

УДК 547.121

О РОЛИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ

З. В. Тодрес

Рассмотрены принципиальные примеры таких реакций замещения, которые включают промежуточную стадию одноэлектронного переноса. Уделено внимание причинам, делающим эту стадию существенной, и проанализирована ее связь с другими стадиями механизма. Отмечена неосновательность применения представлений об одноэлектронном переносе к механизму всех без исключения реакций замещения. Обсуждены случаи активации замещения в условиях, благоприятствующих электронному переносу. Обоснована актуальность исследований в этом направлении и сформулированы некоторые ближайшие задачи.

Библиография — 68 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	260
II. Понятие о стадии одноэлектронного переноса в реакции замещения	260
III. Вопросы теории	262
IV. Роль одноэлектронного переноса в реакциях ароматического замещения	269
V. Одноэлектронный перенос в ходе алифатического замещения	281

I. ВВЕДЕНИЕ

Задача настоящего обзора состоит в том, чтобы обсудить доводы, свидетельствующие в пользу наличия стадии одноэлектронного переноса в механизме некоторых реакций замещения. За границами рассмотрения оставлено большое число работ, в которых существование такой стадии хотя и объясняет наблюдаемые факты, но обосновывается в основном логическими соображениями. Главное внимание уделено реакциям, для которых стадия электронного переноса доказана. При этом в обзор введены примеры, являющиеся принципиальными. Обсуждены причины, делающие стадию электронного переноса реальной, и взаимные связи этой стадии с другими стадиями механизма. Наряду с реакциями, явно идущими через стадию одноэлектронного переноса, рассмотрены случаи, когда образование ион-радикалов происходит не на основном, а на побочном пути превращения. Показано, что в некоторых реакциях можно повысить выход и скорость образования конечных продуктов, если создать условия, благоприятные для протекания стадии электронного переноса.

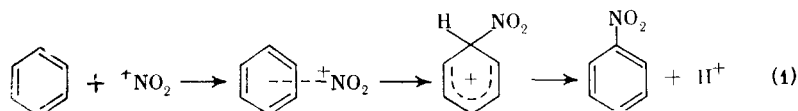
II. ПОНЯТИЕ О СТАДИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Представления об одноэлектронном переносе как о промежуточной стадии реакций неорганической химии оказались очень плодотворными и получили обширное экспериментальное обоснование в 40—50 гг. нашего столетия. Развитие этих представлений шло одновременно с разработкой основ ядерной химии и технологии¹. Вопросу о роли одноэлектронного переноса в реакциях органической химии посвящены работы

последних пятнадцати лет²⁻⁸. Именно в эти годы развитие новых методов изучения нестабильных или малостабильных частиц, какими являются продукты электронного переноса, открыло возможности широкого их изучения. Можно сказать, что такие частицы были весьма мало знакомы органической химии на более ранних этапах.

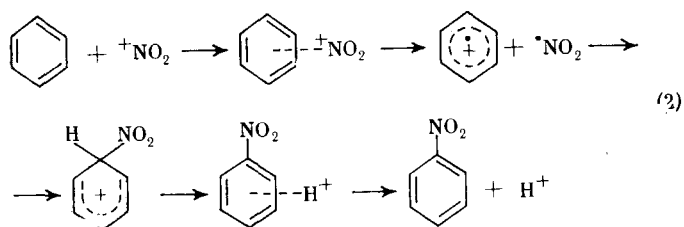
После первых работ, обративших внимание химиков-органиков на важную роль одноэлектронного переноса в реакциях, многие исследователи стали рассматривать механизмы чуть ли не всех превращений с точки зрения окислительно-восстановительных взаимодействий. Однако расширение опытных данных показало, что представлениями об одноэлектронной стадии следует пользоваться умеренно (ср.⁹ и ¹⁰).

Представления об одноэлектронном переносе на промежуточной стадии реакции предполагают, что реагент и субстрат вступают между собой в окислительно-восстановительное взаимодействие. Последующие стадии включают сочетание продуктов, возникающих в результате окислительно-восстановительной реакции. Рассмотрим в качестве примера нитрование бензола¹¹⁻¹³. Замещение проходит через стадии, указываемые схемой (1)¹⁴.

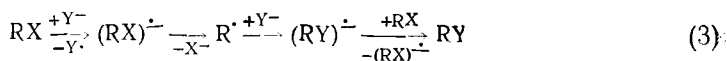


Процесс начинается с образования π -комплекса, что отвечает частичному переносу заряда. Далее происходит перегруппировка π -комплекса в σ -комплекс, затем отщепление легкой частицы — протона. В рамках теории возмущений¹⁴ это формулируют как образование переходного состояния «от возмущения π -системы до возмущения определенного атома углерода». Изолированную стадию электронного переноса теория возмущений, однако, не рассматривает¹⁴. Вместе с тем из теоретической работы¹⁵ следует, что приближение реагента к атакуемой связи субстрата изменяет уровни энергий нижней свободной орбитали (НСО) и верхней занятой орбитали (ВЗО). От степени возмущения зависит величина межмолекулярного расстояния, при котором возможна стадия одноэлектронного переноса. При большом расстоянии продукты, образующиеся на этой стадии, будут выходить в объем реакционного раствора, при малом — рекомбинировать в «клетке» растворителя¹⁵.

Квантовохимические расчеты¹² показывают, что НСО катиона нитрония имеет энергию $-11,0$ эв, а ВЗО бензола — энергию $-9,24$ эв. Это делает теоретически вероятной еще одну стадию нитрования, а именно перенос электрона (единичного заряда) с ВЗО бензола на НСО катиона нитрония; стадия изображена на общей схеме (2). Частицы, входящие в бирадикальную пару, могут объединиться — получится σ -комплекс.



Таким образом, одноэлектронный перенос состоит в переходе единичного заряда, а не частичного заряда, как в π -комплексе. Частичный перенос приводит к комплексам переноса заряда (КПЗ), полный перенос — к ион-радикалам, радикалам или ионам. Конечный продукт может образоваться в результате сочетания радикалов из реагента и субстрата, как на схеме (2). Возможно и другое направление, а именно разложение ион-радикала субстрата с образованием нового радикала, способного к реакции со второй молекулой реагента. Это направление указано на примере реакции нуклеофильного замещения (3)⁸. Такие реакции наблюдаются как среди ароматических, так и алифатических соединений; их классифицируют как реакции $S_{RN}1$.



В реакциях типа $S_{RN}1$ стадия одноэлектронного переноса тоже играет важную роль, инициируя превращение и сообщая ему цепной характер.

Рассмотрим подробнее теоретические предпосылки, а затем проанализируем опытные данные, характеризующие роль одноэлектронного переноса в механизме реакций замещения.

III. ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

1. Термодинамические условия одноэлектронного переноса

Электронный перенос может идти только тогда, когда разность между потенциалом ионизации донора (I_D) и электронным сродством акцептора (E_A) больше нуля ($I_D - E_A > 0$). Для определения знака такой разности можно сопоставить уровни энергий ВЗО и НСО субстрата и реагента. Для процессов электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ряду указанные сопоставления можно сделать, пользуясь рис. 1. Видно, что уровни НСО электрофильных реагентов расположены глубже, чем уровни ВЗО в молекулах ароматических субстратов. Это в принципе создает возможность перехода электрона с уровня ВЗО субстрата на уровень НСО реагента. Для реакции нитрования бензола такая стадия и учтена в схеме (2). Из этого же рис. 1 видно, что уровень ВЗО гидроксил-аниона расположен выше уровней НСО молекул субстратов, а уровень ВЗО аниона хлора лежит выше уровня НСО нитробензола. Отсюда следует, что при взаимодействии ароматического субстрата с нуклеофильным реагентом вероятна стадия электронного переноса.

Расчет, результаты которого приведены на рис. 1, выполнен около 20 лет назад. Естественно, что теперь нужно было бы иметь более позднее подтверждение этих результатов. Недавние расчеты Эпиотиса¹⁶ показали, что соотношения типа приведенных на рис. 1 подтверждаются, причем они справедливы для более широкого набора субстратов и реагентов. Работа Эпиотиса была направлена на установление соответствий между реакционной способностью отдельных положений молекулы субстрата и величиной спиновой плотности в тех же положениях ион-радикала. Свои расчеты Эпиотис строил на основе теории возмущений, которая, повторяем, не рассматривает электронный перенос как изолированную стадию. Вместе с тем для дальнейшего изложения большой интерес представляет полученная Эпиотисом принципиальная схема орбитальных взаимодействий в переходном состоянии электрофильного, нуклеофильного и радикального ароматического замещения (рис. 2).

На рис. 2 показаны типы орбитальных взаимодействий, которые для нуклеофильного и электрофильного замещения аналогичны обсужден-

ным в связи с рис. 1. Для радикального замещения тип взаимодействия определяется природой радикала R^\cdot . Если атакующий радикал является нуклеофильным и имеет низкий потенциал ионизации, то для него определяющим будет взаимодействие донорного типа (с НСО). Для электрофильного радикала с высоким потенциалом ионизации решающим должно быть взаимодействие акцепторного типа (с ВЗО).

Следует отметить, однако, что как расчеты¹², так и расчеты¹⁶ выполнены без учета влияния внешних факторов замещения: сольватации и координации частиц в растворе, образования водородных связей, стерических препятствий и пр. В определенных случаях эти факторы могут стать решающими и направить реакцию по иному пути. Важное значение имеет и природа реагирующих частиц. Недавно были предприняты

расчеты¹⁷, направленные на установление склонности тех или иных реагентов к взаимодействию с субстратом по ионному пути или по ион-радикальному пути. Разница между этими путями видна из сравнения схем

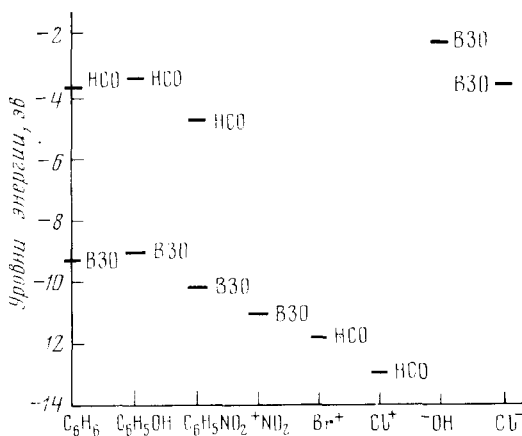


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней субстратов и регионов для замещения в ряду бензола¹²

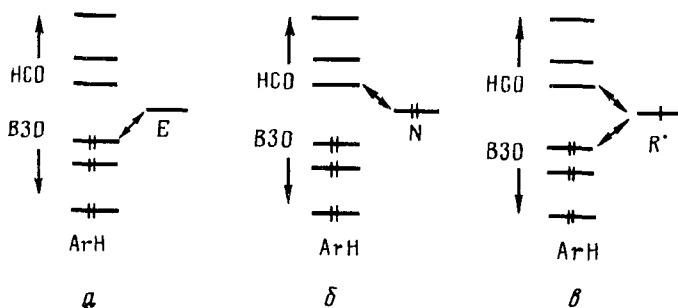


Рис. 2. Принципиальная диаграмма орбитальных взаимодействий ароматической молекулы (ArH) с электрофилом (E), нуклеофилом (N) и радикалом (R^\cdot)¹⁶

(1) и (2). Для бензола, например, оказалось, что при взаимодействии с протоном одноэлектронный механизм выгоден до тех пор, пока субстрат и реагент не сблизятся до расстояния 1,5—2 Å. Реакция бензола с катионом нитрония может идти по схеме (2) лишь в интервале расстояний от 1,5 до 2,5 Å, а бензол и весьма реакционноспособный метил-катион при любых расстояниях будут взаимодействовать только по ионному механизму.

Электронному переносу предшествует образование КПЗ: $D + A \rightarrow [D^{\delta+}, A^{\delta-}] \rightarrow [D^{\dot{+}}, A^{\dot{-}}]$. При добавочной поляризации КПЗ под влиянием третьей молекулы (донора, или акцептора, или растворителя) электронный перенос облегчается⁵.

