

УДК 547.13 : 541.6

МНОГОЦЕНТРОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ФАКТОРЫ,
ОБЛЕГЧАЮЩИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ*

P. 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 I

Реакция	Переходное состояние	Классификация
$X-Y + N: \rightarrow N-Y + X:$	$ N \dots Y \dots X ^{\ddagger}$ или 	S_N2
$X-Y \xrightarrow{\text{медленно}} X: + Y$ $Y + N \xrightarrow{\text{быстро}} N-Y$ 	$ X \dots Y ^{\ddagger}$ 	S_N1
$\begin{array}{c} Y \\ \\ X \backslash \quad / N \\ \quad \\ \rightarrow N-Y + X \end{array}$		S_Ni
$X-Y + E \rightarrow E-X + Y$	$ E \dots X \dots Y ^{\ddagger}$	S_E2
$X-Y \xrightarrow{\text{медленно}} X: + Y$ $X: + E \xrightarrow{\text{быстро}} E-X$ 	$ X \dots Y ^{\ddagger}$ 	S_E1
$\begin{array}{c} Y \\ \\ X \backslash \quad / E \\ \quad \\ \rightarrow E-X + Y \end{array}$		S_Ei
$\begin{array}{c} X \quad X \quad Y \\ \quad + \quad \\ E-N \quad E \quad N \end{array}$	$ X \dots Y ^{\ddagger}$ 	S_F

* Перев. с англ. К. А. Билевича, J. Chem. Educ., 46, 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 Ингольда¹. 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
$X=Y + N: \xrightarrow{\text{медленно}} :X-Y$ N	$X-Y \begin{array}{c} \vdots \\ N \end{array} ^\ddagger \quad \left. \right\}$	Ad_N
$:X-Y + E \rightarrow X-Y$ N E N		
$X=Y + E \xrightarrow{\text{медленно}} X-Y$ E	$X=Y \begin{array}{c} \vdots \\ E \end{array} ^\ddagger \quad \left. \right\}$	Ad_E
$X-Y + N \rightarrow X-Y$ E N		
$X=Y + E-N \rightarrow X-Y$ E N	$X-Y \begin{array}{c} \vdots \\ E N \end{array} ^\ddagger \quad \left. \right\}$	Ad_F

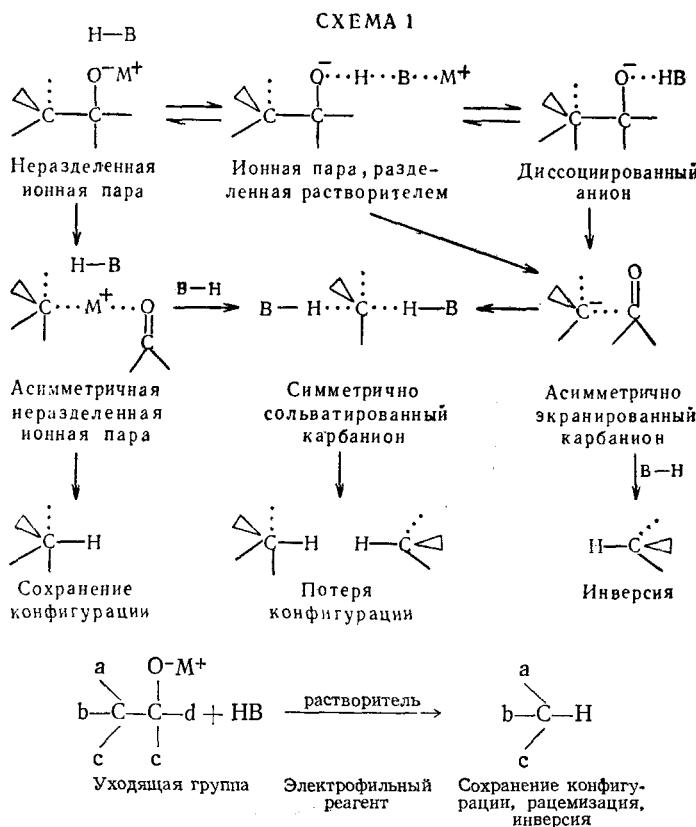
типа S_Ni протекают с сохранением конфигурации. Работами Зоммера было показано, что замещение у насыщенного атома кремния может протекать с сохранением конфигурации², вероятно, благодаря участию d -орбиты кремния, вследствие чего облегчается атака нуклеофильного реагента со стороны замещаемой группы.

