

УДК 547.13:541.6

# МНОГОЦЕНТРОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ФАКТОРЫ, ОБЛЕГЧАЮЩИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ\*

Р. Десси и Ф. Паулик

Если рассматривать возможные механизмы замещения у насыщенного углеродного центра, то, не вдаваясь в детали, легко видеть, что в реакциях такого типа существует два основных направления: 1) нуклеофильные  $S_N$  и 2) электрофильные  $S_E$  процессы. Эти положения иллюстрируются схемами,

ТАБЛИЦА 1

Реакция	Переходное состояние	Классификация
$X-Y + N: \rightarrow N-Y + X:$	$ N...Y...X ^{\ddagger}$ или 	$S_N2$
$X-Y \xrightarrow{\text{медленно}} X: + Y$ $Y + N \xrightarrow{\text{быстро}} N-Y$	$ X...Y ^{\ddagger}$	$S_N1$
	$S_Ni$	$S_N$
$X-Y + E \rightarrow E-X + Y$	$ E...X...Y ^{\ddagger}$	$S_E2$
$X-Y \xrightarrow{\text{медленно}} X: + Y$ $X: + E \xrightarrow{\text{быстро}} E-X$	$ X...Y ^{\ddagger}$	$S_E1$
	$S_Ei$	$S_E$
$X-Y + E \rightarrow E-X + Y$	$ X...Y ^{\ddagger}$	$S_F$

\* Перев. с англ. К. А. Билевича, J. Chem. Educ., 40, 185 (1963).

приведенными в табл. 1, где  $X-Y$  обозначает субстрат, а  $E-N$  — атакующий реагент в молекулярной форме. Используемые условные обозначения взяты из классификационной схемы Ингольда<sup>1</sup>. Аналогичным образом могут быть разделены на классы элементарные процессы присоединения (табл. 2).

Замещение  $S_N$  типа у насыщенного углеродного центра послужило объектом большого числа тщательных работ, и, хотя имеются некоторые расхождения относительно деталей, например участия растворителя, наши общие представления в этой области относительно ясны.

При реакциях типа  $S_N2$  образующийся продукт обычно имеет обращенную конфигурацию;  $S_N1$  процессы могут сопровождаться как рацемизацией, так сохранением или обращением конфигурации, в то время как реакции

ТАБЛИЦА 2

Реакция	Переходное состояние	Классификация
$X=Y + N: \xrightarrow{\text{медленно}} \begin{array}{c} X-Y \\   \\ N \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{c} X-Y \\   \\ \vdots \\ N \end{array} \right\}^{\ddagger}$	$Ad_N$
$\begin{array}{c} X-Y \\   \\ N \end{array} + E \rightarrow \begin{array}{c} X-Y \\   \\ E \quad N \end{array}$		
$X=Y + E \xrightarrow{\text{медленно}} \begin{array}{c} X-Y \\   \\ E \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{c} X=Y \\   \\ \vdots \\ E \end{array} \right\}^{\ddagger}$	$Ad_E$
$\begin{array}{c} X-Y \\   \\ E \end{array} + N \rightarrow \begin{array}{c} X-Y \\   \\ E \quad N \end{array}$		
$X=Y + E-N \rightarrow \begin{array}{c} X-Y \\   \\ E \quad N \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{c} X-Y \\   \\ E \quad N \end{array} \right\}^{\ddagger}$	$Ad_F$

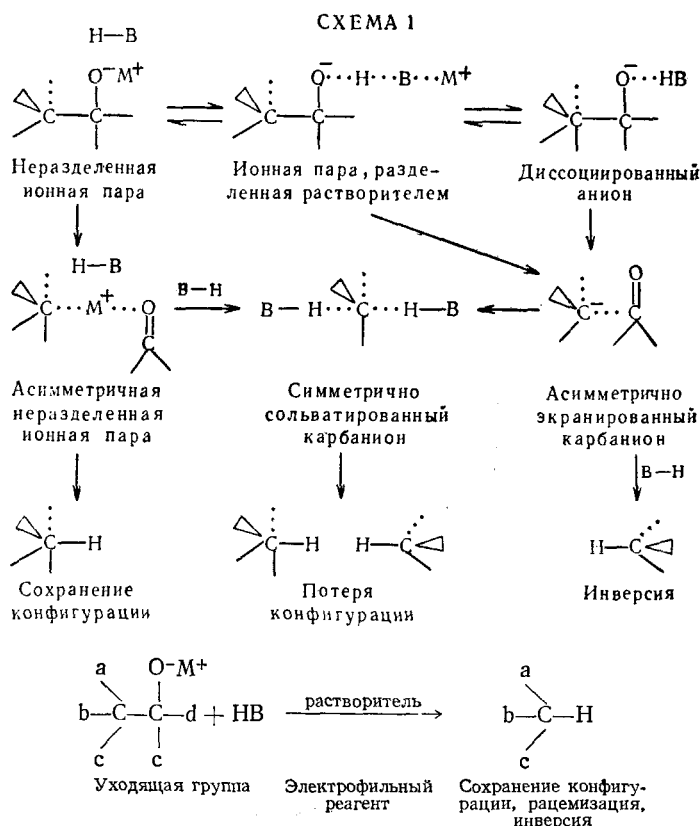
типа  $S_Ni$  протекают с сохранением конфигурации. Работами Зоммера было показано, что замещение у насыщенного атома кремния может протекать с сохранением конфигурации<sup>2</sup>, вероятно, благодаря участию  $d$ -орбиты кремния, вследствие чего облегчается атака нуклеофильного реагента со стороны замещаемой группы.

$S_E$  процессы значительно менее изучены, главным образом потому, что для осуществления процессов, скорость которых определяется скоростью образования скрытых или независимых карбанионов, требуется использование металлоорганических соединений, большинство из которых неустойчиво по отношению к воде и (или) кислороду, что значительно затрудняет работу с ними. Описан только один случай  $S_E1$  реакции в ряду металлоорганических соединений<sup>3</sup>, причем детальное исследование стереохимии и механизма не было проведено.

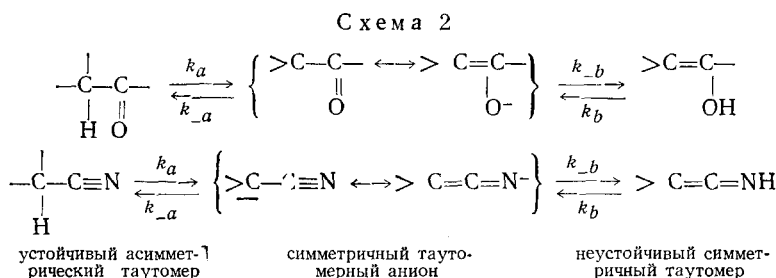
В настоящее время, однако, на основании великолепных работ Крама<sup>4</sup> по изучению систем, представленных ниже, стало известно, что стереохимия реакции  $S_E1$  аналогична стереохимии реакции  $S_N1$  (схема 1).

Различные факторы, определяющие специфическое течение реакции в каждом конкретном случае, были обсуждены Крамом<sup>4</sup>, Кореем<sup>5</sup>, Штрейтвизером<sup>6</sup>, Герингом<sup>7</sup>, главным образом на примере реакций дейтериеобмена, которые протекают у оптически активного центра через промежуточное образование карбаниона. Температура, растворитель, наличие внутреннего протона, катион основания — все эти факторы оказываются весьма важными.