Перенос электрона в системе реагент — субстрат может происходить при слабом перекрытии соответствующих орбиталей или при включении мостиковых групп — посторонних ионов, молекул растворителя. Электронный перенос совершается в течение весьма короткого времени, равного 10^{-15} сек. Это время меньше того, какое нужно для изменения положения ядер реагирующих молекул. Передвижения ядер происходят в течение 10^{-13} сек или дольше⁵. Следовательно, изменение положения ядер осуществляется примерно в 100 раз медленнее, чем изменение электронного состояния. В согласии с принципом Франка — Кондона⁵ принимают, что во время электронного перехода положение ядер сохраняется неизменным. Это значит, что реакция электронного переноса успевает пройти в те весьма малые промежутки времени, которые отвечают выгодному расположению реагента, субстрата и частиц, содержащихся в растворе.

2. Донорно-акцепторные свойства реагирующих частиц и кинетика реакций замещения

Установлено¹⁸, что взаимодействие ряда гетероароматических молекул с электрофильными реагентами идет тем быстрее, чем ниже потенциал ионизации субстрата. Расчетные величины констант скорости таких реакций согласуются с опытными только при использовании¹⁹ модели, учитывающей донорные свойства гетероароматической молекулы (см. рис. 3).

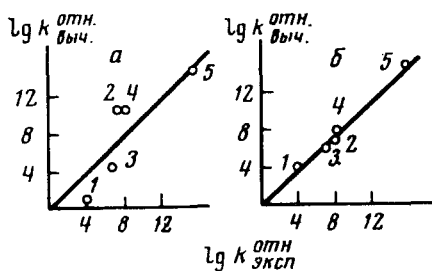


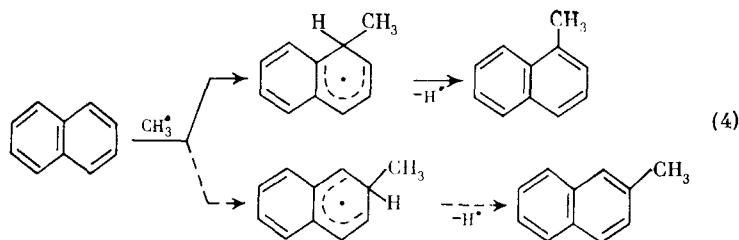
Рис. 3. Зависимость между экспериментальными и вычисленными относительными константами скорости обмена дейтерия на протон для гетероароматических соединений: 1 — тиофен-3-D, 2 — тиофен-2-D, 3 — фуран-3-D, 4 — фуран-2-D, 5 — пиррол-2-D¹⁹; а — $k^{\text{отн.}}_{\text{выч.}}$ получены с учетом только энергии локализации, которая пропорциональна энергии активации электрофильного замещения; б — $k^{\text{отн.}}_{\text{выч.}}$ получены с учетом не только энергии локализации, но и потенциала ионизации молекулы, вступающей в дейтерий-протонный обмен

Константы скорости нитрования ароматических углеводородов ацетилнитратом в уксусном ангидриде, вычисленные относительно бензола ($k^{\text{отн.}}$), линейно зависят (см. рис. 4) от потенциала ионизации (I) этих углеводородов²⁰. Такое же соотношение связывает потенциалы ионизации и относительные константы скорости изотопного обмена водорода в кислой среде для ароматических соединений (см. рис. 5)²⁰.

В случае радикального замещения кинетика и направленность реакции должны определяться степенью локализации электронной плотности в отдельных положениях молекулы, а не потенциалом ее ионизации или величиной сродства к электрону. Однако оказывается, что скорость радикального замещения в ряду алкилбензолов линейно зависит от потенциала ионизации, так же как и для других реакций, включающих состояния с разделением зарядов²¹. Это подтверждает и зависимость ориентации при метилировании нафталина от степени полярности растворителя²² (в качестве источника метильных радикалов использовали перекись ацетила).

В молекуле нафталина π -электронная плотность распределена неравномерно: в положении α она больше, чем в положении β . Это обеспечивает связывание метильного радикала по преимуществу с α -углеродным

атомом нафталина. Если метилирование нафталина идет по схеме гомолитического замещения (4), то оно не связано с появлением заряженных промежуточных состояний. Это значит, что ориентация при замещении не должна зависеть от степени полярности среды.



Рассматривая реакцию (4), надо подчеркнуть, что ни метильный радикал, ни молекула нафталина сами по себе никак не могут поляризоваться в полярном растворителе и дать состояния с разделением заря-

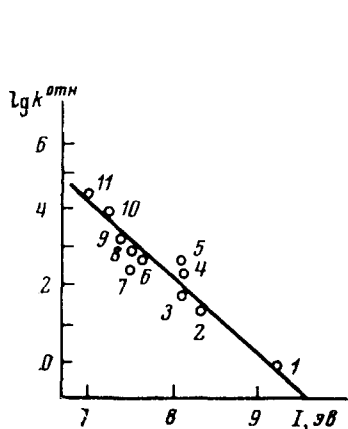


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость между I и $k^{\text{отн}}$ для нитрования следующих aromatic соединений: 1 — бензол, 2 — бифенил, 3 — нафталин, 4 — фенантрен, 5 — трифенил, 6 — хризен, 7 — флуорен, 8 — флуорантен, 9 — коронен, 10 — пирен, 11 — перилен²⁰

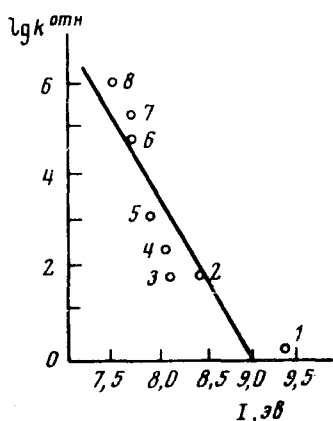


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость между I и $k^{\text{отн}}$ изотопного обмена водорода в кислой среде для следующих aromatic соединений: 1 — бензол, 2 — бифенил, 3 — трифенил, 4 — нафталин, 5 — хризен, 6 — пирен, 7 — 1,2-бензантрацен, 8 — антрацен, 9 — перилен²⁰

дов. Для метильного радикала дипольность не характерна, а нафталин имеет слишком высокий для этого потенциал ионизации²². Однако из табл. 1 ясно следует, что степень селективности гомолитического метилирования нафталина падает с ростом полярности растворителя. Чем больше полярность растворителя, тем эффективнее стабилизация полярного переходного состояния, а значит, по Хэммонду²⁴, тем сильнее снижается энергия активации процесса образования заряженных частиц.

В случае гомолитического метилирования нафталина полярность растворителя оказывает столь существенное воздействие на селективность реакции, что авторы работы²² объясняют этот эффект образованием частиц, несущих не дробный, но единичный заряд. Схема (5) показыва-

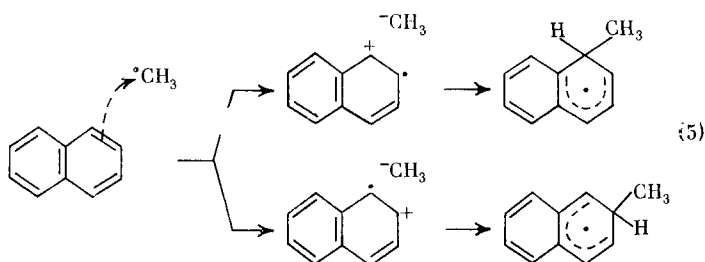
ТАБЛИЦА 1

Влияние полярности растворителя на степень селективности гомолитического метилирования нафталина²²

Растворитель	ϵ *	Отношение выходов α - и β -метилнафталинов	Растворитель	ϵ *	Отношение выходов α - и β -метилнафталинов
Бензол	2,3	7,0	о-Дихлорбензол	9,9	5,8
Хлорбензол	5,6	6,2	Пиридин	12,3	4,0

* В качестве характеристики полярности взята статическая диэлектрическая постоянная ϵ , что справедливо при сравнении данных растворителей, относящихся к одному ряду ароматических соединений²³.

ет, как при взаимодействии реагента и субстрата возникают катион-радикалы нафталина. При этом важно, что степень стабилизации катион-радикала нафталина не зависит от того, локализован ли положительный заряд у α - или у β -углеродного атома.



Из-за стабилизации полярным растворителем α - и β -«катионов» активность α - и β -положений нафталина различается уже не столь резко, а в соответствии с этим снижается степень селективности метилирования. Если в бензоле ($\epsilon=2,3$) α -метилнафталина образуется в семь раз больше, чем β -метилнафталина, то в пиридине ($\epsilon=12,3$) только в четыре раза больше²².

3. Ориентация при замещении и распределение спиновой плотности в ион-радикале реагирующей молекулы

Если взаимодействие субстрата и реагента начинается с одноэлектронного переноса, должна образоваться бирадикальная пара. Характер последующего превращения должен зависеть от свойств участников бирадикальной пары. В частности, ион-радикал субстрата может превратиться в σ -электронный радикал с выбросом ионогенной группы. Тогда взаимодействие σ -радикала с реагентом приведет к ион-радикалу конечного продукта, и сочетание этих частиц должно идти по месту свободной валентности радикала. Если ион-радикал субстрата не склонен к выбросу ионогенной группы, то возможно сочетание его с радикалом из реагента. При этом возникновение новой связи наиболее вероятно в положении, где спиновая плотность максимальна. Иначе говоря, должно существовать соответствие между характером распределения спиновой плотности в ион-радикале и ориентацией заместителя, вступающего в то или иное положение соответствующей незаряженной молекулы.

Количественные характеристики распределения спиновой плотности можно получить из спектра ЭПР ион-радикала. Спектр ЭПР позволяет определить константу сверхтонкого взаимодействия для i -того атома во-

дорода, a_i^H . Эта константа прямо пропорциональна спиновой плотности на i -том атоме углерода, с которым связан i -тый атом водорода²⁵.

При этом для одной и той же молекулы возможна различная делокализация неспаренного электрона в ион-радикалах с зарядами различных знаков²⁶. Следовательно, рассматривая электрофильное замещение, данные по ориентации нужно соотносить со свойствами катион-радикала, тогда как при нуклеофильном замещении нужна корреляция со свойствами анион-радикала. Отметим, что при замещении соединений ароматического ряда образование катион- или анион-радикалов экспериментально установлено²⁵.

Как видно из табл. 2, ориентация при электрофильном замещении

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление свойств ряда ароматических соединений и соответствующих им катион-радикалов

Соединение	Реакция	Реакционная способность различных положений	Порядок изменения a_i^H различных положений
N, N-диметиланилин	Бромирование	$4 > 2 > 3^{27}$	$4 > 2 > 3^{28}$
Нафталин	Нитрование	$1 > 2^{29}$	$1 > 2^{30}$
Нафталин	Обмен T—H	$1 > 2^{31}$	$1 > 2^{30}$
Антрацен	Ацилирование	$9 > 1 > 2^{25}$	$9 > 1 > 2^{30}$
Бифенилен	Нитрование	$2 > 1^{32}$	$2 > 1^{33}$
Азулен	Нитрование	$1 > \text{других}^{34}$	$1 > \text{других}^{35}$

ароматических соединений четко соотносится с величинами a_i^H соответствующих катион-радикалов.

При нитровании азулена самым активным оказывается положение 1³⁴, и в том же положении катион-радикала максимальна электронная плотность³⁵. В анион-радикале азулена, однако, максимум плотности сосредоточен в положении 6^{36, 37}.

Интересные совпадения найдены и для нуклеофильных реакций. Относительные скорости замещения хлора в нитрохлорбензолах под действием различных нуклеофильных реагентов хорошо согласуются с величинами констант a_i^H анион-радикалов. Правда, для этого приходится опираться на величины a_i^H анион-радикалов нитропроизводных, не содержащих хлора. (При переходе от нитрохлорбензола к нитробензолу константы СТВ соответствующих анион-радикалов почти не изменяются.) Табл. 3 показывает, что константа a_2^F (a_6^H) * анион-радикала 4-хлорнитробензола близка к a_2^H (a_6^H) анион-радикала нитробензола; точно такое же соответствие констант a_6^H и a_4^H наблюдается для пары 2-хлорнитробензол — нитробензол. При этом в анион-радикале нитробензола $a_4^H > a_2^H$. Замещение хлора в 4-хлорнитробензоле на этоксил проходит легче и требует меньшей энергии активации, чем такое же замещение в 2-хлорнитробензоле. Для анион-радикала 1,3-динитробензола спиновая плотность в положении 4 больше, чем в положении 2 ($a_4^H > a_2^H$). Соответственно активность 1,3-динитро-4-хлорбензола в нуклеофильном замещении больше, чем 1,3-динитро-2-хлорбензола. Вытеснение хлора метоксидным ионом¹⁶ в 4-хлор-3-метилнитробензоле идет быстрее, чем в 6-хлор-3-метилнитробензоле (табл. 4, № 1, 2). Это согласуется с тем, что в анион-радикале 3-метилнитробензола спиновая плотность в положении 4 больше, чем в положении 2⁴¹, ср. со схемой (6). Такое же соот-

* Для замещенных нитробензола отсчет положений ведется от атома, связанного с нитрогруппой.