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 соединений³, причем детальное исследование стереохимии и механизма не было проведено.

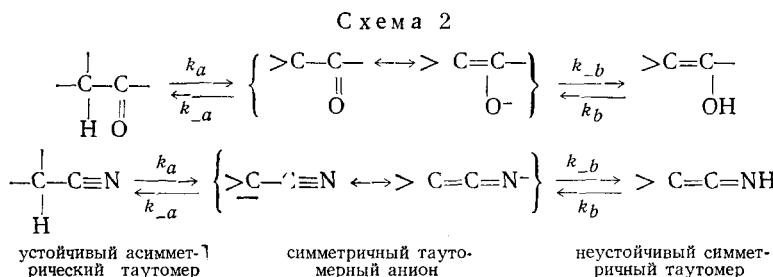
В настоящее время, однако, на основании великолепных работ Крама⁴ по изучению систем, представленных ниже, стало известно, что стереохимия реакции S_E1 аналогична стереохимии реакции S_N1 (схема 1).

Различные факторы, определяющие специфическое течение реакции в каждом конкретном случае, были обсуждены Крамом⁴, Кореем⁵, Штрайвизером⁶, Герингом⁷, главным образом на примере реакций дейтерообмена, которые протекают у оптически активного центра через промежуточное образование карбаниона. Температура, растворитель, наличие внутреннего протона, катион основания — все эти факторы оказываются весьма важными.

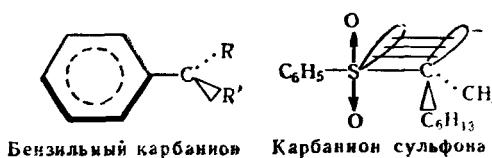
Были исследованы три различных типа оптически активных центров. Крам изучал обмен водорода в α -положении к нитрильной, амидной и



сложноЭфирной группам. Штрейтвизер и Крам исследовали обмен бензильного водорода; Корей, Геринг и Крам изучили реакции обмена *a*-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)



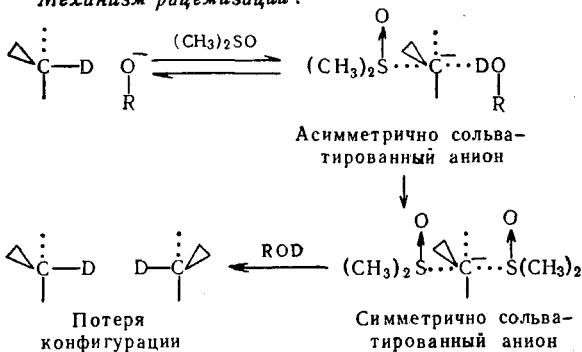
Последние два случая интересны в том смысле, что они проливают некоторый свет как на взаимосвязь упомянутых выше факторов, влияющих на течение реакции, так и на влияние структуры карбаниона.



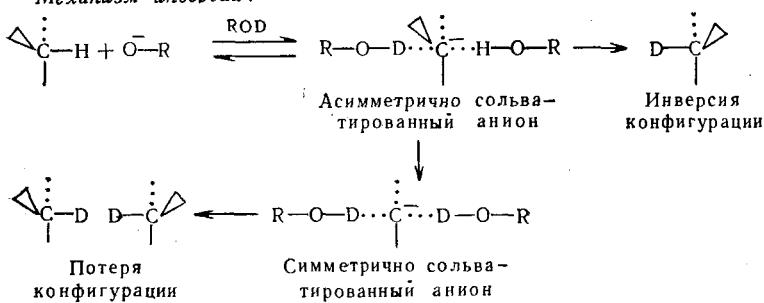
Карбанион сульфона, казалось бы, должен быть асимметричным вследствие стабилизирующего действия соседней SO_2 -группы, осуществляющегося посредством перекрывания (sp^3)²-орбиты карбаниона и свободной d -орбиты серы; в то же время бензильный карбанион скорее всего должен быть симметричным вследствие делокализации 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

