельных факторов использование данных по присоединению алкильных и галогеналкильных радикалов. Ниже приведены относительные скорости присоединения свободных метильного и трифтометильного радикалов к олефинам [101, с. 247]:

	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{CF}_3\cdot$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,0	1,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,67	1,25
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	0,42	1,52
<i>цис</i> - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,18	3,54
<i>транс</i> - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,28	2,24
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	1,03	3,80
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,24	3,47
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,08	7,08
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	11,40	0,12

\* См. [17, 1978, т. 16, с. 51; 34, 1982, т. 94, с. 434; 34, 1983, т. 95, с. 771].

Очевидно, что стабильность образующегося радикала не сказывается существенным образом на скорости присоединения. В случае присоединения метильного радикала увеличение числа метильных групп при образующемся в результате присоединения радикальном центре не только не приводит к увеличению скорости процесса, но действует в обратном направлении. В то же время накопление метильных групп приводит к росту скорости в случае трифтометильного радикала даже тогда, когда стабильность образующегося радикала существенно не меняется, как, например, при переходе от 2-метилпропена к тетраметилэтилену:



Введение атомов фтора в молекулу олефина изменяет скорость в противоположных направлениях для двух рассматриваемых радикалов. Из этих данных можно сделать вывод о том, что изменение скорости происходит вследствие полярных влияний заместителей. Увеличение скорости реакции при введении в молекулу электроноакцепторных заместителей наблюдается и для других алкильных радикалов.

Вывод о важности полярных влияний подтверждается и тем, что наблюдается корреляция между скоростью присоединения и потенциалом ионизации олефина (рис. XXI-1).

Роль полярных влияний можно объяснить, используя уже применявшиеся нами молекулярно-орбитальные представления. В рамках теории возмущений при взаимодействии алкильного радикала с двойной связью несвязывающая орбиталь свободного радикала может взаимодействовать как со связывающей  $\pi$ -орбиталью, так и с разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью. Введение в свободный радикал электроноакцепторных заместителей приводит к понижению энергии его несвязывающей орбитали, на которой находится неспаренный электрон. Поэтому для него наиболее

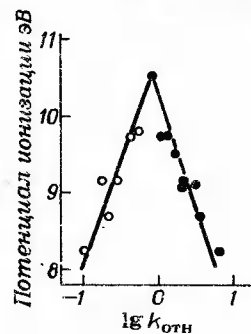


Рис. XXI-1. Корреляция относительных скоростей реакций присоединения радикалов с потенциалами ионизации олефинов:

○ — метильные радикалы; ● — трифтометильные радикалы

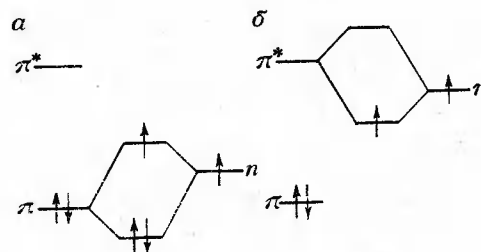
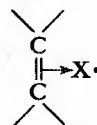


Рис. XXI-2. Схема взаимодействия орбиталей при присоединении электрофильного (а) и нуклеофильного (б) радикалов к  $\pi$ -связи

важным оказывается взаимодействие со связывающей орбиталью олефина, и радикал проявляет электрофильные свойства. В случае метильного радикала большее значение имеет взаимодействие с разрыхляющей орбиталью олефина. Введение электроноакцепторных заместителей понижает энергию  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталей, что и приводит к противоположному влиянию на скорость процесса (рис. XXI-2). Если же взаимодействие со связывающей и разрыхляющей орбиталями имеет приблизительно одинаковую величину (амбифильные радикалы), зависимость скорости реакции от влияния заместителей может носить более сложный характер. Использование подхода, основанного на рассмотрении взаимодействия радикала с граничными орбиталями субстрата позволяет не только качественно описывать изменения в реакционной способности при варьировании структуры субстрата, но и давать ей количественную оценку [28, 1986, т. 22, с. 1359].

Существование зависимости между скоростью реакции и потенциалом ионизации олефина привело к предположению, что переходное состояние реакции присоединения свободного радикала к двойной связи близко к  $\pi$ -комплексу:



Если образование такого комплекса является скоростьюопределяющей стадией, то ориентация осуществляется на последующей быстрой стадии (рис. XXI-3, а). Однако с этим не согласуются данные по параметрам активации присоединения галогеналкильных радикалов в отдельные положения несимметрично замещенных олефинов [47, В 1971, с. 95; 49, 1979, с. 1040; 51, 1978, с. 884], например:

Олефин	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	$\text{CHF}=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
$E^\ddagger$ , кДж/моль	26,8 35,2	38,5 42,7	32,2 47,8

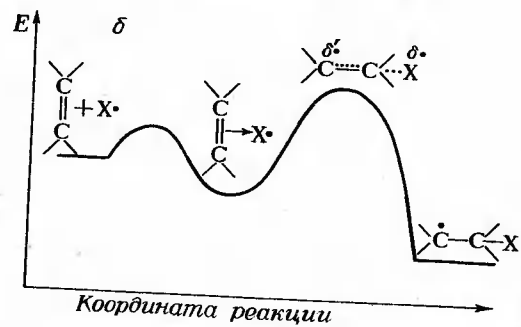
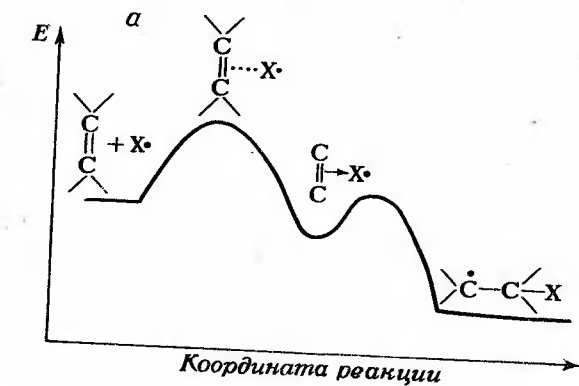
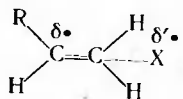


Рис. XXI-3. Изменение потенциальной энергии в реакции присоединения свободного радикала к двойной связи, когда скоростьопределяющей стадией является образование  $\pi$ -комплекса (а) и  $\sigma$ -комплекса (б)

Если бы стадия образования  $\pi$ -комплекса действительно была бы скоростьопределяющей, параметры активации для присоединения к двумя концам олефина должны были бы быть одинаковыми. Их различие доказывает, что ориентация присоединяющегося радикала происходит на скоростьопределяющей стадии. Следовательно, профиль потенциальной энергии реакции более правильно представлять, как изображено на рис. XXI-3, б. Таким образом, переходное состояние для реакции присоединения можно представить в виде:

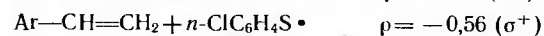


При этом различия в реакционной способности отдельных положений связаны с разным вкладом атомных  $p$ -орбиталей в граничную молекулярную орбиталь [51, 1978, с. 884]. Эти выводы

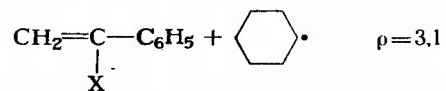
подтверждаются и данными теоретических расчетов [28, 1986, т. 22, с. 1359; 44, 1985, т. 107, с. 1623].

Так как переходное состояние является ранним (реакция сильно экзотермична, что в соответствии с постулатом Хэммонда приводит к раннему переходному состоянию), локализация неспаренного электрона на субстрате невелика, и стабильность образующегося радикала мало сказывается на скорости реакции.

Поскольку полярные влияния в реакциях свободнорадикального присоединения играют заметную роль, для этих реакций достаточно хорошо соблюдаются корреляционные уравнения. В реакции присоединения полигалогеналкильных, а также тиольных радикалов к замещенным стиrolам или стилибенам, как и следовало ожидать, значения реакционных параметров меньше нуля [44, 1982, т. 104, с. 1701; 47, В 1966, с. 1191].



В то же время циклогексильный радикал проявляет нуклеофильные свойства [40, 1981, т. 114, с. 2138]:

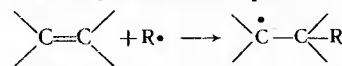


Рассмотрение параметров активации дает возможность оценить относительную важность полярных и стерических эффектов (табл. XXI-1).

Для трифтометильного радикала изменения скорости вызваны главным образом изменениями в энергии активации. В то же время для метильного радикала изменение  $\lg A$  относительно важнее, что обычно свидетельствует о стерическом характере влияния. Однако, вероятно, и в этом случае полярный эффект заместителей при кратной связи весьма важен. Точная оценка относительной важности этих факторов требует дальнейшего изучения.

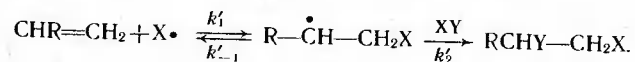
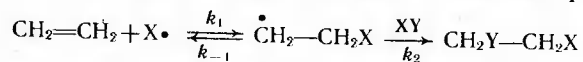
Таблица XXI-1

Параметры активации реакции [101, с. 252]



Олефин	$E^\ddagger$		$\lg A$	
	$CH_3 \cdot$	$CF_3 \cdot$	$CH_3 \cdot$	$CF_3 \cdot$
$CH_2=CH_2$	33,2	10,1	8,93	8,39
$CH_2=CHCH_3$	31,1	8,4	8,52	8,20
<i>цис</i> - $CH_3-CH=CH-CH_3$	31,5	5,5	7,95	7,62
<i>транс</i> - $CH_3-CH=CH-CH_3$	34,0	5,4	8,46	7,62
$(CH_3)_2C=CH_2$	29,0	5,2	8,46	8,20

Вернемся к реакциям присоединения бромоводорода и меркаптанов (см. стр. 515). Вследствие обратимости первой стадии в этом случае скорость реакции зависит как от стадии присоединения, так и от стадии переноса атома водорода:



Можно показать [44, 1958, т. 81, с. 1144], что в этом случае относительная константа скорости присоединения равна:

$$k_{\text{отн}} = \frac{k}{k'} = \frac{k_1 (1 + k'_{-1}/k'_2 [\text{XY}])}{k'_1 (1 + k_{-1}/k_2 [\text{XY}])}$$

Если обратимость присоединения велика, т. е.

$$k_2 [\text{XY}] \ll k_{-1} \quad \text{и} \quad k'_2 [\text{XY}] \ll k'_{-1}, \quad \text{то:}$$

$$k_{\text{отн}} = \frac{(k_1/k_{-1}) k_2}{(k'_1/k'_{-1}) k'_2}$$

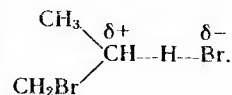
Таким образом, значение относительной константы скорости зависит как от отношения констант равновесия  $K/K'$ , так и от отношения констант скорости передачи атома  $k_2/k'_2$ .

Увеличение стабильности образующегося радикала будет в большей степени влиять на положение равновесия, т. е. на  $K'$  чем на скорость передачи атома  $k'_2$ , так как в последнем случае переходное состояние близко к исходному радикалу. Следовательно, при увеличении стабильности образующегося радикала суммарная скорость присоединения должна увеличиваться. В то же время полярные эффекты заместителей практически не сказываются на положении равновесия

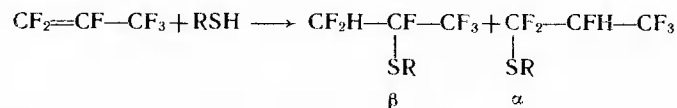


( $\beta$ -заместители слабо влияют на стабильность радикала), но влияют на скорость стадии передачи атома. Стерические эффекты должны влиять как на первую, так и на вторую стадию процесса.

Все приведенные рассуждения можно использовать и при рассмотрении влияния заместителей на ориентацию присоединения. Например, при присоединении бромоводорода к пропилену реакция идет против правила Марковникова, так как в этом случае, с одной стороны,  $K$  больше для реакции присоединения  $\text{Br}\cdot$  к атому углерода  $\text{CH}_2$ -группы, с другой, полярные эффекты увеличивают скорость стадии переноса атома водорода:

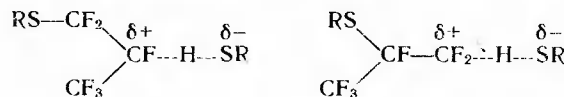


Изменение полярных характеристик радикала должно сказываться на стадии переноса атома водорода, что позволяет предсказать изменения ориентации при варьировании природы радикала. Например, были получены следующие данные при присоединении различных меркаптанов к перфторпропену [44, 1961, т. 83, с. 840]:



R	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
$\beta/\alpha$	0.1	0.43	1.24

Можно ожидать, что изменение строения меркаптанов будет слабо сказываться на положении равновесия, и все будет определяться стадией отрыва атома водорода. По мере увеличения электрофильности радикала из двух переходных состояний

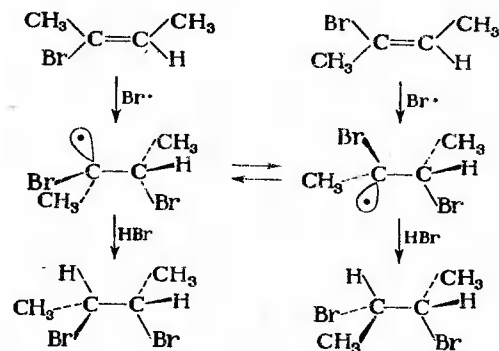


первое становится все менее выгодным, что и приводит к росту отношения  $\beta/\alpha$ .

Аналогичный метод рассмотрения пригоден и для других процессов свободнорадикального присоединения, в которых первая стадия является обратимой.