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление величин a_i^H и $E_{\text{акт}}$ замещения хлора на этоксигруппу при обработке нитро- и динитрохлорбензолов смесью этилового спирта с пиперидином

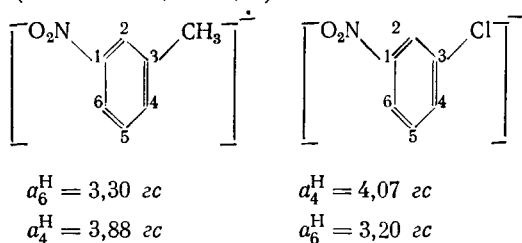
Соединение	a_i^H , эс, в спектре ЭПР анион-радикала ^{38, 39}	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль ⁴⁰
Нитробензол	$a_2^H = a_6^H = 3,30$; $a_4^H = 3,82$	—
2-Хлорнитробензол	$a_6^H = 3,30$; $a_4^H = 3,92$	18,1
4-Хлорнитробензол	$a_2^H = a_6^H = 3,42$	17,1
1,3-Динитробензол	$a_2^H = 2,77$; $a_4^H = a_6^H = 4,49$	—
1,3-Динитро-2-хлорбензол		12,2
1,3-Динитро-4-хлорбензол		10,7

ТАБЛИЦА 4

Относительные константы скорости замещения хлора метоксидным ионом в некоторых нитрохлорбензолах в метиловом спирте при 25°¹⁸

№ п.п.	Исходное соединение	Продукт реакции	$k_{\text{отн}}$
1			1
2			3,6
3			1
4			2,6

ветствие можно наметить между величинами a_i^H анион-радикала 3-нитрохлорбензола³⁹, см. схему (6), и относительными константами скорости замещения метоксидным ионом¹⁸ атомов хлора, находящихся у i -тых атомов углерода (см. табл. 4, № 3, 4).



(6)

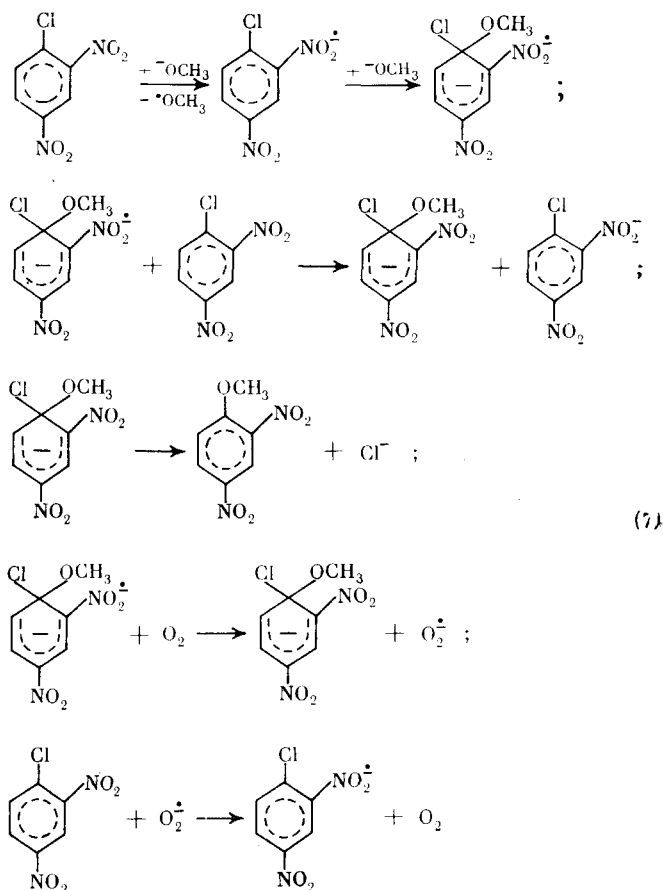
Итак, теоретические предпосылки, изложенные выше, свидетельствуют в пользу возможности образования ион-радикалов субстрата и ра-

дикалов реагента на начальной стадии реакции замещения. Имеются доводы в пользу дальнейшего сочетания ион-радикала с радикалом или ионом реагента. Есть также вероятность разложения ион-радикала субстрата с образованием вторичного радикала, способного взаимодействовать с другой молекулой реагента. Конечно, согласие результатов расчетов с теми или иными экспериментальными данными еще не может служить доказательством реальности стадии одноэлектронного переноса. Для этого необходимо проанализировать результаты исследований механизма ряда конкретных реакций. Обсуждая вопросы теории, мы опирались в основном на материал по ароматическим соединениям: поскольку ароматические ион-радикалы обладают повышенной устойчивостью, их удавалось чаще обнаружить и полнее охарактеризовать. Поэтому, переходя к конкретным реакциям, рассмотрим прежде всего ароматическое замещение.

IV. РОЛЬ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В АРОМАТИЧЕСКОМ ЗАМЕЩЕНИИ

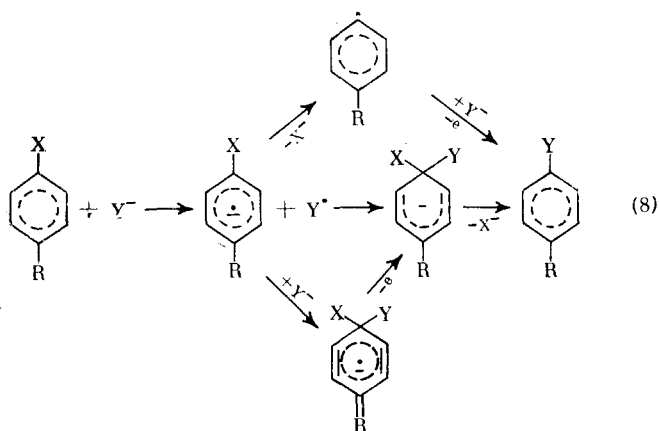
1. Нуклеофильное замещение

При обработке 2,4-динитрохлорбензола метилатом натрия образуется 2,4-динитроанизол. Установлено⁴², что в реакционной смеси содержатся анион-радикалы исходного и конечного продукта. На основании данных ЭПР по накоплению и расходу анион-радикалов был выдвинут⁴² механизм (7). Механизм включает акты передачи цепи за счет обмена электроном с участием органических молекул или кислорода.



Указываемое схемой (7) каталитическое влияние кислорода согласуется с тем фактом, что нуклеофильные реакции ароматических нитро-соединений в азоте идут на порядок медленнее, чем на воздухе. Бензо-хинон или тетрацианэтилен ингибируют такие реакции; они ускоряются под влиянием света и в стеклянной аппаратуре идут быстрее, чем в чугунной⁴². Все это свидетельствует о радикальном характере происходящего превращения. Важная особенность схемы ароматического замещения (7) состоит в том, что она гармонически сочетает вновь формируемые представления с уже известными, приводя в конечном итоге к σ -комплексу как к привычному предшественнику продукта замещения.

Превращение анион-радикала в продукт замещения может происходить не только через дианион-радикал, как на схеме (7). Анион-радикал может превращаться в свободный радикал, а затем в конечный продукт, и минуя σ -комплекс. Эти возможности описывает схема (8)⁴².



Все маршруты, указываемые схемой (8), основаны на предположении об одноэлектронном переносе с образованием ион-радикала. Помимо приведенных выше данных, на образование анион-радикала указывают многочисленные кинетические исследования⁴². Получающийся в реакции σ -комплекс обнаруживает эффект химически индуцируемой поляризации ядер⁴³ (эффект ХПЯ).

Вместе с тем схема (8) подчеркивает, что реакции ароматических соединений с нуклеофильными реагентами могут протекать по различным механизмам с участием разных промежуточных частиц. Доля каждого из механизмов зависит от условий реакции, включая влияние эффектов строения и среды. Одни и те же исходные соединения могут давать конечные продукты одинакового строения, видоизменяясь при этом по разным механизмам. В результате возникает проблема оценки вклада того или иного механизма, и критерием должен быть не столько порядок реакции, сколько тип определяющей промежуточной частицы. По мнению Шейна⁴², общепринятая в настоящее время классификация механизмов реакций ароматического нуклеофильного замещения по порядку реакции оказывается недостаточной. Предложено⁴² классифицировать механизмы по типу промежуточных частиц: ион-радикальный, свободнорадикальный, карбанионный и т. п. механизмы. Возможны и реакции с участием нескольких частиц, например, указанный на схеме (7) механизм типа ион-радикал — дианион-радикал — σ -комплекс. Прин-

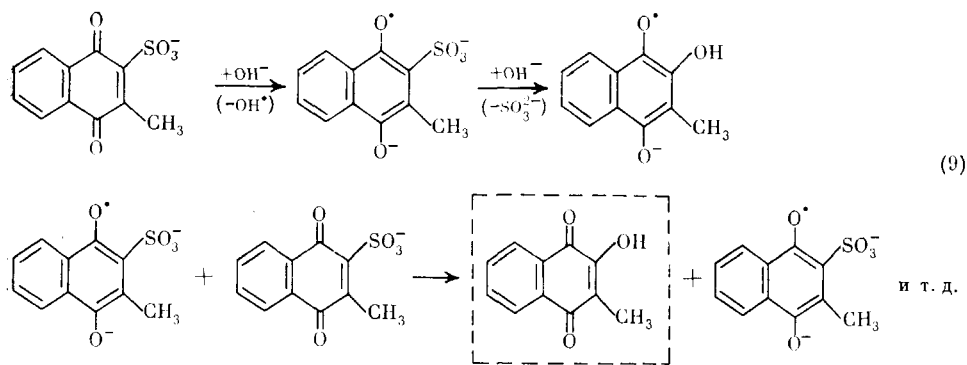
ципиальные особенности схемы (7) отнесены автором работы⁴² и ко многим другим реакциям ароматического нуклеофильного замещения, в том числе к замещению хлора на метоксигруппу в *n*-нитрохлорбензоле. В последнем случае наряду с основным образуется и побочный продукт реакции — *n*-нитрофенол (выход до 15%). Обращает на себя внимание неоднозначность в трактовке путей образования побочного продукта. По данным⁴², происходит окисление основного продукта — *n*-нитроанизола. В работе⁴⁴ обоснован принципиально другой путь — окисление анион-радикалов исходного соединения. Неоднозначность трактовок приобретает принципиальное значение из-за того, что в *n*-нитрофенол, по данным⁴⁴, превращаются практически все анион-радикалы *n*-нитрохлорбензола. На этом основании сделан вывод, что «образование анион-радикалов *n*-нитрохлорбензола является реакцией, параллельной реакции замещения»⁴⁴. Если следовать этому выводу, приходится принять, что сама реакция замещения либо идет по нерадикальному пути, либо по пути скрыто-радикальному, когда частицы радикальной природы образуются и объединяются в «клетке» растворителя без выхода в раствор. Пока трудно сделать выбор между трактовками⁴² и⁴⁴.