Были исследованы три различных типа оптически активных центров. Крам изучал обмен водорода в  $\alpha$ -положении к нитрильной, амидной и



сложноэфирной группам. Штрейтвизер и Крам исследовали обмен бензильного водорода; Корей, Геринг и Крам изучили реакции обмена  $\alpha$ -водорода в сульфонах. Первый случай представляет наименьший интерес, так как обмен, вероятно, протекает через образование таутомерного аниона, протонизация которого приводит к образованию рацемического продукта (схема 2)

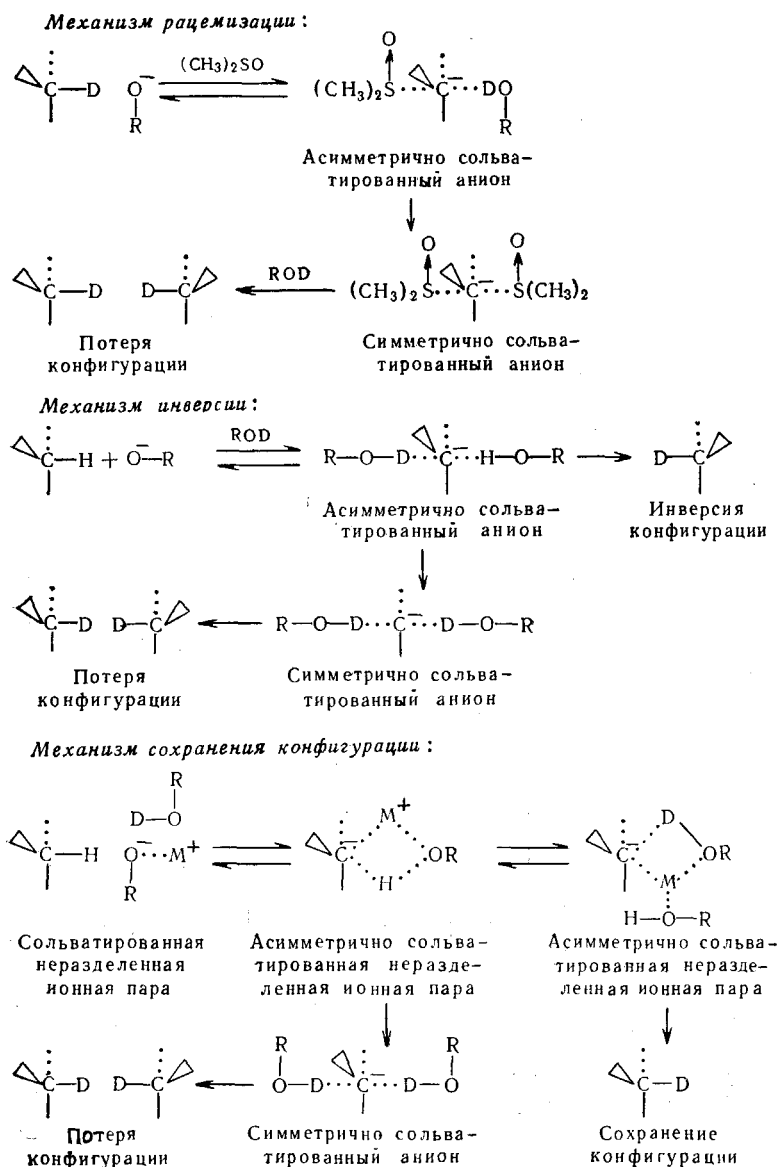


Последние два случая интересны в том смысле, что они проливают некоторый свет как на взаимосвязь упомянутых выше факторов, влияющих на течение реакции, так и на влияние структуры карбаниона.



Карбанион сульфона, казалось бы, должен быть асимметричным вследствие стабилизирующего действия соседней  $\text{SO}_2$ -группы, осуществляющегося посредством перекрывания  $(sp^3)^2$ -орбиты карбаниона и свободной  $d$ -орбиты серы; в то же время бензильный карбанион скорее всего должен быть симметричным вследствие делокализации заряда в ядре. Однако в действительности оба типа карбанионов могут участвовать в процессах, приводящих к рацемизации или сохранению конфигурации (табл. 3). Концепция Крама, рассматривающая влияние

СХЕМА 3



сольватации на стереохимию реакции дейтеробмена, представлена на схеме 3. В настоящее время, однако, нет единой точки зрения относительно природы взаимодействия с растворителем, приводящего к сохранению конфигурации. Так, Крам считает, что «... хорошо сольватированные ионные пары алколюлятов металлов являются активными ка-

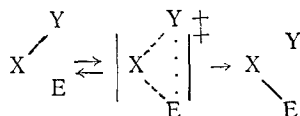
ТАБЛИЦА 3

Системы карбанион — растворитель — основание, классифицированные в соответствии со свойствами их симметрии

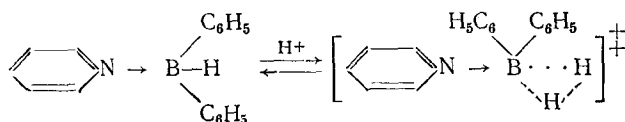
Класс	Карбанион	Оболочка растворителя	Примеры
I	Симметричный	Симметричная	2-фенил-2-бутиланон в диметилсульфоксиде-трет. бутилат калия или в трет.-бутиловом спирте — четвертичное аммониевое основание
II	Симметричный	Асимметричная	2-фенил-2-бутиланон в трет.-бутиловом спирте — трет.-бутилат калия или в этиленгликоле — этиленгликолят калия
III	Асимметричный	Симметричная	2-фенилсульфонил-2-октиланон в диметилсульфоксиде — метилат калия или в трет.-бутиловом спирте — гидроокись тетраметил-аммония
IV	Асимметричный	Асимметричная	2-фенилсульфонил-2-октиланон в трет.-бутиловом спирте — трет.-бутилат калия

тализаторами, и образующаяся ионная пара карбанион — катион металла сильно сольватирована донором дейтерия со стороны замещаемого атома вследствие ориентирующего влияния катиона металла на растворитель. Таким образом, захват атома дейтерия со стороны замещаемого атома является преобладающим направлением реакции». С другой стороны, по мнению Штрейтвизера, атака со стороны замещаемого атома должна быть преобладающей, так как атака с противоположной стороны должна приводить к разделению зарядов в среде с плохо ионизирующей способностью.

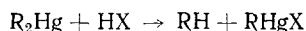
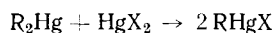
Различные аспекты  $S_E2$  реакций были обсуждены Уинштейном<sup>8,9</sup> и Чарманом с сотрудниками<sup>10</sup>. Уинштейн пришел к выводу, что в общем случае заранее трудно предсказать, будет ли при замещении происходить сохранение или обращение конфигурации. Эта неопределенность возникает вследствие того, что, в отличие от  $S_N2$  процесса, в переходном состоянии  $S_E2$  реакции атом углерода не обязан «сохранять свой октет». Кроме того, электростатическое отталкивание между входящей и замещаемой группами, приводящее в  $S_N2$  процессах к значительному различию в энергиях активации в зависимости от направления атаки, в случае  $S_E2$  процессов не играет существенной роли. К тому же, атаке со стороны замещаемой группы, как указал Уинштейн, должно способствовать образование трехцентрковой связи:



По меньшей мере об одном случае трехцентркового переходного состояния недавно сообщалось. На основании изучения дейтерообмена Хасори<sup>11</sup> пришел к выводу, что расщепление B—H связи является трехцентрковым процессом



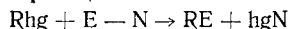
Однако пока все же нет достаточных данных, позволяющих однозначно решить вопрос о стереохимическом течении  $S_E2$ -замещения. Было исследовано два типа реакций, которые могут быть отнесены к  $S_E2$ -процессам:



Данные по относительной реакционной способности, найденной для различных R в указанных выше (или родственных) реакциях, представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Относительная реакционная способность в реакциях

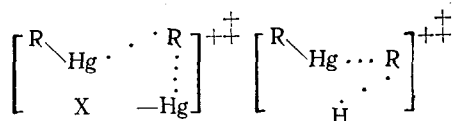


R	Растворитель			
	HgI <sub>2</sub>	HCl	HClO <sub>4</sub>	HgX <sub>2</sub> <sup>16</sup>
	диоксан <sup>12,13</sup>	диметилсульф- оксиддиоксан <sup>14</sup>	HOAc <sup>15</sup>	EtOH
CH <sub>3</sub>	Очень медленно	1	1	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,63	6,3	0,65	0,42
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,86	3,9	0,36	...
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,60	4,3	...	...