#### СТЕРЕОХИМИЯ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

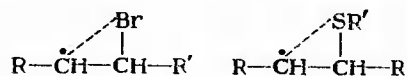
Можно ожидать, что реакции свободнорадикального присоединения в ациклическом ряду будут нестереоспецифичными, так как образующийся пирамидальный радикал довольно легко инвертирует. Действительно, при присоединении бромоводорода к 2-бромбутену-2 при 25 °С образуется одинаковая смесь стереоизомеров из обоих стереоизомерных олефинов. Однако при понижении температуры до -78 °С и применении избытка бромоводорода реакция идет как стереоспецифическое *анти*-присоединение [44, 1959, т. 81, с. 5383]:



Такая же зависимость стереохимии процесса от концентрации реагента наблюдается и при присоединении тиолов к олефинам.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. Стереохимия процесса зависит от соотношения скоростей инверсии радикала и отрыва атома водорода. Последняя растет с ростом концентрации реагента. Поэтому при низких температурах, когда скорость инверсии сравнительно мала, при больших концентрациях бромоводорода перенос атома водорода происходит быстрее, чем инверсия радикала, и реакция идет стереоспецифично. При малых концентрациях реагента стереоспецифичность теряется. Для циклических олефинов, где реакция часто также идет как *анти*-присоединение, по-видимому, основную роль играет взаимодействие диполя связи C—Br с диполем реагента на стадии переноса атома. Стереохимия присоединения в циклическом ряду может также определяться конформационными эффектами.

В литературе используется также альтернативное объяснение стереоспецифичности присоединения бромоводорода и тиолов. Предполагается, что конформация образующегося радикала фиксирована за счет анхимерного взаимодействия с атомом брома или серы [12, 1984, т. 17, с. 160]:

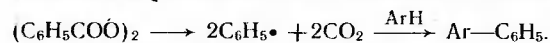


#### РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ\*

При разложении соединений, служащих источниками арильных радикалов, в ароматических растворителях образуются соединения, соответствующие замещению атома водорода ароматического соединения на арильную группу:

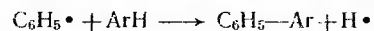
\* См. [117, т. 2, с. 231].

тического соединения на арильную группу:



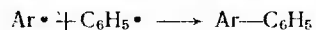
Реакции такого рода можно рассматривать как реакции радикального замещения. Аналогичные реакции возможны и для алкильных радикалов. Изучение этих реакций осложняется тем, что наряду с основным продуктом образуется много побочных соединений. Только в последние годы, с развитием хроматографических и спектроскопических методов, исследования дали возможность достаточно подробно изучить их механизм. Наибольшее количество данных получено для реакций гомолитического фенилирования, которые главным образом и будут рассматриваться далее.

Можно представить три возможных механизма замещения. Первый из них, заключающийся в прямом замещении атома водорода на фенильный остаток



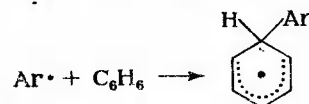
маловероятен по термодинамическим соображениям, так как такая реакция должна быть сильно эндотермичной. Кроме того, выделяющийся атомарный водород, являясь сильным восстановителем, должен давать продукты восстановления в случае нитробензола, однако этого не наблюдается.

Можно допустить, что реакция идет за счет отрыва атома водорода от молекулы ароматического растворителя с последующей рекомбинацией арильных радикалов:

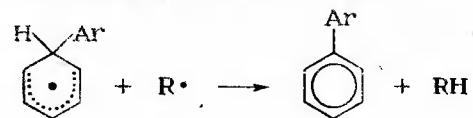


Так как в этом случае наряду с соединениями типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ar}$  должны образовываться соединения  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{Ar}-\text{Ar}$ , которые обнаружены не были, этот механизм также можно отвергнуть.

Третий механизм является наиболее вероятным. Как и в случае реакций свободнорадикального присоединения, возможно взаимодействие свободного радикала с  $\pi$ -системой с образованием продукта присоединения



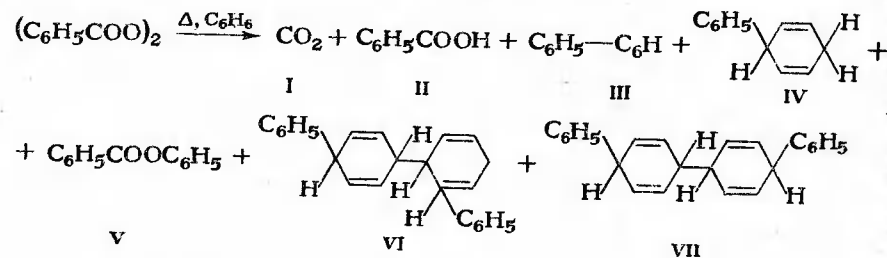
который дает в результате реакций диспропорционирования или окисления конечный продукт:





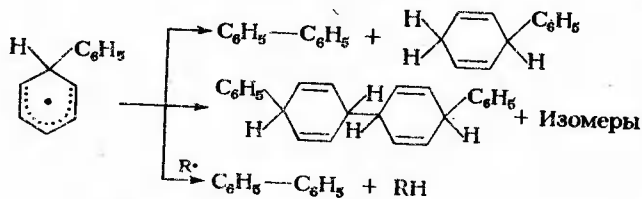
Мы уже видели при рассмотрении реакций электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, что наиболее характерен двухстадийный механизм реакции, когда продукт присоединения реагента является малостабильным интермедиатом. Можно ожидать, что и в гомолитической реакции ситуация будет подобной. Действительно, реакция фенилирования не сопровождается существенным кинетическим изотопным эффектом водорода. Это свидетельствует в пользу того, что в переходном состоянии скоростьопределяющей стадии реакции не происходит существенного разрыва связи C—H.

Наиболее убедительные доказательства механизма процесса удается получить при подробном изучении состава образующихся продуктов. При разложении дибензоилпероксида в бензоле (необходимо рассматривать продукты реакции, образующиеся в очень разбавленных растворах, так как наряду с основной реакцией возможны процессы индуцированного разложения пероксида), получается следующая смесь продуктов [100, с. 248]:



Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII
Выход, моль/моль пероксида	1,77	0,08	0,36	0,18	0,03	0,22	0,27

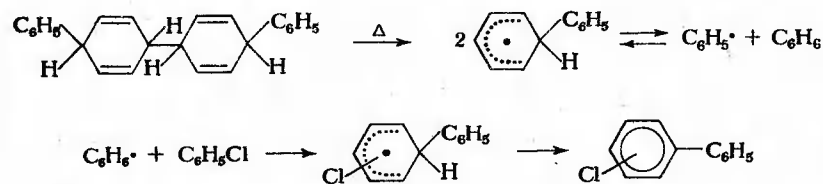
Строение этих продуктов хорошо согласуется с образованием промежуточного комплекса присоединения, который далее рекомбинирует и диспропорционирует, теряя и приобретая атом водорода:



При экстраполяции на бесконечное разбавление было показано, что выходы дифенила и дигидродифенила равны, как и должно быть в случае правильности данного механизма. Таким обра-

зом, можно считать, что гомолитическое фенилирование осуществляется по механизму присоединения — отщепления.

Как и в случае других радикальных реакций, наиболее медленной стадией является генерация свободных радикалов, поэтому определение относительных реакционных способностей различных ароматических соединений проводилось методом конкурирующих реакций. Этот метод вполне корректен только в том случае, если стадия присоединения является необратимой. Хотя это и предполагается для реакции фенилирования, но, по-видимому, это не всегда так, особенно при проведении реакции при высоких температурах. Так, показано, что при разложении соединения VII в хлорбензоле образуются хлордифенилы, что возможно только в случае обратимости стадии присоединения фенильного радикала к бензолу [47, С 1971, с. 3240]:

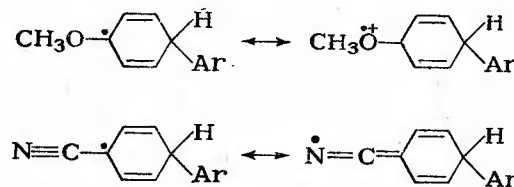


Эта возможность, а также учет всех направлений расходования свободных радикалов могут несколько изменить представления об относительной реакционной способности ароматических соединений в реакциях арилирования [51, 1981, с. 1109].

Для реакций гомолитического арилирования характерно, что заместители в *орто*- и *пара*-положениях ароматического ядра увеличивают скорость реакции, независимо от того, являются они электронодонорными или электроноакцепторными:

Субстрат	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
<i>k</i> <sub>отп</sub> <sup>общ</sup>	1	1,03	2,06	1,82	2,71	2,94
<i>k</i> <sub>отп</sub> <sup>орто</sup>	1	0,73	3,65	2,95	5,6	5,60
<i>k</i> <sub>отп</sub> <sup>мета</sup>	1	1,53	1,55	1,64	1,23	0,86
<i>k</i> <sub>отп</sub> <sup>пара</sup>	1	1,63	1,98	1,78	2,31	4,90

Это связано с тем, что заместители способны стабилизировать образующийся радикал за счет делокализации неспаренного электрона:


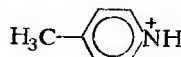
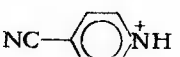


Для заместителей, находящихся в *мета*-положении, стабилизация радикального центра за счет сопряжения невозможна, и реакционная способность зависит только от их электронных эффектов. В рамках метода ВМО взаимодействие радикала с молекулой ароматического соединения можно представить следующим образом. Неспаренный электрон взаимодействует как с высшей заполненной орбиталью ароматической молекулы, так и с низшей свободной. В том случае, если первое из этих взаимодействий важнее, радикал проявляет электрофильные свойства, и реакция ускоряется электронодонорными заместителями в субстрате. В случае, если определяющим является взаимодействие со свободной орбиталью, реакция ускоряется при введении электроноакцепторных заместителей в субстрат. Тип взаимодействия зависит от природы радикала. Так, для замещенных фенильных радикалов получены следующие значения реакционных параметров:

<i>para</i> -Заместитель в $C_6H_4 \cdot$	$NO_2$	$Cl$	$H$	$CH_3$	$OCH_3$
$\rho$	-0,82	-0,27	-0,05	0,03	0,09

Электрофильность или нуклеофильность свободного радикала зависит не только от наличия заместителей, но и от типа радикала. Арильные радикалы являются  $\sigma$ -радикалами — неспаренный электрон находится на  $sp^2$ -орбитали (см. гл. VI). Алкильные радикалы близки к  $p$ -типу. Увеличение  $p$ -характера орбитали приводит к росту ее энергии. В результате, если фенильный радикал является амбифильным, алкильные радикалы проявляют нуклеофильные свойства. В то же время 2-фенилэтинильный радикал, в котором неспаренный электрон находится на  $sp$ -орбитали, сильно электрофилен. Показано, что реакционный параметр  $\rho$  равен +1,10 для циклогексирования [44, 1966, т. 88, с. 5222] и -1,56 для 2-фенилэтилирования [47, В 1978, с. 1413].

Переход от углеводородов к протонированным гетероциклическим соединениям, таким, как пиридин, приводит к резкому понижению энергии всех орбиталей субстрата, и взаимодействие неспаренного электрона алкильного радикала со свободной орбиталью ароматической системы существенно возрастает. В результате реакции гомолитического алкилирования идут с большими скоростями [26, 1979, т. 24, с. 134]. Естественно, что и в этом случае введение электроноакцепторных заместителей в молекулу субстрата увеличивает скорость реакции [44, 1977, т. 99, с. 7961; 44, 1984, т. 106, с. 7146]. Так, в реакциях с первичными алкильными радикалами скорости процесса изменяются следующим образом:

Субстрат			
$k_{abc}$	$3,8 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^6$

Поскольку при присоединении свободного радикала к ароматическому кольцу происходит разрушение ароматической системы, можно ожидать, что должна наблюдаться корреляция между скоростью присоединения и энергиями локализации. Действительно, для полиядерных углеводородов такая корреляция была найдена [101, с. 483]. Это является дополнительным подтверждением правильности представления о механизме реакции.

Реакции гомолитического замещения других группировок, кроме атома водорода, в ароматическом ряду изучены слабее [13, 1979, т. 79, с. 323].

## Глава XXII

### СОГЛАСОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ \*

В предыдущих главах мы классифицировали реакции как гетеролитические или гомолитические. Однако многие процессы, в которых происходит одновременное изменение состояния нескольких связей, затруднительно отнести к одному из этих типов. К таким реакциям прежде всего относятся циклоприсоединение (наиболее широко известный и изученный класс реакций циклоприсоединения — реакция диенового синтеза), а также многие другие реакции, идущие через циклические переходные состояния. В циклических переходных состояниях таких процессов происходит одновременное перераспределение многих электронов, которое не удается рассматривать как гомолитический или гетеролитический процесс. Такие реакции принято называть многоцентровыми или согласованными (в ряде случаев используется также термин «электроциклические реакции»).

В переходном состоянии согласованного процесса образуется общая система делокализованных молекулярных орбиталей, и рассмотрение таких процессов в рамках представлений о локализованных связях оказывается мало плодотворным. В связи с этим только с введением в органическую химию квантовохимических представлений появились предпосылки для создания общей теории этих процессов, и реакции этого типа в последние десятилетия исследуются очень интенсивно. При этом вопрос о том, по какому механизму идет реакция — согласованному или стадийному — до настоящего времени решен далеко не для всех типов реакций.

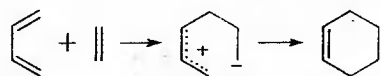
Подробное рассмотрение всех типов согласованных процессов, а также различных теоретических подходов к их описанию выходит

\* См. [8, гл. 4.7; 10; 14, гл. 10; 114, гл. 10; 122, гл. 5.6; 34, 1980, т. 92, с. 773].

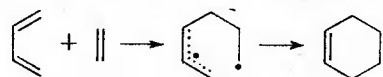
за рамки данной книги, и мы отсылаем читателей к имеющимся монографиям для более подробного знакомства [122, 169, 190]. Далее мы рассмотрим основные проблемы, возникающие при описании согласованных процессов, на примере реакции диенового синтеза (реакция Дильса — Альдера).

### ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА. КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ \*

В принципе можно представить три возможных механизма реакции Дильса — Альдера. По первому из них реакция идет как двухстадийный процесс, причем на первой стадии за счет гетеролитического образования новой связи C—C образуется биполярный ион (цвиттер-ион):



По второму механизму образование новой связи происходит за счет гомолитического процесса, и на первой стадии образуется бирадикальный интермедиат:



Очевидно, и в случае цвиттер-ионного, и в случае бирадикального механизма первая стадия должна быть скоростьюопределяющей, так как рекомбинация ионов противоположного заряда или свободных радикалов должна происходить очень быстро.