Большее единство имеется в трактовке механизма другой нуклеофильной реакции — для замещения нитрогруппы в *o*-динитробензоле (*o*-ДНБ) на оксигруппу. Разными исследователями установлено: 1) что при реакции *o*-ДНБ с ионом OH^- в водном диметилсульфоксиде образуются только *o*-нитрофенолят и нитрит⁴⁵; 2) что при смешении реагентов количественно образуется долгоживущий анион-радикал *o*-ДНБ^{45, 46}; 3) что в рассматриваемой системе донором электрона действительно является ион OH^- , который превращается в короткоживущий радикал OH^\cdot ⁴⁶; 4) что на пути к *o*-нитрофеноляту образуется σ -комплекс, содержащий OH -группу у тетраэдрического атома углерода⁴⁵; 5) что исходный *o*-ДНБ и σ -комплекс не вступают в электронный обмен между собой⁴⁵; 6) что реакция *o*-ДНБ с $\text{O}_2^{\cdot -}$ также приводит к замещению одной из нитрогрупп на гидроксил, причем *o*-ДНБ образует анион-радикал⁴⁷; 7) что при взаимодействии *o*-ДНБ с OH^- одноэлектронный перенос с образованием анион-радикала идет на первой стадии, с участием незаряженного *o*-ДНБ⁴⁵; 8) что кинетическая кривая накопления и распада анион-радикалов *o*-ДНБ имеет S-образный характер, а кривая накопления *o*-нитрофенолята — параболический. При этом начало спада кривой для анион-радикала отвечает перегибу кривой для конечного продукта⁴⁵; 9) что кинетические расчеты только в том случае согласуются с опытными данными, когда именно анион-радикал *o*-ДНБ рассматривается как начальный продукт в замещении нитрогруппы ионом OH^- ⁴⁵.

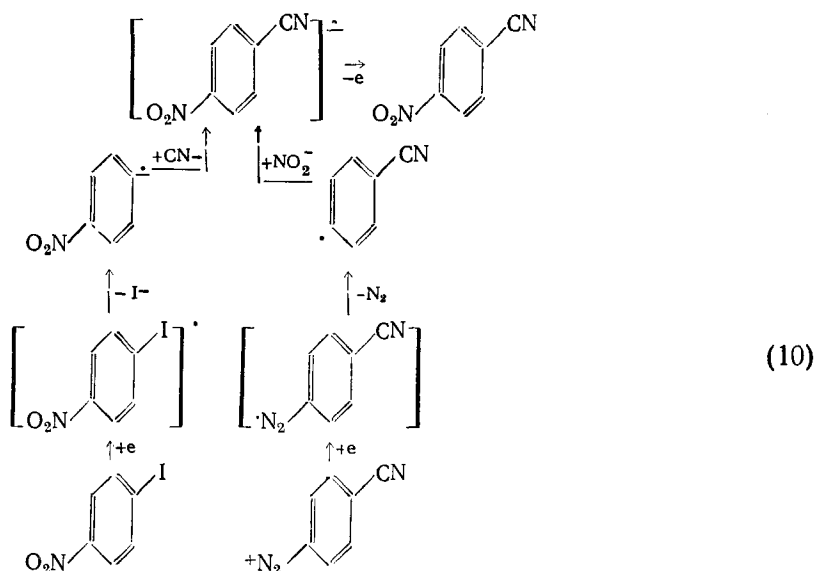
Ион-радикальный механизм принят⁴⁸ и для процесса замещения хлора в 2-хлор-9,10-антрахиноне на метоксигруппу при действии метилата натрия. Реакция является типичным случаем замещения; в ходе реакции образуются анион-радикалы 2-хлорантрахинона, количество которых сначала растет, достигая максимума, а затем резко убывает. Добавление ингибитора (*n*-бензохинона) снижает скорость образования анион-радикалов. При этом падает и скорость образования 2-метоксиантрахинона. Если бы анион-радикалы получались на побочном направлении, скорость образования конечного продукта при введении ингибитора не должна была бы падать. Она должна была бы даже возрасти, так как при окислении анион-радикалов происходит регенерация незаряженных молекул субстрата. Значит, ион-радикальный механизм в данном случае является определяющим. С образованием анион-радикалов связаны и другие нуклеофильные реакции в ряду антрахинона: гид-

роксилирование 9,10-антрахинон-2-сульфокислоты⁴⁸, гидрокселирование, алкоксилирование или цианирование в гомоароматическое ядро 9,10-антрахинона, конденсированного в положениях 1,2 с кольцом 2,1,5-оксадиазола⁴⁹. Авторы^{48, 49}, однако, приводят аргументы, согласно которым одноэлектронное восстановление хинона идет параллельно основной нуклеофильной реакции. Например, оказывается, что концентрация анион-радикалов антрахинон-2-сульфоната после некоторого промежутка времени перестает зависеть от длительности реакции со щелочью, а общий выход анион-радикалов не превышает 10%⁴⁸. Введение ингибиторов (кислород, феррицианид калия) предотвращает образование анион-радикалов, а выход 2-оксиантрахинона даже несколько возрастает⁴⁸. В этом случае ион-радикальное направление процесса не является главным.

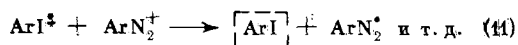
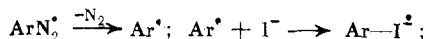
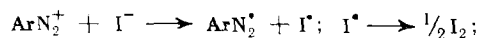
Пример показывает, что включение стадии электронного переноса в механизм реакции должно быть обосновано в каждом отдельном случае. Интересно, что другой представитель класса хинон-сульфонатов — 3-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфонат натрия — тоже дает анион-радикал при реакции со щелочью. Конечным продуктом является 2-окси-3-метил-1,4-нафтохинон. По мере протекания реакции количество анион-радикалов достигает максимума, потом сразу падает, и в этот момент начинает расти концентрация конечного продукта⁴⁸. При введении ингибиторов (кислород, феррицианид калия) не наблюдается ни накопления анион-радикалов, ни образования конечного продукта⁴⁸. Это свидетельствует, что гидрокселирование 3-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфокислоты идет за счет ион-радикальной соли, по цепному механизму (9).



Интересны результаты, приводимые Расселом⁸ и касающиеся «реконструкции» стадий нуклеофильного замещения 4-иоднитробензола цианид-ионом. Одноэлектронное восстановление на электроде в присутствии цианида приводит к анион-радикалу 4-иоднитробензола. Подобно другим галогенпроизводным, 4-иоднитробензол в анион-радикальном состоянии легко отщепляет галоген-анион и превращается в 4-нитрофенильный радикал (радикал σ -электронного типа). Последний реагирует с цианид-ионом и дает анион-радикал 4-цианнитробензола. К этому же анион-радикалу можно прийти, если восстановить соль 4-цианбензол-диазония дитионитом в присутствии нитрита. Одноэлектронное окисление исходным субстратом превращает анион-радикал в нейтральный 4-цианнитробензол, схема (10).



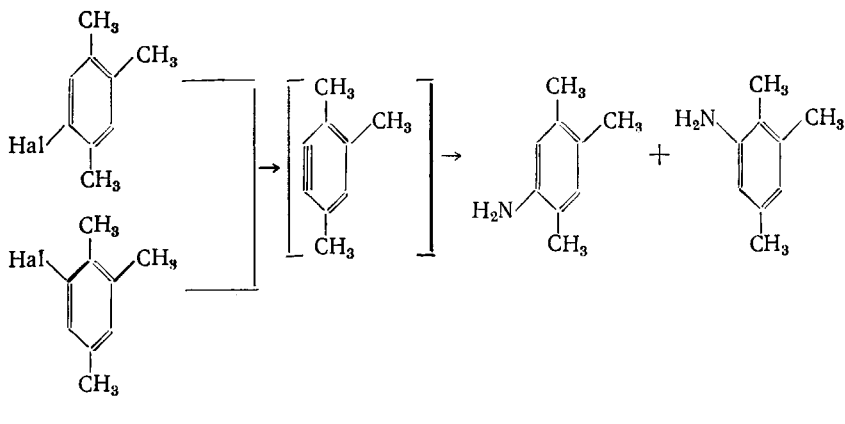
Сингхом⁵⁰ получены данные о том, что замещение ароматически связанной диазогруппы на иод тоже идет через стадию электронного переноса. При обработке фторборатов арилдиазония иодистым калием в метиловом спирте (под азотом) образуются иодбензолы (схема (11)).



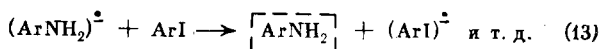
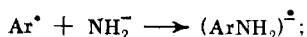
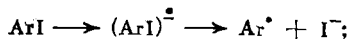
Приведенный на схеме (11) механизм согласуется с известной способностью иодид-иона к передаче одного электрона, а также с тем, что реакция ускоряется при фотооблучении и тормозится в присутствии кислорода. При наличии электроноакцепторных заместителей в фенильном ядре скорость реакции возрастает, а при наличии электронодонорных — падает. В случае 4-нитробензолдиазония наряду с 4-иоднитробензолом найдены также нитробензол, элементный иод и формалин⁵⁰. Последний возникает при захвате 4-нитрофенильными радикалами атомов водорода из растворителя — метилового спирта ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$). Среди продуктов, несмотря на тщательность поиска, не удалось обнаружить 3-иоднитробензол или 4-нитроанизол. Это отвергает другой возможный механизм — кинезамещения, включающий образование дегидробензола.

Взаимосвязь между механизмами кинезамещения и ион-радикальным рассмотрена в работе⁵¹. Реакция 5- и 6-галогенпсевдокумоллов с амидом калия в жидком аммиаке приводит к 5- и 6-псевдокумидинам, при этом получают оба изомерных амина независимо от того, в положении 5 или 6 исходной молекулы находится атом галогена. Природа атома галогена в случае хлор- и бромпроизводных не влияет на соотношение получающихся аминозамещенных: это соотношение постоянно и близко к 1,5. Только в случае иодпроизводных отношение изомеров не постоянно: оно равно 0,63, если исходить из 5-иодпсевдокумола, и составляет 5,86 для 6-иодпсевдокумола. По мнению авторов⁴⁸, механизм кинезамещения

замещения является единственным для хлор- и бромпроизводных, см. схему (12).



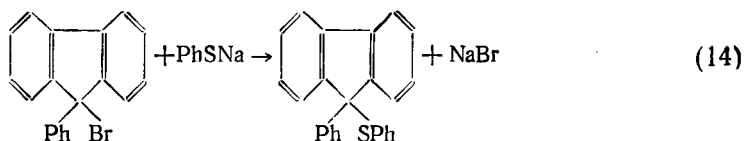
Для иодпсевдокумоллов, AgI, реакция идет не только по механизму (12), но и через одноэлектронный перенос по схеме (13).



Предположение о том, что механизмы (12) и (13) сосуществуют, подтверждено опытами в присутствии агентов, поглощающих радикалы: введение 2-метил-2-нитропропана или тетрафенилгидразина изменяет соотношение псевдокумидинов и делает его равным 1,5 (как для 5-, так и для 6-иодпсевдокумола). Особенность анион-радикалов иодпсевдокумола состоит в том, что они легче других галогенпроизводных отщепляют галоген-анион. Это и делает существенным маршрут (13), связанный со стадией электронного переноса.

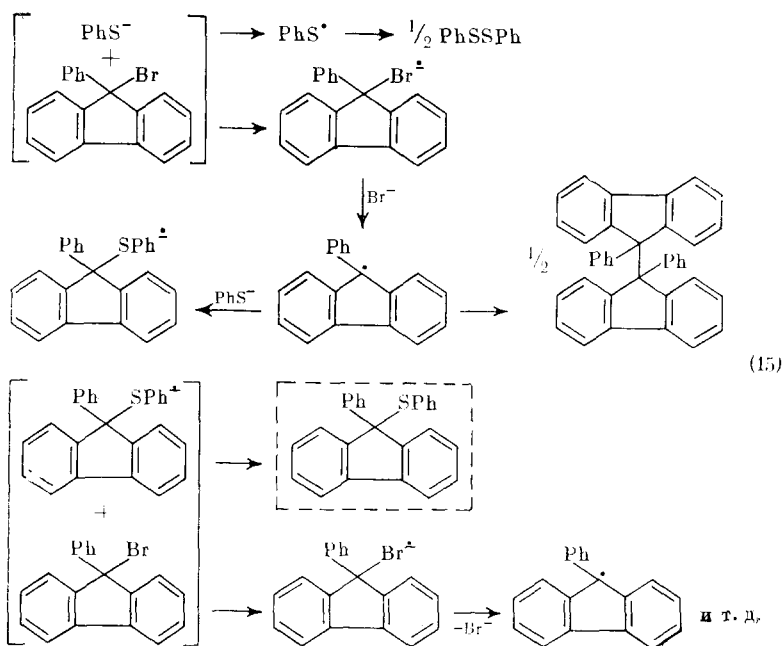
На необходимость учета радикальной стадии при нуклеофильном замещении указывают также результаты исследования механизма тиоарилрования 9-бром-9-фенилфлуорена⁵².