Рассмотрение этих данных указывает на два типа реакций.

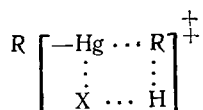
Чарман, Хьюз и Ингольд (HgX<sub>2</sub>/EtOH) предположили, что они наблюдали S<sub>E</sub>2-реакцию. Три другие группы исследователей — Йенсен<sup>17,18</sup> в Калифорнии, Чарман и др.<sup>19</sup> в Англии и Реутов<sup>20</sup> в СССР, используя оптически активные группы R (втор.-бутил, 4-метилциклогексил и изогептил), показали, что в различных экспериментальных условиях и аналогичных реакциях конфигурация сохраняется.

Переходные состояния типа, указанного ниже, кажутся весьма вероятными для реакций, описанных Чарманом и Кривоем (HClO<sub>4</sub>/HOAc) и, возможно, для некоторых реакций Йенсена. В этом случае S<sub>E</sub>2-процессы, протекающие с разрывом связи C—Hg путем атаки со стороны замещаемой группы, приводят к сохранению конфигурации:



Эти данные, однако, нельзя экстраполировать без некоторых ограничений для разрыва других связей C—металл (Браун<sup>21</sup> показал, что в напряженной кольцевой системе разрыв связи B—C протекает с сохранением конфигурации, однако механизм процесса неясен).

Остаются пока необъясненными различия реакционной способности связи C—Hg над действием HX в смеси диметилсульфоксид—диоксан или HgX<sub>2</sub> в диоксане по сравнению с действием HClO<sub>4</sub>/AcOH или HgX<sub>2</sub>/EtOH. Непонятно также, как указывал Йенсен, почему неполярные растворители и галогенводородные кислоты усиливают стереоспецифичность кислотного расщепления. Десси<sup>12</sup> интерпретировал кинетические данные, полученные при изучении первой реакции, как довод в пользу четырехцентрового переходного состояния, например,



Переходное состояние для реакции с  $\text{HgX}_2$  в диоксане также, по-видимому, имеет четырехцентровый характер, однако существуют некоторые сомнения относительно его действительной структуры\*.

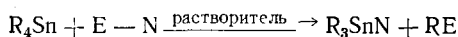
Можно предположить, что изменение растворителя будет приводить к изменению механизма реакции. Хотя кинетическое и стереохимическое исследования такого рода систем в ряду ртутьорганических соединений не проводилось, данные, полученные Гиленом<sup>25</sup>, подтверждают правильность этого предположения. В табл. 5 представлены данные об относительных скоростях расщепления связи  $\text{C} - \text{Sn}$  в различных растворителях.

Гилен указывал, что существует явная корреляция между данными, полученными в ряду оловоорганических соединений, и относительными скоростями расщепления связи  $\text{C} - \text{Hg}$ . В обеих системах обна-

руживаются две различные последовательности реакционной способности как функции R: первая в апротонной и апротонно-полярной среде ( $\text{CH}_3 > \text{R}$ ), другая в протонной среде ( $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > i\text{-C}_3\text{H}_7$ ).

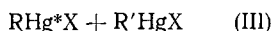
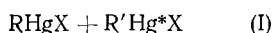
Последняя, вероятно, обусловлена механизмом  $\text{S}_\text{E}2$ -типа, в то время как первая является результатом четырехцентрового процесса. Можно считать установленным, что в случае ртутьорганических соединений сохранение конфигурации является стереохимическим следствием  $\text{S}_\text{E}2$  процесса. В результате четырехцентрового процесса конфигурация, конечно, также сохраняется.

ТАБЛИЦА 5

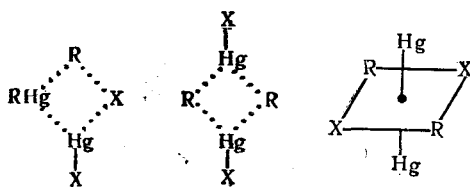


R	E — N — растворитель			
	$\frac{\text{I}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}$ <sup>25</sup>	$\frac{\text{HCl}}{\text{C}_6\text{H}_6}$ <sup>26</sup>	$\frac{\text{I}_2}{\text{MeOH}}$ <sup>27</sup>	$\frac{\text{I}_2}{\text{AcOH}}$ <sup>28</sup>
$\text{CH}_3$	1	1	1	0
$\text{C}_2\text{H}_5$	11,5	8,8	0,12	0,37
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	4,5	3,8	0,01	0,04
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	13,5	3,7	. . .	0,004

\* Проблема в целом может быть представлена, если рассматривать реакции



Уинштейн<sup>22</sup> ( $\text{R} = \text{неофил}$ ,  $\text{R}' = \text{цис-2-метоксициклогексил}$ ) и Десси<sup>12, 13</sup> ( $\text{R} = \text{фенил}$ ,  $\text{R}' = \text{этил}$ ) нашли случай (II); Бродерсон<sup>23</sup> ( $\text{R} = \text{фенил}$ ,  $\text{R}' = \text{бутил}$ ) сообщил о случае (I), в то время как Реутов<sup>24</sup> ( $\text{R} = \text{фенил}$ ,  $\text{R}' = \text{этил}$ ) сообщил о случае (III). До тех пор, пока существует такая неопределенность, нельзя отдать предпочтение ни одному из возможных переходных состояний:

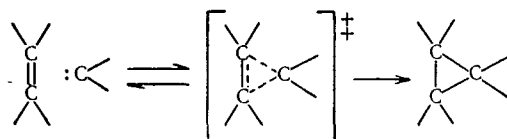


Дальнейшие исследования в различных условиях, вероятно, обнаружат сложную природу механизма этой реакции.

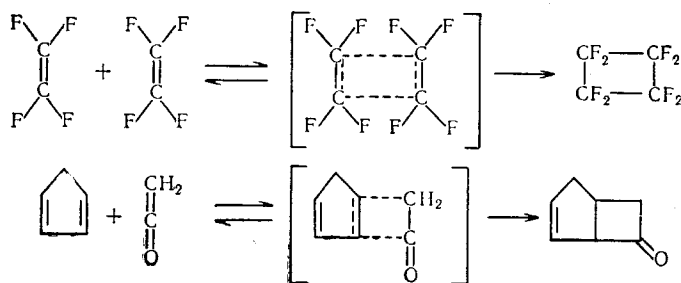
## Многоцентровые механизмы

Обзор литературы ясно показывает, что за последнее время многоцентровые процессы все чаще предлагаются для объяснения данных эксперимента. *n*-Центровые процессы — это процессы в переходном состоянии которых изменение связей происходит одновременно в *n* различных участках, связанных в циклическую систему. Ниже приведены примеры многоцентровых реакций.