Третий механизм не имеет аналогий с рассматриваемыми в предыдущих главах. Реакция идет в одну стадию через переходное состояние, имеющее циклическое строение. Шесть  $\pi$ -электронов образуют единую делокализованную систему, и далее происходит перераспределение электронной плотности, одновременно охватывающее всю молекулу:



В принципе реакция может идти по любому из этих механизмов, и между ними необходимо делать выбор на основании теоретических соображений, а также экспериментальных данных.

\* См. [11, 1983, т. 52, с. 1852; 34, 1980, т. 92, с. 773].

Расчетные методы не дают однозначного ответа относительно механизма реакции Дильса — Альдера. В зависимости от метода расчета получаются различающиеся данные. В то время как одни исследователи считают, что реакция идет по согласованному механизму, другие склоняются к мысли о бирадикальном механизме (подробная сводка работ приведена в [191, с. 212]).

Выводы о механизме процесса можно сделать на основании сопоставления кинетических и стереохимических закономерностей процесса, а также данных по его региоселективности. И в этом случае полной уверенности в сделанных выводах нет, однако совместный анализ всех характеристик процесса приводит к выводу, что согласованный механизм наиболее вероятен.

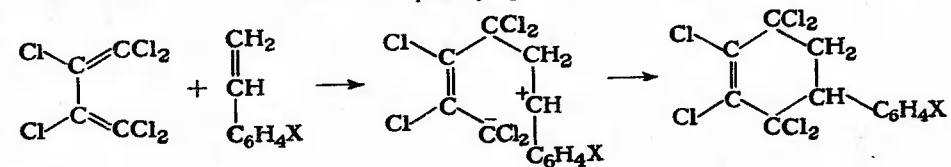
Гипотеза о цвиттер-ионном механизме реакции диенового синтеза возникла прежде всего в связи с тем, что, как правило, электроноакцепторные заместители в диенофиле и электронодонорные заместители в диене сильно увеличивают скорость реакции. Например, константы скорости взаимодействия цианэтиленов с циклопентадиеном в диоксане при 20 °C меняются следующим образом [170]:

	$k$ , л/ (моль·с)		$k$ , л/ (моль·с)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	1,04	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$	45 500
<i>цис</i> - $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	91	$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$	483 000
<i>транс</i> - $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	81	$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	48 000 000

Увеличение числа цианогрупп должно приводить к понижению энергии промежуточного цвиттер-иона и к росту скорости реакции. Понятно, что из изомерных дицианэтиленов наиболее реакционноспособным должен быть 1,1-дицианэтилен, в котором обе цианогруппы будут принимать участие в стабилизации образующегося анионного центра за счет своих —F- и —C-эффектов.

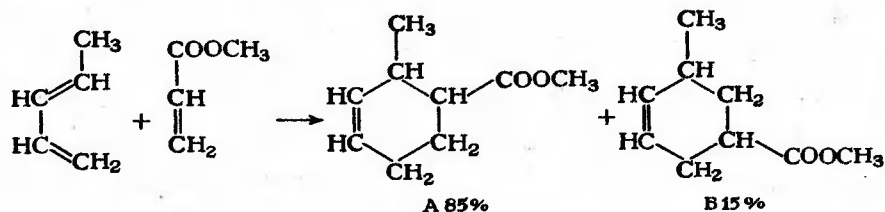
При введении электронодонорных заместителей в диен скорость реакции диенового синтеза также увеличивается. Например, константы скорости взаимодействия 2,3-дихлорбутадиена-1,3, бутадиена-1,3 и 2,3-диметилбутадиена-1,3 с маленовым ангидридом равны при 25 °C соответственно  $9 \cdot 10^{-4}$ ,  $5,9 \cdot 10^{-1}$  и 2,0 л/ (моль·с) [44, 1961, т. 83, с. 2885].

В рамках цвиттер-ионного механизма можно объяснить и реакции «обратного» диенового синтеза, ускоряющиеся электронодонорными заместителями в диенофиле и электроноакцепторными заместителями в диене, например [34, 1962, т. 74, с. 353]:

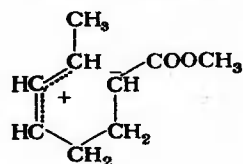


$$k_{n-\text{CH}_3\text{O}} > k_{\text{H}} > k_{n-\text{NO}_2}$$

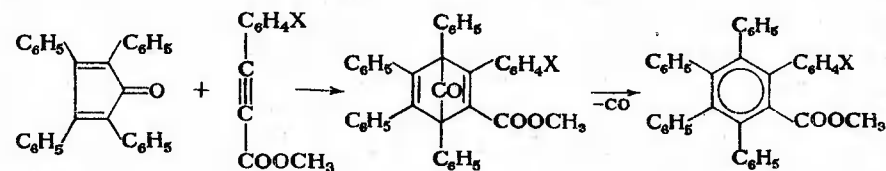
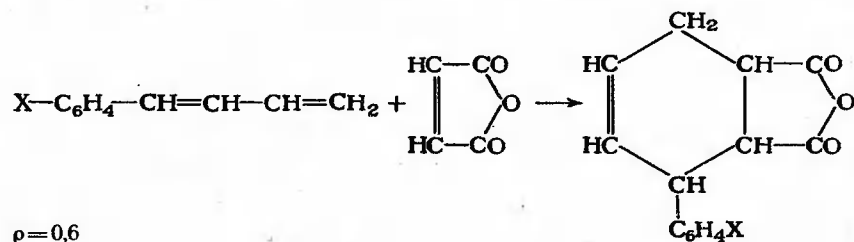
В ряде случаев цвиттер-ионный механизм правильно предсказывает ориентацию присоединения:



Преимущественное образование продукта А [52, 1967, т. 32, с. 869] понятно, если предположить, что на первой стадии происходит образование наиболее стабилизированного цвиттер-иона:



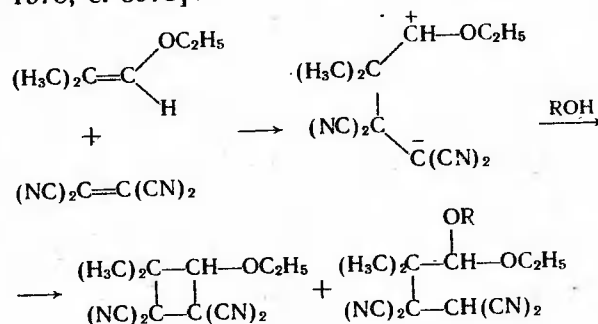
Однако при использовании более широкого круга реагентов получающиеся результаты трудно объяснить с использованием цвиттер-ионного механизма. Так, например, этот механизм дает неправильные предсказания относительно состава продуктов при циклодимеризации пиперилена (эта реакция будет подробно рассмотрена позднее). Малые значения реакционных параметров  $\rho$  в следующих реакциях [44, 1956, т. 78, с. 2101; 52, 1966, т. 31, с. 1135] плохо согласуются с ионным механизмом:



532

Не согласуются с рассматриваемым механизмом и данные по влиянию растворителя на скорость реакции Дильса — Альдера. Так как переходное состояние, приводящее к цвиттер-иону, более полярно, чем исходные реагенты, можно было бы ожидать, что увеличение диэлектрической проницаемости среды будет приводить к значительному увеличению скорости реакции диенового синтеза. Однако влияние растворителя проявляется в реакции Дильса — Альдера в очень малой степени [59, 1980, т. 52, с. 2283]. Так, для реакции взаимодействия антрацена с тетрацианэтиленом переход от бензола как растворителя к ацетонитрилу увеличивает скорость реакции менее чем в 6 раз [54, 1965, т. 21, с. 1977, 1993]. Кроме того, известно, что реакция в газовой фазе имеет практически те же параметры активации, что и в растворе [169, с. 68]. В случае течения реакции по цвиттер-ионному механизму следовало ожидать существенно большего влияния растворителя на скорость реакции.

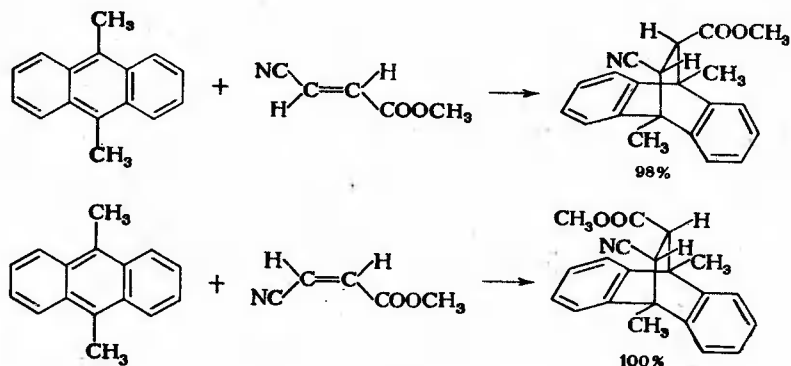
Интересно сопоставить реакцию Дильса — Альдера с некоторыми реакциями 2+2-циклоприсоединения, для которых четко показано, что они идут по цвиттер-ионному механизму. Как мы видели в гл. IX, эти реакции не могут идти по согласованному механизму из-за несовпадения симметрии взаимодействующих орбиталей, и двухстадийные механизмы становятся вполне вероятными [122, с. 186]. В некоторых случаях промежуточное образование цвиттер-ионов в этих реакциях удалось зафиксировать спектральными методами [171], а также уловить промежуточно образующиеся ионные интермедиаты в виде производных [55, 1978, с. 3975]:



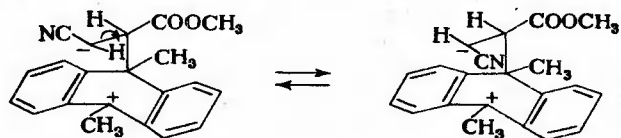
Для последней реакции было показано [55, 1973, с. 3763], что ее скорость очень сильно возрастает с ростом полярности растворителя, что хорошо согласуется с цвиттер-ионным механизмом.

Рассмотрим теперь данные по стереохимии реакции. Одной из важнейших особенностей реакции Дильса — Альдера является ее высокая стереоспецифичность. На стереоизомерных диенофилах было показано, что конфигурация исходного продукта практически полностью сохраняется [40, 1964, т. 97, с. 3183]:

533



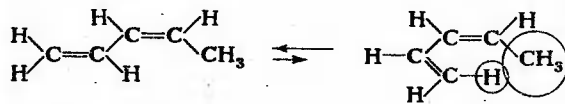
Если бы реакция шла по стадийному механизму, можно было бы ожидать потери стереоспецифичности, так как в цвиттер-ионе возможно вращение вокруг простой С—С-связи:



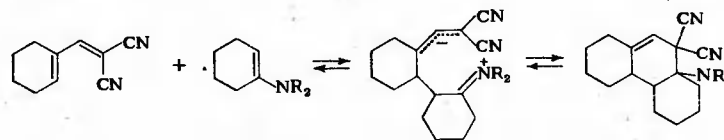
В рамках рассматриваемого механизма сохранение конфигурации можно объяснить, только предположив, что образование новой связи между атомами углерода, несущими заряды в цвиттер-ионе, происходит значительно быстрее, чем вращение вокруг простой связи. Известно, однако, что в реакциях 2+2-циклоприсоединения, идущих по цвиттер-ионному механизму, как правило, стереоспецифичности не наблюдается [15, 1970, т. 24, с. 473; 190]. Таким образом, это предположение является маловероятным.

Хорошо установлено, что диены способны вступать в реакцию диенового синтеза только в цисоидной конформации. Если ее реализация невозможна, диен вообще не способен к реакции. В то же время циклопентадиен, в котором цисоидная конформация двойных связей закреплена, чрезвычайно активен в реакции Дильса — Альдера. *транс*-Пиперилен реагирует с тетрацианэтиленом в 100 000 раз быстрее, чем *цис*-пиперилен [52, 1963, т. 28, с. 3320], вследствие того, что в *транс*-пиперилене метильная группа не препятствует молекуле принять цисоидную конформацию.

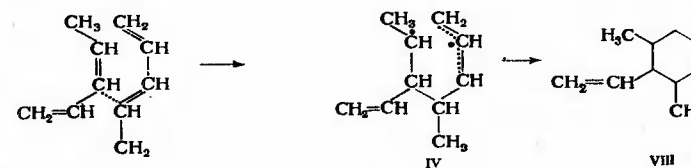
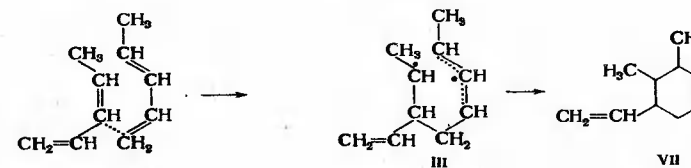
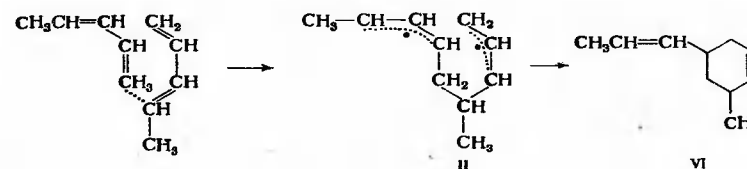
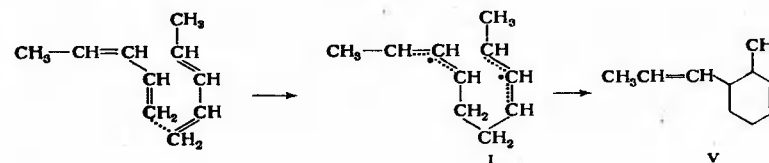
Образование цисоидной конформации для *цис*-пиперилена сильно затруднено за счет стерического отталкивания атома водорода и метильной группы:



Таким образом, реакция по цвиттер-ионному механизму идет только в исключительных случаях, когда цвиттер-ион сильно стабилизирован [122, с. 135]:



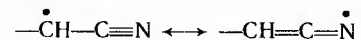
Бирадикальный механизм реакции длительное время считался самым вероятным и до настоящего времени имеет своих сторонников [44, 1976, т. 98, с. 5937; 44, 1978, т. 100, с. 5650; 44, 1984, т. 106, с. 203, 209; 57, 1984, т. 16, с. 93]. Представления об этом механизме согласуются с малым влиянием растворителя на скорость реакции, а также дают возможность правильно предсказывать ориентацию присоединения. Например, при димеризации пиперилена возможно образование на первой стадии четырех изомерных бирадикалов I—IV:





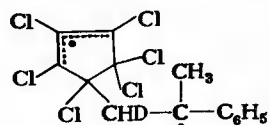
Наиболее стабилен бирадикал I, так как в нем оба радикальных центра имеют аллильное строение и, кроме того, стабилизированы за счет эффекта сверхсопряжения метильных групп. Поэтому можно ожидать, что продукт V будет основным. Действительно, при димеризации образуется смесь продуктов, содержащая 90% V, 4—5% VI, 1—2% VII и 1—2% VIII [27, 1955, т. 25, с. 320].