При обработке этого бромпроизводного тиофенолятом натрия в диметилформамиде (ДМФА) в атмосфере азота (30°, 4 часа) наблюдается образование бромистого натрия и 9-фенилтио-9-фенилфлуорена (схема (14)).



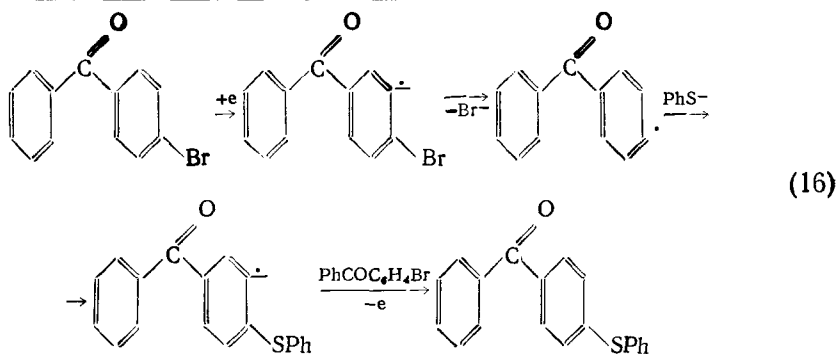
Бромистый натрий получается количественно, а выход продукта нуклеофильного замещения составляет всего 42% от теоретически ожидаемого. Субстрат и нуклеофил вовлекаются еще в другие превращения, которые приводят к 9,9-дифенилбифлуоренилу (выход 38%) и к дифенилдисульфиду (выход 30%). Образование этих веществ, которые указаны на схеме (15), противоречит обычным представлениям о нуклеофильном заме-

щении. Следует обратить особое внимание на то, что в присутствии радикальных «ловушек» — кислорода и тетрабром-*o*-бензохинона — замедляется образование как перечисленных побочных продуктов, так и продукта тиоарилрования⁵². Следовательно, стадия электронного переноса от нуклеофила к субстрату лежит на основном пути реакции, как на схеме (15). На этой стадии образуются фенилтильный радикал и анион-радикал субстрата. Оба радикальных продукта вовлекаются в дальнейшие превращения: фенилтильный радикал дает дифенилдисульфид, а анион-радикал субстрата — 9-флуоренильный радикал. Последний реагирует по двум направлениям. Сдвигаясь, он дает бифлуоренил, а реагируя с нуклеофилом, образует анион-радикал «продукта нуклеофильного замещения». Продолжение цепи обеспечивается передачей электрона этого анион-радикала непрореагировавшей молекуле субстрата, которая теряет атом брома, затем реагирует с нуклеофилом и т. д.



Механизм (15) отличается от механизмов типа S_N1 или S_N2 именно включением стадии одноэлектронного окисления — восстановления. Движущей силой этой стадии может быть легкое отщепление аниона брома и образование флуоренильного радикала с ненасыщенностью в положении 9, по соседству с тремя стабилизирующими бензольными ядрами.

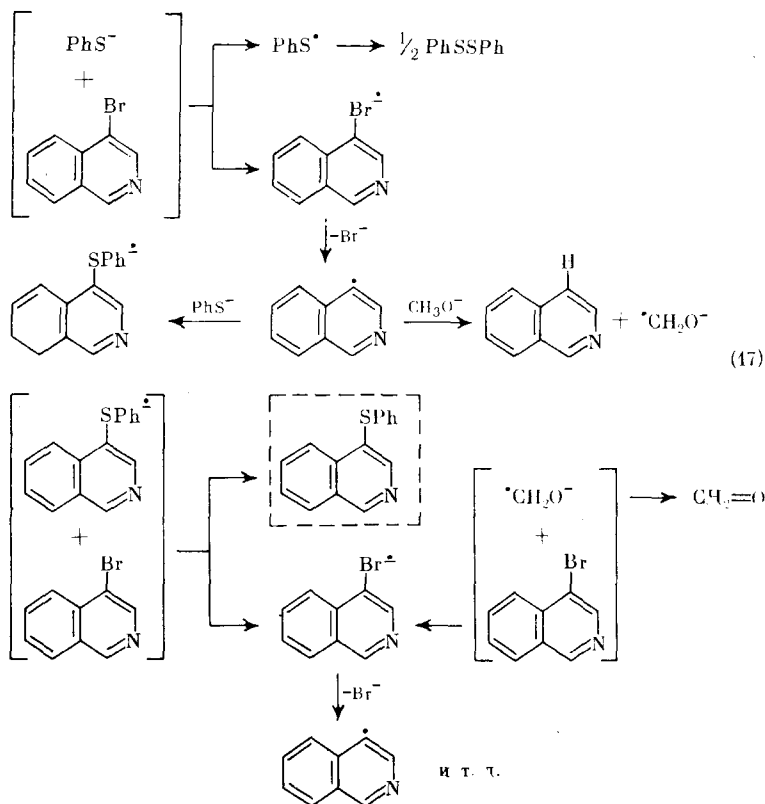
Показано⁵³, что тиоарилрование бромпроизводных можно «подтолкнуть», создавая условия, которые способствуют первичному образованию анион-радикалов. Нуклеофильное замещение брома тиофенолятным ионом в 4-бромбензофеноне требует весьма жестких условий. При наложении потенциалов реакция идет легко и с высоким выходом (80%). Достаточно потенциалов, которые обеспечивали бы только образование анион-радикала субстрата (потенциал и количество пропущенного через раствор тока строго контролировали). Далее идет химическая реакция в объеме раствора и образуется 4-фенилтиобензофенон, схема (16)⁵³.



Ускорения нуклеофильного замещения можно добиться и без наложения потенциалов, вводя в реакционную массу вещества, способные выступать как сильные доноры электрона. Так, метилат натрия катализирует тиоарилрование 4-бромизохинолина тиофенолятом натрия, схема (17) ⁵⁴.

Введение метилата натрия дает наряду с тиофенолятом еще один источник электрона для генерации анион-радикала субстрата. Но если тиофенолят в результате электронного переноса к субстрату превращается в фенилтильный радикал, затем в дисульфид и так выводится из сферы реакции, то при наличии метилатного иона генерация анион-радикала субстрата идет с сохранением значительно большей части тиофенолята. Общая скорость тиоарилрования в присутствии метилата натрия возрастает, выход 4-фенилтиоизохинолина увеличивается. Увеличивается, правда, и выход побочного продукта — незамещенного изохинолина, причем образуются только следы продукта конкурирующего замещения — 4-метоксиизохинолина.

Добавление азобензола подавляет эффект метилата натрия, что подтверждает радикально-цепной характер превращений, приводимых на схеме (17) ⁵⁴.

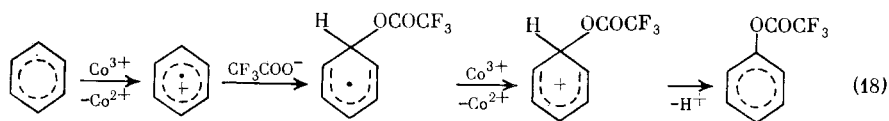


В реакциях (15) и (16) образование фенилтиильного радикала аргументировалось фактом выделения дифенилдисульфида^{52, 54}. Бэнк и Нойд⁵⁵ прямо показали, что фенилтиольный ион, участвуя в нуклеофильном замещении, дает фенилтиильный радикал. Если в реакционной массе, содержащей 2-бутилнозилат в качестве субстрата и тиофенолят натрия в качестве реагента*, присутствует стирол, то наблюдается полимеризация стирола с включением фенилтиильного радикала. Соответствующий серусодержащий олигомер был выделен и охарактеризован. При смешении тиофенолята со стиролом в отсутствие нозилата олигомер не образуется. При введении в реакционную массу «ловушки» радикалов — фенил-трет-бутилнитрона — реакция 2-бутилнозилата с тиофенолятом лития замедлялась и фиксировался (методом ЭПР) продукт присоединения фенилтиильного радикала к нитрону. Это свидетельствует об образовании фенилтиильных радикалов на основном пути нуклеофильной реакции.

2. Электрофильное замещение

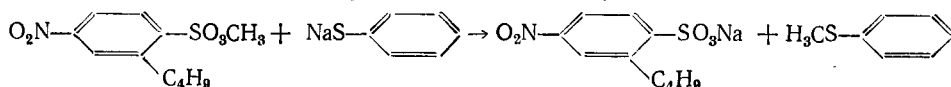
Исследование механизма электрофильного замещения весьма затрудняет то, что даже в ароматическом ряду катион-радикалы значительно менее устойчивы, чем анион-радикалы. Поэтому о роли одноэлектронного окисления в механизме таких реакций получен более скудный материал, чем для реакций ароматического нуклеофильного замещения.

Кочи и сотр. недавно нашли метод получения и стабилизации катион-радикалов в трифторуксусной кислоте, состоящий в быстром смешении и замораживании растворов ароматического соединения и трифтороацетатов трехвалентных таллия или кобальта⁵⁶. При нагревании замороженных растворов удается наблюдать хорошо разрешенные спектры ЭПР ароматических катион-радикалов. Последние превращаются в ариловые эфиры трифторуксусной кислоты. Показано⁵⁶, что на одну молекулу ароматического соединения расходуется две молекулы окислителя; при этом лимитирующей стадией является одноэлектронное окисление с образованием катион-радикала. Для бензола описанные превращения выражены схемой (18)⁵⁶.



Совершенно аналогично окислительному замещению (19) идет и анодное ацетоксилирование ароматических соединений в уксуснокислых растворах, содержащих ацетаты щелочного металла или тетраалкиламмония. Исследования⁵⁷ показывают, что процесс начинается с одноэлектронного окисления на аноде и далее проходит стадии, указанные на схеме (18). Реакция идет очень легко и при потенциалах, весьма далеких от потенциала окисления ацетат-иона (+2,00 в относительно нас. к. э.)**. Например, наименьший анодный потенциал, при котором удается обнаружить ацетоксилирование анизол в ядро, равен +1,20 в⁵⁷. Ацетат-ион приходит в конечный продукт не из уксусной кислоты, а из уксуснокис-

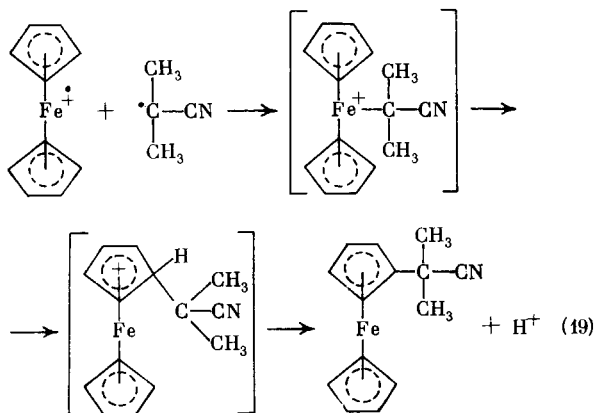
* Конечный результат этой реакции выражает следующая схема:



** Нас. к. э. — водный насыщенный каломельный электрод.

лой соли: при замене ацетата тозилатом или перхлоратом с тем же катионом ацетоксилирование анизола не идет, даже если растворителем служит уксусная кислота⁵⁷.

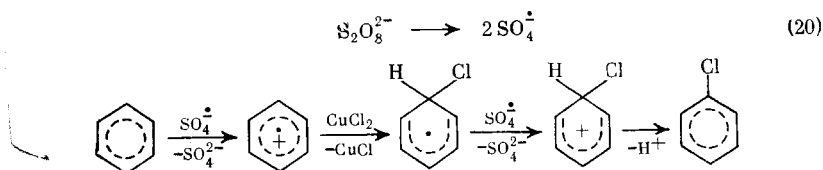
Катион-радикальный путь замещения демонстрирует также схема (19)⁵⁸. В отличие от реакции (18), катион-радикал субстрата взаимодействует не с анионом, а с радикалом, и потому вторая стадия одноэлектронного окисления в реакции (19) не нужна.



Продукт замещения — α -цианизопропилферроцен — образуется с выходом до 50% из ферроцена, борфторида меди и азо-бис-изобутиронитрила в ацетонитриле при 80°. Без борфторида меди, окисляющего ферроцен в феррициний, реакция не идет. Это значит, что цианпропильные радикалы взаимодействуют только с феррицинием, но не с ферроценом. Образующийся продукт не содержит неспаренного электрона и потому инертен по отношению к дальнейшему замещению. Это выгодно отличает реакцию (19) от алкилирования по Фриделю — Крафтсу, при котором продукты с алкильным заместителем вступают в дальнейшее замещение легче, чем исходный ферроцен⁵⁸.