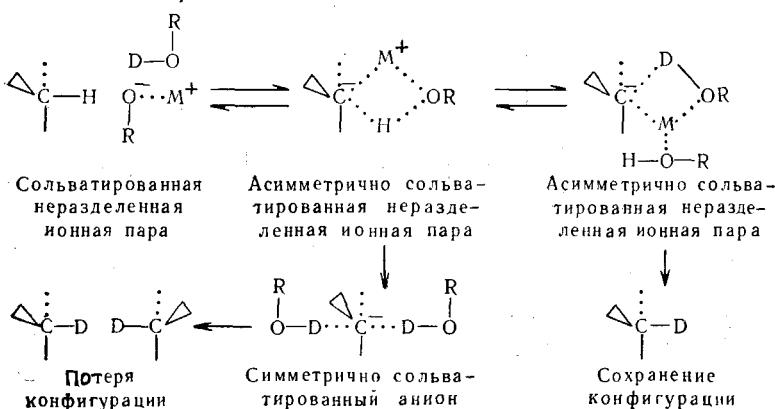
Механизм рацемизации:



Механизм инверсии:



Механизм сохранения конфигурации:



сольватации на стереохимию реакции дейтерообмена, 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 металлов являются активными ка-

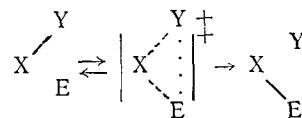
ТАБЛИЦА 3

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

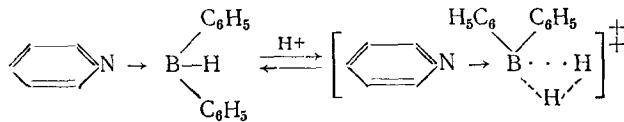
Класс	Карбанион	Оболочка растворителя	Примеры
I	Симметричный	Симметричная	2-фенил-2-бутиланион в диметилсульфоксиде — трет. бутилат калия или в трет.-бутиловом спирте — четвертичное аммониевое основание
II	Симметричный	Асимметрическая	2-фенил-2-бутиланион в трет.-бутиловом спирте — трет.-бутилат калия или в этиленгликоле — этиленгликолят калия
III	Асимметрический	Симметричная	2-фенилсульфонил-2-октиланион в диметилсульфоксиде — метилат калия или в трет.-бутиловом спирте — гидроокись тетраметиламмония
IV	Асимметрический	Асимметрическая	2-фенилсульфонил-2-октиланион 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 приводить к разделению зарядов в среде с плохо ионизирующей способностью.

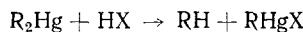
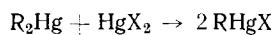
Различные аспекты S_E2 реакций были обсуждены Уинштейном^{8,9} и Чарманом с сотрудниками¹⁰. Уинштейн пришел к выводу, что в общем случае заранее трудно предсказать, будет ли при замещении происходить сохранение или обращение конфигурации. Эта неопределенность возникает вследствие того, что, в отличие 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 трехцентровой связи:



По меньшей мере об одном случае трехцентрового переходного состояния недавно сообщалось. На основании изучения дейтерообмена Хасорн¹¹ пришел к выводу, что расщепление B—H связи является трехцентровым 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

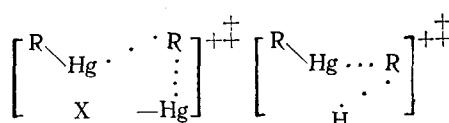
Относительная реакционная способность в реакциях
 $RHg + E - N \rightarrow RE + hgN$

R	Растворитель			
	HgI_2 диоксан ^{12,13}	HCl	$HClO_4$	HgX_2^{16} EtOH
		диметилсульфоксиддиоксан ¹⁴	$HOAc^{15}$...
CH_3	Очень медленно	1	1	1
C_2H_5	1,63	6,3	0,65	0,42
$n-C_3H_7$	1,86	3,9	0,36	...
$i-C_3H_7$	1,60	4,3

Рассмотрение этих данных указывает на два типа реакций.

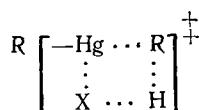
Чарман, Хьюз и Ингольд ($HgX_2/EtOH$) предположили, что они наблюдали S_E2 -реакцию. Три другие группы исследователей — Йенсен^{17, 18} в Калифорнии, Чарман и др.¹⁹ в Англии и Реутов²⁰ в СССР, используя оптически активные группы R (втор.-бутил, 4-метилциклогексил и изогептил), показали, что в различных экспериментальных условиях и аналогичных реакциях конфигурация сохраняется.