Увеличение скорости реакции при переходе от этилена как диенофила к цианэтиленам можно объяснить тем, что цианогруппа участвует в стабилизации радикального центра:



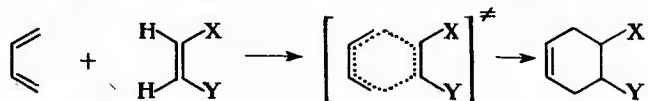
Несмотря на отдельные успехи, бирадикальный механизм не может объяснить всех особенностей реакции Дильса — Альдера. Как и в случае цвиттер-ионного механизма, наибольшие затруднения возникают при объяснении стереоспецифичности процесса. И здесь мы вынуждены предполагать, что вращение вокруг C—C-связи осуществляется медленнее, чем рекомбинация радикала. Сопоставление с реакциями 2+2-циклоприсоединения показывает, что такое предположение маловероятно. Реакции 2+2-циклоприсоединения изучены в последние годы весьма подробно [114, гл. 10; 122, гл. 6; 15, 1970, т. 24, с. 473]. Как правило, эти реакции не сопровождаются сохранением конфигурации и идут нестереоспецифично.

В то же время реакция Дильса — Альдера идет стереоспецифично даже в тех случаях, когда предполагаемый бирадикал сильно стабилизирован и можно было бы ожидать, что рекомбинация бирадикала должна протекать сравнительно медленно [55, 1965, с. 1457]:



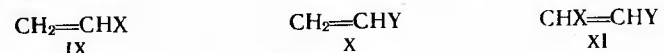
При взаимодействии замещенных в ароматическом ядре стиролов с различными диенами реакция, в зависимости от природы диена, может ускоряться либо электронодонорными, либо электроноакцепторными заместителями. Этот факт также не удается объяснить в рамках бирадикального механизма.

Стереохимические особенности реакции, а также малое влияние растворителя на скорость процесса удается объяснить, если предположить, что реакция осуществляется как согласованный процесс с циклическим переходным состоянием:



Естественно, что осуществление такого переходного состояния возможно только в том случае, если диен находится в цисоидной конформации, а одновременное образование двух новых связей C—C приводит к тому, что реакция идет с сохранением конфигурации.

Веские подтверждения согласованности механизма реакции диенового синтеза были получены при изучении кинетических закономерностей. При изучении взаимодействия полиядерных ароматических углеводородов с различными диенофилами было показано [44, 1970, т. 92, с. 3098], что скорости реакции коррелируют с энергиями *para*-локализации, а не с энергиями локализации, что является свидетельством в пользу согласованного механизма (см. гл. IX). Чартон [52, 1966, т. 31, с. 3745] проанализировал данные по реакционной способности диенофилов следующих типов:



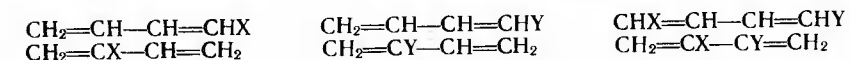
Если реакция идет по согласованному механизму, положения заместителей X и Y в переходном состоянии эквивалентны, и должно соблюдаться соотношение:

$$k_{\text{XY}} = k_{\text{X}}k_{\text{Y}}$$

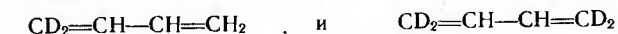
где  $k_{\text{X}}$ ,  $k_{\text{Y}}$  и  $k_{\text{XY}}$  — константы скорости для соединений IX, X и XI относительно этилена.

Если же реакция идет через образование бирадикального или цвиттер-ионного интермедиата, в реакции с  $\text{CHX}=\text{CHY}$  только один из заместителей оказывается в переходном состоянии у реакционного центра и участвует в его стабилизации, и указанное соотношение между константами скоростей не должно соблюдаться.

Анализ большого экспериментального материала показал, что кинетические данные значительно лучше объясняются согласованным механизмом, чем двухстадийным. Аналогично были рассмотрены серии замещенных диенов:



О согласованности процесса свидетельствуют и результаты исследования меченых соединений [44, 1968, т. 90, с. 5028; 44, 1972, т. 94, с. 1168; 44, 1986, т. 108, с. 554]. Как стереоспецифичность реакции, так и аддитивность изотопных эффектов при сравнении, например, таких субстратов



хорошо согласуется с рассматриваемым механизмом.

Таким образом, реакция Дильса — Альдера осуществляется в одну стадию с образованием циклического переходного состояния. Так как при этом происходит образование единой шести-электронной  $\pi$ -системы, Дьюар предложил называть такие переходные состояния ароматическими [9, с. 399]. При описании таких реакций наиболее плодотворными оказались представления, основанные на различных квантовомеханических подходах и, в частности, на методе возмущений молекулярных орбиталей.

#### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА. МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНОЕ РАССМОТРЕНИЕ \*

В рамках метода возмущений молекулярных орбиталей реакцию Дильса — Альдера можно рассматривать как взаимодействие  $\pi$ -орбиталей диена и диенофила. При этом вклад в энергию возмущения должны вносить взаимодействия занятых орбиталей диена со свободными орбиталями диенофила, а также занятых орбиталей диенофила со свободными орбиталями диена (рис. XXII-1). Как уже говорилось в гл. IX, для упрощения рассматривают только взаимодействие граничных орбиталей, так как именно оно вносит наибольший вклад в энергию возмущения. Это взаимодействие уже рассмотрено нами в гл. IX (см. рис. IX-14).

Возможны три основных типа взаимодействия между диеном и диенофилом (рис. XXII-2). Если различие в энергиях ВЗМО диена и НСМО диенофила существенно меньше, чем различие в энергиях ВЗМО диенофила и НСМО диена (рис. XXII-2, а), то диен будет выступать в роли донора электронов, а диенофил — в роли акцептора. Введение электроноакцепторных заместителей в

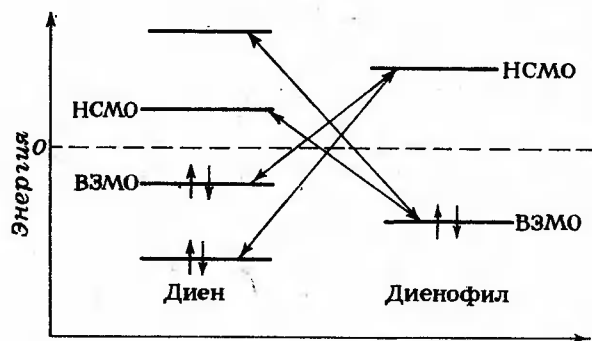


Рис. XXII-1. Схема взаимодействия орбиталей диена и диенофила, вносящего вклад в энергию возмущения

\* См. [11, 1983, т. 52, с. 1852].

диенофил будет приводить к понижению энергии его ВЗМО и НСМО, различие в энергиях НСМО диенофила и ВЗМО диена уменьшится и, следовательно, увеличится энергия возмущения и скорость реакции. Введение электронодонорных заместителей в диен приводит к росту энергии ВЗМО, что также ведет к увеличению скорости процесса. Как мы видели выше, это наиболее типичный случай влияния заместителей в реакции диенового синтеза — «нормальный» диеновый синтез [128, с. 201; 26, 1977, т. 22, с. 252].

Во втором случае ВЗМО диенофила и НСМО диена значительно ближе по энергиям, чем ВЗМО диена и НСМО диенофила (рис. XXII-2, б). Реакция должна ускоряться при введении электронодонорных заместителей в диенофил и электроноакцепторных заместителей в диен («обратный» диеновый синтез).

Наконец, в третьем случае граничные орбитали диена и диенофила расположены приблизительно симметрично относительно нулевого уровня энергии (рис. XXII-2, в). При этом взаимодействие двух пар граничных орбиталей вносит примерно одинаковый вклад в общую энергию возмущения. В этом случае влияние заместителей в диене и диенофиле на скорость реакции будет более сложным. Предположим, что мы вводим электронодонорный заместитель в диенофил. Это приведет к повышению энергии ВЗМО и НСМО диенофила, роль взаимодействия ВЗМО диенофила и НСМО диена увеличится, и реакция будет относиться ко второму типу — диенофил будет выступать в роли электронодонора, и дальнейшее введение электронодонорных заместителей в диенофил будет приводить к увеличению скорости диенового синтеза. Если мы введем в диенофил электроноакцепторный заместитель, это приведет к понижению энергии его граничных орбиталей, и преобладающим станет взаимодействие НСМО диенофила и ВЗМО диена, т. е. диенофил будет выступать в роли

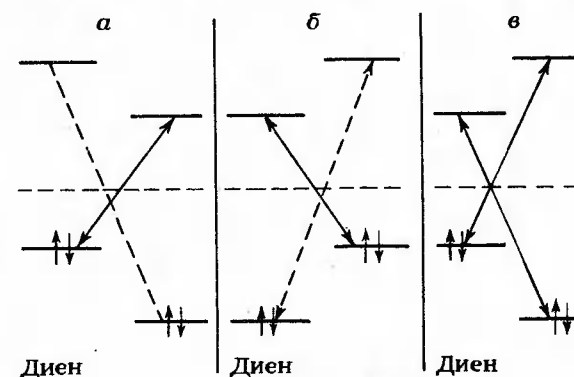


Рис. XXII-2. Относительное расположение граничных орбиталей в реакциях различных типов

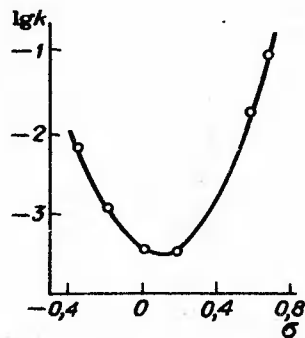


Рис. XXII-3. Зависимость реакционной способности стиролов в реакциях с *o*-тетрахлорхиноном от  $\sigma$ -констант Гаммета

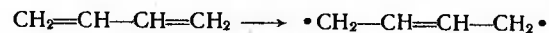
электроноакцептора. Дальнейшее введение электроноакцепторных заместителей будет приводить к увеличению скорости реакции. В результате зависимость скорости реакции от  $\sigma$ -констант заместителей в диенофиле будет иметь V-образный характер (рис. XXII-3) [128, с. 201].

Таким образом, согласованный механизм логично объясняет причины различного характера влияния заместителей на скорость реакций диенового синтеза.

Естественно, что объяснить такое влияние в рамках бирадикального механизма не удастся.

За счет донорно-акцепторных взаимодействий между диеном и диенофилом возможно образование между ними комплексов с переносом заряда. Как было показано в работах [192; 11, 1983, т. 52, с. 1852], такие комплексы, по-видимому, могут участвовать в реакции Дильса — Альдера в качестве предреакционных комплексов.

Поскольку мерой энергии высшей занятой орбитали донора может быть потенциал ионизации  $I_D$ , а мерой энергии низшей свободной орбитали акцептора — сродство к электрону  $E_A$ , можно ожидать, что между этими величинами и реакционной способностью в реакции диенового синтеза будет наблюдаться корреляция. Чем меньше разность потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора, тем больше должна быть скорость реакции. Зависимости такого рода действительно были получены, однако они не носят универсального характера. Это связано с тем, что скорость реакции может зависеть и от изменения  $\Delta H$  в процессе реакции [11, 1983, т. 52, с. 1852]. Реакционная способность должна быть тем меньше, чем больше энергия бисделокализации, т. е. чем большая энергия затрачивается на разрушение сопряженной  $\pi$ -системы исходной молекулы:



Поскольку при широком изменении строения реагирующих соединений изменения донорно-акцепторного взаимодействия и

энергий бисделокализации могут происходить в противоположных направлениях, необходимо учитывать оба фактора. Для их совместного рассмотрения было предложено следующее уравнение:

$$\lg k = a / (I_D - E_A) - b\Delta H,$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные для серии однотипных процессов.

Используя метод граничных орбиталей, удается объяснить и влияние заместителей в диене и диенофиле на региоселективность присоединения. Для этого необходимо учесть, что энергия возмущения зависит не только от энергии взаимодействующих орбиталей, но и от значений атомных коэффициентов граничных орбиталей [ср. с уравнением (IX-17)] для взаимодействующих атомов. Эти коэффициенты могут быть рассчитаны различными квантово-механическими методами. На рис. XXII-4 схематически изображены результаты таких расчетов для молекул диенов и диенофилов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями [44, 1973, т. 95, с. 7287]. Диаметр кружка соответствует значениям атомных коэффициентов высшей занятой и низшей свободной орбиталей.

Энергия возмущения будет максимальной в том случае, если взаимодействие между молекулами диена и диенофила осуществляется за счет тех атомов, у которых атомные коэффициенты граничных молекулярных орбиталей являются наибольшими [12, 1975, т. 8, с. 361; 44, 1973, т. 95, с. 7287; 44, 1976, т. 98, с. 937].