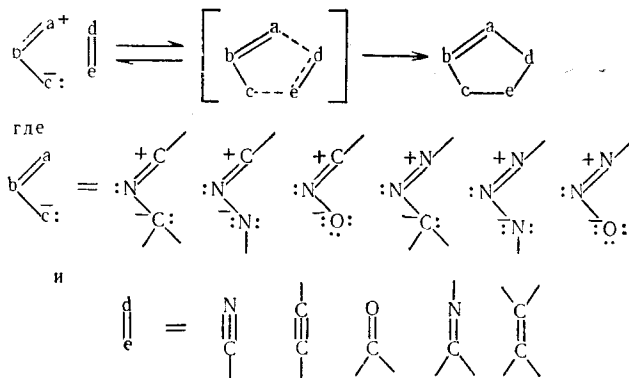
Трехцентровый процесс может быть постулирован для присоединения карбена<sup>26</sup>, а также для кислотного расщепления В—Н-связи, упомянутого выше, однако об этом потенциально важном направлении реакций мало известно:



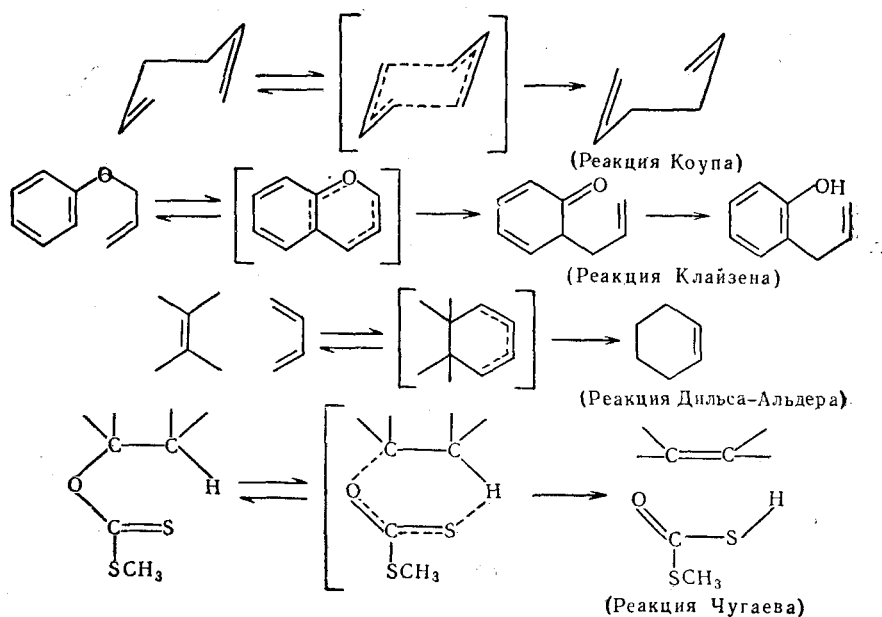
Четырехцентровые реакции в химии углерода встречаются крайне редко. В качестве примера можно привести димеризацию тетрафторэтилена или реакцию кетена с цикlopentadiеном<sup>26</sup>.



Пятицентровые переходные состояния недавно выдвинулись на передний план благодаря работам Хьюзена<sup>29</sup> по 1,3-присоединению:



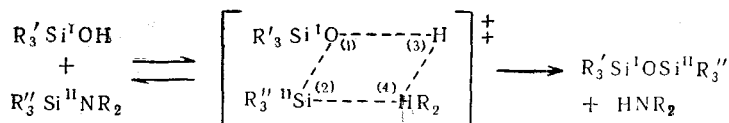
Шестицентровые реакции весьма обычны. Для примера можно привести реакции Коупа, Клайзена, Дильса — Альдера, Чугаева и пиролиз сложных эфиров:



Кинетические данные, адекватно определяющие многоцентровый механизм, получить очень трудно. Наиболее убедительными доказательствами являются стереохимия реакции и ожидаемое отсутствие влияния растворителя на такого рода неионные механизмы. Однако, несмотря на эти трудности, четырехцентровые механизмы регулярно выдвигаются в дискуссиях относительно механизмов реакций металлоорганических соединений\*.

### Четырехцентровые механизмы

Из того, что четырехцентровое переходное состояние может быть определено как такое состояние, в котором изменение связей происходит одновременно у четырех различных атомов в активированном переходном комплексе, следует, что скорость и направление реакции должны зависеть от свойств связей во всех атакуемых и атакующих участках системы. Другими словами, такие «свойства» должны быть отражены в электронодонорных и электроноакцепторных свойствах этих участков. Если это так, то представляется возможным изменять характер связи в одном или всех участках путем замены групп, первоначально с ними связанных, и затем наблюдать влияние этих изменений на скорость реакции. Эти рассуждения иллюстрируются реакцией силанолов с силиламинами<sup>30, 31</sup>:

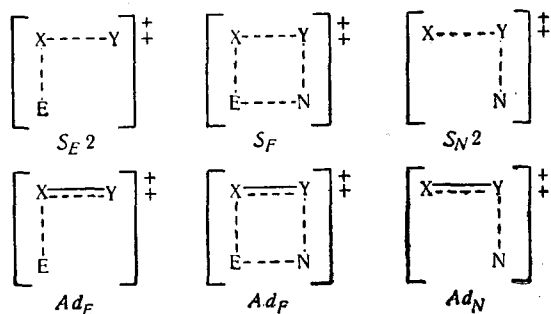


\* Авторами собрана библиография по четырехцентровым механизмам в реакциях металлоорганических соединений. Эти механизмы были предложены самими исследователями, или имеющиеся в работе данные позволяют предположить четырехцентровый механизм: Li, Be, Mg (6 случаев), B (10 случаев), Hg (6 случаев), Zn, Cd, Tl, Si и Sn (7 случаев). Этот перечень невозможно закончить, так как во многих случаях механизм реакции не определялся. Копию библиографии можно получить от авторов по требованию. Авторы хотели бы поддерживать переписку с заинтересованными читателями, которые могли бы сообщить что-либо о четырехцентровых реакциях, которые здесь не упомянуты.

Изменение групп в силаноле влияет не только на его способность координироваться с силиламином [участки (1) и (2)], но также и на его кислотность и, следовательно, на легкость перехода протона к атому азота [участки (3) и (4)]. Полученные кинетические данные показывают, что при использовании одного и того же силиламина скорость реакции увеличивается с увеличением кислотности силанола,  $\text{Ph}_3\text{SiOH} > \text{Et}_3\text{SiOH}$ . Кажется, что координационная способность силанола играет меньшую роль по сравнению с его кислотностью, однако важно отметить, что координация силанола увеличивает его кислотность.

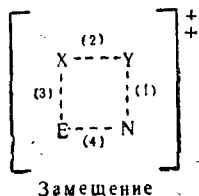
Изменение групп, связанных с атомом азота, влечет за собой изменение его основности, т. е. способности присоединять протон [участки (3) и (4)]. Таким образом, группы, обладающие  $+I$  эффектом, будут увеличивать основность, а  $-I$  — ослаблять. Исследование кинетических данных показало, что более основные силиламины ( $R''$  — постоянно) реагируют быстрее:  $\text{N,N-диалкил} > \text{N-алкил}$ . Наконец, изменение групп, окружающих атом кремния [участок (2)], изменяет его способность координироваться с силанолом;  $-I$ -группы облегчают это взаимодействие, а  $+I$ -группы затрудняют его. Таким образом, если остаток амина остается постоянным, более электроотрицательный атом кремния, сильнее координирующийся с силанолом, является более реакционноспособным:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si} > \text{Et}_3\text{Si} > \text{Bu}_3\text{Si}$  (могут сказываться также и пространственные факторы).