Переходные состояния типа, указанного ниже, кажутся весьма вероятными для реакций, описанных Чарманом и Кривоем ($HClO_4/HOAc$) и, возможно, для некоторых реакций Йенсена. В этом случае S_E2 -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 (Браун²¹ 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_2 в диоксане по сравнению с действием $HClO_4/AcOH$ или $HgX_2/EtOH$. Непонятно также, как указывал Йенсен, почему неполярные растворители и галоидводородные кислоты усиливают стереоспецифичность кислотного расщепления. Десси¹² интерпретировал кинетические данные, полученные при изучении первой реакции, как довод в пользу четырехцентрового переходного состояния, например,



Переходное состояние для реакции с 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 Гиленом²⁵, подтверждают правильность этого предположения. В табл. 5 представлены данные об относительных скоростях расщепления связи $C-Sn$ в различных растворителях.

Гилен указывал, что существует явная корреляция между данными, полученными в ряду оловоорганических соединений, и относительными скоростями расщепления связи $C-Hg$.

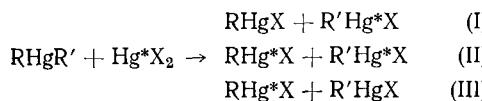
В обеих системах обнаруживаются две различные последовательности реакционной способности как функции R: первая в аprotонной и аprotонно-полярной среде ($CH_3 > R$), другая в протонной среде ($CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > i-C_3H_7$).

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

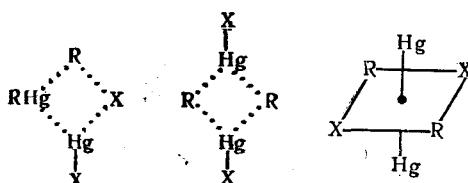
ТАБЛИЦА 5
 $R_4Sn + E - N$ растворитель $\rightarrow R_3SnN + RE$

R	E - N - растворитель			
	I_2 C_6H_5Cl ²⁵	HCl C_6H_6 ²⁶	I_2 $MeOH$ ²⁷	I_2 $AcOH$ ²⁸
CH ₃	1	1	1	0
C ₂ H ₅	11,5	8,8	0,12	0,37
n-C ₃ H ₇	4,5	3,8	0,01	0,04
i-C ₃ H ₇	13,5	3,7	...	0,004

* Проблема в целом может быть представлена, если рассматривать реакции



Уинштейн²² (R=неофил, R'=цикло-2-метоксициклогексил) и Десси^{12, 13} (R=фенил, R'=этил) нашли случай (II); Бродерсон²³ (R=фенил, R'=бутил) сообщил о случае (I), в то время как Реутов²⁴ (R=фенил, R'=этил) сообщил о случае (III). До тех пор, пока существует такая неопределенность, нельзя отдать предпочтение ни одному из возможных переходных состояний:

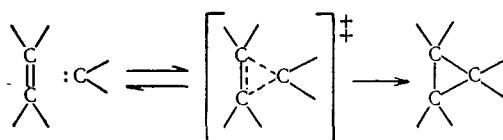


Дальнейшие исследования в различных условиях, вероятно, обнаружат сложную природу механизма этой реакции.

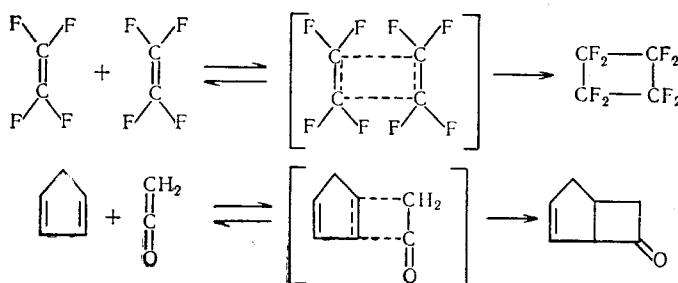
Многоцентровые механизмы

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.