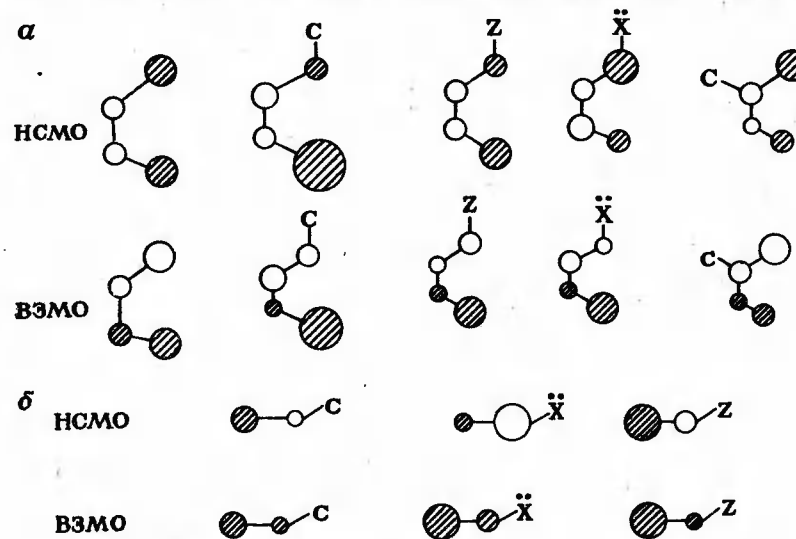
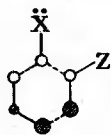


Рис. XXII-4. Схематическое изображение атомных коэффициентов граничных орбиталей диенов (а) и диенофилов (б) с различными заместителями:

C — углеводородный заместитель; Z — электроноакцепторный заместитель; X — электронодонорный заместитель

Таким образом, например, при взаимодействии диена с донорным заместителем и диенофила с акцепторным заместителем наиболее благоприятным будет следующее взаимодействие граничных орбиталей:



В результате преимущественно образуется продукт с 1,2-расположением заместителей. Совершенно аналогично можно рассмотреть взаимодействие граничных орбиталей при димеризации пиперилена. И в этом случае теория правильно предсказывает преимущественную ориентацию присоединения.

Хотя две новые связи С—С образуются в согласованном процессе на одной и той же стадии, степень их образования в переходном состоянии не обязательно должна быть одинаковой. Чем больше коэффициенты молекулярных орбиталей, вносящих основной вклад в энергию возмущения, тем больше степень образования связи между данными атомами. Таким образом, для несимметричных реагентов переходное состояние в некоторой степени может иметь бирадикальный характер. Это, по-видимому, и объясняет тот факт, что бирадикальный механизм дает обычно правильные предсказания относительно строения продуктов реакции Дильса — Альдера.

Молекулярно-орбитальная теория помогла объяснить еще одно важное явление. Известно, что при реакции Дильса — Альдера преимущественно образуются *эндо*-аддукты, хотя они обычно менее устойчивы термодинамически. Рассмотрение взаимодействия орбиталей при *эндо*- и *экзо*-подходе (рис. XXII-5) показывает, что в случае *эндо*-присоединения появляются дополнительные благоприятные взаимодействия орбиталей, которых нет при *экзо*-пути [13, 1972, т. 72, с. 157; 54, 1983, т. 39, с. 2095]. Это взаимодействие вызывает понижение энергии активированного комплекса, приводящего к *эндо*-аддукту, и образование последнего становится преобладающим.

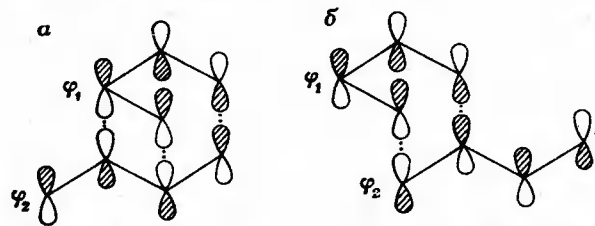
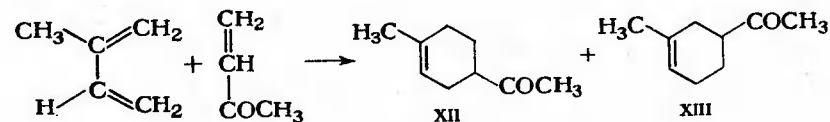


Рис. XXII-5. Взаимодействие ВЗМО диена ( $\varphi_1$ ) и НСМО диенофила ( $\psi_2$ ) при *эндо*- (а) и *экзо*- (б) ориентации реагентов

Аналогично может быть рассмотрена природа катализа в реакции Дильса — Альдера. Известно, что многие реакции диенового синтеза ускоряются в присутствии протонных кислот или кислот Льюиса. Так, реакция бутадиена с метилвинилкетонам проходит без катализатора за 10 ч при 140 °С, а в присутствии SnCl<sub>4</sub> за 1 ч при 20 °С [44, 1961, т. 83, с. 249]. При этом происходит увеличение не только скорости, но и селективности процесса, как, например, в следующей реакции [44, 1964, т. 86, с. 3899]:



Выход продуктов, %:	XII	XIII
Без катализатора при 120 °С	71	29
В присутствии SnCl <sub>4</sub> при 25 °С	93	7

Таким образом, в реакциях диенового синтеза часто нарушается принцип антибатности реакционной способности и селективности — более реакционноспособный реагент оказывается и более избирательным. (Из этого следует, что принцип БЭП не должен соблюдаться в общем случае для реакций циклоприсоединения.)

Рассмотрим влияние катализатора на скорость и селективность присоединения на примере присоединения акролеина как диенофила. На рис. XXII-6 изображены результаты расчета атомных коэффициентов НСМО акролеина (некаталитический процесс) и молекулы акролеина, протонированной по атому кислорода (модельный каталитический процесс) [44, 1973, т. 95, с. 4094] (см. также [52, 1975, т. 40, с. 1111; 52, 1983, т. 42, с. 5051]). Протонирование приводит к понижению энергии НСМО приблизительно на 8 эВ, что должно приводить к увеличению взаимодействия орбиталей и к росту скорости реакции. Кроме того, при протонировании происходит увеличение различий в атомных коэффициентах НСМО на атомах углерода. Это приводит к увеличению селективности процесса, так как она должна быть тем выше, чем сильнее различаются эти коэффициенты (при прочих равных условиях).

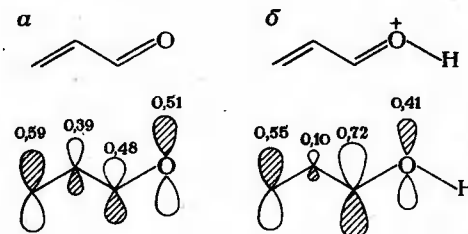


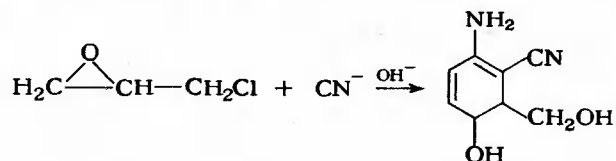
Рис. XXII-6. Атомные коэффициенты НСМО в молекуле акролеина (а) и протонированного акролеина (б)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой книге мы пытались, в первую очередь, познакомить читателя с наиболее важными идеями и концепциями, на которых базируется изучение теоретических основ органической химии. Естественно, это сделано на ограниченном числе примеров, относящихся к наиболее типичным и наиболее полно изученным процессам. Надо иметь в виду, что усвоение материала, изложенного в книге, еще не означает свободного им владения. При изучении курса теоретических основ органической химии молодой специалист не может ограничиться только рассмотрением теоретических вопросов, а должен стремиться к их применению для решения конкретных проблем, встающих перед ним в его практической деятельности. Читатель, желающий глубоко изучить предмет, должен перейти от пассивного усвоения теоретических концепций, изложенных на примере одной или нескольких конкретных реакций, к их активному применению при решении реальных вопросов, встающих перед ним при работе во всех областях органической химии. При этом следует помнить, что закономерности, связывающие строение, реакционную способность органических соединений и механизмы их реакций, являются достаточно общими. Если какой-то вопрос рассматривается в главе о реакциях электрофильного замещения, из этого не следует, что он только к ним и относится.

На наш взгляд, обязательным условием глубокого изучения курса является решение задач, основанных на реальном экспериментальном материале. Такие задачи можно найти как в специальных пособиях\*, так и во многих общих учебниках по органической химии.

У читателя может сложиться впечатление, что разобранные в книге типы реакций составляют только малую (и наиболее простую) часть всего многообразия превращений органических соединений. В какой-то мере это действительно так, однако рассмотренные нами типы реакций часто являются промежуточными стадиями сложного процесса. Рассмотрим, например, следующую реакцию [52, 1964, т. 29, с. 3252]:

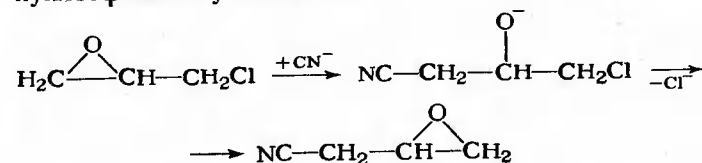


\* Гото Т., Хирата И., Стоут Г. Современная органическая химия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1971. 320 с.

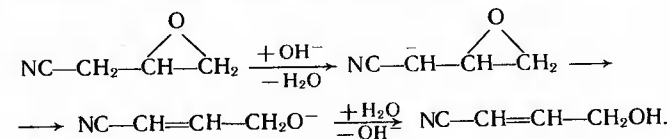
Днепровский А. С., Караван В. С., Семенова С. Н. Теоретические основы органической химии: Задачи и упражнения. Л.: Химия, 1971. 176 с.

На первый взгляд может показаться, что столь сложные превращения имеют мало общего с процессами, рассмотренными ранее. Все же разберем эту реакцию более подробно.

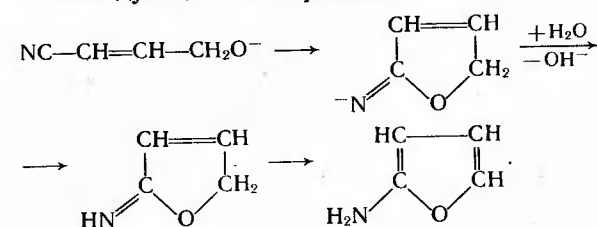
Реакция начинается с раскрытия эпоксидного цикла под действием цианид-аниона с последующим замещением хлора. Обе эти стадии можно рассматривать как аналогичные бимолекулярному нуклеофильному замещению:



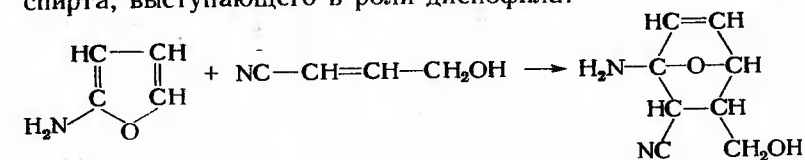
Далее происходит отрыв протона с образованием карбаниона, стабилизированного за счет влияния цианогруппы. Последующее раскрытие эпоксидного цикла также можно рассматривать как внутримолекулярное нуклеофильное замещение:



Непредельный цианоспирт циклизуется за счет внутримолекулярного нуклеофильного присоединения по кратной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  с последующей изомеризацией:

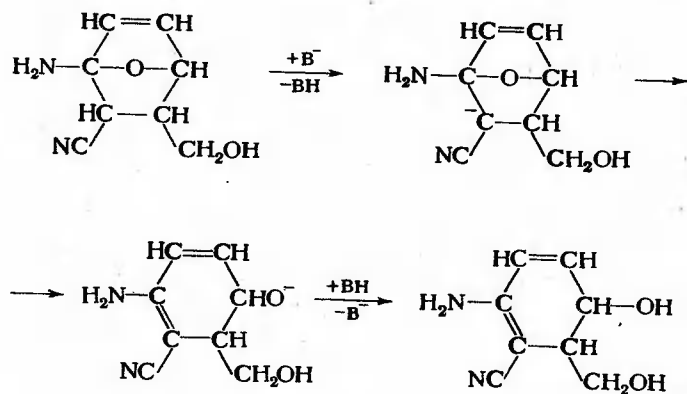


Далее образовавшаяся молекула аминфурана вступает в реакцию диенового синтеза с молекулой непредельного цианоспирта, выступающего в роли диенофила:



Отрыв протона от образовавшегося соединения с последующим разрывом связи  $\text{C}-\text{O}$  (еще один пример внутримолекулярного нуклеофильного замещения) приводит к конечному продукту:





Таким образом, все превращения исходного соединения достаточно логичны и основаны на уже рассмотренных нами процессах.

Многие проблемы теории в органической химии, а также их относительная значимость до настоящего времени являются дискуссионными. Стремясь создать последовательную картину, авторы должны были занимать в этом случае определенную позицию, иногда без подробной аргументации причин выбора. В связи с этим некоторые положения могут показаться спорными. Если это побудит читателя критически подходить к излагаемому материалу, это, по нашему мнению, принесет больше пользы, чем вреда. Следует постоянно помнить, что теоретическая органическая химия находится в постоянном развитии, и считавшиеся бесспорными концепции подвергаются развитию и пересмотру.

Создание единого курса теоретических основ органической химии в настоящее время является весьма трудной задачей. Сознывая, что книга не свободна от недостатков; авторы будут признательны всем, кто выскажет критические замечания, а также советы и указания как по содержанию книги, так и по форме подачи материала.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### Общие монографии и учебники

- Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1—4.  
Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1, 2.
- Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.
  - Галмет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
  - Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1966. 472 с.
  - Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. 658 с.
  - Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. 1006 с.
  - Solute-Solvent Interaction/Ed. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie. N. Y., 1969. 653 p.
  - Пространственные эффекты в органической химии/Под ред. Ньюмена. М.: ИЛ, 1960. 719 с.
  - Реакционная способность и пути реакций/Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 384 с.
  - Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. 500 с.
  - Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. 695 с.

### Журналы и периодические сборники

- Успехи химии.
- Accounts of Chemical Research.
- Chemical Reviews.
- Chemical Society Reviews.
- Quarterly Reviews of the Chemical Society.
- Progress in Physical Organic Chemistry.
- Advances in Physical Organic Chemistry.
- Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967. 560 с.
- Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969. 372 с.
- Современные проблемы органической химии (ЛГУ).
- Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений (ЛГУ).
- 21a. Вопросы физической органической химии (ЛГУ).
- Progress in Reaction Kinetics.
- Survey of Progress in Chemistry.
- Успехи органической химии.
- Доклады Академии наук СССР.
- Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.
- Журнал общей химии.
- Журнал органической химии.
- Журнал физической химии.
- Известия Академии наук СССР.
- Известия Сибирского отделения Академии наук СССР.
- Реакционная способность органических соединений (Тарту).
- Acta chemica Scandinavica.
- Angewandte Chemie.
- Australian Journal of Chemistry.
- Bulletin des Societes chimiques Belges.
- Bulletin de la Societe chimique de France.