Соли двухвалентной меди сочетают в себе свойства и одноэлектронного окислителя⁵⁸, и источника радикалов^{58, 59}.

Интересный вариант катион-радикального процесса представлен на схеме (20)⁵⁹:

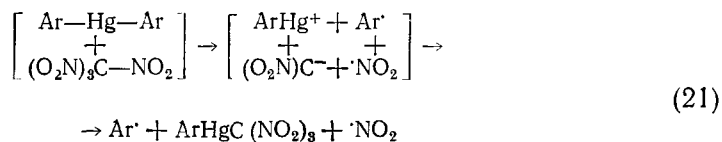


Реакции, рассмотренные до сих пор, представляют случаи не совсем обычного замещения. Все они направляются по ион-радикальному пути из-за того, что субстрат вводится в превращение после предварительного, специально осуществленного окисления в соответствующий катион-радикал. Интерес представляют исследования механизма тех реакций, которые идут без окисления посторонним реагентом, как «типичное» замещение. Примером «типичного» замещения является темновое хлорирование производных бензола. Рассматривая хлорирование метилбензола в уксусной кислоте, Кочи⁶⁰ приходит к выводу, что на промежуточной стадии образуется катион-радикал метилбензола, который далее реаги-

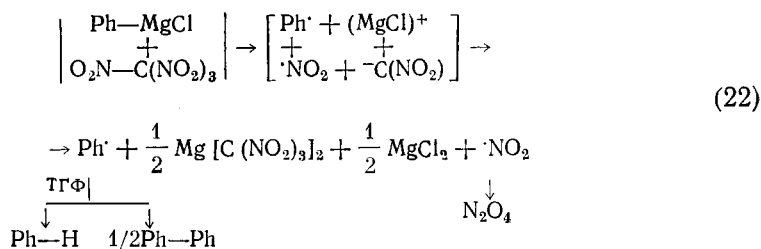
рует с хлором и дает хлорзамещенное. Этот вывод автор основывает на появлении хорошо разрешенного сигнала ЭПР катион-радикала при сливании уксуснокислых растворов субстрата и хлора непосредственно в ячейке спектрометра. К сожалению, в работе⁶⁰ нет данных о кинетике накопления и расходования катион-радикала в процессе хлорирования и потому нельзя решить, образуется ли этот радикал на главном или на побочном маршруте превращения.

Однако стоит подчеркнуть, что протеканию электрофильного замещения по пути электронного переноса способствуют два важных фактора⁶⁰: ароматические молекулы окисляются при довольно низких потенциалах; электрофил (галоген, например) легко подвергается одноэлектронному восстановлению. Подобным образом ион нитрония, который прямо или косвенно участвует в ароматическом нитровании, может быть легко восстановлен в двуокись азота⁶⁰.

Обсуждая нитрование бензола в рамках схемы (2), мы отмечали, что помимо стадии образования π - и σ -комплексов, взаимодействие бензола с катионом нитрония может включать еще стадию электронного переноса. Тогда σ -комплекс должен был бы получаться за счет сочетания катион-радикала бензола и радикала $\cdot\text{NO}_2$. Распад σ -комплекса приводит к нитробензолу. Если этот распад совершается быстро, за промежуток до 10 сек, то получающийся нитробензол должен давать эффект ХПЯ. Такого эффекта, однако, обнаружить не удалось⁶¹, хотя по данным ПМР реакция не задерживалась заметное время на стадии образования σ -комплекса. Таким образом, для стадии электронного переноса в реакции (2) не получено экспериментального подтверждения. Следует упомянуть, однако, что именно для реакции нитрования эта стадия может оказаться невыгодной из-за малой активности радикала $\cdot\text{NO}_2$ в жидкой фазе. К такой мысли подводят результаты по изучению взаимодействия арилпроизводных олова, магния и ртути с тетранитрометаном в сульфолане⁶². Например, при реакции диарилртути с тетранитрометаном⁶² на промежуточной стадии образуются арильный и $\cdot\text{NO}_2$ -радикалы, см. схему (21). Несмотря на высокую активность арильного радикала, он почти совсем не атакуется радикалом $\cdot\text{NO}_2$ и в основном дает ароматический углеводород за счет реакции с растворителем. Тринитрометильный анион сочетается с катионом арилртути, а радикал $\cdot\text{NO}_2$, вероятнее всего, стабилизируется в виде четырехокиси азота и далее расходуется в побочных реакциях окисления.

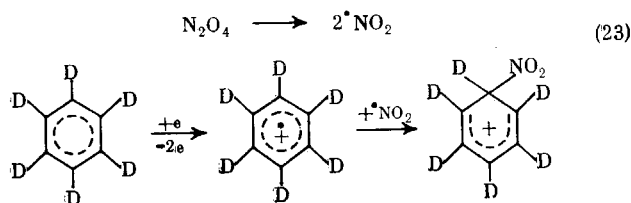


Степень ионности связи углерод — металл сказывается на легкости протекания реакции электронного переноса. Если с арильными производными ртути и олова тетранитрометан реагирует лишь при многочасовом нагревании при 80°, то с фенилмагниихлоридом реакция идет по мере смешения реагентов и требует пониженной температуры (—50°). Однако общий результат реакции от природы связи углерод — металл не зависит: в каждом из рассмотренных случаев тетранитрометан не выступает в характерной для него роли нитрующего агента. Образуются лишь следы нитробензола, а основным органическим продуктом является бензол. В случае фенилмагниихлорида наряду с бензолом (выход 55%) образуется и дифенил (выход 20%); тетранитрометан дает при этом магниевую соль тринитрометана (выход 80%), схема (22).



Известно⁶², что четырехокись азота реагирует с фенилмагниихлоридом. Однако рассматриваемая реакция (22) идет настолько быстро, что выделяющаяся четырехокись азота не успевает прореагировать с исходным фенилмагниихлоридом и тем нарушить указанное выше согласие между величинами выхода продуктов превращения донора и акцептора электрона. Образование дифенила в реакции (22) авторы⁶² связывают с окислением димерной формы фенилмагниихлорида. Возможность рекомбинации фенильных радикалов после их выхода из клетки отвергают⁶² на том основании, что в случае Ph_2Hg и Ph_4Sn образования дифенила не наблюдается. Главный результат реакции тетранитрометана с арильными производными ртути, олова и магния состоит в генерации радикалов Ar^+ и NO_2 , которые в жидкой фазе между собой почти не взаимодействуют.

В газовой фазе, возможно, радикал NO_2 приобретает нужную активность. На это указывают разбираемые ниже данные ион-циклотронного резонанса⁶³. В камеру масс-спектрометра напускали пердейттеробензол и четырехокись азота, после чего был обнаружен ион $(\text{C}_6\text{D}_6\text{NO}_2)^+$, отвечающий продукту присоединения нитрогруппы к пердейттеробензолу без вытеснения дейтерия, т. е. σ -комплексу. Авторы⁶³ применили двойной резонанс для того, чтобы установить, от энергии каких частиц зависит скорость образования σ -комплекса. Оказалось, что эта скорость однозначно зависит от энергии катион-радикалов C_6D_6^+ и не зависит от энергии катионов NO_2^+ ⁶³. Значит, предшественниками σ -комплекса являются частицы C_6D_6^+ и NO_2 , а не C_6D_6 и NO_2 (схема (23)).



Отмечают⁶⁴, что одноэлектронный перенос является возможной, но не обязательно дискретной стадией реакции замещения в ароматическом ряду. Рассмотрим, как меняется потенциальная энергия системы в ходе замещения. На рис. 6 представлена такая зависимость для электрофильного ароматического замещения²⁰. Перед началом реакции потенциальная энергия системы максимальна; снижение этой энергии наблюдается при образовании π -комплекса. Разделение (перенос) единичного заряда в π -комплексе приводит к катион-радикалу ароматического соединения и к радикалу электрофила. Энергия вырастает на $h\nu$, система выходит на другой энергетический профиль. Величина $h\nu$, собственно, и определяет вероятность стадии электронного переноса. Ион-радикальная пара $(\text{C}_6\text{H}_6^+ + \text{E}^{\bullet})$ может перестроиться в σ -комплекс, что отвечает яме на но-

вом энергетическом профиле. Дальнейшее понижение энергии связывает-ся с образованием продукта электрофильного замещения и с отщепле-нием протона. Энергетические кривые пересекаться не могут. Возникает пробел, ограниченный штриховыми полудугами. Пробел этот невелик, что обеспечивает возможность перехода с одной кривой на другую. Ина-че говоря, реакция может пойти по маршруту обратного переноса элек-трона от E^+ к $C_6H_6^+$ с возвратом к исходному состоянию. Тогда исходные соединения, бензол и электрофил, на пути к конечному продукту будут давать π - и σ -комплексы, не образуя в промежутке частиц радикальной природы.

Радикальная стадия становится более вероятной, когда энергетиче-ская щель $h\nu$ оказывается достаточно узкой, чтобы ее можно было пре-одолеть за счет энергии соударе-ний или при более выгодной орга-низации сольватной оболочки. Щель $h\nu$ легче преодолима в слу-чае таких взаимодействий, кото-рые приводят к относительно бо-лее устойчивым продуктам элек-тронного переноса или когда про-дукты эти разлагаются, давая бы-стро и необратимо реагирующие частицы. Щель $h\nu$ легко преодо-леть, когда существует значитель-ная разница между окислительно-восстановительными потенциа-лами субстрата и реагента (иначе говоря, между уровнями их НСО и ВЗО). В некоторых случаях расстояние $h\nu$ удается преодолеть с помощью внешних воздействий: на-ложением потенциалов, введением более сильного донора или акцепто-ра, облучением, инципированием при участии третьей молекулы (доно-ра, или акцептора, или растворителя).

Конечно, указанные факторы должны способствовать протеканию стадии электронного переноса не только при ароматических реакциях замещения, но и при замещении в ряду алифатических соединений.

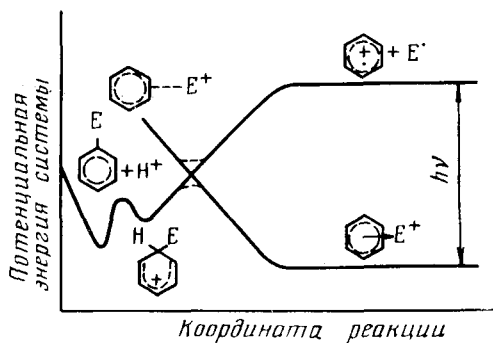
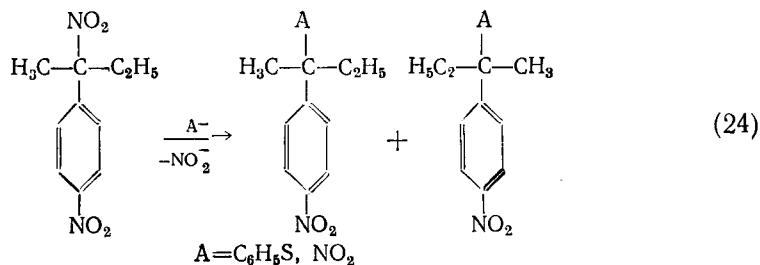


Рис. 6. Изменение потенциальной энергии в ходе замещения бензола электрофилом (E^+)

V. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ХОДЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Среди первых работ, рассматривавших радикальные стадии в меха-низме алифатического замещения, важное место заняли работы школы Корнблума⁷. Исследуя замещение у насыщенного третичного атома углерода, Корнблум сравнивал отношение к анионам α -кумилхлорида, α -нитрокумола и их n -нитрозамещенных. Оказалось, что замещению в α -положение подвергаются только те кумильные соединения, в *пара*-положении которых содержится нитрогруппа. Реакция идет одинаково хорошо как с малыми анионами, так и с анионами большого объема. Такая нечувствительность к пространственным затруднениям позволяет получать продукты с высоким разветвлением. При обработке n -нитрокумилхлорида тиофенолятом натрия в аргоне или в азоте образуются два продукта: α -фенилтио- n -нитрокумол и n,n' -динитродикумил. Примеча-тельно, что оптически активный субстрат при взаимодействии с тиофе-нолятом натрия образует продукт замещения в рацемической форме.