Схематически переходное состояние для четырехцентрового процесса (табл. 1 и 2) можно представить как промежуточное между  $S_E 2$ ,  $S_E 2$  или  $Ad_N$ ,  $Ad_E$  процессами:

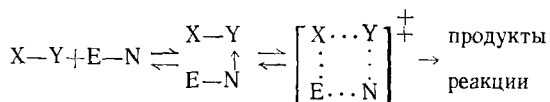


Хотя такие сопряженные процессы не могут быть одобрены исходя из соображений энтропии, во многих случаях они все же могут оказаться преобладающими, так как в случае таких процессов нет необходимости наличия больших зарядов на атомах, изменяющих связь, а потенциальный барьер не велик.

При дальнейшем изучении четырехцентрового механизма замещения весьма важно рассмотреть вопрос, связанный с одновременностью. Если мы классифицируем различные процессы образования (разрыва) связей, как указывается ниже, то можно ожидать, что, как упоминалось выше, сопряженный процесс (1, 2, 3, 4) будет мало вероятен с точки зрения энтропии, но может стать возможным, если имеется путь с низкой энергией активации. В металлорганических соединениях,



$R-M$  ( $X=R$ ,  $Y=M$ ), где  $M$  обладает незаполненным октетом или способен расширять свой октет, образование комплекса  $E-N \rightarrow Y-X$ , определяющее скорость процесса, кажется весьма вероятным:

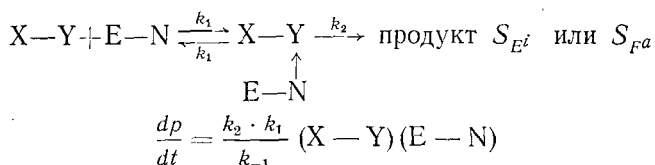


### Сопряженные механизмы

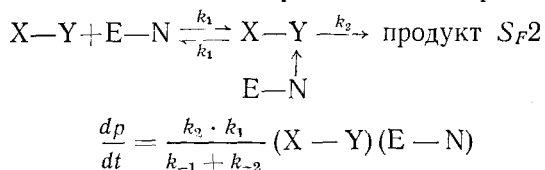
Можно считать, что при образовании связи в процессе 3 электрофильная с точки зрения  $E$  атака ( $E$ ,  $N$  или  $E-N$  обозначает атакующий реагент) является сопряженным процессом, протекание которого облегчается координацией  $N$ . Аналогичные рассуждения могут быть применены и для реакций присоединения\*.

Рассматривая реакции замещения, скорость которых, вероятно, определяется скоростью нуклеофильной атаки, во многих случаях оказывается трудно отнести данную реакцию  $X-Y$  с  $E-N$  к тому или иному механизму вследствие неопределенности, заключающейся в возможности выделения промежуточного комплекса как критерия механизма реакции. Причина следующая: существующая  $S_E i$  номенклатура (замещение электрофильное, внутримолекулярное) должна быть ограничена кругом реакций, для которых атакующий реагент находится внутри стабильной молекулы, и процесс, определяющий скорость реакции, является мономолекулярным и облегчается стадией координации.

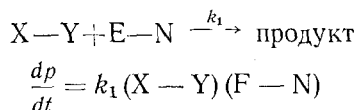
Следствием этого является четырехцентровое переходное состояние.



Предполагается, что координационный комплекс может быть выделен. Если  $k_2$  велико, этот комплекс не может быть выделен, и процесс замещения может быть описан как сопряженная четырехцентровая реакция



Если имеет место полностью согласованный процесс или атака происходит столь быстро после координации  $N$ , что рассмотрение процесса по стадиям становится бессмысленным,



такое замещение является четырехцентровым процессом. Аналогичные рассуждения могут быть применены для сопряженных электрофильных реакций и внутримолекулярных реакций нуклеофильного замещения  $S_{Fa}$ ,  $S_{Ni}$ . Рас-

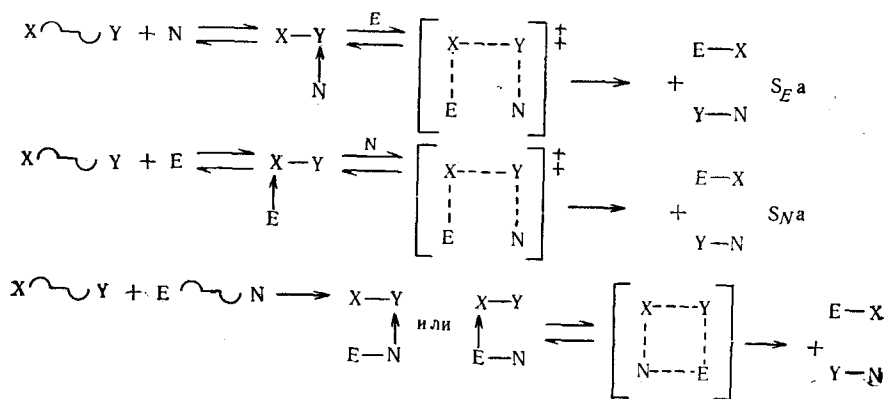
\* Много данных может быть получено при рассмотрении реакций присоединения металлоорганических соединений. Если  $R-M$  рассматривать как субстрат  $X-Y$ , а кратно связанные элементы  $>C=O$ ,  $-C \equiv N$  и  $>C=N-$  как  $E=N$ , то можно получить некоторую аналогию с процессами реакций замещения.

смотренные случаи являются предельными возможными механизмами; в действительности же имеет место постепенный переход одного механизма в другой, но тем не менее теория служит полезным проводником в дальнейшей экспериментальной работе, как будет показано ниже.

Установив, что во многоцентровом состоянии важны свойства связей всех четырех участков, весьма логично распространить эту концепцию на нециклические переходные состояния, в которых нуклеофил и электрофил, также как и соответствующие места атаки субстрата, могут быть разделены.

(Обозначается  $A \sim B$ )

Далее можно мысленно представить себе ряд сопряженных реакций  $S_E2$  и многоцентровых реакций, в зависимости от того, является ли процесс, определяющий скорость реакции, нуклеофильным, электрофильным или приводит к многоцентровому ( $n$ -центровому) переходному состоянию, например



С этой точки зрения важно различать комплексообразование, или координацию, и содействие (assistance). Комплексообразование и координация сосредотачивают внимание на процессах замены лиганды на лиганд; с другой стороны, содействие вызывает увеличение реакционной способности в соседней части молекулы путем координации. Это увеличение реакционной способности является предметом данной статьи.

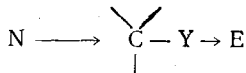
Химия таких координированных лигандов молодой и новый раздел в области неорганической химии; существует усиливающаяся тенденция рассматривать алкильные и арильные группы, связанные с металлом как лиганды.

Таким образом, можно ожидать, что, если электрофильное содействие будет проявляться в системах, имеющих неподеленную пару электронов рядом с реакционным участком, то нуклеофильное содействие должно иметь место, если имеется «дефицит электронов» рядом с атакуемым участком.