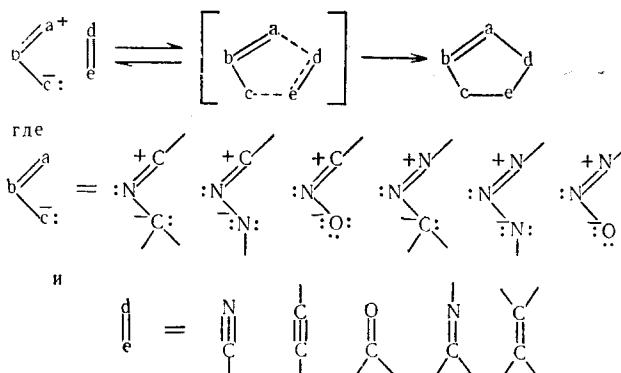
Трехцентровый процесс может быть постулирован для присоединения карбена²⁶, а также для кислотного расщепления В—Н-связи, упомянутого выше, однако об этом потенциально важном направлении реакций мало известно:



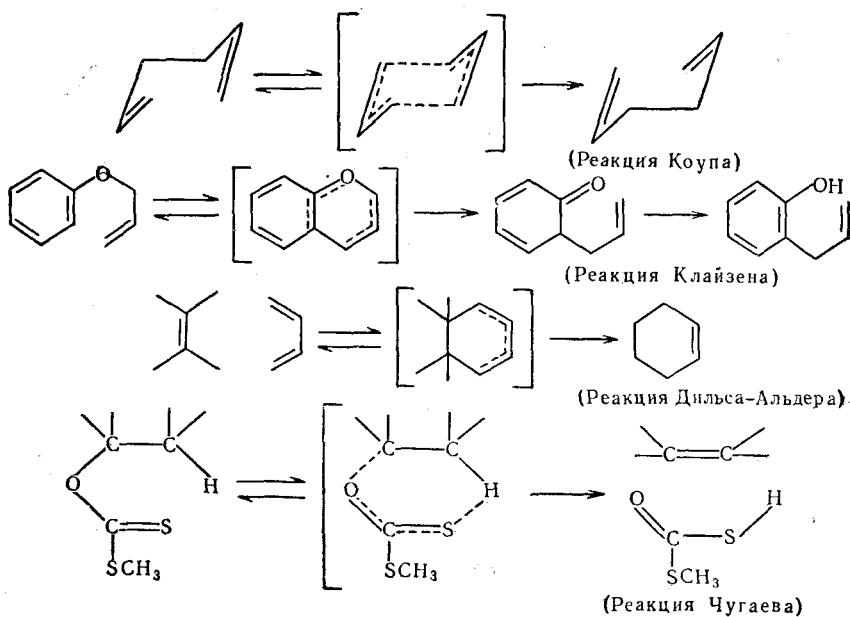
Четырехцентровые реакции в химии углерода встречаются крайне редко. В качестве примера можно привести димеризацию тетрафторэтилена или реакцию кетена с циклопентадиеном²⁶.



Пятицентровые переходные состояния недавно выдвинулись на передний план благодаря работам Хьюзгена²⁹ по 1,3-присоединению:



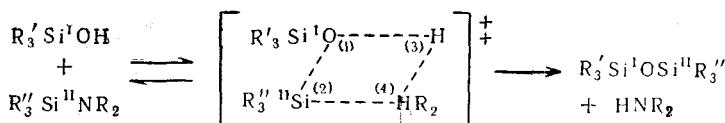
Шестицентровые реакции весьма обычны. Для примера можно привести реакции Коупа, Клайзена, Дильса — Альдера, Чугаева и пиролиз сложных эфиров:



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^{30, 31}:

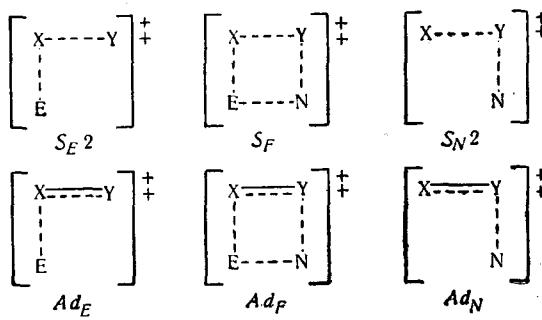


* Авторами собрана библиография по четырехцентровым механизмам в реакциях металлоорганических соединений. Эти механизмы были предложены самими исследователями, или имеющиеся в работе данные позволяют предположить четырехцентровый механизм: Li, Be, Mg (6 случаев), B (10 случаев), Hg (6 случаев), Zn, Cd, 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.

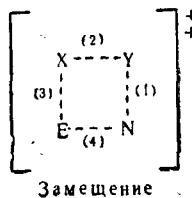
Изменение групп, связанных с атомом азота, влечет за собой изменение его основности, т. е. способности присоединять протон [участки (3) и (4)]. Таким образом, группы, обладающие $+I$ эффектом, будут увеличивать основность, а $-I$ — ослаблять. Исследование кинетических данных показало, что более основные 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 оказываться 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:

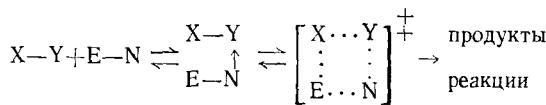


Хотя такие сопряженные процессы не могут быть одобрены исходя из соображений энтропии, во многих случаях они все же могут оказаться преобладающими, так как в случае таких процессов нет необходимости наличия больших зарядов на атомах, изменяющих связь, а потенциальный барьер не велик.

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 металлогорганических 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:

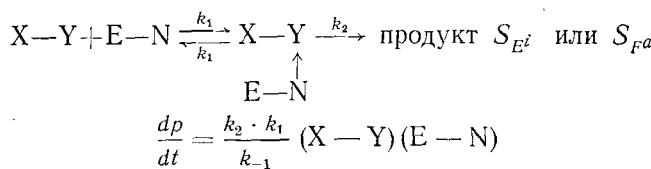


Сопряженные механизмы

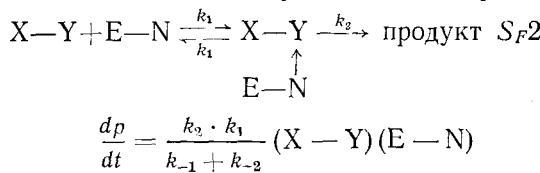
Можно считать, что при образовании связи в процессе 3 электрофильная с точки зрения E атака (E , N или $E-N$ обозначает атакующий реагент) является сопряженным процессом, протекание которого облегчается координацией N . Аналогичные рассуждения могут быть применены и для реакций присоединения*.

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.

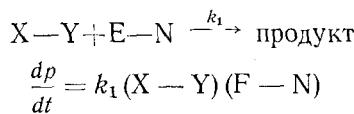
Следствием этого является четырехцентровое переходное состояние.



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-

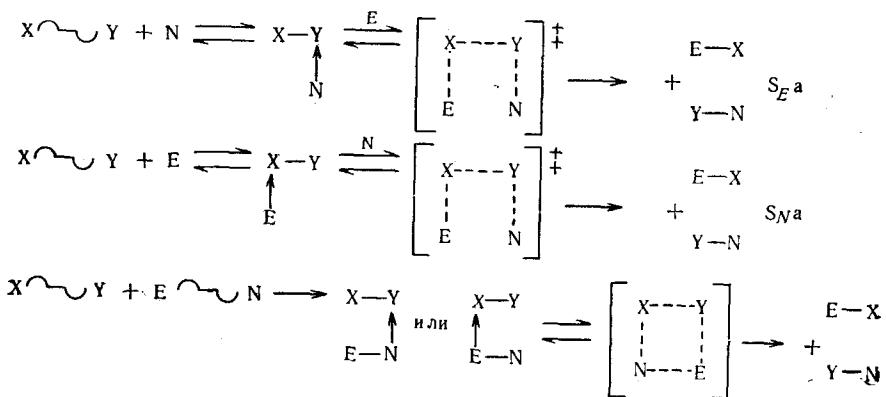
* Много данных может быть получено при рассмотрении реакций присоединения металлоорганических соединений. Если $R-M$ рассматривать как субстрат $X-Y$, а кратно связанные элементы $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{N}-$ как $E=N$, то можно получить некоторую аналогию с процессами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

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 лиганда на лиганд; с другой стороны, содействие вызывает увеличение реакционной способности в соседней части молекулы путем координации. Это увеличение реакционной способности является предметом данной статьи.

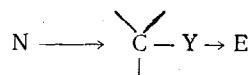
Химия таких координированных лигандов молодой и новый раздел в области неорганической химии; существует усиливающаяся тенденция рассматривать алкильные и арильные группы, связанные с металлом как лиганды.

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 $S_E 1$ или $S_N 1$ реакций.

В химии углерода концепция электрофильного содействия ясно проявляется в «пуш-пульном» механизме Швайна³¹. Было показано, что в реакциях замещения органических галогенидов в бензольном растворе

ре всегда участвует как нуклеофильный (или толкающий) реагент, атакующий углерод, так и электрофильный (или тянувший) реагент; атакующий галоген, независимо от того, является ли данная реакция реакцией типа S_N1 или S_N2

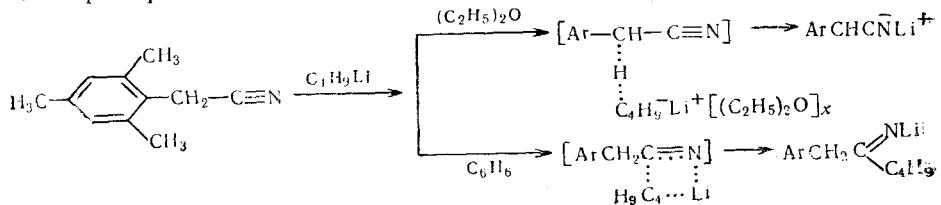


Электрофильное содействие в реакциях наблюдалось благодаря влиянию растворителей или прибавлению раствора солей ртути или серебра или других незаряженных электролитов. Для иллюстрации этих положений рассмотрим S_N1 реакцию трифенилхлорметана с фенолом и метанолом с использованием бензола в качестве растворителя. 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 потребуется только метанол, но реакция протекает значительно быстрее, чем в отсутствие фенола. Увеличение скорости вызвано большим электрофильным содействием фенола по сравнению с метанолом в «пуш-пульном» механизме.

В протонных растворителях трудно наблюдать указанный выше эффект, и только, когда растворитель относительно неэффективен как в отношении нуклеофила, так и электрофилы 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. Паркер³² 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 π -связи между нитрильной связью и ионом серебра.

Важность влияния сольватации катиона в реакциях металлоорганических соединений может быть легко проиллюстрирована на следующем примере³³:



В эфире, где ион лития сильно сольватирован, независимый бутильный карбанион открывает протон от субстрата, в то время как в бензole, 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 наблюдаваться³². Не является неожиданным, что кинетические данные, свидетельствующие о нуклеофильном содействии анионов, получены совсем недавно, ибо, как справедливо указали Хадсон и Савиль³⁴, 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 (Cl^- по сравнению с Br^- , I^-) и их потенциальной важности как нуклеофильных реагентов. Если используются аprotонные 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 аprotонных 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 аprotонных 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).

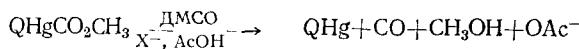
Рассмотрение этих концепций приводит к заключению, что нуклеофильное содействие должно успешно проявляться в аprotонных или диполярных растворителях, таких, как диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил или углеводороды.

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 взаимодействие³⁵⁻³⁸, 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^{39, 40}.

Таким образом, как предполагают поправки Гиlena для разрыва связей C—Hg и C—Sn, всегда, когда растворитель препятствует участию в реакции нуклеофил, 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).

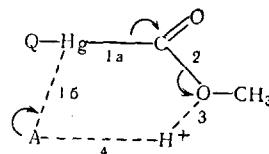
В ряду металлоорганических соединений по меньшей мере в двух случаях получены определенные кинетические данные, свидетельствующие о сопряженном механизме. В обоих случаях реакция проводилась в диметилсульфоксиде (ДМСО) — растворителе, который должен усиливать потенциальную активность содействующего реагента.

В первой реакции изучалось разложение карбметоксипроизводных ртути при действии разбавленных кислот



Уксусная кислота не разлагает фенилкарбметоксиртуть, но при добавление 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) σ -связь, образованная посредством передачи лиганда 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) π -противосвязь, образованная занятой p -орбитой ртути (или sp^x гибридизованной орбитой) лиганда и пустой p -орбитой ртути⁴¹. Тот факт, что фосфор не может служить содействующим реагентом, свидетельствует о важности π -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 выделены⁴²⁻⁴⁸, 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 π -противосвязи, которое вызывает 1б. Последнее может быть также результатом наведенной поляризации под влиянием содействующего реагента. В результате этого увеличивается свобода COOCCH_3 -группы и, следовательно, электронная плотность на атоме кислорода метоксильной группы. Тем самым, атака протона облегчается, или асистируется, 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 статье⁴⁹.

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^{50, 51}, 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 катализической. Полученный ряд активности значительно отличается от ряда, полученного в случае производных ртути — $Cl^- > Br^- > I^- > (C_6H_5)_3P \rightarrow O$. Интересно отметить, что Куивила⁵⁰ 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 металлорганических 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 Хук⁵² сообщили, что скорость расщепления диметилбериллия соединениями, содержащими атом водорода, уменьшается в ряду $ROH > R_2NH > RSH$. Аналогично, расщепление связи В—С легче протекает при действии карбоновых кислот, чем HCl ⁵³, так как кислород является лучшим донором, чем галоген*.

Скорость реакции $LiBH_4$ с НА увеличивается в ряду $A = C_5H_5$, C_4H_5N , трет.- BuO , CH_3O , в то время как значения k_a этих кислот возрастают в ряду $A = C_4H_5N$ трет.- BuO , CH_3O , C_5H_5 ⁵⁶. Наконец, Коц⁵⁷ ввел почти аналогичную концепцию для объяснения различной ориентации при разрыве связи $Hg—C$ в реакциях $C_6F_5HgR + HCl \rightarrow$ и $C_6F_5HgR + Br_2 \rightarrow$. При присоединении металлоорганических соединений (RM) к ненасыщенным связям ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ — или $-\text{C}\equiv\text{N}$) координация нуклеофильного гетероатома с металлом способствует последующей атаке и образованию $R—\text{C}\leftarrow$ 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.

Бронштейн⁵⁸ показал, что связь $C—M$ в $(C_2H_5)_3Al$ и $(C_2H_5)_3Ga$ ослабляется при сольватации эфиром, а связь $B—H$ в BH_4^- слабее, чем в BH_3 ⁵⁹.

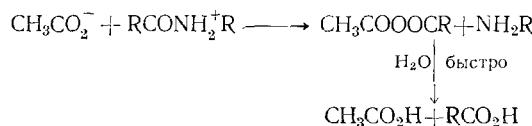
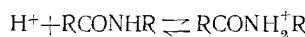
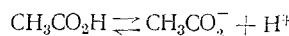
* * *

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

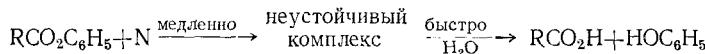
* Действительная донорная способность лигандов (O, N, S, X и т. д.) зависит, конечно, от орбитальных возможностей, размера и заряда металла и лиганда. Обсуждение этой проблемы можно найти в работах⁵⁴ и⁵⁵, в которых проведено деление различных металлов на две группы, в зависимости от сродства к лиганду.

Рассмотрение концепций, описанных выше, обнаруживает обнаруживающее сходство с некоторыми аргументами, высказанными ранее Швайном⁶⁰, Бендером⁶¹ 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 амидов⁶²



Нуклеофильно катализируемый гидролиз фениловых эфиров⁶²

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 невозмож но отличить, выделяя тем самым природу насыщенного углеродного центра. С увеличением интереса в отношении кинетических и механических 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 дейтерообмена. 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^{61, 63}.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Ингольд, *Механизм реакций и строение органических соединений*, ИЛ, М., 1959.
2. L. H. Sommer и сотр., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2210 (1961).
3. O. A. Reutov, *Rec. Chem. Progress*, **22**, 1 (1961).
4. D. J. Cram и сотр., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2183 (1961); **83**, 3688 (1961).
5. E. J. Corey, E. T. Kaiser, Там же, **83**, 490 (1961).
6. A. Stereitwieser и сотр., 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. Dessaу, Y. K. Lee, Там же, **82**, 689 (1960).
13. R. E. Dessaу, J. Y. Kim, Там же, **83**, 1167 (1961).
14. R. E. Dessaу, W. L. Budde, C. J. Woordruf, Там же, **84**, 1172 (1962).
15. M. M. Kreevoy, R. L. Hauser, 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. Brodersen, U. Schlenker, *Ber.*, **94**, 3304 (1961).
24. O. A. Рeутов, *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. Taylor, C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3741 (1955).
37. S. Winstein, R. G. Taylor, Там же, **77**, 3747 (1955).
38. R. E. Dessaу, 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. Paham, J. M. Wilburt, *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. Dessaу, 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. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Rev.*, **12**, 265 (1958).
55. R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, New York, 1960, ch. 17.
56. R. E. Dessaу, E. Grannen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3953 (1961).
57. R. D. Chambers, J. G. Livingstone, G. E. Coates, W. K. Musgrave, *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.