Рацемизация наблюдается и при обработке нитритом натрия, схема (24). В присутствии азотокисных радикалов или ароматических нитро-соединений реакция замещения предотвращается. Кислород резко замедляет образование продуктов замещения, но способствует образованию *p*-нитрокумилгидроперекиси. Освещение оказывает сильное иницирующее влияние.



Приведенные факты логично вписываются в схему (25). В этой схеме аниону A^- отведена двойкая роль: донора электронов (стадия а) и присоединяющейся частицы (стадия в).

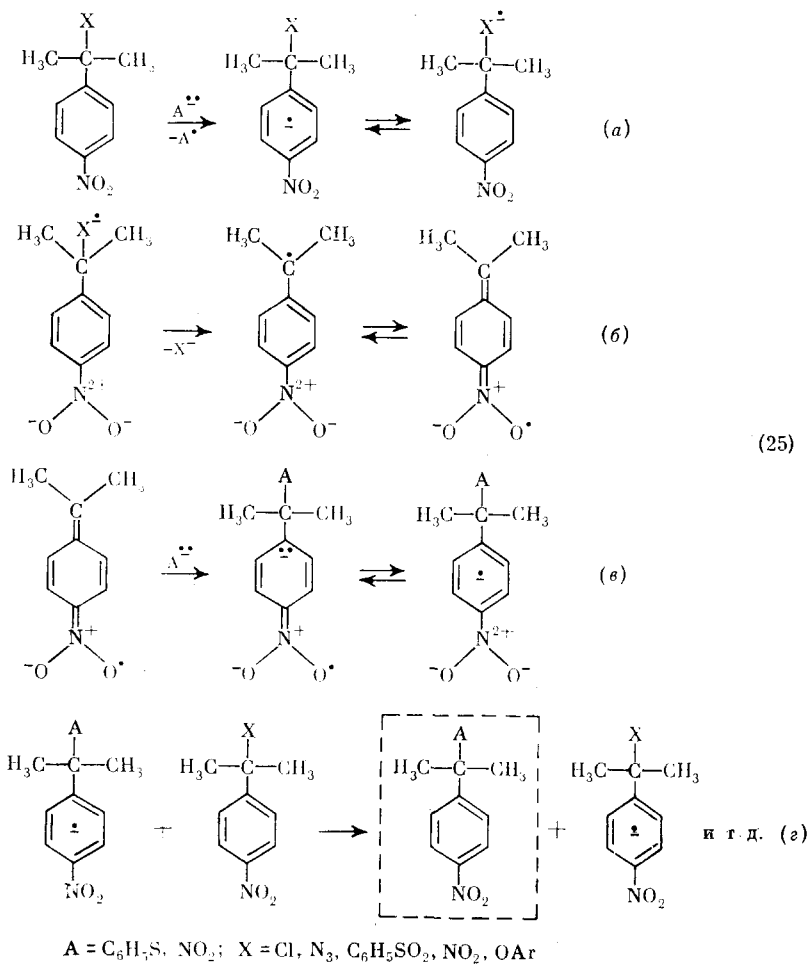
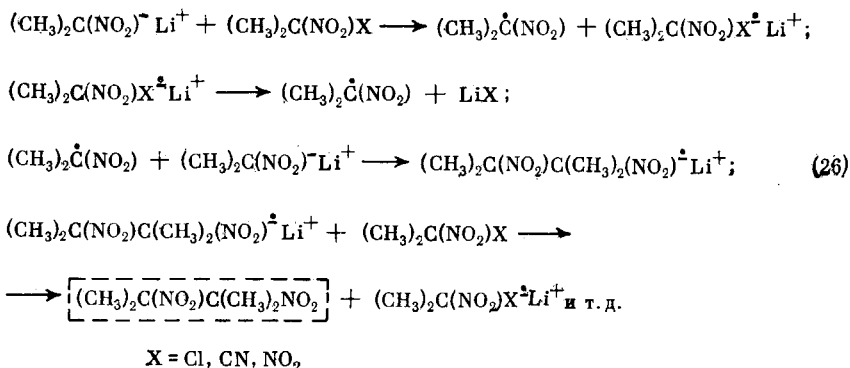


Схема (25) делает понятными две особенности реакции: ее приложимость только к *n*-нитрозамещенным субстратам и ее нечувствительность к пространственным факторам. Наличие в *пара*-положении нитрогруппы обеспечивает делокализацию избыточного электрона и тем способствует образованию анион-радикала (стадия (а)). Стадия (а) затрагивает незаслоненный нитроароматический фрагмент *n*-нитрокумильной системы. Стадия (б) состоит во внутримолекулярном элиминировании и тоже не контролируется стерическими факторами. Стадия (в) включает присоединение аниона A^- к планарной системе свободного радикала. Свободный радикал обладает высокой реакционной способностью и доступен для атаки анионом. Следовательно, стадия (в) может быть быстрой; это существенно, ибо именно стадия (в) ведет цепь превращений (25). Разветвление цепи происходит на стадии (г), когда анион-радикал продукта замещения передает один электрон незаряженной молекуле субстрата. Одноэлектронный перенос на этой стадии идет, как и в других случаях, быстро и независимо от пространственных факторов⁷. В результате замещение у сильно заслоненного атома углерода включает такую последовательность стадий, которая в целом отличается малой чувствительностью к пространственным эффектам. Легкость протекания реакции (25) зависит от того, насколько легко анион A^- отдает электрон *n*-нитрокумильной системе и тем самым инициирует цепь стадий (а) — (г).

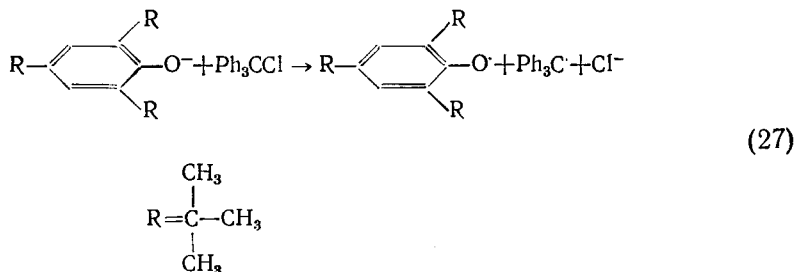
Если такая последовательность превращений реализуется и если стадия (в) действительно идет быстро и необратимо, то это можно использовать для расширения границ приложимости реакции. Открывается возможность получать продукт замещения и с теми анионами, которые не вступают в реакцию или реагируют весьма медленно. Речь идет о том, что нитрокумильный радикал может быть перехвачен не только анионами, часть которых пошла на генерацию этого радикала, но и другими анионами. Каталитическое количество реакционноспособного нуклеофила может индуцировать реакцию менее активного (или совсем инертного) нуклеофила с *n*-нитрокумилхлоридом и с α, n -динитрокумолем. Это предвидение Корнблума оправдалось наилучшим образом⁷. В отсутствие освещения азид натрия и α, n -динитрокумол между собой не реагируют (контрольный срок — 48 часов). В противовес азиду натрия литиевая соль 2-нитропропана в темноте за 3 часа дает с α, n -динитрокумолем продукт α -замещения с выходом 87%. Если α, n -динитрокумол (1 моль) обработать азидом натрия (2 моля) в присутствии литиевой соли 2-нитропропана (0,1 моля), то без освещения весь исходный α, n -динитрокумол за 3 часа переходит в чистый *n*-нитрокумилазид с выходом 97%. Такое же «подталкивание» реакции обнаружено для пары нитрокумилхлорид — нитрит натрия. В качестве «подталкивающих» агентов с успехом применены типичные доноры одного электрона, такие, как нафталенид натрия⁷.

По данным⁸, реакция замещения в ряду α -х- α -нитроалканов также включает стадию образования нитроанион-радикалов. В этой реакции в качестве донора электрона тоже использовали литиевую соль 2-нитропропана. Образование 2,3-диметил-2,3-динитробутана ускоряется под действием света; кислород, динитробензол и свободные радикалы оказывают ингибирующее влияние. Превращения описаны схемой (26)⁸.



Механизм (26) распространен на широкий ряд практически важных реакций 2,2-динитропропана и 2-бром-2-нитропропана с другими карбанионами⁸.

Кинетическое исследование стадии электронного переноса при нуклеофильном замещении у насыщенного атома углерода проведено в работах^{65, 66}. Были рассмотрены модельные системы, когда в реакции образуются стабильные свободные радикалы. Это позволило авторам по накоплению радикалов изучить кинетические закономерности переноса электрона. В качестве модели нуклеофильного замещения было избрано взаимодействие трифенилметилхлорида с пространственно-затрудненным фенолятом по схеме (27).

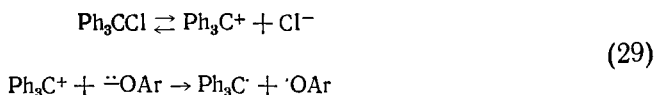


Модели давали следующее обоснование:

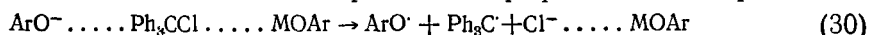
«Поскольку при нуклеофильном замещении происходит замена одного аниона на другой, а электрон можно рассматривать как простейший нуклеофил, уже само образование радикалов в реакции (27) есть, по существу, простейший тип нуклеофильного замещения галогена на электрон»⁶⁶. Начальная скорость накопления фенокисильных радикалов связана с концентрацией фенолята и трифенилметилхлорида уравнением (28).

$$\omega_0 = \left. \frac{d[\text{ArO}^{\cdot}]}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = k_1 [\text{Ph}_3\text{CCl}] + k_2 [\text{Ph}_3\text{CCl}] [\text{ArOK}]^2 \quad (28)$$

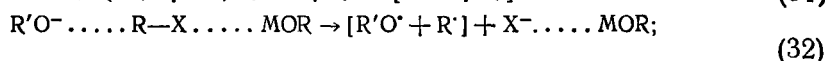
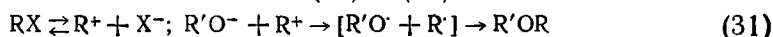
В уравнение (28) входит константа k_1 , которая описывает скорость диссоциации Ph_3CCl на ионы, и первый член этого уравнения не зависит от концентрации $[\text{ArOK}]$. Авторы^{9, 65, 66} считают, что этот член соответствует реакции ионизированного трифенилметилхлорида или свободного трифенилметил-катиона с фенолятом:



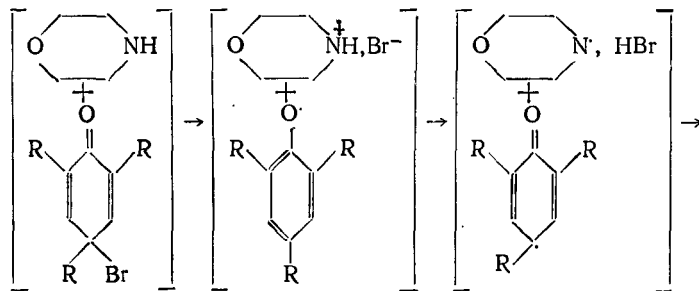
Второй член уравнения (28) — квадратичный по феноляту — соответствует электронному переносу при соударении трех молекул, когда в реакцию вовлекается недиссоциированный трифенилметилхлорид:



Доля процессов (29) и (30) определяется сольватирующей способностью растворителя. При переходе от тетрагидрофурана (ТГФ) к диметоксигтану (ДМЭ) вклад процесса (29) возрастает почти вдвое. В ДМФА вообще идет только реакция (29), а в гептане — исключительно реакция (30). Кинетические характеристики рассмотренной модельной реакции наблюдаются и при «типичном» нуклеофильном замещении галогена в алкилгалогенидах на алкоксил. В растворителях малой полярности такие реакции часто имеют суммарный третий порядок (первый по алкилгалогениду и второй по алколюляту), но в сильнополярных растворителях может наблюдаться первый порядок по алкилгалогениду и нулевой — по алколюляту. В растворителях средней полярности возможно одновременное протекание реакций первого и третьего порядков^{9, 65, 66}. На основании кинетического исследования электронного переноса от фенолята к трифенилметилхлориду авторы^{9, 66} предлагают рассматривать реакции алколюлиза алкилгалогенидов как окислительно-восстановительные, в соответствии со схемами (31) и (32).