«Дефицит электронов» характерен для металлоорганических соединений, где металл всегда обладает незаполненным октетом или способен расширять его, и этим следует объяснить неожиданный интерес к четырехцентровым реакциям в системах такого рода. Далее необходимо предположить, что растворитель играет важную роль в системах, где проявляется содействие, так как растворитель играет важную роль в течении  $S_E1$  или  $S_N1$  реакций.

В химии углерода концепция электрофильного содействия ясно проявляется в «пуш-пульном» механизме Швайна<sup>31</sup>. Было показано, что в реакциях замещения органических галогенидов в бензольном раство-

реакцией типа  $S_N 1$  или  $S_N 2$

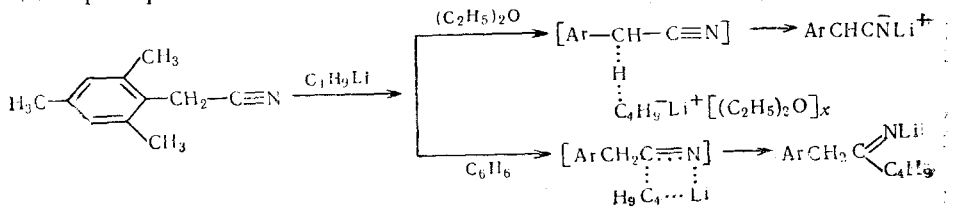


Электрофильное содействие в реакциях наблюдалось благодаря влиянию растворителей или прибавлению раствора солей ртути или серебра или других незаряженных электролитов. Для иллюстрации этих положений рассмотрим  $S_N1$  реакцию трифенилхлорметана с фенолом и метанолом с использованием бензола в качестве растворителя. Кинетические измерения показывают, что реакция имеет третий порядок, первый порядок по галогениду и второй по метанолу. При реакции с фенолом образование эфира протекает в 50 раз медленнее, но порядок реакции сохраняется (второй порядок по фенолу). Если реакция была бы истинной  $S_N1$ -реакцией, то можно было бы ожидать, что фенол будет реагировать быстрее, чем метанол, так как известно, что он образует более сильную водородную связь с галогеном. Малую, по сравнению с метанолом, скорость реакции с фенолом можно объяснить, предположив, что в процессе реакции необходима сольватация атома углерода, в которой фенол значительно менее эффективен, чем метанол. Если в реакции присутствует и метанол, и фенол, то потребляется только метанол, но реакция протекает значительно быстрее, чем в отсутствие фенола. Увеличение скорости вызвано большим электрофильным содействием фенола по сравнению с метанолом в «пуш-пулл-ном» механизме.

В протонных растворителях трудно наблюдать указанный выше эффект, и только, когда растворитель относительно неэффективен как в отношении нуклеофила, так и электрофила и (или) содействующий реагент чрезвычайно активен, такой эффект может наблюдаться кинетически.

При изучении специфического влияния растворителя на электрофильное содействие было установлено, что, как и следовало ожидать, активность катиона возрастает с уменьшением его сольватации. Паркер<sup>32</sup> сделал некоторые обобщения в отношении сольватации катионов в том смысле, что катионы сильнее сольватируются растворителями, в которых заряд на отрицательном конце диполя локализован, например на атоме кислорода в диметилсульфоксиде. Однако, если отрицательная часть диполя распределена на несколько атомов (как в нитробензоле) или атом является плохим донором электронов, или, наконец, существуют стерические трудности, молекула растворителя менее эффективно сольватирует катион. Необходимо отметить, что специфическое взаимодействие растворителя с катионом приводит к отклонениям от этого обобщения: например, соли серебра лучше растворяются в ацетонитриле, чем в воде, вследствие образования  $\pi$ -связи между нитрильной связью и ионом серебра.

Важность влияния сольватации катиона в реакциях металлоорганических соединений может быть легко проиллюстрирована на следующем примере<sup>33</sup>:



В эфире, где ион лития сильно сольватирован, независимый бутильный карбанион открывает протон от субстрата, в то время как в бензоле, который плохо сольватирует катион, субстрат выполняет роль как растворителя, так и реагента, образуя продукт присоединения.

Таким образом, различие в сольватации может привести как к изменению скорости реакции, так и изменению самих продуктов реакции. Родство между концепцией, высказанной здесь, и предложенной ранее Гиленом для разрыва C—Sn-связи, очевидно.

Рассмотрение некоторых основных положений сольватации, развитых за последние несколько лет, дает возможность предсказать, в каких случаях нуклеофильное содействие, возможно, будет наблюдаться<sup>32</sup>. Не является неожиданным, что кинетические данные, свидетельствующие о нуклеофильном содействии анионов, получены совсем недавно, ибо, как справедливо указали Хадзон и Савиль<sup>34</sup>, в обычных «кинетических» растворителях, протонных по своей природе, анион сольватирован гораздо сильнее катиона. Это должно приводить к сглаживанию влияния аниона. Рассматривая содействие анионами, легко можно видеть, что протонные растворители, сильно сольватируя анион посредством водородной связи, способствуют уменьшению и уравниванию активности анионов ( $\text{Cl}^-$  по сравнению с  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) и их потенциальной важности как нуклеофильных реагентов. Если используются апротонные диполярные растворители, сольватирующие анионы менее значительно (нет водородной связи), активность анионов увеличивается, так же как и дифференциация активности. Это может быть пояснено на примере изменения силы галоидводородных кислот в протонных и апротонных диполярных растворителях.

Так как сольватация анионов в протонных растворителях больше для малых анионов и сила связи также больше для малых анионов, то силы кислот уравниваются. В диполярных апротонных растворителях сольватация аниона сильнее способствует диссоциации той кислоты, анион которой поляризуется сильнее, и ослабляет H—X связь, дифференцируя силу кислот. Аналогичные соображения справедливы и для незаряженных нуклеофильных молекул (оснований Льюиса).

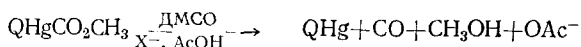
Рассмотрение этих концепций приводит к заключению, что нуклеофильное содействие должно успешно проявляться в апротонных или апротонных диполярных растворителях, таких, как диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил или углеводороды.

При разрыве связи C—Hg в различных ртутьорганических соединениях нуклеофильную атаку атома ртути (содействие), в дополнение к ожидаемой электрофильной атаке атома углерода, нужно рассматривать как возможное и значительное взаимодействие<sup>35-38</sup>, хотя в некоторых случаях это можно рассматривать только как альтернативу, так как действительные доказательства отсутствуют. Однажды высказанная идея часто отбрасывается на основании неправильной интерпретации экспериментальных данных<sup>39, 40</sup>.

Таким образом, как предполагают поправки Гилена для разрыва связей C—Hg и C—Sn, всегда, когда растворитель препятствует участию в реакции нуклеофила, связанного с атакующим реагентом (например, путем сольватации), механизм реакции должен иметь  $S_E 2$  характер; если же растворитель плохо сольватирует нуклеофил и плохо координируется сам, механизм может быть сопряженным (растворитель сам может содействовать реакции, однако это трудно обнаружить кинетически).

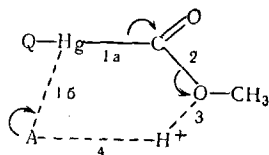
В ряду металлоорганических соединений по меньшей мере в двух случаях получены определенные кинетические данные, свидетельствующие о сопряженном механизме. В обоих случаях реакция проводилась в диметилсульфоксиде (ДМСО) — растворителе, который должен усиливать потенциальную активность содействующего реагента.

В первой реакции изучалось разложение карбметоксипроизводных ртути при действии разбавленных кислот



Уксусная кислота не разлагает фенилкарбметоксиртуть, но прибавление хлорид-иона немедленно вызывает реакцию. Изучение влияния природы добавляемого содействующего реагента привело к следующему ряду активности:  $\text{RSH} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \rightarrow \text{O} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Рассматривая электронное взаимодействие, соответствующее сопряженному механизму в этом случае, легко видеть, что имеется три возможных способа взаимодействия лиганда с металлом: а)  $\sigma$ -связь, образованная посредством передачи лигандом неподеленной пары электронов на незанятую  $sp^x$ -гибридизованную орбиту, ранее занятую растворителем, б)  $d\pi-d\pi$ -связь, образованную  $5d^{10}$  орбитой ртути и пустой  $d$ -орбитой лиганда и в)  $\pi$ -противосвязь, образованная занятой  $p$ -орбитой (или  $sp^x$  гибридизованной орбитой) лиганда и пустой  $p$ -орбитой ртути<sup>41</sup>. Тот факт, что фосфор не может служить содействующим реагентом, свидетельствует о важности  $\pi$ -противосвязи (в) по сравнению с  $d\pi-d\pi$ -связью (б). Можно сделать вывод, что для сопряженного механизма в этом случае необходимо наличие двух неподеленных пар электронов. Сопряженный механизм в этом случае может быть изображен следующим образом:



Если стадия 3 входит в скорость, определяющую равновесие, наблюдаемый закон скорости не будет выполняться, так как в процессе реакции образуется ацетат-ион. Так как сульфидные, галоидные и аминные комплексы ртути известны и могут быть выделены<sup>42-48</sup>, кажется весьма вероятным, что стадия 1а проходит раньше, чем стадия 2, 3

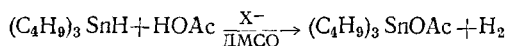
$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = k_3(\text{Hg})(\text{HOAc})(\text{X}^-)$$

Таким образом, стадия 1а может быть разделена на различные фазы, наиболее важной из которых является, вероятно, образование  $\pi$ -противосвязи, которое вызывает 1б. Последнее может быть также результатом наведенной поляризации под влиянием содействующего реагента. В результате этого увеличивается свобода  $\text{COOCH}_3$ -группы и, следовательно, электронная плотность на атоме кислорода метоксильной группы. Тем самым, атака протона облегчается, или assisteруется, лигандом, связанным со ртутью. В общем, каков бы ни был источник, воздействие ковалентности делокализует (делает более диффузным) электронное распределение вокруг атома металла и ослабляет связь металл—углерод. Более детальное обсуждение механизма можно найти в оригинальной статье<sup>49</sup>.

Райт, исследуя так называемые реакции деоксимеркурирования в метаноле, близкие по природе к рассмотренным выше реакциям разложения карбметоксипроизводных ртути, не обнаружил никаких дан-

ных, свидетельствующих о наличии облегчающего участия галогенидов в реакции, несомненно, вследствие использования этого растворителя<sup>50, 51</sup>, так как, как уже указывалось выше, протонные растворители препятствуют анионному нуклеофильному содействию.

В той же лаборатории было показано, что нуклеофильное содействие может быть обнаружено в реакциях гидридов олова со слабыми кислотами в диметилсульфоксиде:



На основании измерения скорости можно предположить, что в этом случае активность содействующих реагентов является истинно каталитической. Полученный ряд активности значительно отличается от ряда, полученного в случае производных ртути —  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \rightarrow \text{O}$ . Интересно отметить, что Куивила<sup>50</sup> не нашел данных, свидетельствующих о нуклеофильном содействии при использовании метанола в качестве растворителя.

Концепция нуклеофильного содействия объясняет некоторые факты в реакциях металлоорганических соединений. Так, например, установлено, что для многих металлоорганических соединений скорость разрыва связи металл — углерод или металл — водород не зависит от силы используемой кислоты, но тесно связана со способностью атома, с которым связан водород, координироваться с металлом. Коц и Хук<sup>52</sup> сообщили, что скорость расщепления диметилбериллия соединениями, содержащими атом водорода, уменьшается в ряду  $\text{ROH} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RSH}$ . Аналогично, расщепление связи  $\text{B}-\text{C}$  легче протекает при действии карбоновых кислот, чем  $\text{HCl}$ <sup>53</sup>, так как кислород является лучшим донором, чем галоген\*.

Скорость реакции  $\text{LiBH}_4$  с  $\text{HA}$  увеличивается в ряду  $\text{A} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_5\text{N}, \text{трет.-BuO}, \text{CH}_3\text{O}$ , в то время как значения  $k_a$  этих кислот возрастают в ряду  $\text{A} = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}, \text{трет.-BuO}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_5\text{H}_5$ <sup>56</sup>. Наконец, Коц<sup>57</sup> ввел почти аналогичную концепцию для объяснения различной ориентации при разрыве связи  $\text{Hg}-\text{C}$  в реакциях  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgR} + \text{HCl} \rightarrow$  и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgR} + \text{Br}_2 \rightarrow$ . При присоединении металлоорганических соединений  $(\text{RM})$  к ненасыщенным связям ( $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C=N-}$  или  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) координация нуклеофильного гетероатома с металлом способствует последующей атаке и образованию  $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  связи.

Практическое применение концепции нуклеофильного содействия кажется весьма очевидным. Имеется возможность повышать способность металлоорганических соединений предоставлять карбанион в субстрат, и, следовательно, гидридов металлов — гидрид-ионы.

Бронштейн<sup>58</sup> показал, что связь  $\text{C}-\text{M}$  в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$  ослабляется при сольватации эфиром, а связь  $\text{B}-\text{H}$  в  $\text{BH}_4^-$  слабее, чем в  $\text{BH}_3$ <sup>59</sup>.

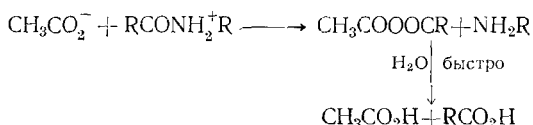
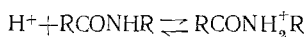
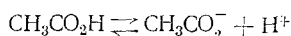
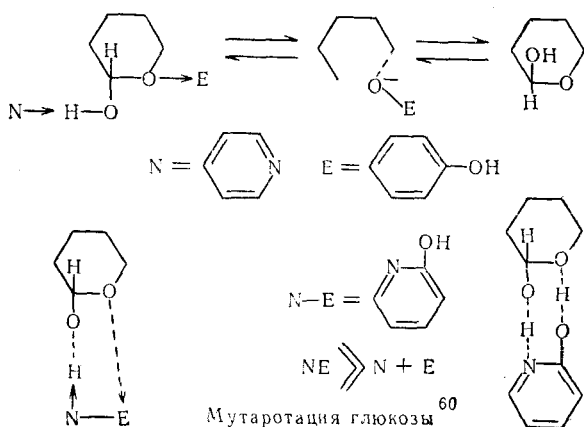
\* \* \*

Эта дискуссия указывает на преимущества, которые достигнуты благодаря применению основных положений и номенклатуры неорганической химии к области механизмов реакций металлоорганических соединений.

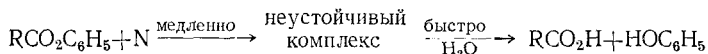
\* Действительная донорная способность лигандов (O, N, S, X и т. д.) зависит, конечно, от орбитальных возможностей, размера и заряда металла и лиганда. Обсуждение этой проблемы можно найти в работах<sup>54</sup> и<sup>55</sup>, в которых проведено деление различных металлов на две группы, в зависимости от сродства к лиганду.

Рассмотрение концепций, описанных выше, обнаруживает обнадеживающее сходство с некоторыми аргументами, высказанными ранее Швайном<sup>60</sup>, Бендером<sup>61</sup> и другими, в тех случаях, когда атом углерода рассматривается как главная точка или центр реакции.

Обзор литературы ясно свидетельствует о том, что общие представления и номенклатура электрофильного и нуклеофильного содействия (часто включая катализ) и многоцентровых процессов (часто включая биофункциональный катализ или электрофильно-нуклеофильный катализ) рассмотрены физико-химиками. Эти системы не всегда могут быть легко интерпретированы, как предполагают тщательные наблюдения\* в приводимых ниже примерах:



Электрофильно катализируемый гидролиз амидов<sup>62</sup>



Нуклеофильно катализируемый гидролиз фениловых эфиров<sup>62</sup>

Несомненно, что нуклеофильное содействие и многоцентровые механизмы реакций являются общими для всей Периодической системы. В действительности оказывается, что такие особенности не привлекли внимания, так как большинство кинетических исследований проводилось относительно углеродного центра, где эти особенности невозможно отличить, выделяя тем самым природу насыщенного углеродного центра. С увеличением интереса в отношении кинетических и механистических аспектов реакций элементов, отличных от углерода, эти идеи и концепции станут более важными и полезными.

\* Механизмы реакций, протекающих через стадию енолизации, и гидролиза амидов и эфиров установлены в основном путем изучения дейтериеобмена. Имеются данные, которые позволяют предположить, что можно провести более тщательное исследование источника наблюдаемого изотопного эффекта. Превосходное введение в эту сложную область дано в работах Бендера<sup>61, 63</sup>.

# ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
2. L. H. Sommer и сопр., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2210 (1961).
3. О. А. Реутов, Rec. Chem. Progress, **22**, 1 (1961).
4. D. J. Cram и сопр., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2183 (1961); **83**, 3688 (1961).
5. E. J. Corey, E. T. Kaiser, Там же, **83**, 490 (1961).
6. A. Stereiiwieser и сопр., Там же, **84**, 244 (1962).
7. H. L. Goering, P. L. Towns, B. Dittmer, J. Org. Chem., **27**, 736 (1962).
8. S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3747 (1955).
9. S. Winstein, Там же, **78**, 2597 (1956).
10. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1959**, 2530.
11. M. F. Hawthorne, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4296 (1958).
12. R. E. Dessy, Y. K. Lee, Там же, **82**, 689 (1960).
13. R. E. Dessy, J. Y. Kim, Там же, **83**, 1167 (1961).
14. R. E. Dessy, W. L. Budde, C. J. Woodruff, Там же, **84**, 1172 (1962).
15. M. M. Kreevoy, R. L. Hausen, Там же, **83**, 626 (1961).
16. E. D. Hughes, H. C. Volger, J. Chem. Soc., **1961**, 2359.
17. F. R. Jensen, L. D. Whipple, D. K. Wedergaertner, J. A. Landgrebe, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1262 (1959).
18. L. H. Gale, F. R. Yensen, I. A. Landgrebe, Chem. a. Ind., **1960**, 118.
19. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1959**, 2530.
20. O. Reutov, T. Karpov, E. Uglowa, U. Malyanov, Tetrahedron Letters, **19**, 6 (1960).
21. H. C. Brown, M. H. Murray, J. Org. Chem., **26**, 630 (1961).
22. S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3747 (1955).
23. K. Broderson, U. Schlenker, Ber., **94**, 3304 (1961).
24. О. А. Реутов, ДАН, **144**, 126 (1962).
25. M. Gielen, частное сообщение.
26. J. Hine, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1962, chap. 24, 25.
27. M. Gielen, J. Nasielsky, Bull. Soc. Chim. Belg., **71**, 32 (1962).
28. M. Gielen, J. Nasielsky, Там же (в печати).
29. R. Huisgen, Proc. Chem. Soc., **1961**, 357.
30. R. M. Pike, J. Org. Chem., **26**, 232 (1961).
31. R. M. Pike, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **80**, 885 (1961).
32. C. G. Swain, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4578 (1950).
33. А. Паркер, Усп. химии, **32**, 1270 (1963).
34. W. I. Sullivan, F. W. Swamer, W. J. Humplett, C. R. Hauser, J. Org. Chem., **26**, 2306 (1961).
35. R. F. Hudson, B. Saville, J. Chem. Soc., **1955**, 4114.
36. S. Winstein, R. G. Traylor, C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3741 (1955).
37. S. Winstein, R. G. Traylor, Там же, **77**, 3747 (1955).
38. R. E. Dessy, G. Reynolds, J. Y. Kim, Там же, **83**, 1167 (1961).
39. A. Corwin, M. A. Naylor, Там же, **69**, 1004 (1947).
40. F. Kaufman, A. H. Corwin, Там же, **77**, 6280 (1955).
41. L. Orgel, An Introduction to Transition Metal Chemistry, New York, 1960, cmp. 37.
42. W. E. Parham, J. M. Wilbut, J. Am. Chem. Soc., **81**, 607 (1959).
43. S. F. Birch, R. A. Dean, W. J. Hunter, J. Org. Chem., **23**, 1026 (1959).
44. A. A. Schilte, R. C. Taylor, J. Inorg. and Nuclear Chem., **9**, 211 (1959).
45. D. Leaver, F. Challenger, J. Chem. Soc., **1957**, 39.
46. D. Kosyegi, E. Salgo, Ztschr. Anal. Chem., **136**, 411 (1952).
47. Davies, L. H. Thomas, J. Chem. Soc., **1947**, 1446.
48. W. J. Lile, R. C. Menzies, J. Chem. Soc., **1950**, 617.
49. R. E. Dessy, F. E. Paulik, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1812 (1963).
50. H. Kuivila, частное сообщение.
51. G. F. Wright, Can. J. Chem., **36**, 358 (1958).
52. S. E. Coates, F. Glocking, N. D. Huck, J. Chem. Soc., **1952**, 4512.
53. H. Zeiss, Organometallic Chemistry, New York, 1960, cmp. 111.
54. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, Quart. Rev., **12**, 265 (1958).
55. R. T. Sanderson, Chemical Periodicity, New York, 1960, ch. 17.
56. R. E. Dessy, E. Grannen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3953 (1961).
57. R. D. Chambers, J. G. Livingstone, G. E. Coates, W. K. Muskgrave, J. Chem. Soc., **1962**, 4367.
58. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlich, A. W. Laubengayer, Там же, **81**, 3826 (1959).
59. R. E. Davis, C. L. Kibby, C. G. Swain, Там же, **82**, 5950 (1960).
60. C. G. Swain, J. F. Brown, Там же, **74**, 2534 (1952).
61. M. L. Bender, Chem. Rev., **60**, 53 (1960).
62. K. G. Wyness, J. Chem. Soc., **1958**, 2934.
63. M. L. Bender, E. J. Pollack, M. C. Nevea, J. Am. Chem. Soc., **84**, 595 (1962).
64. E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, New York, 1959, стр. 299.
65. R. Walkaevens, Memoire de License, Bruxelles, 1962.