38. Bulletin of the Chemical Society of Japan.
39. Canadian Journal of Chemistry.
40. Chemische Berichte.
41. Chimia.
42. Acta chimica Academiae scientiarum Hungaricae.
43. Helvetica chimica acta.
44. Journal of American Chemical Society.
45. Journal of Chemical Education.
46. Journal of Chemical Physics.
47. Journal of the Chemical Society (London).
48. Chemical Communication.
49. Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction.
50. Journal of the Chemical Society, Percin I.
51. Journal of the Chemical Society, Percin II.
52. Journal of Organic Chemistry.
53. Justus Liebig's Annalen der Chemie.
54. Tetrahedron.
55. Tetrahedron Letters.
56. Zeitschrift fur Chemie.
57. International Journal of Chemical Kinetics.
58. Journal of Physical Chemistry.
59. Pure and Applied Chemistry.

#### Литература к отдельным разделам

60. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964. 287 с.
61. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 943 с.
62. Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
63. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
64. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. К. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 244 с.
65. Матросов Е. П., Петров Г. М., Кабачник М. И. //Ж. структ. хим. 1974. Т. 15. С. 250.
66. Май Л. А. //Изв. АН ЛатвССР. 1976. С. 593.
67. Небензонидные ароматические соединения/Под ред. Г. А. Гинсбурга. М.: ИЛ, 1963. 483 с.
68. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. 259 с.
69. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наукова думка, 1984. 264 с.
70. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М.: Мир, 1965. 436 с.
71. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Мир. Т. 1, 1968. 618 с.; Т. 2. 1969. 451 с.
72. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1976. 284 с.
73. Дьюар М. Сверхсопряжение. М.: Мир, 1965. 206 с.
74. Шеннард У., Шаркс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 480 с.
75. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 464 с.
76. Терентьев В. А. Термодинамика водородной связи. Саратов: Изд. Саратовск. ун-та, 1973. 255 с.
77. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1962. 196 с.
78. Ионин Б. И., Еришов В. А. ЯМР-Спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1967. 326 с.
79. Яцимирский К. Б. //Теор. и эксп. химия. 1971. Т. 6. С. 462.
80. Foster R. Organic Charge-Transfer Complexes. London — N. Y.: Acad. Press, 1969. 470 p.
81. Molecular Complexes/Ed. R. Foster. L. Elek. Science, 1973. 396 p.

82. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Доиорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 398 с.
83. Андриос Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 208 с.
84. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 1979. 592 с.
85. Cutman V. //Rev. Room. 1977, в22. S. 619.
86. Gutman V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Vien — N. Y.: Springer, 1968. 174 p.
87. Hine J. Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry. N. Y. — London — Sydney — Toronto: Wiley, 1975. 317 p.
88. Ebel H. F. Die Aciditat der CH-Sauren. Stuttgart: Thieme, 1969. 98 p.
89. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. М.: ВИНТИ, 1975. Т. I, 1 полутом.
90. Carbonium Ions/Ed. G. A. Olah, P. v. Schleyer. N. Y. — London — Sydney — Toronto; Wiley, 1968. V. 1; 1970. V. 2; 1972. V. 3; 1973. V. 4.
91. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970. 416 с.
92. Современные проблемы химии карбониевых ионов. Новосибирск: Наука, 1975. 411 с.
93. Organic reactive intermediates/Ed. Mc Manus S. N. Y. — London: Acad. press, 1973. 542 p.
94. Hogeveen H. //Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1967. V. 86. P. 289.
95. Крам Д. Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967. 300 с.
96. Bunzel E. Carbanions: Mechanistic and Isotope Aspects. Amsterdam — Oxford — N. Y.: Elsevier, 1975. 270 p.
97. Айрис Д. К. Карбанионы в органическом синтезе. Л.: Химия, 1969. 208 с.
98. Новое в химии карбенов: Материалы Первого всесоюзного совещания по химии карбенов и их аналогов. М.: Изд. АН СССР, 1973. 271 с.
99. Уотерс У. Химия свободных радикалов. М.: ИЛ, 1948. 319 с.
100. Прайер У. Свободные радикалы. М.: Атомиздат, 1970. 335 с.
101. Нонхубел Д., Уолтен Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.
102. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
103. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Мир, 1972. 296 с.
104. Sanderson R. T. Chemical Bonds and Bond Energy. London — N. Y.: Acad. Press, 1976.
105. Толкачев В. А., Чхеидзе И. И., Бубен Н. Я. //Ж. структ. хим. 1962. Т. 3, С. 709.
106. Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances/Ed. N. B. Chapman, J. Shorter, N. Y.: Plenum Press, 1978. 546 p.
107. Розанцев Э. Г. Свободные иминокислительные радикалы. М.: Химия, 1970. 216 с.
108. Походенко В. Д. Феноксильные радикалы. Киев: Наукова думка, 1969. 195 с.
109. Еришов В. В. Пространственно затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 351 с.
110. Ионы и ионные пары в органических реакциях. Т. I/Под ред. И. Шварца. М.: Мир, 1975. 424 с.
111. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
112. Амиш Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
113. Энтеллис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
114. Химия алкенов/Под ред. С. Патая. Л.: Химия, 1969. 756 с.
115. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: ИЛ, 1960. 532 с.
116. Huuser E. S. Free Radical Chain Reactions. N. Y. — London; Wiley, 1970. 388 p.
117. Free Radicals/Ed. J. K. Kochi. London — N. Y.; Wiley, 1973. V. 1, 2.
118. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
119. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 279 с.
120. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977. 240 с.

121. *Leffler J. E., Grunwald E.* Rates and Equilibria of Organic Reactions, N. Y.—London: Wiley, 1963. 458 p.
122. *Джилкрист Т., Стопп Р.* Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976. 352 с.
123. Advances in Linear Free Energy Relationships/Ed. N. B. Chapman, J. Shorter. London—N. Y.: Plenum Press, 1972. 486 p.
124. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
125. *Hipple, Stevenson.*//Phys. Rev. 1943. V. 63. P. 121.
126. *Streitwieser A.* Solvolytic Displacement Reactions. N. Y.: McGraw Hill Book Co., 1962. 214 p.
127. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions/Ed. M. Szwarc. N. Y.—Sydney—Toronto: Wiley, 1974. V. 2. 566 p.
128. Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976. 276 с.
129. *Охлобыстин О. Ю.* Перенос электрона в органических реакциях. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1974. 120 с.
130. *Schwetlick K.* Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1971. 340 S.
131. *Hine J.* Physical Organic Chemistry. N. Y.—San Francisco—Toronto—London: McGraw Hill, 1962. 522 p.
132. *Alder R. W., Baker R., Brown J. M.* Mechanism in Organic Chemistry. London—N. Y.—Sydney—Toronto: Wiley, 1971. 378 p.
133. *Коптюг В. А.* Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск: Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1963. 176 с.
134. *Базилевский М. В.* Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969. 304 с.
135. Isotope Effects in Chemical Reactions. N. Y.: Van Nostrand, 1970. 435 p.
136. *Меландер Л., Сондерс У.* Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир, 1983. 344 с.
137. *Bell R. P.* Acid-Base Catalysis. N. Y.: Oxford Univ. Press, 1941. 211 p.
138. *Marcus R. A.*//Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 155.
139. *Верецагин А. Н.* Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
140. *Mauer U., Guttman V., Gerger W.* Monatsh. Chem.//1975. V. 106. P. 1235.
141. Mechanisms of Molecular Migrations/Ed. B. S. Thyagarajan. N. Y.: Wiley, 1969. V. 2. 464 p.
142. *Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 206 с.
143. *Де ла Мар П., Болтон Р.* Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968. 318 с.
144. *Norman R. O. C., Taylor R.* Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1965. 343 p.
145. *Fahey R. C.*//Topics in Stereochemistry. 1968. V. 3. 237 p.
146. *Masson S., Thullier A.*//Compt. rend. 1971. V. 251. P. 273.
147. *Stock L. M.* Aromatic Substitution Reactions. N. Y.: Prentice-Hall, 1968. 156 p.
148. *Norman R. O. C., Taylor R.* Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1965. 343 p.
149. *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972. 468 с.
150. The Chemistry of the Carbonyl Group/Ed. S. Patai. London—N. Y.: Wiley, 1966. 1028 p.
151. *Miller J.* Aromatic Nucleophilic Substitution. Amsterdam: Elsevier, 1968. 408 p.
152. MJP International Review of Science. Organic Chemistry: Series One. V. 3. P. 33.
153. *Kosower E. M.* An Introduction to Physical Organic Chemistry. N. Y.—London: Wiley, 1968. 502 p.
154. *Hoffmann R. W.* Dehydrobenzene and Cycloalkenes. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH, 1967.
155. *Storr R. C.*//Ann. Rep. Progr. Chem. 1974. V. B71. P. 153.
156. *Белл Р. П.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. 384 с.
157. *Frost A. A., Pearson R. G.* Kinetics and Mechanism. N. Y.—London: Wiley, 1961. 406 p.
158. *Гольдшмит С.* Стереохимия. Л.: Госхимиздат, 1940. 319 с.
159. *Saunders W. H., Cockerill A. F.* Mechanisms of Elimination Reactions. N. Y.—London: Wiley, 1973. 642 p.
160. *Vandhorpe D. V.* Elimination Reactions. London: Elsevier, 1963. 216 p.
161. *Ингольд К., Робертс Б.* Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. 255 с.
162. Advances in Free Radical Chemistry.
163. Methods in Free Radical Chemistry.
164. Перспективы развития органической химии/Под ред. А. Тодда. М.: ИЛ, 1959. 366 с.
165. *Kohnstam G., Queen A., Ribar T.*//Chem and Ind. 1962. P. 1287.
166. *Бучаченко А. Л.* Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 246 с.
167. *Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А.* Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов-на-Дону: Изд. Р. 1974. 274 с.
168. Карбониевые ионы. М.: Мир, 1976. 596 с.
169. *Вассерман А.* Реакция Дильса—Альдера. М.: Мир, 1968. 134 с.
170. *Sauer J., Wiest H., Mielert A.*//Z. Naturforsch. 1962. W. 17b. S. 203.
171. *Nakahara M., Tsuda Y., Sasaki M., Osugi J.*//Chem Letters. 1976. P. 731.
172. Frontiers of Free Radical Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1980.
173. *Drago R. S.* Struct. Bonding (Berlin). 1973. V. 15. P. 73.
174. *Коптюг В. А.* Аренииевые ионы. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
175. *Бархаш В. А.* Неклассические карбокатионы. Новосибирск: Наука, 1984. 296 с.
176. Topics in Current Chemistry.
177. *Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П.* С—Н-Кислоты. М.: Наука, 1980. 248 с.
178. *Бейтс Р., Огле К.* Химия карбанионов. Л.: Химия, 1987. 112 с.
179. *Каррингтон А., Мак-Леглан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1978. 448 с.
180. *Розанцев Э. Г., Шолле В. Д.* Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979. 344 с.
181. Electron Spin Resonance.
182. *Тодрес З. В.* Ион-радикалы в органическом синтезе. М., Химия, 1986. 238 с.
183. *Китаев Ю. П., Троепольская Т. В., Будников Г. К.* Промежуточные продукты в электрохимических реакциях. М.: Наука, 1982. 216 с.
184. *Хоффман Р. В.* Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979. 300 с.
185. *Carpenter B. K.* Determination of Organic Reaction Mechanisms. N. Y.: Wiley, 1984. 248 p.
186. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 476 с.
187. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979. 407 с.
188. *Буркерт У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
189. *Thibblin Alf.*//Chemica Scripta. 1980. V. 15. P. 121.
190. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry/Ed. A. Padwa. N. Y.: Wiley, 1986. V. 1, 2.
191. *Минкин В. И., Симкин В. Я., Миняев Р. М.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 248 с.
192. *Коновалов А. И.*//Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978. С. 259.
193. *Росси Р. А., Росси Р. Х.* Ароматическое замещение по механизму  $S_{RN}1$ . М.: Мир, 1986. 302 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автопротолиз 101, 236, 376, 386  
 Аддитивные свойства 23, 24, 27  
 Азосоединения 476, 477, 482, 484—488  
 Активированный комплекс см. Переходное состояние  
 Акцепторное число 117  
 Алифатические соединения, строение 39—41  
 Алкилгидропероксиды 477  
 Алкилирование  
 ароматических углеводородов 208, 375, 390, 393  
 енолят-анионов 339, 340  
 Алкилпероксиды 477—479  
 Альдольная конденсация 432, 446  
 Анион-радикалы 197, 428—430  
 Аннулены 44, 45  
 Антиароматичность 45, 47, 48  
 Анхимерное содействие 294—296, 300, 346, 348—350, 467  
 Ароматические соединения  
 алкилирование 208, 375, 390, 393  
 ацилирование 375, 390  
 галогенирование 375, 376, 380, 381, 385, 390  
 небензольные 46  
 нитрование 375, 376, 384—390, 393, 396, 397  
 реакционная способность 397  
 строение 41—44  
 Ароматичность 45—48  
 Ассоциативные процессы 281  
 гомолитические 475, 513—529  
 нуклеофильные 415—457, 463, 468—472  
 электрофильные 375—415  
 Атомные коэффициенты граничных орбиталей 541, 543  
 Ацилгидропероксиды 474  
  
**Бекера — Натана** эффект 76  
**Белла — Эванса — Поляни** принцип см. Принцип БЭП  
 Бензол  
 молекулярные орбитали 44  
 строение 42, 45  
**Бренстеда** коэффициенты 274, 275  
**Бренстеда** уравнение 251, 273, 274, 279, 280  
 Бренстедовская кислотность 98, 99, 101—112, 245  
  
 Бренстедовская основность 98, 112—115, 245  
  
 Ван-дер-ваальсовы радиусы 54  
 Внутренний барьер реакции 224, 502  
 Водородная связь 95, 96, 118, 120—132, 233, 275  
 внутримолекулярная 110—112, 129—132  
 межмолекулярная 126—129  
 природа 121—123  
 спектроскопические характеристики 124, 125  
 термодинамические характеристики 125—127  
 физические и физико-химические характеристики 123, 124  
 энергия образования 122, 123, 126, 127, 130  
**Вудворда — Хоффмана** правило 270  
 Высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) См. Граничные орбитали  
  
 Галогенирование 493, 498, 499—504  
 «аномальное» 400  
 ароматических соединений 375, 376, 380, 381, 385, 390  
 свободнорадикальное 505—512  
**Гаммета** уравнение 84, 85, 249, 274  
**Гесса** закон 24, 483  
 Гетеролитические процессы 202, 281—473  
 Гидролиз 285  
 алкилгалогенидов 341  
 лактонов 341  
 сложных эфиров 450—462  
 Гиперконъюгация 77, 78  
 в карбкатионах 151, 160  
 обратная 78, 79  
 Гомоароматичность 49  
 Гомолиз 187, 189, 194, 476—488  
 азосоединений 484—488  
 молекулярно-индуцируемый 474, 475  
 пероксидов 478—483  
 Гомолитические процессы 202, 474—544  
 Гомосольволиз 189  
**Горди** метод 117  
**Гофмана** правило 364, 365, 366, 368  
**Гофмана** перегруппировка 201, 295, 208

Гранично контролируемые реакции см. Орбитальный контроль  
 Граничные орбитали 269, 270  
 роль в реакции *Дильса — Альдера* 538—543  
*Грюнвальда — Уинстейна* уравнение 242, 298, 299, 399

Диазокатионы 146, 377  
 Диазометан, строение молекулы 17  
 Диалкилпероксиды 477—479  
 Диацилпероксиды 477, 479—483  
 Диеновый синтез см. *Дильса — Альдера* реакции  
*Дильса — Альдера* реакции 202, 216, 255, 262, 263, 529—544, 546  
 механизмы 530—533, 538—542  
 молекулярно-орбитальное рассмотрение 271, 272, 538, 543, 544  
 «обратная» 531  
 стереохимия 533—538  
**Димсил** — анион 170  
 Диполь-дипольное взаимодействие 62, 230, 231, 243  
 Дипольный (е) момент (ы) 12, 33—38, 59, 67, 79  
 влияние растворителей 54, 59, 70  
 донорно-акцепторной связи 137, 138  
 расчет 37, 38  
 Дисперсионные силы 230, 231, 240  
 Диспропорционирование  
 алкилароматических углеводородов 208  
 свободных радикалов 190, 191, 192, 476, 492  
 Диссоциативные процессы 216, 217  
 гетеролитические 282—308, 416, 417, 418, 464—468  
 гомолитические 476—488  
 Диссоциация  
 карбоновых кислот 238, 239  
 металлоорганических соединений 162, 163  
 Донорно-акцепторные комплексы см. Комплексы донорно-акцепторные  
 Донорное число 117  
**Дрзго и Виланда** параметры 140, 141  
**Дрзго и Виланда** уравнение 140, 142  
**Дрзго** уравнение 117

**Зайцева** правило 305, 364—368  
 Заместители  
 влияние на  
 кислотно-основные свойства 55, 57, 59—63, 88, 89, 91, 102—115  
 распределение электронной плотности в молекуле 55—57, 64—68, 79, 80

стабильность карбанионов 165—170  
 стабильность карбкатионов 154—156  
 химические сдвиги в спектрах ЯМР 57, 58, 60, 69, 72, 73, 74, 93—95  
 нерегулярные 38  
 регулярные 38  
 стерические эффекты 97, 98, 456, 457  
 электронные эффекты 55—79, 92  
 количественное описание см. Константы заместителей  
 электроноакцепторные 54, 55  
 электронодонорные 54, 55  
 Замещение нуклеофильное в алифатическом ряду 282—350  
 бимолекулярное  
 варьируемое переходное состояние 322—325  
 влияние нуклеофила на скорость 287, 327—330, 333—335  
 влияние растворителя на скорость 241, 244, 331—340  
 влияние стерических эффектов 320, 321  
 влияние электронных эффектов 321—326, 259, 260  
 кинетика 286—288, 316, 317, 319  
 конкуренция с мономолекулярным замещением 315, 326, 340—342  
 механизм 282—286, 316—319, 322—326  
 стереохимия 298, 299, 317, 318  
 в газовой фазе 284, 316  
 ионно-парный механизм 207, 208, 308—316  
 стереохимия 310, 312—314  
 кинетические изотопные эффекты 317, 325  
 конкуренция с реакциями отщепления 373—375  
 механизмы 282—286  
 мономолекулярное  
 влияние нуклеофила 287, 391, 302  
 влияние растворителя 242, 296—300  
 влияние стерических эффектов 291—294  
 влияние электронных эффектов 261, 289—291, 299, 303, 304  
 избирательность 300—304  
 кинетика 286—288  
 конкуренция с бимолекулярным замещением 259, 260, 315, 326, 340—342

Замещение нуклеофильное в алифатическом ряду  
мономолекулярное  
конкуренция с отщеплением 304—307  
механизм 283  
нуклеофильное содействие растворителя 297—299  
стереохимия 284, 294, 296  
участие соседних групп 294—296  
эффект общего иона 287, 288  
реакционная способность нуклеофилов 327—340  
амбидентные нуклеофилы 302, 303, 338—340  
влияние растворителя 303, 304, 333—335  
влияние стерических эффектов 320, 327  
влияние электронных эффектов 328—331  
квантовомеханическая интерпретация 301, 302, 336—338  
сольволиз 343—350  
анхимерное содействие 346, 347, 348, 349  
механизм 207, 208, 343, 348—350  
нуклеофильное содействие растворителя 344—346  
стереохимия 346—350  
стереохимия 284, 285  
Замещение нуклеофильное в ароматическом ряду 415—431  
бимолекулярное 418—427  
влияние заместителей на скорость 422—425  
влияние растворителя 426, 427  
катализ 419, 420  
кинетика 420, 421  
механизм 418—421  
реакционная способность нуклеофилов 425  
в неактивированных системах 209, 427, 428  
ион-радикальное 428—431  
мономолекулярное 416—418  
Замещение нуклеофильное у винильного атома С 462—473  
механизмы 255, 256, 462—464  
мономолекулярное 464—468  
анхимерное содействие 467  
стереохимия 465—466  
отщепление — присоединение 472, 473  
присоединение — отщепление (прямое замещение) 468—472  
влияние растворителя 470, 471  
стереохимия 471, 472

Замещение свободнорадикальное в алифатическом ряду 474, 488—512  
влияние полярных факторов 499—503  
влияние природы радикала 497—499  
влияние растворителя 505—509  
кинетические изотопные эффекты 226, 227, 499  
механизм 489, 490, 497, 509—512  
на атоме С 489  
общие закономерности 491—494  
селективность 494—497  
стереохимия 489, 490, 504, 505, 511  
Замещение свободнорадикальное в ароматическом ряду 475, 524—529  
Замещение электрофильное в ароматическом ряду 208, 256, 257, 261, 262, 375—397  
аномальная селективность 392—394  
влияние строения на скорость 380, 381, 390—393  
ион-радикальный механизм 206, 395—397  
кинетика 382, 383  
кинетические изотопные эффекты 383, 384  
механизм 378—385  
ориентация 385—389  
парциальные факторы скорости 389, 390  
роль локализованных л-комплексов 395, 396  
Зарядовый контроль 268, 269, 270, 337, 425, 437  
Изокинетическая температура 252  
Изокинетическое отношение 252  
Изотопные эффекты 217—220  
вторичные 220, 484, 537  
зависимость от скорости определяющей стадии 354, 355, 357, 374, 383, 420  
как критерий строения переходного состояния 219, 226, 275, 276, 277, 360, 361, 363, 498, 499  
первичные кинетические 217—220, 317, 325, 355, 379, 383  
равновесные 219, 354, 355  
Илиды 166, 167  
Ингибиторы 185, 192, 492  
Индуктивный эффект 54—57, 60, 61, 65, 93 см. также Полярный эффект л-Индуктивный эффект 71, 168  
Индукционные силы 230, 231  
Инициаторы 477—488  
Ион-дипольное взаимодействие 62, 230

Ионные пары  
влияние на стереохимию процесса 173, 174, 309, 310, 312—314, 372, 373, 408, 411  
контактные см. Ионные пары тесные  
обнаружение 163, 164, 310, 312—316  
реакционная способность 308, 334, 335  
рыхлые 163—165  
сольватно-разделенные см. Ионные пары рыхлые  
тесные 163, 165, 173, 174, 308, 311, 312, 314  
Ион-радикальные пары 133  
Ион-радикалы 196—198, 266  
Ипсо-замещение 384  
Карбанион(ы) 161—174, 272, 351  
амбидентные 166, 339, 340  
барьер инверсии 172, 173, 174  
методы генерирования 162, 164  
скорость образования из С—Н-кислот 273—275  
стабильность 165—171  
Карбенивый ион см. Карбкатион(ы)  
Карбены 192—196  
Карбкатион(ы) 142—160  
ареноиновые 144, 146, 158, 346, 348, 389, 394  
арильные 158, 160, 416  
ацилиевые 457, 458  
винильные 158—160  
генерирование 144—147  
методы регистрации 147—150  
неклассические 156—158  
норборнилиевый 157  
реакционная способность 28, 300—304, 307  
с двумя  $\sigma$ -связями 158—160  
стабильность 88—91, 147, 150—156, 289, 294  
участие в органических реакциях 283, 291, 302, 306, 377, 402—408  
Карбоксилат-анион, строение 16  
Карбонильные соединения  
взаимодействие с нуклеофилами 437—442  
механизм конденсации 445—449  
механизм присоединения по С=О-связи 435—437, 444  
Катализ  
в реакции Дильса — Альдера 543, 544  
кисотно-основный 277—280, 420, 442—445, 459  
нуклеофильный 280, 425, 444  
общий кислотный 278, 279, 444

общий основной 279, 280, 420, 444  
специфический 278, 279, 420, 442  
Катион-радикалы 196, 197  
участие в реакциях 206, 396, 397  
Кекуле структура бензола 42, 45  
Кинетическая кислотность 250, 273—275  
Кинетический контроль 221, 222  
Кирквуда функция 241, 297  
Кисотно-основные взаимодействия 98—142, 203  
Кислоты  
Бренстеда 98—100  
жесткие 118—120, 135, 139, 270  
классификация Пирсона 119  
Льюиса 98, 99, 116, 117, 133, 145, 203, 376, 379, 398, 543  
мягкие 118—120, 135, 139, 270  
Н-Кислоты 236, 237  
С—Н-Кислоты 167, 169, 170, 272—276, 446, 448  
Классификация органических реакций 201—204, 210  
Клаузиуса — Мозотти — Дебая уравнение 232  
Ковалентный радиус 28—30  
Комплексы  
донорно-акцепторные 116, 133—142, 230, 231, 233  
в реакциях электрофильного замещения 396  
классификация 134  
строение 136—138  
термодинамика образования 138—141  
Мейзенгеймера 418—422  
предреакционные 317  
с водородной связью 113, 230, 231  
с переносом заряда 242, 399  
л-Комплексы 138, 146, 379—381, 385, 393—396, 399, 413, 414  
со свободными радикалами 506, 507, 519, 520  
 $\sigma$ -Комплексы 146, 158, 262, 379—388, 392—394, 397, 399, 409  
Конденсация  
Дарзана 449  
карбонильных соединений 432, 445—449  
Константа(ы)  
автопротолиза 101, 236  
диссоциации  
алифатических кислот 105, 106, 240  
аминов 111  
ароматических кислот 63, 76, 85, 87, 106—108  
галогензамещенных кислот 60—62



замещенных уксусных кислот 57, 91  
карбоновых кислот 55, 98, 104—112, 238, 239  
С—Н-кислот 168, 169, 170  
фенолов 109, 110  
заместителей  
индукционные 91, 456  
*Брауна* см.  $\sigma^+$ -Константы  
*Гаммета* см.  $\sigma$ -Константы  
множественность 87—97  
*Тафта* см.  $\sigma^*$ -Константы  
электрофильные см.  $\sigma^+$ -Константы  
 $\sigma$  85—95, 109, 142, 169, 250, 256—258  
 $\sigma^o$  87, 88, 108, 109  
 $\sigma^+$  90  
 $\sigma^-$  89  
 $\sigma'$  91  
 $\sigma^*$  91, 142, 456, 457  
 $\sigma'$  91, 170  
ионизации 90, 105, 106, 114, 115, 116  
кислотности 100  
образования донорно-акцепторных комплексов 138, 139, 142  
образования Н-связи 126  
основности 100  
скорости реакции 89, 250  
спин-спинового взаимодействия 20, 23  
стабильности (нестойкости) 138  
стерические 97, 98  
Координата реакции 213, 265  
*Корнблума* правило 338, 339  
Корреляционные уравнения 84—98, 242—246, 248—259, 273—275, 298—300, 330, 456  
*Лейдлера* и *Эйринга* уравнение 241  
Лимитирующая стадия см. Скорость-определяющая стадия  
Ловушки радикалов 206, 488, 511, 512  
Льюисовская кислотность, основность см. Кислоты *Льюиса*. Основания *Льюиса*  
*Малликена* теория 134, 135  
*Маркуса* уравнение 224, 225, 226, 274, 391, 497, 503  
*Марковникова* правило 204, 400, 406, 522  
Мезомерия 64, 80, 81  
*Меншуткина* реакция 241, 243, 244, 332  
Метод  
*Боденштейна* см. Метод квазистационарных концентраций  
возмущений молекулярных орбиталей (ВМО) 246, 263—266, 301, 318, 336—338, 528  
граничных орбиталей 270, 271, 541  
ингибиторов 192  
квазистационарных концентраций 210, 211, 420, 421  
конкурирующих реакций 494  
локализованных пар 11  
меченых атомов 208, 284, 311, 313, 314, 453, 460, 515  
молекулярных орбиталей (МО) 11, 14, 17, 18, 33, 39, 42, 263—272  
остановленной струи 421  
спиновых ловушек 191  
электронного резонанса 16, 80—84  
электронных смещений 79, 80, 84  
Механизмы реакций 199—227  
методы изучения 201, 209—211, 253—260  
методы установления 204—209  
общие представления 200—227  
*Ad<sub>N</sub>* см. Присоединение нуклеофильное по связи углерод — гетероатом  
*Ad<sub>E</sub>2* см. Присоединение электрофильное по связи углерод — гетероатом  
*AAc1*, *AAc2*, *AAIk1*, *AAIk2*, *BAC2*, *BAIk1*, *BAIk2* см. Гидролиз сложных эфиров  
*E1cB* см. Отщепление нуклеофильное карбанионное  
*E2* см. Отщепление нуклеофильное бимолекулярное  
*S<sub>N</sub>1* см. Замещение нуклеофильное в алифатическом ряду мономолекулярное  
*S<sub>RN</sub>1* см. Замещение нуклеофильное в ароматическом ряду ион-радикальное  
*S<sub>N</sub>2* см. Замещение нуклеофильное в алифатическом ряду бимолекулярное  
*S<sub>R</sub>2* см. Замещение свободнорадикальное в алифатическом ряду  
Многоцентровые реакции см. Согласованные процессы  
Молекулярная рефракция 30—33, 41  
Мостиковые ионы 402—408  
Низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) см. Граничные орбитали  
Нитрогруппа, строение 16  
Нуклеофильное содействие растворителя 297—299, 344—346, 349, 350  
Нуклеофильные константы *Свена* — *Скотта* 330, 331  
Нуклеофильные реагенты 203, 204, 266,

267, 283—285, 300—304, 306, 308, 309, 314, 317—320, 327, 331, 366, 420, 421, 442, 443  
азотсодержащие 433, 437—442  
амбидентные 302, 303, 338—340  
реакционная способность 327—331, 334—338

Нуклеофугность 325

Обменное взаимодействие 266, 270  
Одноэлектронный перенос 203  
Окислительно-восстановительные реакции 188, 203, 474—476  
Оксид углерода, строение молекулы 14  
Октетная теория *Льюиса* 14, 37  
*Ола* метод 146

Орбитали молекулярные  
атомные коэффициенты 264, 265, 435, 541  
взаимодействие 18, 267, 270—272, 519, 538, 542, 583  
граничные 270—272, 539, 541  
несвязывающие 318, 319, 336, 435  
разрыхляющие 40, 318, 319, 336, 435  
связывающие 39, 40, 435

Орбитально контролируемые реакции см. Орбитальный контроль

Орбитальный контроль 269, 270, 337, 339, 425

Ориентационное взаимодействие 230, 231

Основания

*Бренстеда* 98  
жесткие 118—120, 135, 139, 270  
классификация *Пирсона* 118  
*Льюиса* 99, 116—118, 120, 133  
мягкие 118—120, 135, 139, 270  
Отщепление нуклеофильное 350—375  
бимолекулярное 350, 351, 357—375, 472, 473

конкуренция с бимолекулярным замещением 373—375  
механизм 357, 358, 361, 362  
селективность 364—369  
скорость 358—364  
стереохимия 369—373  
карбанионное 351—356  
механизмы 304, 306, 351—357  
мономолекулярное 282, 304—307  
свободнорадикальное 475, 476

Параметр растворителя *E<sub>T</sub>* 244

Передача цепи 509—512

Перенос протона 272—280, 351

Перегруппировки

азосоединений 486  
в  $\sigma$ -комплексах 394—396  
в реакциях нуклеофильного заме-

щения 291, 295, 312, 348  
в реакциях присоединения 401  
в реакциях электрофильного замещения 208  
исследование методом меченых атомов 209  
карбкатионные 377  
свободнорадикальные 476

Переходное состояние  
ароматическое 538  
варьируемая структура 225—227, 276, 322—325, 359—361  
влияние растворителя на энергию 207, 208, 241—243, 299  
в реакциях гидролиза сложных эфиров 454, 455

замещения нуклеофильного 288, 303, 319—326, 328, 332, 374, 421, 422, 467, 468  
замещения свободнорадикального 498, 500, 502, 503, 505  
замещения электрофильного 381, 393  
отщепления 352, 353, 359—362, 367, 368, 372, 374  
присоединения 407, 408, 414, 520, 521

«рыхлое» 322, 324, 346

«сжатое» 322, 325

теория 211—217

циклическое 372, 529, 530, 538  
экспериментальные критерии строения 216, 218, 219, 225—227, 250, 276

Поверхность потенциальной энергии 212, 213, 214, 225, 227, 323—325, 359, 360

*Поляни* — *Семенова* уравнение 318—320

Поляризация

атомная 30  
индукционная 54  
молекулы 56  
связей 53, 54, 56  
л-системы бензольного ядра 72, 73  
Поляризуемость 24, 30—33, 41  
Полярный эффект 54—63, 66, 67, 69, 71, 86, 92, 107

Постулат *Хэммонда* см. *Хэммонда* постулат

Правило октета 13—16

Правило 4n+2 см. *Хюккеля* правило

Принцип

аддитивности 23, 24  
БЭП (*Белла* — *Эванса* — *Поляни*) 156, 222—225, 261, 265, 275, 276, 323, 324, 390, 497, 498, 507, 543  
ЖМКО 118, 120, 270, 337  
ЛСЭ 274

## Присоединение

- нуклеофильное по связи углерод — гетероатом 203, 431—462  
влияние строения реагентов на скорость 435—437  
механизмы 435—438, 445—448  
роль кислотно-основного катализа 442—445  
смена скоростьюопределяющей стадии 439, 440  
свободнорадикальное 475, 513—529  
влияние структуры субстрата на скорость и направление 516—523  
механизм 513, 519—522  
обратимость 514—517  
стереохимия 523, 524  
электрофильное по связи углерод — углерод 204, 398—415  
«аномальное» 401, 402  
механизмы 402—415  
обратимость 409, 410  
региоселективность 400—402  
роль ионных пар 408, 409, 413, 414  
сопряженное 400, 401  
стереохимия 402—415  
тримолекулярное 410, 411, 414  
Протонизация 122, 316  
Псевдоомолекулярные реакции 286  
Пуш-пульные процессы 344, 411  
л-Радикалы 178, 179  
σ-Радикалы 178, 179  
Раидомизация (перемешивание метки) 313  
Растворитель (и) 227—245  
амфипротонные 238  
апротонные 232—234  
апротонные биполярные 230, 233—235, 239, 331—334  
взаимодействие с растворенным веществом 230—232, 236, 237, 240  
влияние на  
дипольные моменты 54, 59, 70  
жесткость — мягкость кислот и оснований 120  
кислотно-основные взаимодействия 121  
константы диссоциации кислот 99, 100, 108  
образование донорно-акцепторных комплексов 189  
селективность свободнорадикального замещения 505—509  
скорость реакций  
Дильса — Альдера 533  
нуклеофильного замещения 241, 242, 297, 330—335, 337, 470, 471  
отщепления 363, 364, 424, 426  
сольволиза 241, 242, 343—350  
термолиза 478, 483, 486—488  
электронные эффекты заместителей 95, 96  
энтропийные системы 103  
дизлектрическая проницаемость 232, 233, 239, 240, 331, 506  
дифференцирующие 100, 239  
донорно-акцепторная способность 233  
ноизирующая способность 298  
классификация 232, 233  
неспецифические взаимодействия 232  
ноизирующая способность 298  
классификация 232, 233  
неспецифические взаимодействия 232  
нуклеофильность 345, 346  
основность 238, 239  
поляризуемость 232  
полярность 240—245, 307, 332  
протонные 232—234, 303, 329, 333, 334, 337, 340, 363, 426  
роль в химических процессах 238—240, 296—300, 449, 505—508, 512  
структура 229, 230  
суперкислотные 380  
физические константы 232, 235  
Реакции с переносом радикального центра 189, 190, 475, 476  
Реакционная серия 247, 248  
Реакционный параметр  $\rho$  250—253  
как критерий механизма реакции 290, 386, 390, 398, 422, 441, 458, 459, 465—469  
как критерий строения переходного состояния 274, 324, 358, 390  
Реакционный центр 247  
Регбридизация 20, 37, 55, 358  
Резонаис 64, 78, 81—84, 134  
Резонансные структуры 64, 81—84, 134  
Рекомбинация 190, 476, 492  
Рефракция (и)  
атомные 31—33  
молекулярные 30—33, 41  
связей 31—33  
экзальтация 41, 51  
Свена — Скотта уравнение 330  
Сверхсопряжение см. Гиперконъюгация  
Свободнорадикальные процессы см.  
Гомолитические процессы  
Свободный (е) радикал (ы) 175—196, 429—431  
алкильные 176, 179, 482, 528  
алкоксильные 478, 479  
амбифильные 519  
арильные 495, 496, 525, 528  
ацилоксильные 479  
бензильный 179, 180, 205  
гальвиноксильный 488

- генерирование 177, 187—189, 474—488  
гидразильные 184, 187  
диспропорционирование 190—192, 476, 492  
дифенилпикрилгидразильный 177, 488  
иминоксильные см. Свободные радикалы  
нитроксильные методы обнаружения 191, 192  
нитроксильные 184, 186, 187, 188  
парамагнетизм 175  
регистрация 175—178  
рекомбинация 180, 182, 190, 191, 492  
ЭПР-спектры 176, 177  
стабильные 181—183, 186, 190  
трифенилметильный 180, 191  
феноксильные 184, 185, 192  
Связь (и) 12—52  
водородная см. Водородная связь  
двуэлектронные трехцентровые 15, 16  
длина 50, 136, 137  
донорно-акцепторные 116, 122, 124, 137, 138, 140  
ковалентные 13, 17, 28—30, 33—36, 99  
координационные см. Связи донорно-акцепторные  
кратные нецелочисленные 49—52  
поляризуемость 31  
полярность 33—36  
сопряженные кратные 70, 71  
типы 13—17  
Н-Связь см. Водородная связь  
л-Связи 19, 39  
σ-Связи 19  
Селективность  
внутримолекулярная (позиционная) 364—369, 393—395, 494—496  
межмолекулярная (субстратная) 393—395  
Синхронные процессы 281  
гетеролитические 272—277, 283—286, 316—373  
гомолитические 488—512  
Скоростьюопределяющая стадия 210  
Сложные эфиры, образование 449—457  
Согласованные процессы 202, 255, 263, 270—272, 529—544  
Сольватация  
дисперсионная 231, 318  
неспецифическая 245, 298, 331—333, 426  
специфическая 99, 108, 128, 170, 171, 232, 236, 239, 240, 245, 297, 298, 332—334, 458  
Сольватохромия 242, 243  
Сольволиз 285, 286, 300, 308, 311—315, 343—350  
винильных соединений 466, 467  
механизмы 343—350  
Соотношение линейности свободных энергий (ЛЭСЭ) 246, 248, 249, 251  
Сопряженные системы 39—41  
Спиновые ловушки 185, 191, 192  
Сродство к протону 112, 113  
Стереоселективность  
реакций отщепления 355, 358, 367—373  
реакций свободнорадикального присоединения 523, 524  
реакций электрофильного присоединения 402—405  
циклоприсоединения 533, 534, 536  
Стрейтвизера метод 167, 168  
Суперкислоты 146  
Теломеризация 514  
Теория  
абсолютных скоростей реакций см.  
Переходное состояние, теория  
взаимного влияния атомов в органических соединениях 52—98  
Термодинамические функции ионизации аммониевых оснований 115  
замещенных фенолов 109, 110  
Термодинамический контроль 221, 222  
Термолиз см. Гомолиз  
Трансмиссионная способность 96, 97  
Триметилалюминия димер, строение молекулы 16  
Туннельный эффект 215, 277  
Фенилирование гомолитическое 525—529  
Флеш-фотолиз 177, 178  
Фрагментация 190, 198, 475, 479—481, 515, 516  
Фриделя — Крафтса реакция 377, 390, 393  
Хайна уравнение 250, 251  
Хьюза — Ингольда теория 331  
Хэммонда постулат 224—227, 275, 278, 288, 299, 302, 323, 381, 385, 390, 521  
Хюккеля правило 43, 44, 46  
Цвиттер-ионы 419, 420, 426, 530—535  
Цепные свободнорадикальные реакции 491—494  
Циклоприсоединение 529—544  
Эдвардса уравнение 330, 335  
Электроотрицательность 20—23, 57, 58

Электрофильные реагенты 203, 204,  
266, 267, 375—378, 398  
 $\alpha$ -элиминирование 194  
Энергия (и)  
взаимодействия орбиталей 19, 264,  
265  
делокализации 261, 262  
диссоциации  
ионная 151  
связей 27, 181  
локализации 260.—263  
образования  
донорно-акцепторных комплексов 139, 140  
органических соединений 24—28  
орбиталей 188, 22, 43  
связей 24—28  
сопряжения 50  
Эфиры надкислот 477, 479  
Эффект (ы)  
заместителей см. Заместители,  
электронные эффекты  
изотопные см. Изотопные эффекты  
индуктивный см. Индуктивный эффект

#### УЧЕБНИК

Днепровский Алексей Самсонович  
Темникова Татьяна Ивановна

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор А. Е. Пинчук  
Техн. редактор Д. Д. Некрасова  
Корректор Л. С. Александрова

ИБ № 2545

Сдано в набор 4.09.90. Подписано в печать 3.06.91. Формат 60 X 88<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсет. № 2. Литературная гарнитура. Печать офсетная. Усл. печ. л. 34,3. Усл. кр.-отг. 34,3. Уч.-изд. л. 35.26. Тираж 12 000 экз. Зак. 339. Цена 5 р.

Ордена „Знак Почета“ издательство „Химия“, Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Неваский пр., 28.

Отпечатано с готовых диапозитивов Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения „Техническая книга“ им. Евгении Соколовой Государственного комитета СССР по печати, 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29, в Ленинградской типографии № 6 Ордена трудового Красного Знамени издательства „Машиностроение“ при Государственном комитете СССР по печати. 193144, Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

кинетический дифференцирующий 171  
клеточный 483, 487, 488  
компенсационный см. Изокинетическое отношение  
мезомерный см. Эффект сопряжения  
общего иона 287, 288, 311  
положительный мостиковый 70  
поля см. Полярный эффект  
резонансный см. Эффект сопряжения  
сверхсопряжения 76—79  
солевой 287  
сопряжения 54, 64—75, 77, 86, 92, 93  
туннельный см. Туннельный эффект  
С-Эффект см. Эффект сопряжения  
F-Эффект см. Полярный эффект  
I-Эффект см. Индуктивный эффект  
I<sub>n</sub>-Эффект см. л-Индуктивный эффект  
M-Эффект см. Эффект сопряжения

Яцимирского метод 119, 120

Пр  
Пс  
Пу  
л-Р  
с-Р.  
Ран  
31  
Рас