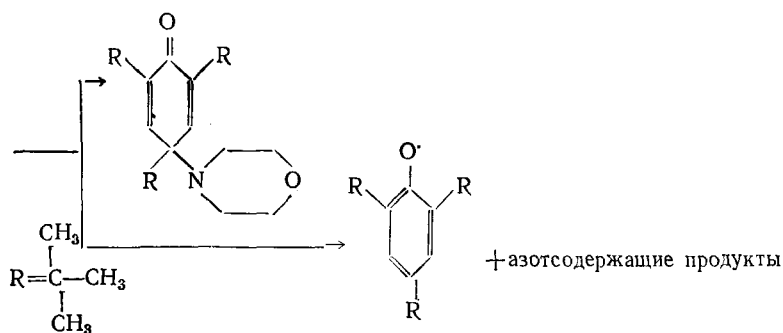


Эти схемы выражают обобщение, построенное на результатах исследования модельной реакции, которая останавливается на стадии образования радикальных частиц, не способных к сочетанию друг с другом*. Поэтому принципиально важным представляется принятие в работе Бубнова⁶⁶ исследования реакции аминирования хинобромидов, в которой наряду с выходом радикалов из клетки происходит их комбинация с образованием конечного продукта $\text{S}_\text{N}2$ -замещения. При использовании морфолина в качестве амина выход радикалов из клетки составляет примерно 10% (по данным ЭПР). Это значит, что на долю процесса замещения остается 90%. Действительно, выход хинамина в синтезах оказывается равным 85%. Вполне удовлетворительное совпадение выхода продукта реакции, оцененного по кинетическим данным ЭПР и по независимым химическим данным, можно рассматривать как один из доводов в пользу схемы (33).

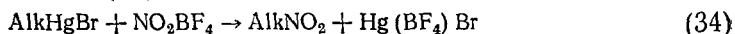


(33)

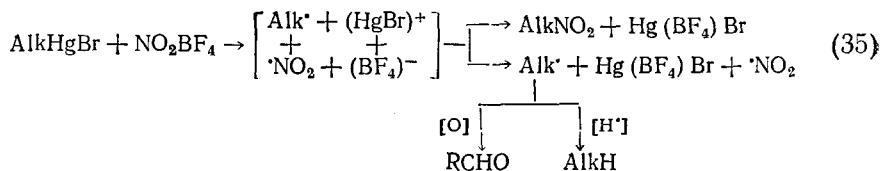
* Справедливость такого обобщения вызвала обсуждение. Подчеркивалось, что образование только радикалов в качестве конечных продуктов делает реакцию слишком отличной от других реакций нуклеофильного замещения и даже заставляет отнести ее не к S_N , а к окислительно-восстановительному процессу¹⁰.



Как окислительно-восстановительный процесс идет и реакция электрофильного замещения (34) ⁶⁷:



Выход нитрозамещенного в этом процессе невелик; кроме того, получают алифатические углеводород и альдегид. Эти особенности процесса авторы объясняют механизмом (35), который включает промежуточное образование катион-радикала алкилмеркуробромида. Последний дает высоко реакционноспособный алкильный радикал. Катион нитрония, захватывая электрон, превращается в радикал $\cdot\text{NO}$. Радикал $\cdot\text{NO}_2$ является малоактивным (ср. схемы (22) и (23)). Поэтому реакция алкильных радикалов с двуокисью азота идет в небольшой степени, значительная часть радикалов выходит из клетки в объем раствора. Радикалы двуокиси азота, вероятно, расходуются на побочные реакции окисления, а алкильные радикалы либо отщепляют водород из растворителя и дают углеводород, либо окисляются и дают альдегид ⁶⁷.



* * *

Приведенный материал показывает, что стадия одноэлектронного переноса является и возможной, и часто наблюдаемой стадией механизма реакций замещения. Вместе с тем очевидно, что для применения представлений об одноэлектронном переносе ко всем без исключения случаям нет оснований. В каждой конкретной реакции стадия электронного переноса требует экспериментального доказательства. Развитие таких исследований актуально, ибо дает подходы к получению нужных конечных продуктов или к повышению выхода и скорости их образования. Главная проблема состоит в определении дальнейшей судьбы частиц, возникающих после одноэлектронного переноса. Эти частицы на пути к конечному продукту могут претерпевать превращения типа $S_{\text{RN}}1$ или $S_{\text{N}}2$. К реакциям типа $S_{\text{N}}2$ относятся превращения, идущие через комплексы, которые содержат тетраэдрический атом углерода. Комплексы могут получаться как при сочетании в бирадикальной паре, так и при выходе из «клетки» растворителя с последующей атакой еще одной молекулой реагента. Реакции типа $S_{\text{RN}}1$ включают отщепление ионноген-

ной группы от первичного ион-радикала и дальнейшее присоединение реагента по месту свободной валентности.

Возможность сочетания в бирадикальной паре трудно проверить, и данные, характеризующие реакции этого типа, пока не однозначны. Это и вызывает скептические⁴⁰, иногда крайне отрицательные⁶⁸, оценки представлений об одноэлектронном переносе. Реакции, связанные с выходом ион-радикала из «клетки» растворителя или с образованием вторичных радикалов, легче поддаются исследованию. Это направление сейчас привлекает большое внимание и уже принесло результаты, ощутимые в научном и практическом отношении.

Дальнейшее развитие исследований требует, однако, решения еще очень многих принципиальных вопросов. Необходимо знать, какая в условиях реакции устанавливается разность окислительно-восстановительных потенциалов реагента и субстрата. Нужно выявить закономерности, которые определяют состояние равновесия в реакциях электронного переноса. Важным фактором является степень устойчивости частиц, образующихся при электронном переносе. Поэтому необходимо выяснить, что способствует стабилизации и что — дестабилизации таких частиц, какие вообще изменения в реакционной способности сопутствуют переходу вещества в ион-радикальное состояние. Все эти вопросы для органической химии являются новыми. Основные неясности связаны с недостатком сведений о характере химического поведения ион-радикалов. На нынешнем этапе развитие исследований, посвященных роли окислительно-восстановительных стадий в механизме реакции, зависит от уровня знаний о превращении вещества при электронном переносе.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Reynolds, R. W. Lumry, *Mechanisms of Electron Transfer*, Ronald Press Co., N. Y., 1966.
2. M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers, Electron Transfer Processes*, Intersci., N. Y., 1968.
3. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, *Успехи химии*, **37**, 2163 (1968).
4. N. L. Holy, J. D. Marcus, *Angew. Chem., Internat. Edn.*, **10**, 115 (1971).
5. З. В. Тодрес, *Успехи химии*, **43**, 2274 (1974).
6. N. L. Holy, *Chem. Revs.*, **74**, 243 (1974).
7. N. Kornblum, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **14**, 734 (1975).
8. G. A. Russell, E. J. Panek, M. Makosza, A. R. Metcalfe, R. K. Norris, J. Pecararo, J. Reynolds, XXIII Internat. Congress of Pure and Appl. Chem., v. 4, Butterworth, London, 1971, p. 67.
9. О. Ю. Охлобыстин, *Перенос электрона в органических реакциях*, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1974.
10. И. П. Белецкая, *Ж. орг. химии*, **12**, 2045 (1976).
11. R. D. Brawn, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2224.
12. S. Nagakura, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 734 (1959).
13. S. Nagakura, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. 2, 361 (1963).
14. Р. Ф. Хадсон, *Успехи химии*, **45**, 433 (1976).
15. А. И. Дьяченко, А. И. Иоффе, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 1160.
16. N. D. Epitotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3188 (1973).
17. T. Takabe, K. Takenaka, K. Jamaguchi, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 65 (1976).
18. P. Linda, G. Marino, S. Pignaturo, *Ric. sci.*, **39**, 666 (1967).
19. И. А. Абронин, Г. М. Жидомиров, Я. Л. Гольдфарб, *ДАН СССР*, **218**, 363 (1974).
20. E. B. Pedersen, T. E. Petersen, K. Torssell, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **29**, 579 (1973).
21. В. А. Полуэктов, *ДАН СССР*, **195**, 889 (1970).
22. D. Davis, F. Ahmed, *Canad. J. Chem.*, **48**, 1019 (1970).
23. N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2562 (1966).
24. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
25. E. T. Kaiser, L. Kevan, *Radical Ions*, Intersci., N. Y., 1968, p. 202.
26. K. Ishizu, M. Ohuchi, F. Nemoto, M. Suga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2932 (1973).
27. J. E. Dubois, R. Uzan, *Tetrahedron Letters*, 1964, 2397.
28. Б. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, *Ж. физ. химии*, **42**, 1436 (1968).

29. Б. П. Федоров, А. А. Спрысков, Ж. общ. химии, 5, 450 (1935).
30. J. C. Lewis, L. S. Singer, J. Chem. Phys., 43, 2712 (1965).
31. R. Baker, C. Eaborn, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 97.
32. W. Baker, J. W. Barton, J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc., 1958, 2666.
33. A. Carrington, J. D. Santos-Veiga, Mol. Phys., 5, 285 (1962).
34. D. H. Reid, W. H. Stafford, W. L. Stafford, J. Chem. Soc., 1958, 1118.
35. R. M. Dessau, S. Shih, J. Chem. Phys., 53, 3169 (1970).
36. C. P. Poole, O. F. Griffith, J. Phys. Chem., 71, 3672 (1967).
37. A. H. Reddock, J. Chem. Phys., 41, 444 (1964).
38. T. Fujinaga, Y. Deguchi, K. Umemoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 822 (1964).
39. J. F. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 41, 699 (1964).
40. N. B. Chapman, R. E. Parker, P. W. Soames, J. Chem. Soc., 1954, 2109.
41. D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenek, A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc., 86, 987 (1964).
42. С. М. Шейн, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 256 (1976).
43. Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 9, 1776 (1973).
44. С. П. Солодовников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 996.
45. T. Abe, Y. Ikegami, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3227 (1976).
46. I. I. Bilkis, S. M. Shein, Tetrahedron, 31, 969 (1975).
47. A. Frimer, I. Rosenthal, Tetrahedron Lett., 1976, 2809.
48. Л. М. Гурджиан, Канд. дисс., Моск. физико-техн. ин-т, М., 1974.
49. М. В. Горелик, В. В. Пучкова, Ж. орг. химии, 5, 1695 (1969).
50. P. R. Singh, P. Kumar, Tetrahedron Letters, 1972, 613.
51. Kim Jong Kook, J. F. Bunnet, J. Am. Chem. Soc., 92, 7463 (1970).
52. P. R. Singh, B. Jayaraman, Indian J. Chem., 12, 1306 (1974).
53. J. Pinson, J.-M. Savéant, Chem. Commun., 1974, 933.
54. J. A. Zoltewicz, T. M. Oestreich, J. Am. Chem. Soc., 95, 6863 (1973).
55. Sh. Bank, Dan A. Noyd, Там же, 95, 8203 (1973).
56. J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, Там же, 95, 7114 (1973).
57. L. Ebersson, Там же, 89, 4669 (1967).
58. В. А. Нефедов, Л. К. Тарыгина, Ж. орг. химии, 12, 2012 (1976).
59. A. Ledwith, P. Russel, Chem. Commun., 1974, 291.
60. J. K. Kochi, Tetrahedron Letters, 1975, 41.
61. I. P. Beletskaya, S. P. Rykov, A. L. Buchachenko, Org. Magnet. Reson., Spec. Suppl., 5, 595 (1973).
62. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, А. А. Файнзильберг, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2824; 1975, 1368.
63. S. A. Venezia, M. K. Hoffman, M. M. Bursey, J. Am. Chem. Soc., 92, 7501 (1970).
64. З. В. Тодрес, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 294 (1974).
65. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобыстин, Н. Г. Раджабов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1811, 2062.
66. Н. Н. Бубнов, Автореферат докт. дисс., Ин-т элементоорганич. соед. АН СССР, М., 1974.
67. А. Н. Кашин, И. П. Белецкая, В. И. Станко, Ж. орг. химии, 9, 207 (1973).
68. И. Л. Багал, А. В. Ельцов, Н. Д. Степанов, Там же, 13, 22 (1977).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва