

УДК 541.124 : 541.63

РЕАКЦИИ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У ВИНИЛЬНОГО ЦЕНТРА

Шаньян Б. А.

Рассмотрено современное состояние исследований в области реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения у винильного центра. Особое внимание уделено вопросам стереохимии, а также влиянию различных деталей строения молекул реагирующих соединений на кинетику и механизм реакций.

Библиография — 167 ссылок.

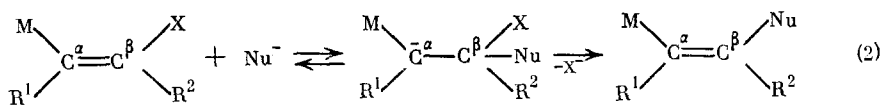
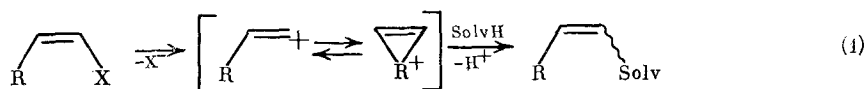
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	942
II. Квантовохимическое рассмотрение	943
III. Стереохимия реакций	950
IV. Количественное описание реакционной способности	957
V. Процессы восстановления и перегруппировки в реакциях нуклеофильного винильного замещения	968

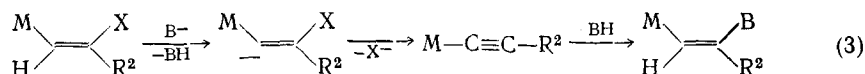
I. ВВЕДЕНИЕ

Систематическое исследование реакций нуклеофильного винильного замещения было начато в работах итальянских химиков (Модена и др.) около 25 лет назад; эта область органической химии намного моложе таких, ставших уже классическими областей, как изучение нуклеофильного замещения в насыщенном ряду, нуклеофильного ароматического замещения или замещения у карбонильного атома углерода. Чтобы в общих чертах охарактеризовать особенности реакций нуклеофильного винильного замещения, целесообразно сопоставить их с изученными ранее, перечисленными выше и другими родственными типами реакций.

Аналогично S_N1 - и S_N2 -реакциям в алкилгалогенидах, нуклеофильное винильное замещение может идти по мономолекулярному (1) и бимолекулярному (2) механизмам:



Реакции первого типа (1) представляют собой обширный и достаточно полно исследованный класс реакций и в настоящем обзоре не рассматриваются. На схеме (2) и далее Nu — нуклеофил, C^α — атом углерода, связанный с активирующей электроноакцепторной группой M, C^β — атом углерода, связанный с уходящей группой; R^1 и R^2 — заместители в α - и β -положениях соответственно, которые также могут быть активирующими или уходящими группами. В случае $R^1 = H$ под действием сильных оснований замещение может идти через $E1$ с B отщеплением с последующим присоединением по схеме (3):



Для краткости реакции типа (2) и (3) далее обозначаются, как S_N Vin-реакции.

Сравним реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием субстратов различных классов. Наиболее изученным во всех отношениях является обширный класс реакций нуклеофильного замещения типа S_N2 у sp^3 -углеродного атома. Однако сопоставление их с реакциями нуклеофильного винильного замещения выявляет больше различий, нежели общих черт. В самом деле, в S_N2 -реакциях процессы образования связи с нуклеофилом и разрыва связи с уходящей группой в значительной степени синхронизированы. Сколько-нибудь заметное опережение процесса образования связи по сравнению с разрывом исключено ввиду невозможности расширения электронной оболочки углерода сверх октета. В S_N Vin-реакциях типа (2), напротив, процесс образования связи с нуклеофилом является, как правило, скоростью-определяющим; он существенно, а часто нацело преобладает над процессом разрыва связи с уходящей группой, приводя к стабильному анионному интермедиату. Как следствие, наблюдается сильное влияние природы уходящей группы на скорость замещения в S_N2 -реакциях и отсутствие такого эффекта в S_N Vin-реакциях.

Другое принципиальное отличие следует из рассмотрения взаимодействия нуклеофила с электрофильным субстратом с позиций теории граничных орбиталей. Высшая заполненная молекулярная орбиталь нуклеофила (ВЗМО) взаимодействует с низшей вакантной МО субстрата (НВМО); при этом в S_N2 -реакциях НВМО субстрата представляет собой σ^* -орбиталь связи между углеродом и уходящей группой. Образование и разрыв связей происходят вдоль одной оси; этим обусловлен стереохимический результат — вальденовское обращение. В S_N Vin-реакциях НВМО субстрата представляет собой π^* -орбиталь, локализованную в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, в которой расположена связь с уходящей группой. Процессы образования и разрыва связей разобщены как во времени, так и по симметрии, и стереохимический результат определяется соотношением и относительной легкостью протекания процессов вращения и инверсии в промежуточном карбанионе — как правило, это сохранение конфигурации.

По характеру граничных МО субстрата, взаимодействующих с ВЗМО нуклеофила, S_N Vin-реакции сходны с реакциями нуклеофильного замещения в ароматическом ряду (S_N Ar) и в карбонильных соединениях (S_N Ac). Однако ни для S_N Ar-, ни для S_N Ac-реакций невозможны вариации стереохимического результата реакции, а это один из мощных инструментов исследования механизма. Тем не менее, сопоставление данных по реакционной способности для этих классов реакций часто оказывается полезным.

Много общего у S_N Vin-реакций с нуклеофильным присоединением к электронодефицитным олефинам (реакция Михаэля); первая стадия — присоединение нуклеофила по двойной связи с образованием карбаниона — для этих реакций одинакова. В связи с этим в настоящем обзоре по мере необходимости привлекаются данные по Ad_N -реакциям. Часто S_N Vin-реакции осложняются процессами отщепления с образованием ацетиленовых или алленовых продуктов, а иногда просто протекают по $E-Ad_N$ -механизму (3). В связи с этим в необходимой мере будут затронуты вопросы, касающиеся реакций элиминирования.

В обзор не включены работы чисто синтетического характера, поскольку это неоправданно расширило бы его рамки. Основное внимание уделено работам последних 10—15 лет, так как вся литература по этому вопросу, опубликованная до 1968 г., обобщена в обзоре Раппопорта [1] (см. также обзоры частного характера [2, 3]).

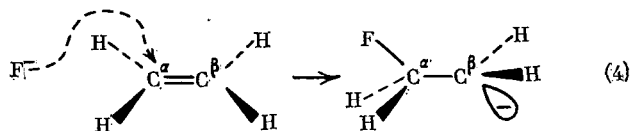
II. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Первые расчеты присоединения анионов к связи $C=C$, моделирующего первую стадию S_N Vin-реакций, были выполнены в работах [4] и [5]. Присоединение CH_3^- к этилену [4] изучалось в «почти π -электронном

приближении» без оптимизации геометрии, но с учетом изменения степени гибридизации реакционного центра. При атаке в плоскости π -связи под углом, близким к тетраэдрическому, идет экзотермичное присоединение CH_3^- без активационного барьера. Авторы [4] делают вывод о неприменимости использованного ими приближения для расчетов ионных реакций (хотя расчет присоединения радикалов дает хорошее совпадение с экспериментом [6]).

В работе [5] ставилась задача выяснения относительной легкости нуклеофильного замещения у sp^3 - и sp^2 -атомов углерода. Методом РМХ с частичной оптимизацией геометрии рассчитано замещение водорода в этане и этилене гидрид-ионом. Предполагалось сравнить высоты барьеров активации, однако в обеих реакциях барьеры отсутствовали, и авторам пришлось прибегнуть к весьма искусственной процедуре анализа «переходных» состояний. Кроме того, рассматривалась атака H^- на атом углерода, направленная в плоскости молекулы этилена перпендикулярно оси связи $\text{C}=\text{C}$. Поскольку из вида взаимодействующих граничных орбиталей ясно, что нуклеофильная атака предпочтительнее в плоскости π -связи (в направлении π^* -орбитали), этот расчет не может служить приемлемой моделью $S_N \text{ Vin}$ -реакции. Анализ взаимной ориентации реагентов при атаке нуклеофила на π -систему [7, 8] указывает на предпочтительность атаки в направлении образующейся связи, т. е. под углом $\text{Nu}\cdots\text{C}=\text{C}$, равным $\sim 70^\circ$. Для нуклеофилов, содержащих вакантные $3d$ -орбитали, этот угол несколько больше, видимо, за счет обратного $3d$ -связывания $\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow 3d_{\text{Nu}}$ [8].

Неэмпирический расчет присоединения F^- к этилену [9] указывает на то, что образование *анти*-конформера фторэтильного аниона (рассматривается атом F по отношению к неподеленной электронной паре (НЭП) карбаниона) выгоднее, чем образование *син*-конформера ($\Delta E = 19, 22$ и 21 кДж/моль в базисах СТО-3 ГФ , $4\text{-}31 \text{ ГФ}$ и $6\text{-}31 \text{ ГФ}$ соответственно). Объясняется это стабилизирующим взаимодействием НЭП с σ^* -орбиталью связи $\text{C}-\text{F}$. Расчет оптимального пути сближения реагентов дает следующую картину присоединения:



При изменении расстояния $\text{C}^\alpha-\text{F}$ от 4 до $2,5 \text{ \AA}$ угол $\text{C}-\text{C}-\text{F}$ уменьшается до $115,5^\circ$, а затем от $2,5$ до $1,4 \text{ \AA}$ этот угол слегка увеличивается до $118,7^\circ$, что приводит к *анти*-конформеру. Активационный барьер в реакции (4) отсутствует, и в базисе СТО-3 ГФ реакция экзотермична; $\Delta E = -557$ кДж/моль. Однако в базисах $4\text{-}31 \text{ ГФ}$ и 6031 ГФ реакция (4) уже эндотермична, $\Delta E = 60$ и 67 кДж/моль [9].

Реакция (4) рассчитывалась многими авторами в разных приближениях. Кроме работы [9], нестабильность аниона $\text{FCH}_2-\text{CH}_2^-$ по отношению к распаду продемонстрирована на уровнях $3\text{-}21+\text{ГФ}$ [10] и $4\text{-}31+\text{ГФ}$ [11] (т. е. с дополнительными гауссовыми функциями на атомах C и F). С другой стороны, расчет на уровне $3\text{-}21 \text{ ГФ}$ и в наиболее рафинированном базисе $6\text{-}31 \text{ ГФ}^*$ (с поляризационными гауссовыми функциями для d -орбиталей на тяжелых атомах) дает для β -фторэтильного аниона реальный минимум на поверхности потенциальной энергии, причем атом F и неподеленная электронная пара находятся в *анти*-конформации [12].

В работах [13, 14] рассчитано взаимодействие H^- , HS^- и F^- с этиленом методом ППДП/БУ с полной оптимизацией геометрии. При атаке H^- или F^- , направленной перпендикулярно плоскости молекулы этилена, происходит экзотермичное образование аниона C_2H_3^- или $\text{CH}_2\text{FCH}_2^-$, а при атаке под малыми углами к плоскости молекулы на расстоянии $\sim 2,5 \text{ \AA}$ происходит отрыв протона с образованием винил-аниона C_2H_3^- и молекулы H_2 или HF . Эти данные хорошо согласуются с часто наблю-

дающимся параллельным протеканием реакции элиминирования в S_N Vin-реакциях и подтверждаются экспериментальными данными по изучению реакций анионов с фторэтиленами методом ион-циклотронного резонанса [15].

Все эти расчеты относятся к газовой фазе и приводят к безбарьерным реакциям. Попытки учесть влияние среды уже в простейшем варианте сольватонной модели позволяют получить разумные активационные барьеры в методах ППДП/БУ и МЧПДП/3 [16].

В рассмотренных работах расчеты проводились для простых этиленов, тогда как реакции нуклеофильного винильного замещения и присоединения характерны в первую очередь для сопряженных молекул с электроноакцепторными группами. Пример такого расчета — это расчет в базе 4-31 ГФ точек локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии системы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}+\text{Nu}^-$, где $\text{Nu}^-=\text{F}^-$ и CH_3O^- [17]. В обоих случаях точки абсолютного минимума энергии отвечают продуктам присоединения аниона к β -углеродному атому молекулы акролеина; потенциально возможные конкурентные процессы депротонирования оказываются энергетически невыгодными. Экспериментальное исследование указанных реакций в газовой фазе методом ион-циклотронного резонанса подтверждает результаты расчетов [17].

Анализ ППЭ системы $\text{F}^-+\text{HNC}=\text{CH}-\text{CN}$ в рамках схем ППДП/2 и МЧПДП/3 показывает, что возможны оба пути реакции — присоединение нуклеофила и депротонирование субстрата [18].

Ряд теоретических работ посвящен анализу стереохимии нуклеофильного винильного замещения. Как правило, эти реакции идут с сохранением конфигурации молекулы исходного субстрата (*Z* или *E*). Иногда наблюдается частичное обращение конфигурации [1] и, кроме того, описаны случаи стереоконвергенции, т. е. образования одной и той же смеси изомеров продукта реакции независимо от конфигурации исходного субстрата [19–21]. Стереоконвергенция наблюдается, в частности, для винилгалогенидов с очень сильными электроноакцепторными группами в α -положении, или для уходящих групп с низкой нуклеофугностью, т. е. в случае долгоживущих карбанионов. Наконец, существуют два типа реакций, идущих, как полагает автор [22], с полным обращением конфигурации в случае атаки нуклеофила в плоскости молекулы. Это образование ониевых катионов «циклопропенильной» структуры

$\text{R}-\overset{\text{M}^+}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}$, где $\text{M}=\text{Ag}, \text{S}, \text{Br}, \text{I}$, и раскрытие этих циклов при атаке внешнего нуклеофила [22]. Переходное состояние в этих реакциях

должно иметь структуру $-\overset{\text{M}^+}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{Nu}}{\text{C}}}$, аналогичную плоской структуре

типа $\begin{array}{c} \text{X} \\ \vdots \\ \text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \vdots \\ \text{Nu} \end{array}$, которая рассматривалась еще в ранней работе Голда

[23] (см. также [5]). В этой связи Раппопорт [22] делает вывод о том, что нуклеофильное винильное замещение не может рассматриваться как процесс, идущий стереоспецифически с сохранением конфигурации. Стереохимическая направленность должна зависеть от заряда уходящей группы, способности к образованию малых циклов, а также от природы α - и β -заместителей.

Шторер пришел к выводу о сохранении конфигурации в S_N Vin-реакциях, рассматривая корреляционную диаграмму с участием орбиталей реагентов, затрагиваемых в ходе реакции (рис. 1). В анионе $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^{\alpha}-\text{C}^{\beta}\text{XYNu}$, образующемся при атаке нуклеофила, p -орбиталь атома C^{α} стремится к максимальной стабилизации за счет перекрывания с разрыхляющими орбиталями $\sigma_{\text{C}^{\beta}-\text{X}}^*$, $\sigma_{\text{C}^{\beta}-\text{Y}}^*$ и $\sigma_{\text{C}^{\beta}-\text{Nu}}^*$ [24]. При этом, как

видно из рис. 1, слева от точки O энергетически более выгодно перекрывание орбитали p_{C^α} с $\sigma_{C^\beta-Nu}^*$, а справа — перекрывание p_{C^α} с $\sigma_{C^\beta-X}^*$. Для отщепления уходящей группы X оси связи $C^\beta-X$ и орбитали p_{C^α} должны лежать в одной плоскости. При этом, согласно диаграмме рис. 1, наблюдается своеобразное усиление эффекта — чем меньше становится угол между орбиталью p_{C^α} и плоскостью $C^\alpha C^\beta X$, тем больше разрыхляется связь $C^\beta-X$ за счет донирования электронов с p_{C^α} на $\sigma_{C^\beta-X}^*$, а чем больше разрыхляется связь, тем легче происходит дальнейшее вращение, приводящее в конце концов к продукту замещения с сохранением конфигурации (рис. 2).

Близкая по смыслу идея высказывалась авторами работы [25], которые рассматривали элементарный акт процесса замещения, как атаку нуклеофила перпендикулярно плоскости молекулы этилена «над» уходящей группой, в рамках синхронного механизма замещения. При этом происходит «боковое» связывание нуклеофила с β -углеродным атомом.

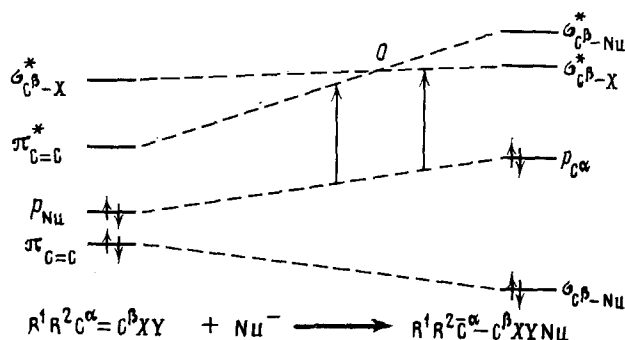


Рис. 1. Корреляционная диаграмма для стадии присоединения нуклеофила Nu^- к олефину $R^1R^2C=C^\beta XY$

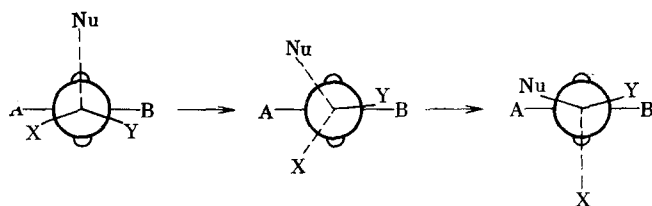
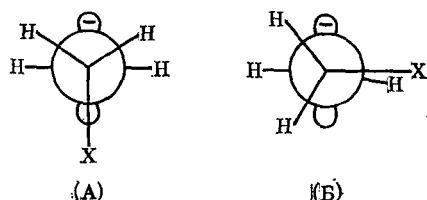


Рис. 2. Сохранение конфигурации для синхронного механизма замещения

В указанных работах [24, 25] сохранение конфигурации в S_N Vin-реакциях легко объяснялось в рамках одностадийного синхронного механизма замещения. Однако недавно вопрос о том, является ли нуклеофильное винильное замещение одностадийным или многостадийным процессом, рассмотрел детально Раппопорт [26], который сделал заключение, что достоверных примеров S_N Vin-реакций, идущих по механизму синхронного одностадийного замещения, пока нет; напротив, подавляющее большинство экспериментальных данных указывает на двухстадийный механизм S_N Vin-реакций. Для двухстадийного механизма основной вопрос заключается в том, почему вращение по часовой стрелке на 60° в первоначально образующемся карбанионе (рис. 3), ведущее к сохранению конфигурации, предпочтительнее, чем вращение против часовой стрелки на 120° , ведущее к обращению. На качественном уровне предпочтительность вращения первого типа была показана в работе [25]. Что же касается расчетов величины барьеров вращения, то имеются две работы, посвященные неэмпирическим расчетам замещенных этил-анионов

в двух конформациях (А) и (Б) [27, 28]:



Расчеты проводили в базе СТО-3 ГФ [27] и 4-31 ГФ [28]. В целом конформация (А) выгоднее, чем (Б) (кроме случая $X = \text{BH}_2$), и разность энергии $\Delta E = E^{(A)} - E^{(B)}$ увеличивается с ростом электроотрицательности X . Это объясняется гиперконъюгационным взаимодействием, представляющим собой сумму стабилизирующего взаимодействия орбитали $p_{C\alpha}$ с $\sigma_{C\beta-X}^*$ и дестабилизирующего взаимодействия $p_{C\alpha} - \sigma_{C\beta-H}$. Чем выше

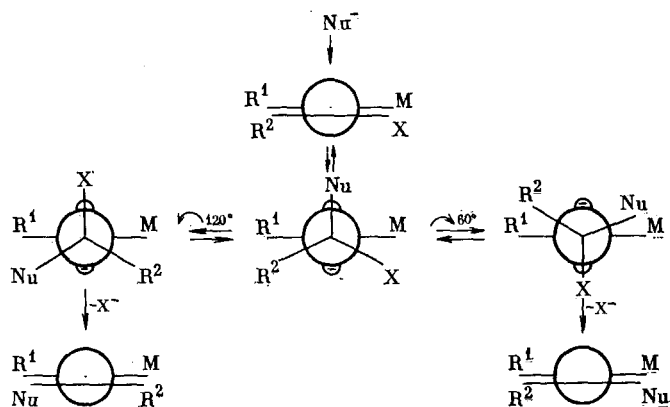


Рис. 3. Общая схема стереохимических превращений для двух-стадийного карбанионного механизма замещения

электроотрицательность X , тем больше вклад стабилизирующего взаимодействия, который максимален, по условию перекрывания орбиталей, в случае конформации (А). Отмечено, что введение к карбанионному центру электроноакцепторных групп уменьшает ΔE ; так $\Delta E = 23$ кДж/моль для $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}(\text{CN})_2$, а для $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2$ получено $\Delta E = 42$ кДж/моль [27].

Применение выдвинутой в работе [27] идеи о важной роли сверхсопряжения к общей схеме (рис. 3) приводит к следующим выводам:

- 1) если энергия взаимодействия $p_{C\alpha}$ с $\sigma_{C\beta-X}^*$ больше, чем с $\sigma_{C\beta-Y}^*$, то стереохимическим результатом должно быть сохранение конфигурации;
- 2) в случае примерного равенства этих величин должна наблюдаться стереоконвергенция;
- 3) если энергия взаимодействия $p_{C\alpha}$ с $\sigma_{C\beta-X}^*$ меньше, чем с $\sigma_{C\beta-Y}^*$, то должна иметь место инверсия;
- 4) стереохимический исход не зависит от природы нуклеофила, поскольку степень сверхсопряжения $p_{C\alpha}$ с $\sigma_{C\beta-\text{Nu}}^*$ изменяется на одинаковую величину при вращении на одинаковый угол в обоих направлениях;
- 5) из *Z*- и *E*-изомеров субстрата должно получаться одно и то же соотношение продуктов с сохранением и с обращением конфигурации. Исходя из этого, сохранение конфигурации в $S_N\text{Vin}$ -реакциях объясняется тем, что, как правило, Y — атом водорода, алкил или арил, а X — галоген или другая группа, содержащая гетероатом, и способность орбитали $\sigma_{C\beta-X}^*$ к сверхсопряжению выше, чем орбитали $\sigma_{C\beta-Y}^*$. Имеются примеры, подтверждающие справедливость такого подхода [26, 27].

В приведенном выше анализе вызывает сомнение вывод о независимости стереохимии реакции от природы нуклеофила, тем более, что экспериментальные данные (см. гл. III) свидетельствуют об обратном.

Действительно, более глубокий анализ [29] выявляет зависимость стереохимии $S_N V_{in}$ -замещения от природы нуклеофила, в частности, от энергии ВЗМО нуклеофила. Показано, что в случае $S_N V_{in}$ -реакций, кроме обычно рассматриваемого двухэлектронного взаимодействия ВЗМО нуклеофила с НВМО субстрата, необходимо учитывать четырехэлектронное взаимодействие ВЗМО нуклеофила с ВЗМО субстрата. Очевидно, двухэлектронное взаимодействие является стабилизирующим, а

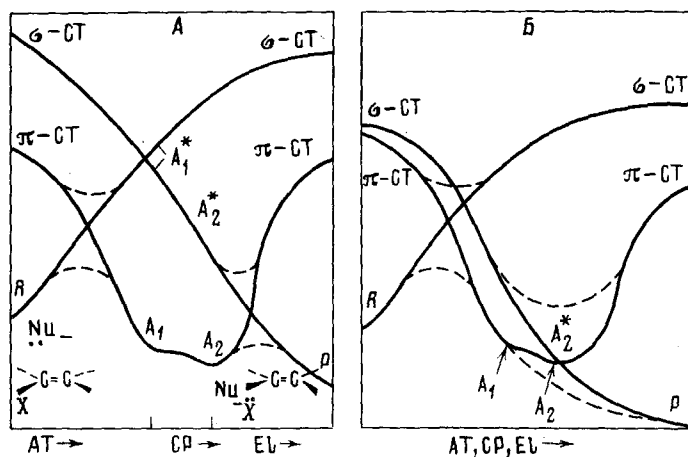


Рис. 4. Корреляционные диаграммы состояний для $S_N V_{in}$ -реакций: А — двухстадийный механизм с разделением стадий атаки нуклеофила и отрыва уходящей группы; В — одностадийный синхронный механизм; АТ — стадия атаки нуклеофила; СР — стадия превращения конформера A_1 (с копланарным расположением НЭП карбанионного центра и связи с нуклеофилом) в конформер A_2 (с копланарным расположением НЭП карбанионного центра и связи с уходящей группой); ЕЛ — стадия отрыва уходящей группы; π -СТ — уровень, соответствующий переносу заряда с нуклеофила на орбиталь $\pi^*_{C=C}$; σ -СТ — уровень, соответствующий переносу заряда с нуклеофила на орбиталь σ^*_{C-X} ; A_1^* и A_2^* — возбужденные конфигурации карбанионов A_1 и A_2 соответственно

четырёхэлектронное — дестабилизирующим, причем последнее тем значительнее, чем ниже энергия ВЗМО нуклеофила, и для нейтральных нуклеофилов (например NH_3) дестабилизирующий вклад преобладает. Расчет реакций большого ряда винилгалогенидов с широким набором нуклеофилов в базе 4-31 ГФ показывает [29], что по мере повышения энергии ВЗМО нуклеофила растет экзотермичность процесса и происходит сдвиг к более раннему переходному состоянию¹. Такой подход согласуется с постулатом Хэммонда и позволяет анализировать совместное влияние нуклеофила и уходящей группы на стереохимический результат $S_N V_{in}$ -реакции.

В литературе имеются указания [30] на важность учета смешивания вакантных орбиталей субстрата σ^* - и π^* -типа, которым определяется наличие или отсутствие тетраэдрического интермедиата в нуклеофильных реакциях у sp^2 -углеродного атома, однако анализ авторов ограничивается $S_N A_c$ - и $S_N A_g$ -реакциями.

Наиболее полный теоретический анализ стереохимии и реакционной способности в $S_N V_{in}$ -реакциях дан в работе [12]. Указывая на несоответствие многих экспериментальных данных теории граничных МО и/или принципу Белла — Эванса — Поляни, авторы [12] используют метод корреляционных диаграмм состояний для создания общей картины, описывающей стереохимию, влияние нуклеофила, активирующей

¹ Необходимо пояснить, что авторы [29] называют «переходным состоянием». Выбирая за координату реакции расстояние $Nu \dots C=C$, они наблюдают уменьшение высоты энергетического барьера вращения вокруг $C-C$ связи по мере подхода нуклеофила, и точку, в которой этот барьер становится нулевым, называют переходным состоянием. Полагают, что в этой точке происходит переход от процесса присоединения нуклеофила к процессу отщепления уходящей группы [29].

и уходящей групп в $S_N\text{Vin}$ -реакциях. Тепловые эффекты, барьеры активации реакций и барьеры инверсии в карбанионах рассчитаны в базисе double- ζ на геометрии, полученной в базисе 4-31 ГФ, для восьми реакций. Общая корреляционная диаграмма состояний, включающая все стадии реакции, приведена на рис. 4. Большое различие в энергии π -СТ и σ -СТ уровней (отвечающих переносу заряда с нуклеофила на π^* -орбиталь и $\sigma^*(\text{C}-\text{X})$ -орбиталь соответственно) предопределяет

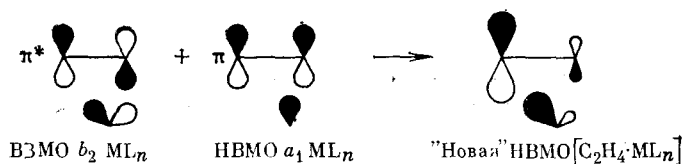
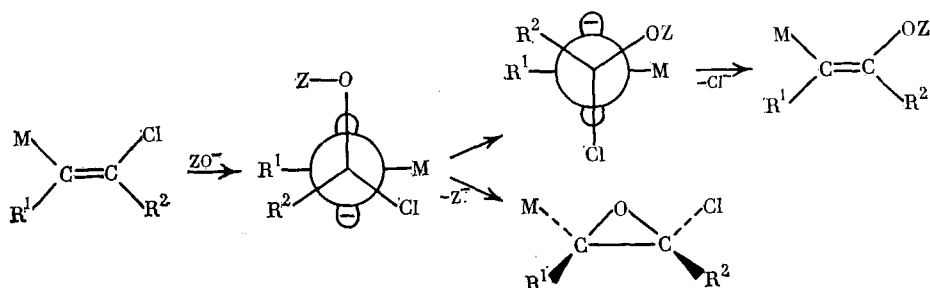


Рис. 5. Смешение орбиталей при переходе от симметричного π -комплекса к σ -комплексу

двухстадийный механизм с разделением стадий атаки нуклеофила и отрыва уходящей группы. Сближение π -СТ и σ -СТ уровней повышает вероятность синхронного процесса. По существу, этот вывод аналогичен интуитивно понятной идее: чем выше нуклеофугность уходящей группы, тем меньше время жизни промежуточного карбаниона и тем, следовательно, ближе процесс к синхронному. Авторам [12] удалось с единых позиций описать изменение структуры переходного состояния, величин активационных барьеров и некоторых других параметров реакции в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Обсуждалось также конкурентное протекание процессов $S_N\text{Vin}$ -замещения и образования эпоксида при действии на хлоралкен нуклеофила ZO^- , где Z — потенциальная уходящая группа [31]:



Дальнейшие превращения образующегося на первой стадии карбаниона зависят от относительной нуклеофугности Cl и Z , и при действии, например, гипохлорита ($\text{Z}=\text{Cl}$) будет получаться эпоксид. В работе [31] рассчитаны барьеры вращения для большого ряда анионов вида $\text{ZQCH}_2-\text{CY}'$, где Y и/или Y' — H или активирующие группы (NO_2 , CN), а $\text{Q}=\text{O}$, CH_2 или S , $\text{Z}=\text{Cl}$, F , H , OH , OCH_3 , OCHO , SiH_3 и SH_2^+ (расчет проводили в базисах СТО-3ГФ , $3\text{-}21\text{ГФ}$, $4\text{-}31\text{ГФ}$ и $6\text{-}31\text{ГФ}$).

Повышение реакционной способности двойной связи по отношению к нуклеофилам может быть вызвано не только введением электроакцепторной группы, но и комплексобразованием с переходными металлами. Причины такой активации неочевидны, и одним только электростатическим эффектом ее объяснить нельзя, так как это явление наблюдается как для катионидных, так и для нейтральных комплексообразователей, и как для анионов, так и для нейтральных молекул в качестве нуклеофила [32]. На первый взгляд, комплексобразование вообще должно дезактивировать этилен, так как взаимодействие НВМО этилена с MO комплексообразователя ML_n повышает энергию π^* -орбитали и ослабляет ее взаимодействие с нуклеофилами. Если при расчете взаимодействия H^- с этиленом, который активирован комплексобразованием с ML_n , выбрать в качестве индекса реакционной способности

заселенность связи $H \cdots C_2H_4$ на «разумном» расстоянии 2 Å, то во всех случаях эта заселенность меньше, чем в отсутствие комплексообразователя. Однако, если ML_n «скользит» вдоль $C=C$ -связи от ее середины к одному из атомов углерода (рис. 5), то этот индекс повышается, и для σ -комплекса уже превышает таковой для свободного этилена. В результате происходит смещение орбиталей, и новая НВМО комплекса $[C_2H_4 \cdot ML_n]$ оказывается уже активнее по отношению к нуклеофилу, чем $\pi_{CH_2=CH_2}^*$. Превалирует в этой новой НВМО, конечно, орбиталь $\pi_{C=C}^*$, но важен и вклад $\pi_{C=C}$, поскольку сам по себе $(H \cdots \pi^*)$ -компонент взаимодействия в общей заселенности связи $H \cdots C_2H_4$ ни при каком сдвиге ML_n не превзойдет аналогичную величину для свободного этилена.

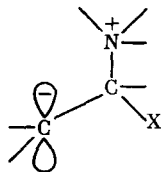
III. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ

Выше были обсуждены основные электронные взаимодействия, определяющие стереохимический исход реакций нуклеофильного винильного замещения. Рассмотрим основные классы соединений и конкретные реакции, приводящие к сохранению, стереоконвергенции или инверсии. Поскольку олефиновый атом углерода ахирален, приведенные выше термины мы будем использовать по отношению к геометрическому порядку расположения групп по сравнению с исходным соединением: сохранение конфигурации соответствует расположению нуклеофила в том же положении к активирующей группе, в котором находилась уходящая группа; инверсия означает расположение нуклеофила в противоположном положении; стереоконвергенция означает образование одной и той же смеси продуктов (или одного продукта), независимо от структуры исходного субстрата. Используемый ранее термин «рацемизация» не вполне точен, поскольку часто к рацемизации относили образование одного, наиболее стабильного из двух изомеров продукта [1], что идентично сохранению конфигурации для одного из изомеров и обращению конфигурации для другого.

Рассмотрим вначале реакции, идущие по механизму прямого замещения (2) через промежуточный карбанион или цвиттер-ион, поскольку стереохимический исход реакций, идущих по механизму отщепления — присоединения (3), регулируется правилами присоединения нуклеофилов к активированной тройной связи [33].

Подавляющее большинство реакций из почти 80 реакций, рассмотренных в обзоре [1], идет с сохранением конфигурации. Для реакций с аминами, как правило, наблюдается образование термодинамически стабильного *E*-изомера (с *транс*-расположением активирующей группы и остатка R_2N); исключение составляет этилимин, реагирующий с сохранением конфигурации. Объяснение причин преимущественного сохранения конфигурации в реакциях с анионами — нуклеофилами дано выше (гл. II). Образование *E*-изомеров енаминов в реакциях с аминами имеет два альтернативных (а возможно, и дополняющих друг друга) объяснения. Первое заключается в том, что вначале образуется продукт с сохранением конфигурации, который затем быстро изомеризуется в термодинамически более устойчивый *E*-енамин. Легкость такой пост-изомеризации обеспечивается сильным сопряжением НЭП атома азота с двойной связью $C=C$. Так, методом ЯМР было показано, что енамины $(CH_3)_2N-CH=C[C(O)R_2]$ ($R=CH_3$, OCH_3) обнаруживают свободное вращение вокруг двойной $C=C$ -связи [34].

Другое объяснение основано на цвиттер-ионном характере промежуточного комплекса:



В этой структуре возникает обусловленный электростатическими силами барьер, препятствующий вращению и достижению конформации с копланарным расположением НЭП на карбанионном центре и связи с уходящей группой (из такой конформации и происходит отщепление X), т. е. увеличивается время жизни интермедиата. Тем самым достигается возможность образования термодинамически наиболее стабильного конформера интермедиата, из которого образуется енамин.

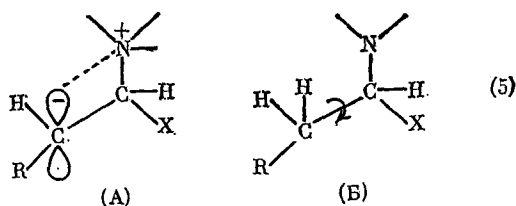
Если справедливо первое объяснение, то не должно быть различий в стереохимии реакций замещения с R_2NH или R_2N^- (в виде амида натрия) в качестве нуклеофила. К сожалению, экспериментального сравнения реакций с аминами и с их анионами нет; вероятно, дело осложняется тем, что амид-анионы, как очень сильные основания, способны элиминировать группу HX , и таким образом реагировать по другому механизму. Если же справедлива «цвиттер-ионная» гипотеза, то должна существовать принципиальная разница в реакционной способности аминов и их анионов. Сохранение конфигурации в реакциях с этиленимином, где эффективное сопряжение НЭП атома азота с двойной связью невозможно из-за сильных стерических напряжений, свидетельствует в пользу того, что и в реакциях с другими аминами вначале происходит замещение с сохранением конфигурации, а затем, в результате пост-изомеризации, образуется термодинамически более стабильный *E*-изомер продукта замещения.

Изменение протекания реакции по мере движения сверху вниз по пятой группе периодической системы, т. е. при переходе от аминов к фосфинам и арсинам, детально не исследовано. Показано лишь, что триметилфосфит дает *E*-изомер продукта замещения с 1,2-ди(*n*-толилсульфонил)этиленом [35]. В то же время анион Ph_2R^- реагирует с 1,2-дихлорэтиленом и β -бромстиролами с сохранением конфигурации [36—38]; также с сохранением конфигурации реагируют и соли арсинов Ph_2As^- [39]. Следует отметить работу [40], посвященную стереохимии замещения атома брома в α -бромакриловых кислотах или их эфирах купратами, т. е. анионом $(CH_3)_2Cu^-$; здесь также во всех случаях отмечено сохранение конфигурации.

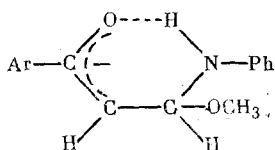
Интересны результаты авторов работ [41, 42], исследовавших нуклеофильное замещение брома в 2-*цис*- β -бромвинил-5-нитротиофене. Стереохимия соединений устанавливалась методом ПМР по величинам констант $^3J_{H-H}$. Для большого набора нуклеофилов установлено, что замещение идет с сохранением конфигурации для третичных аминов, с частичной инверсией для ArO^- , ArS^- , N_3^- , и с полной инверсией для вторичных аминов и сульфинат-анионов. В целом ряд выглядит следующим образом:

Нуклеофил	R_3N	Пиридин	ArO^-	N_3^-	ArS^-	$ArSO_2^-$	R_2NH
Степень инверсии, %	0	0	25	33	50	100	100

Резкое различие в поведении третичных и вторичных аминов указывает на важную роль протона, что отмечалось и в работе [1]. Вероятно, сильное электростатическое взаимодействие между положительно заряженным остатком нуклеофила и карбанионным центром в цвиттер-ионе препятствует вращению против часовой стрелки на 120° (А), приводящему к инверсии. Для вторичных аминов возможно протонирование соседнего карбанионного центра (Б), и вращение до термодинамически устойчивого конформера облегчается:

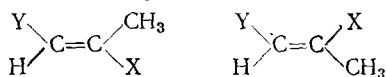


О важности образования водородной связи в промежуточном цвиттер-ионе и о влиянии ее на стереохимический результат реакции говорят данные работы [43]: реакция первичных аминов (PhNH_2) с *E*-3-метокси-4'-акрилофенонами идет с обращением, а реакция вторичных аминов (PhNHCH_3) — с сохранением конфигурации. Для реакции с анилином в образующемся при депротонировании цвиттер-иона карбанионе наиболее выгодной является конформация с водородной связью



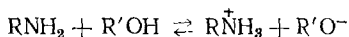
и отщепление от нее метоксигруппы дает *Z*-изомер продукта замещения. В случае *N*-метиланилина водородная связь отсутствует, и образуется пространственно менее напряженный *E*-изомер [43].

Серия работ французских исследователей [44—55] посвящена нуклеофильному винильному замещению в эфирах и нитрилах галогенкотоновой и галогенакриловой кислот. В реакциях *Z*- и *E*-изомеров β -галогенкотоновых эфиров и нитрилов ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CN}$)



с $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ и PhS^- конфигурация сохраняется более, чем на 95% [44]. Однако в условиях избытка нуклеофила в случае $\text{Y} = \text{CN}$ получается либо исключительно, либо преимущественно *Z*-изомер продукта замещения, независимо от конфигурации исходного субстрата. Автор [44] объясняет это изомеризацией первоначально образующегося продукта в щелочной среде. Исследование реакций этих же соединений с различными аминами также обнаруживает ряд особенностей [45, 46]. В реакциях со вторичными аминами образуется лишь один термодинамически стабильный *Z*-изомер продукта замещения, как при $\text{Y} = \text{CN}$, так и при $\text{Y} = \text{COOC}_2\text{H}_5$. С первичными аминами нитрилы ($\text{Y} = \text{CN}$) также дают *Z*-изомеры продуктов замещения, однако эфиры ($\text{Y} = \text{COOC}_2\text{H}_5$) дают почти исключительно (на 91—98%) *E*-изомеры, независимо от конфигурации субстрата. Этиленмин во всех случаях реагирует с сохранением конфигурации.

Сопоставление этих результатов с данными, полученными теми же авторами для реакций присоединения различных аминов к ацетиленовым субстратам $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—Y}$ ($\text{Y} = \text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5$) [47], позволяет сделать достоверные выводы о механизме процесса замещения. Оказывается, что и замещение галогена амином в производных кротоновой кислоты, и присоединение аминов к соответствующим ацетиленовым эфирам и нитрилам дают одинаковые продукты или смеси продуктов, из чего авторами сделан вывод о протекании замещения по механизму отщепления — присоединения (3), через ацетиленовый интермедиат. Последний, видимо, образуется под действием сильного основания $\text{R}'\text{O}^-$, присутствие которого в реакционной среде обусловлено следующим равновесием:



Была исследована также стереохимия реакции на начальном участке кривой превращения (~5% протекания реакции) [45]. Оказалось, что лишь при реакции с этиленимином продукт, образующийся в условиях кинетического контроля, является термодинамически стабильным. При взаимодействии же с остальными аминами в условиях кинетического контроля получались продукты с сохранением конфигурации, которые далее изомеризовались в термодинамически устойчивые изомеры [45, 46]. Эти результаты подтверждаются специальным исследованием изомеризации получающихся енаминов [47].

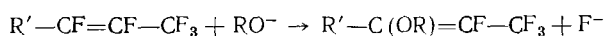
Совместное влияние природы уходящей и активирующей групп и характера нуклеофила на механизм и стереохимию реакций винильного замещения исследовано на примере фтор- и иодзамещенных эфиров и нитрилов кротоновой кислоты в реакциях с О-, N- и S-нуклеофилами [48, 49]. Фторпроизводные реагируют с $C_2H_5O^-$ с преимущественным образованием *E*-изомера продукта как из *E*-, так и из *Z*-изомера субстрата. Иодпроизводные в реакциях с $C_2H_5O^-$ дают продукты элиминирования — либо ацетилены, либо аллены. С более «мягкими» анионами (PhS^- , $C_2H_5S^-$) и иод-, и фторпроизводные реагируют стереоселективно, образуя продукты винильного замещения с сохранением конфигурации. С аминами исследованные соединения образуют смеси изомеров, причем преобладают термодинамически более стабильные *E*-изомеры; *Z*-β-иодкрононитрил дает ацетиленовое производное. С этилснмином реакция идет, как правило, с сохранением конфигурации.

Интересно поведение этих же субстратов в реакциях с нуклеофилами, содержащими разветвленный углеводородный остаток — *трет*- $C_4H_9O^-$ и *трет*- $C_4H_9S^-$ [50]. С высокоосновным *трет*- $C_4H_9O^-$ образуются исключительно продукты элиминирования галогеноводорода, а в реакциях с *трет*- $C_4H_9S^-$ состав продуктов резко зависит от природы уходящей группы (атома галогена) и от строения субстрата. При переходе от F к Cl, Br и далее к I увеличивается содержание продуктов элиминирования и перегруппировки ($CH_2=CH-CH_2Y$); так, фтор-производные при реакции с *трет*- $C_4H_9S^-$ образуют исключительно продукты замещения, преимущественно с сохранением конфигурации, тогда как *Z*-изомеры иод- и бромпроизводных дают 90—95% ацетиленов $CH_3-C\equiv C-Y$ и лишь 5—10% продуктов замещения. Последние (кроме случая $X=F$) образуются также по механизму отщепления — присоединения (3), что подтверждено данными по изотопному обмену.

Влияние α-метильной группы исследовалось на примере *E*- и *Z*-изомеров соединений $CH_3CX=C(CH_3)COOC_2H_5$ ($X=Cl, Br, I$) [51—53]. В реакциях с алкоголями образуется аллен $CH_2=C=C(CH_3)-COOC_2H_5$ как и в случае β-галогенкрононатов, а в реакциях с S-нуклеофилами, в отличие от неметилированных субстратов, дающих продукты замещения с перегруппировкой $CH_2=C(Na)-CH_2Y$, образуется большое количество нормального продукта замещения $CH_3=C(Nu)=C(CH_3)-Y$. Замещение в этом случае также протекает по механизму отщепления — присоединения [53]. Реакция β-галогенакриловых эфиров [54] и β-галогенакрилонитрилов [55] с $C_2H_5O^-$ и $C_2H_5S^-$ также протекают с преимущественным или полным сохранением конфигурации, хотя с более основным этилат-анионом иногда происходит изомеризация, или присоединение второй молекулы этанола с образованием насыщенного аддукта.

Однако расширение ряда нуклеофилов (включая карбоксилат-, нитрит- и роданид-анионы) в реакции с β-хлоракрилонитрилами показывает, что реакция идет нестереоселективно. Как правило, образуется более стабильный *E*-изомер, продукта замещения, причем не только с вторичными аминами, но и с приведенными выше анионами [56]. Реакции с анионами приводят к одинаковым или почти одинаковым смесям продуктов независимо от конфигурации исходного β-хлоракрилонитрила, т. е. наблюдается стереоконвергенция. Кроме того, необходимо отметить, что в определенных условиях *Z*- и *E*-β-хлоракрилонитрилы способны переходить друг в друга, равно как и продукты замещения хлора в них на RO, RS и другие группы [57]. Реакции замещения под действием RO^- и RS^- идут, как показано и в работе [55], с преимущественным сохранением конфигурации, однако в более жестких условиях изомеризуются как продукты, так и реагенты [57]. Для $HCN=CHCN$ при $X=Cl, CN, CH_3O, n-C_4H_9O, iso-C_3H_7O, C_4H_9S, трет-C_4H_9S, CH_3COO$, определены $\Delta G = \Delta G_z - \Delta G_E$. Более стабильным оказывается *Z*-изомер, за исключением случаев $X=CH_3O, C_4H_9O$. Величины ΔE рассчитаны также полуэмпирически, методом ПДП/2, однако расчетные значения плохо согласуются с экспериментальными [57].

Замещение фтора алкокси-анионами в 2-пентафторпропенилтетрагидрофуране [58] приводит к смеси *Z*- и *E*-изомеров с соотношением $Z/E=2,0\div 5,8$, что отличается от такового для исходного субстрата ($Z/E=1,9$):



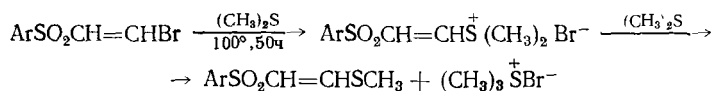
Автор интерпретирует эти данные с точки зрения относительной стабильности конформеров карбаниона, ведущих к *Z*- и *E*-изомерам продукта, но отмечает, что *Z*-изомер субстрата более реакционноспособен, поэтому результаты, полученные при небольшой глубине превращения, не служат доказательством относительной стабильности конформеров.

При изучении замещения фтора в β -фторвинилсульфонах показано [59], что *E*- $PhSO_2CH_2CHF$ при взаимодействии с CH_3O^- и с PhS^- в CH_3OH дает продукты замещения с сохранением конфигурации, тогда как *Z*-изомер дает смеси состава $Z:E=1:1,5$ и $3:1$ для реакции с CH_3O^- и с PhS^- соответственно. Поскольку аддукт $PhSO_2CH_2CHFSPH$ и ацетиленовый сульфид $PhSO_2C\equiv CH$ в условиях реакции устойчивы, нестереоспецифичность для реакции *Z*-изомера связана, видимо, с большим временем жизни карбаниона, которое позволяет установиться конформационному равновесию до отщепления уходящей группы.

В работе [60] установлено, что при реакциях *Z*- и *E*-изомеров нитрила $(CH_3O)_2CHCBr=CHCN$ с пиперидином конфигурация сохраняется, тогда как соответствующие эфиры образуют *E*-енамин; реакция с аммиаком во всех случаях приводит к более стабильному *Z*-енамину. Полученные данные сопоставлены со стереохимическим результатом реакций присоединения к соответствующим ацетиленам.

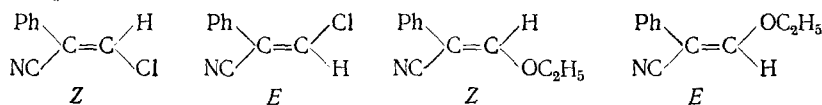
Большинство описанных выше реакций исследовали в протонодонорных растворителях, хотя правило преимущественного сохранения конфигурации выполняется и в растворителях типа ДМФА [61—64].

Интересные данные получены при изучении реакций изомерных β -бромвинилсульфонах $ArSO_2CH=CHBr$ с рядом нейтральных *N*-, *P*- и *S*-нуклеофилов [65—70]. Показано, что в реакциях этих соединений с третичными аминами, имеющими хотя бы одну метильную группу, происходит замещение с сохранением конфигурации. С более объемистыми аминами (триэтиламин или три-*n*-бутиламин) образуется термодинамически более стабильный *E*-изомер продукта замещения. При дальнейшем разветвлении (с трибензиламином) реакция не идет. Полученные данные хорошо интерпретируются с точки зрения стерических взаимодействий в промежуточном цвиттер-ионе [67]. Реакции β -бромвинилсульфонов с амидами кислот трехвалентного фосфора протекают сложнее [68, 69]. Образуются продукты как *N*-, так и *P*-замещения, причем сульфонильная группа в ряде случаев также замещается после замещения атома брома. Стереохимия в целом соответствует образованию менее стерически напряженных *E*-изомеров, однако, как это было установлено специальными исследованиями (ЭПР, ХПЯ ^{31}P), эти реакции протекают по механизму одноэлектронного переноса [70] и, следовательно, не могут однозначно интерпретироваться в рамках схемы прямого винильного замещения (2) с участием промежуточного цвиттер-иона. *S*-Нуклеофилы (показано на примере диметилсульфида) реагируют с β -бромвинилсульфонами лишь в жестких условиях, образуя метилтиосульфонилэтилены с сохранением конфигурации по следующей схеме [65, 66]:



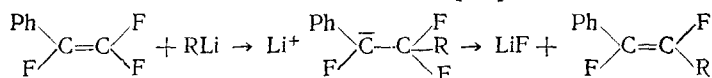
При наличии более чем двух заместителей при двойной связи (в случае двух протонов конфигурация легко определяется по величинам констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{H-H}$), принципиально важным оказывается вопрос об однозначности отнесения конфигурации субстратов и продуктов при обсуждении стереохимии S_NVin -реакций. Это

хорошо иллюстрируется на примере работы [71], где исследовано замещение хлора в *Z*- и *E*-изомерах 3-хлор-2-фенилпропенонитрила под действием различных нуклеофилов (ArS^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, N_3^- , PhO^- , пиперидин, морфолин).



Авторы [71] заключили, что замещение протекает с сохранением конфигурации для анионов-нуклеофилов, а в случае аминов, независимо от конфигурации субстрата, образуется один изомер, которому было приписано строение *E*-изомера. Однако впоследствии эти данные были проверены другими исследователями [72], утверждавшими, что в работе [71] неверно сделано отнесение структуры продуктов замещения хлора на этоксигруппу, поскольку сопоставление ПМР-спектров *Z*- и *E*-изомеров с рассчитанными по аддитивной схеме спектрами приводит к противоположному отнесению. Далее авторы [72] делали вывод, что в реакциях с аминами вначале образуются продукты с сохранением конфигурации, один из которых затем перегруппировывается в более стабильный. Этому последнему, в отличие от выводов работы [71], была приписана структура *Z*-изомера. В последовавшей дискуссии [73] Раппопорт согласился с некоторыми доводами о строении продуктов замещения, но в то же время указал, что ряд расхождений связан с различными условиями эксперимента в работах [71] и [72] (концентрация, соотношение реагентов, температура и др.), а также критически рассмотрел приложимость отдельных методов для установления структуры соединений, в том числе и стереохимического результата реакции замещения, как одного из критериев структуры исходных соединений.

До недавнего времени было мало известно о $S_N\text{Vin}$ -реакциях с участием *C*-нуклеофилов, т. е. карбанионов [1]. Лишь в последние годы появились работы, в которых на примере замещения фтора в α,β -трифторстироле количественно изучена нуклеофильная реакционная способность большого ряда карбанионов [74—76]. Реакция протекает стереоселективно с замещением одного атома фтора:



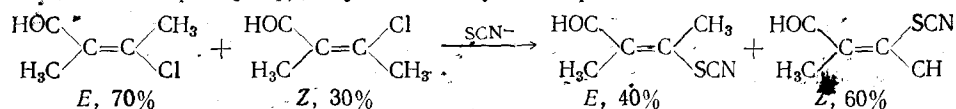
транс-Расположение атомов фтора в продуктах замещения однозначно следует из значений $^3J_{\text{F-F}}$ в спектрах ЯМР ^{19}F (~ 130 Гц). Также стереоспецифично с сохранением конфигурации протекает замещение брома в *цис*- и *транс*-изомерах β -бромстирола в его реакциях с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ [77].

Реакция β -галогенвинилкетонс с мягким нуклеофилом (PhS^-) идет на начальном этапе с сохранением конфигурации, но *E*-изомер продукта реакции в ходе процесса изомеризуется в *Z*-изомер [78]. Причины такой изомеризации не вполне ясны, поскольку *E*-изомеры, как правило, стабильнее. Так, с тем же (PhS^-) нуклеофилом *Z*- и *E*- β -фтор-*n*-нитростирола дают *E*-изомер продукта замещения [79], хотя на начальной стадии в условиях кинетического контроля *Z*-изомер реагирует с сохранением конфигурации. Аналогично реагируют эти соединения и с CH_3O^- , образуя *E*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHOCN}_3$ [79]. Наблюдаемые стереохимические отличия от β -хлор- и β -бромпроизводных авторы [79] объясняют большим временем жизни карбаниона с уходящей группой, обладающей низкой нуклеофугностью (F^-).

Выше (гл. II) отмечалось, что при соблюдении определенных условий может иметь место стереоконвергенция, т. е. образование одной и той же смеси продуктов независимо от строения субстрата, но не в результате пост-изомеризации (как это часто происходит в реакциях с аминами, или в приведенной выше работе [78]), а как следствие неза-

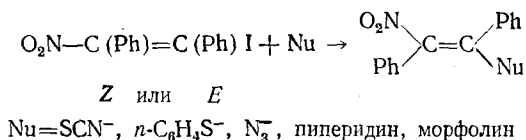
висимого образования *Z*- и *E*-изомеров из соответствующих конформеров промежуточного карбаниона [80]. Число таких примеров невелико. Для «плохих» уходящих групп (F, OR) — это упомянутые выше работы [19, 20], а для «хороших» уходящих групп (Cl, I) стереоконвергенция наблюдалась в работах [21, 81, 82].

Стереоконвергенция в реакциях замещения с «хорошими» уходящими группами является одним из показателей многостадийности процесса S_NVin -замещения [26], поэтому целесообразно рассмотреть эти случаи подробнее. В работе [81] (которая была первой, где отмечена стереоконвергенция для «хорошей» уходящей группы, вопреки утверждению Раппопорта [82]), изучена следующая реакция:



Такая же по составу смесь продуктов получается и из индивидуальных изомеров, причем специально показано, что *Z*- и *E*-изомеры в условиях реакции друг в друга не превращаются [83].

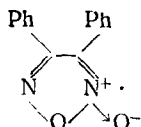
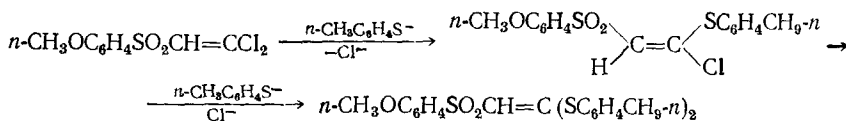
Высокореакционноспособная система с «хорошей» уходящей группой дает единственный продукт² с целым рядом нуклеофилов [21]:



В несколько менее реакционноспособных системах *Z*- и *E*- $\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CN})=\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ [82], *Z*- и *E*- $\text{HOC}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{Cl}$ [84] взаимодействие с $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-$, CH_3O^- , $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, Cl^- идет либо с полной, либо с частичной стереоконвергенцией. Собственно, авторы работ [82, 84] и ставили цель — найти пограничную область между умеренно активированными субстратами, реагирующими с сохранением конфигурации, и высоко активированными субстратами, дающими полную стереоконвергенцию [21]. Строение изомеров, приведенное в работах [82, 84], не вызывает сомнения (в отличие от работ [71—73]), поскольку для отдельных изомеров проведен рентгеноструктурный анализ.

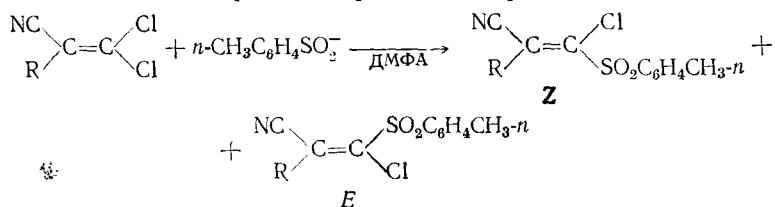
Использование апротонного диполярного растворителя (ГМФТА) позволяет гладко проводить реакции S_NVin -замещения в обычно инертных незамещенных хлоралкенах [62, 85], винилсульфидах и винилселенидах [63, 64]. Показано, что в соответствии с общим правилом они реагируют с тиолят- и селенолят-анионами с сохранением конфигурации. Возможно, что в данном случае этот результат является следствием синхронного процесса замещения, поскольку именно в слабо активированных или неактивированных субстратах с «хорошо» уходящими группами наиболее вероятно ожидать его реализации [26]. Изучение «эффекта элемента» (см. гл. IV) может дать ответ на этот вопрос, поскольку величина «эффекта элемента» является наиболее удачным критерием для выбора между синхронным и многостадийным процессом [20].

Исследованы системы с двумя геминальными уходящими группами, замещаемыми последовательно. Показано, что в реакции



² В случае $\text{Nu}=\text{N}_3^-$ образуется

промежуточный 1-*n*-метоксифенилсульфонил-2-хлор-2-*n*-толилтиоэтилен имеет структуру *E*-изомера [86]. Учитывая общее правило сохранения конфигурации в S_NVin -реакциях, можно сделать вывод о большей подвижности атома хлора, находящегося в *транс*-положении к α -водородному атому. Этот вывод согласуется с относительной реакционной способностью *Z*- и *E*-изомеров винилгалогенидов в S_NVin -реакциях; в целом *Z*-изомеры более реакционноспособны [1]. При наличии заместителей в α -положении стереоспецифичность нарушается [87]:



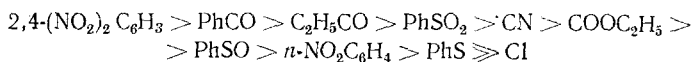
Соотношение *Z* : *E* составляет 100 : 0, 90 : 10 и 70 : 30 для $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 и *трет*- C_4H_9 , соответственно [87]. Преимущественное образование *Z*-изомера, возможно, связано с повышением энергии конформера карбаниона, ведущего к *E*-изомеру, за счет отталкивания одноименных диполей ($\text{S}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$); заметное количество *E*-изомера в случае *R-трет*- C_4H_9 , видимо, объясняется меньшим стерическим напряжением в карбанионе при взаимодействии групп $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ и Cl , чем в случае групп $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ и $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$.

Несмотря на то, что в S_NVin -реакциях атака нуклеофила в плоскости молекулы, как правило, менее выгодна как за счет электронных, так и стерических факторов, она, видимо, может реализоваться в некоторых специальных случаях (см. гл. II). Так, для стерически напряженной системы, содержащей хиральный заместитель, наблюдаемое сохранение как конфигурации при двойной связи, так и хиральности заместителя, по мнению авторов работы [88], наилучшим образом объясняется в рамках предположения об атаке нуклеофила в плоскости молекулы, так как при атаке в плоскости π -связи должна наблюдаться частичная либо полная потеря хиральности.

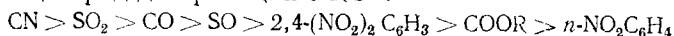
IV. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

1. Влияние природы активирующей группы

Поскольку протекание S_NVin -реакции по схеме (2) включает образование промежуточного карбаниона, очевидно, что повышение электроакцепторной силы заместителя в β -положении к уходящей группе будет ускорять реакцию. В общем это правило соблюдается, однако построить универсальный ряд активирующей способности групп не удается. В первую очередь это обусловлено тем, что количественные данные по реакционной способности систем с разными активирующими группами включают данные по взаимодействию с разными нуклеофилами. Так, предполагая, что относительная активирующая способность групп лишь слабо зависит от природы нуклеофила, Раппопорт [1] предложил следующий ряд:



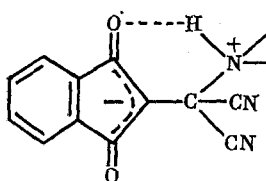
Однако более детальный анализ с привлечением данных работ [54, 55] дает следующий ряд для реакций с RO^- :



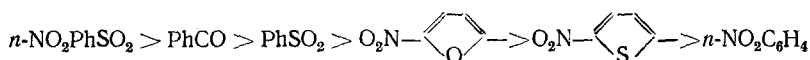
Приблизительно такая же зависимость сохраняется и для мягкого нуклеофила PhS^- , хотя реакции могут идти по разным механизмам (схема (2) для PhS^- и схема (3) для RO^-). Относительная реакционная способность может зависеть от структуры субстрата. Так, *E*-изомер β -бром-

2,4-динитростирола реагирует с PhS^- быстрее, чем *E*-изомер β -бромвинилсульфона, а для *Z*-изомеров соотношение обратное [1].

В обзоре [89] ряд активности выводился на основе данных об ориентации нуклеофильной атаки по двойной связи, активированной различными группами $\text{CHX}=\text{CHY}$: $\text{NO}_2 > \text{COR} > \text{COOR} > \text{PO(OR)}_2$. Исходя из таких соображений, данные работы [90] по присоединению к $(\text{RCO})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ дают соотношение $\text{RCO} > \text{CN}$, которое подтверждается расчетами расширенным методом Хюккеля (PMX) [91], однако не согласуется со многими экспериментальными данными. По-видимому, тот факт, что в α,α -дициан- β,β -диацилэтиленах нуклеофильная атака идет на атом углерода, связанный с цианогруппами, хотя последние делокализуют отрицательный заряд лучше, чем карбонильные группы, объясняется тем, что результат определяется не только, и в данном случае не столько стабильностью конечного карбаниона, сколько электрофильностью атома углерода в исходном состоянии. Кроме того, в исследованных в работе [90] системах атаке нуклеофила на атом углерода дицианметиленовой группы способствует образование внутримолекулярной водородной связи и ароматический характер образующего аниона

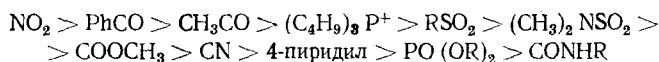


Исходя преимущественно из данных собственных исследований реакций с участием аминов [92—99], авторы работы [99] предложили следующую последовательность активирующей силы групп

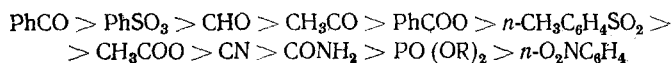


Активирующая способность нитрогруппы оценивалась путем сопоставления данных по реакционной способности для α -хлор- β -нитростирола $E\text{-PhCCl}=\text{CHNO}_2$ и 1,1-дициан-2-(*n*-диметиламинофенил)-2-хлорэтилена $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CCl}=\text{C}(\text{CN})_2$ [100]. Исходя из величины ρ для заместителей в арильной группе, равной 1,5, авторы оценили отношение $k(\text{PhCCl}=\text{CHNO}_2)/k(\text{PhCCl}=\text{C}(\text{CN})_2)=0,22$, т. е. одна нитрогруппа лишь в 4—5 раз слабее по электроноакцепторным свойствам, чем две цианогруппы. В случае полной аддитивности (которая, разумеется, не выполняется, но для качественных выводов в данном случае приемлема [101, 102]) справедливо соотношение $k(\text{NO}_2)/k(\text{CN})=0,22 \cdot k(\text{PhCCl}=\text{CHCN})/k(\text{PhCCl}=\text{CH}_2)$ и, поскольку введение цианогруппы в β -положение ускоряет реакцию на несколько порядков, очевидно, что $k(\text{NO}_2) > k(\text{CN})$.

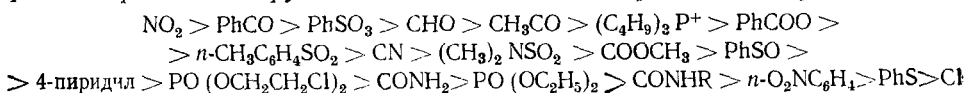
Ввиду того, что первая стадия $S_N\text{Vin}$ -реакций — присоединение к sp^2 -углеродному атому — аналогична первой стадии присоединения типа Ad_N к электрофильным олефинам, представляет особый интерес работа [103], где дан ряд активирующей способности для Ad_N -реакций:



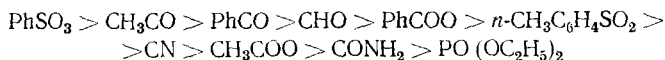
В приведенном ряду группы COOCH_3 и CN могут меняться местами в зависимости от нуклеофила. Из собственных данных авторов [103] следует такая зависимость:



Объединяя все имеющиеся данные, можно составить следующий расширенный ряд активирующей способности электроноакцепторных групп:



Интересно, что экстраполяция температурной зависимости для имеющих немногочисленных кинетических данных на 200° С дает иную последовательность:



т. е. некоторые члены ряда меняются местами.

По данным работы [104], сильной активирующей группой является диметиламмонийметиленовая группа $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{=CH-}$, намного превосходящая карбонильную, особенно в реакциях с мягкими нуклеофилами.

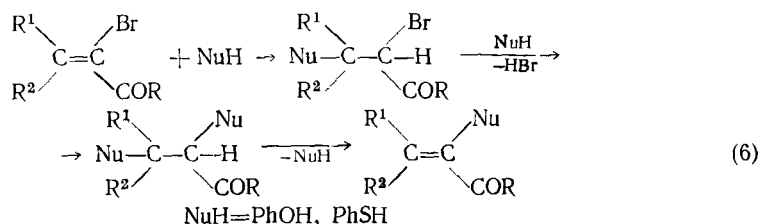
На основании проведенного анализа можно сказать, что имеющиеся достаточно широкие ряды относительной активности субстратов позволяют хорошо описывать реакционную способность в рамках схемы прямого замещения (2), но обладают довольно слабой предсказательной силой ввиду зависимости их от природы нуклеофила, растворителя, температуры и т. д.

Влияние второй активирующей группы, находящейся в β-положении к уходящей группе, по имеющимся исследованиям оценить весьма трудно — данных по реакционной способности моно- и диактивированных соединений с одними и теми же нуклеофилами в одинаковых условиях нет. Известно лишь, что в то время, как субстраты с одной активирующей группой CN или COOR вступают в реакции только с алифатическими аминами [49, 71], аналогичные субстраты с двумя такими группами гладко реагируют с гораздо менее основными анилинами [101]. Видимо, электронное влияние двух активирующих групп в первом приближении аддитивно, если только не происходит нарушения сопряжения каждой из них с двойной связью (аналогично неравномерному изменению кислотности замещенных метанов с различным числом групп CN и NO₂ [105]). Следует отметить, что не всегда активирующая способность группы X изменяется симбатно величине pK_a соответствующей кислоты CH₃X, но иногда наблюдается корреляция со скоростями ионизации этих кислот [106].

Если активирующая группа и нуклеофил в промежуточном карбанионе присоединены к одному атому углерода, то ее влияние выражено гораздо слабее, так как эффективная стабилизация карбаниона по механизму сопряжения невозможна и, кроме того, в переходном состоянии возникают дополнительные стерические препятствия. Эти два эффекта могут перекрывать активирующее действие группы. Так, введение атома хлора в α-положение Z-β-хлорвинилфенилсульфона ускоряет реакцию с CH₃O⁻ в 1,3 и с PhS⁻ в 1,4 раза [1], а введение атома хлора в β-положение замедляет реакцию с CH₃O⁻ в 1,5 [107] и с PhS⁻ в 4,4 раза [108].

Если же активирующая группа отделена от двойной связи метиленовым мостиком, как в CH₂=CHal—CH₂CN, CH₂=CHal—CH₂COOC₂H₅ [109], CH₂=CCl—CH₂SO₂Ph [110] или CH₂=CBr—CH₂PO(OC₂H₅)₂ [111], то реакция идет через образование аллильного аниона и затем промежуточного аллена, причем не только с жесткими O-нуклеофилами, но и с мягкими S-нуклеофилами [109]. Если акцепторная группа связана непосредственно с двойной связью, как в R¹R²C=CBr—COR [112], то она поляризует C=C-связь таким образом, что вначале идет присоединение нуклеофила по Михаэлю, затем в насыщенном аддукте происходит легкое замещение галогена по типу S_N2 в α-галогенкетонах, и наконец, отщепление сопряженной кислоты нуклеофила дает продукт за-

мещения [112]:

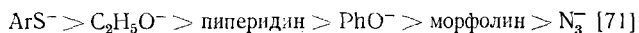
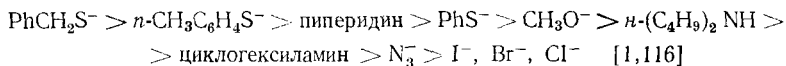


Последняя стадия реакции (6) может давать два различных продукта в зависимости от того, какой из остатков нуклеофила отщепляется. Приведенный выше пример соответствует региоспецифичному замещению с сохранением конфигурации, но имеются примеры как образования обоих возможных продуктов [113], так и обращения регио-селективности [114].

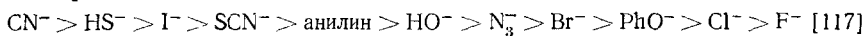
Наконец, метильные группы в α - или β -положении молекулы понижают ее реакционную способность, причем в β -положении этот эффект отражает электронодонорное и стерическое влияние CH_3 -группы, тогда как в α -положении, кроме того, введение заместителя исключает возможность протекания реакции по механизму отщепления — присоединения (3). В некоторых случаях это может приводить к уменьшению скорости на 4—5 порядков [115].

2. Влияние нуклеофила

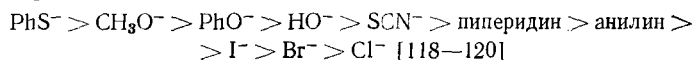
В обзоре [1] отмечалось, что порядок нуклеофильности в S_N Vin-реакциях отличается от такового для S_N 2-реакций у sp^2 -углеродного атома, но близок к ряду нуклеофильности для S_N Ar-реакций. Ниже приведены соответствующие ряды нуклеофильности для S_N Vin-реакций:



для S_N 2-реакций:



и для S_N Ar-реакций:



Следует отметить, что приведенные зависимости могут меняться для разных субстратов (в частности, в соответствии с эффектом «симбиоза» Пирсона), кроме того, они получены для протонодонорных растворителей. Так, показано обращение ряда для S_N Ar-реакций в апротонных диполярных растворителях [121, 122]: $F^- \gg SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Даже для одного растворителя относительная нуклеофильность может меняться достаточно широко при незначительных изменениях структуры субстрата. Так, пиперидин реагирует с 1-бензоил-1-фенил-2-хлорэтиленом в ДМФА на порядок быстрее, чем азид натрия, но с 1-бензоил-1-метил-2-хлорэтиленом эти нуклеофилы реагируют почти одинаково, а с 1-ацетил-2-хлорциклопентеном азид-ион реагирует в 12 раз быстрее, чем пиперидин [123]. Аналогичная картина наблюдается в этаноле.

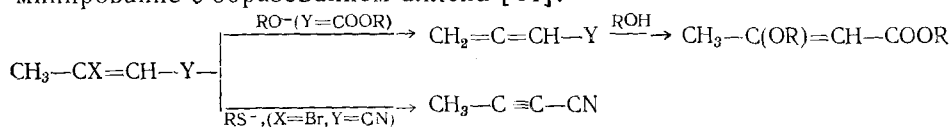
Другая возможность резкого изменения порядка нуклеофильности связана с протеканием реакции по разным механизмам (схемы (2) и (3)). Особенно отчетливо это проявляется для пары PhS^-/CH_3O^- . Обычно для реакций, протекающих по механизму прямого замещения, PhS^- активнее CH_3O^- , например, в реакции с *Z*- и *E*-изомерами $PhSO_2CH=CHCl$ [1]. Переход к бромпроизводному в случае *Z*-изомера, от которого очень легко отщепляется HBr , ведет к обращению этого соотношения: $k(CH_3O^-) > k(PhS^-)$. Для *E*-изомера бромпроизводного *E*-*Ad*_N-механизм менее вероятен и справедливо соотношение $k(PhS^-) > k(CH_3O^-)$. Введение метильной группы в α -положение к сульфониль-

ной группе исключает возможность отщепления HBr, так что для $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHBr}$ также $k(\text{PhS}^-) > k(\text{CH}_3\text{O}^-)$ [1].

Однако несмотря на отсутствие универсальной шкалы, различие рядов нуклеофильности слишком велико, чтобы его можно было отнести за счет эффектов среды, неаддитивности и пр. Причины различия должны иметь более глубокие корни, и, видимо, основной причиной является разница в характере и энергии граничных орбиталей. Низшая вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) субстрата в $S_N\text{Vin}$ -реакциях является π^* -орбиталью и лежит по энергии намного ниже, чем σ^* -орбиталь (НВМО субстрата в S_N2 -реакциях). В том случае, когда ВЗМО нуклеофила взаимодействует с σ^* -орбиталью субстрата-электрофила, нуклеофильная реакционная способность количественно описывается уравнением Свена — Скотта [117]. Если же НВМО электрофила является орбиталью π^* -типа, например, в карбанионах, уравнение Свена — Скотта не соблюдается, и Ричи [124] предложил новую шкалу нуклеофильности N_+ на примере реакции нуклеофилов с карбокатионом красителя малахитового зеленого. Впоследствии была показана применимость этой шкалы к реакциям нуклеофилов с различными π -системами — карбонилсодержащими [125], ароматическими [126], электрофильными олефинами [127]. Следовательно, в $S_N\text{Vin}$ -реакциях активированных олефинов с низколежащей π^* -орбиталью нуклеофильная реакционная способность анионов также должна описываться уравнением Ричи; и действительно, скорость реакции анионов-нуклеофилов с замещенными 9-метилефлуоренами $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CX}\text{Y}$ ($\text{R}^1, \text{R}^2=\text{флуоренил}$, $\text{X}, \text{Y}=\text{H}, \text{CN}, \text{NO}_2$) растет в ряду $\text{CN}^- < \text{OH}^- < \text{N}_3^-$, что не соответствует шкале Свена — Скотта, но характерно для шкалы Ричи [106].

Влияние природы нуклеофила на механизм $S_N\text{Vin}$ -реакций хорошо описывается в терминах принципа жестких и мягких кислот и оснований. Два электрофильных центра в молекуле субстрата — протон в α -положении и β -углеродный атом³ — склонны реагировать, соответственно, с жесткими и мягкими нуклеофилами. Критериями протекания реакции по тому или иному механизму являются изотопный обмен при проведении реакции в дейтерированных растворителях, кинетический изотопный эффект и знак энтропии активации реакции. Наличие изотопного обмена является необходимым, но не достаточным критерием протекания реакции по $E\text{-Ad}_N$ -механизму; в то же время положительное значение величины ΔS^\ddagger надежно свидетельствует о реализации $E\text{-Ad}_N$ -механизма. Часто механизмы (2) и (3) реализуются параллельно, и тогда знак ΔS^\ddagger указывает на преобладание того или иного механизма. В обзоре [1] отмечено лишь несколько примеров протекания $S_N\text{Vin}$ -реакции с величиной $\Delta S^\ddagger > 0$; все они идут с участием CH_3O^- или $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, и только для Z -изомеров, т. е. при *транс*-ориентации α -водородного атома и уходящей группы в β -положении.

При наличии метильной группы в β -положении возможно β, γ -элиминирование с образованием аллена [44]:



Как видно из приведенной схемы, элиминирование может идти даже под действием мягких нуклеофилов RS^- [44]. β -Галогенакриловые эфиры $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{CH}=\text{CHX}$ реагируют с RO^- , образуя продукт замещения и ацетиленовый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}\equiv\text{CH}$, причем, содержание ацетилена увеличивается в ряду $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [54]. Соответствующие β -галогенакрилонитрилы также реагируют с RO^- по $E\text{-Ad}_N$ -механизму, на что указывают положительные значения ΔS^\ddagger для Z -изомеров, слабо отрицательные значения ΔS^\ddagger для E -изомеров и большие (до 10^3) величины отношения k_Z/k_E [55].

³ Участие в реакции атома галогена в α -положении в качестве электрофильного центра рассматривается ниже в (гл. IV).

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3-\text{CX}-\text{CHY} \xrightarrow{\text{B}} \text{CH}_3-\text{CB}=\text{CHY} + \text{X}^- \longleftrightarrow \left[\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\underset{\text{B}}{\text{C}}}=\text{CHY} \right] \\
 \swarrow \text{AE}_c \quad \searrow \text{AE}_c \\
 \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y} + \text{X}^- \xleftarrow{\text{F}_{\beta\beta^4}} \text{CH}_3-\text{CX}=\text{CHY} + \text{B}^- \xrightarrow{\text{F}_{\beta\gamma^4}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHY} \\
 \text{BH} \downarrow \quad \swarrow \text{E}_{\alpha\beta} \quad \searrow \text{F}_{\beta\gamma} \\
 \text{CH}_3-\text{CB}=\text{CHY} + \text{X}^- \quad \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CY} + \text{X}^- + \text{BH} \quad \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHY} + \text{X}^- +
 \end{array}$$

Исходя из этого сделан вывод, что β -фторкротононитрилы и β -фторкротонаты реагируют почти со всеми O-, N- и S-нуклеофилами по AE_c -механизму, и лишь с высокоосновным и объемистым $\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{O}^-$ идет элиминирование типа $E_{\alpha\beta}$ или $E_{\beta\gamma}$. Хлориды реагируют преимущественно по AE_s -механизму и лишь с RO^- реакция идет как $E_{\alpha\beta}$ или $E_{\beta\gamma}$ -элиминирование. Аналогично ведут себя бромиды, хотя здесь реакция не останавливается на стадии элиминирования и идет как $E_{\alpha\beta}A$ для *Z*-изомеров и как $E_{\beta\gamma}A$ для *E*-изомеров [50]. Иодиды реагируют чаще по механизму $E_{\alpha\beta}$ или $E_{\beta\gamma}$ (причем отщепление $E_{\beta\gamma}$ с образованием алленов присуще *E*-изомерам), однако с мягкими нуклеофилами (PhS^- , этиленмин) идет замещение по AE_s -механизму. Для α -метилированных субстратов $\text{CH}_3\text{CX}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Y}$ $E_{\alpha\beta}$ -элиминирование невозможно, и происходит плавное смещение от $E_{\beta\gamma}$ к AE -механизму по мере перехода от жестких (RO^-) к мягким (RS^-) нуклеофилам [53]. Следует отметить, что вероятность протекания синхронного процесса, как показано в [26], мала, и достоверных примеров пока нет, поэтому к приведенным на схеме (7) механизмам AE_s и AE_c следует подходить, как к карбанионным с малым и большим временем жизни карбаниона соответственно.

Влияние уходящей группы часто называют «эффектом элемента», поскольку большинство исследований проведено на галогензамещенных субстратах, причем чаще всего для пары Cl/Br. Причины принципиальной важности «эффекта элемента» заключаются в том, что процесс винильного замещения (2) является двухстадийным, и влияние природы уходящей группы на эти стадии резко различается. В самом деле, если скорость реакции определяется первой стадией, т. е. присоединением нуклеофила к β -углеродному атому с образованием карбаниона, то она будет повышаться с ростом электроотрицательности атома галогена:

$k(I) \leq k(\text{Br}) \leq k(\text{Cl}) \leq k(\text{F})$. Если же определяющим является отрыв уходящей группы от карбаниона (вторая стадия), то зависимость должна быть обратной в соответствии с прочностью связи: $k(\text{F}) < k(\text{Cl}) < k(\text{Br}) < k(\text{I})$. Последняя зависимость должна соблюдаться и для синхронного процесса с одновременными разрывом и образованием связей, как в S_N2 -реакциях у sp^3 -гибридизованного атома углерода.

В обзоре [1] рассмотрены в основном данные для пары Cl/Br и лишь два случая для F/Cl. Данные более поздних работ позволяют анализировать весь ряд галогенов от F до I. Так, для соединений $\text{CH}_3\text{—CX=CH—Y}$ ($\text{Y}=\text{COOR}$, CN; $\text{X}=\text{F}$, Cl, Br, I) показано, что в реакции с $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ скорость реакции меняется следующим образом: $k(\text{Cl}) < k(\text{F})$, $k(\text{Br}) \sim k(\text{I})$ ($\text{Y}=\text{CN}$) и $k(\text{Cl}) < k(\text{F})$, $k(\text{Br}) \leq k(\text{I})$ ($\text{Y}=\text{COOR}$). При этом использованы данные для *E*-изомеров, поскольку в этом случае минимальны искажения, вносимые за счет вклада процесса элиминирования [49]. Для реакций этих же соединений с *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^-$ зависимость несколько иная: $k(\text{F}) < k(\text{Cl}) < k(\text{Br}) < k(\text{I})$, что отражает вклад процесса элиминирования [50]. К сожалению, кинетические данные для реакции с PhS^- , не осложненной, по данным [49], вкладом *E-Ad_N*-механизма, отсутствуют.

При сопоставлении данных по взаимодействию CH_3O^- и PhS^- с β -фтор-*n*-нитростиролом с таковыми для β -хлор- и β -бромпроизводных отмечено [79], что отношение $k(\text{F})/k(\text{Cl}, \text{Br})$ зависит от природы нуклеофила и для мягкого аниона CH_2S^- составляет лишь ~ 3 . Авторы [79] проводят аналогию с $S_N\text{Ar}$ -реакциями [128], где это явление связывалось с «эффектом симбиоза» Пирсона, т. е. с тенденцией субстратов, содержащих тяжелые, поляризуемые уходящие группы, связываться в переходном состоянии с более поляризуемыми нуклеофилами. Это подтверждается данными работы [129], свидетельствующими об уменьшении отношения $k(\text{F})/k(\text{Cl})$ в ряду RO^- , R_3N , RS^- , т. е. по мере повышения «мягкости» нуклеофила, для реакции $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{F}$, Cl) в ДМФА. Отсюда делается вывод о существенной роли дисперсионных лондоновских сил в определении «эффекта элемента».

Другой аспект «эффекта элемента» рассмотрен на примере реакции 1,1-дициан-2-(*n*-диметиламинофенил)-2-галогенэтиленов с анилинами в ацетонитриле [130] и в спиртах [131]. Во всех средах обнаружены очень низкие значения отношения $k(\text{F})/k(\text{Cl})$ (от 0,71 до 3,05), в отличие от нормальных высоких ($\sim 10^2$) значений этого параметра. Объясняется это тем, что $k_{\text{эсп}} = (k_1/k_{-1}) \cdot k_2$, где k_1 — константа скорости образования цвиттер-иона, k_{-1} — константа скорости распада его на исходные соединения, k_2 — константа скорости отрыва уходящей группы от цвиттер-иона. При этом «эффект элемента» для k_1 высок ($\gg 1$), для k_{-1} он составляет ~ 1 , и лишь для k_2 очень мал ($\ll 1$), поскольку k_2 относится к стадии разрыва связи C—Hal (вероятно, по аналогии с реакциями типа S_N1 , «эффект элемента» для k_2 составляет $10^{-2} \div 10^{-6}$).

Если замещение протекает по карбанионному механизму (2), то величина «эффекта элемента» не должна резко отличаться от *Z*- и *E*-изомеров субстрата. Напротив, для реакций, идущих по механизму *E-Ad_N* (3), зависимость от природы уходящей группы может быть качественно различна, так как *Z*-изомеры гораздо легче отщепляют HNaI , чем *E*-изомеры. Действительно, для эфиров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO—CH=CHX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br, I) зависимость скорости реакции с $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ в этаноле для *Z*-изомеров меняется в ряду $k(\text{Cl}) \ll k(\text{Br}) \ll k(\text{I})$, тогда как для *E*-изомеров $k(\text{I}) < k(\text{Cl}) \leq k(\text{Br})$ [54]. Для реакций этих же эфиров с $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ «эффект элемента» гораздо ниже и находится в пределах $1 \div 2$ [54]. При введении метильной группы в α -положение *E-Ad_N*-механизм исключается и «эффект элемента» близок к единице ($k(\text{Br})/k(\text{Cl})=1,3$) [53]. Аналогично ведут себя β -галогенакрилонитрилы CN—CH=CHX ($\text{X}=\text{Cl}$, Br): для *Z*-изомеров $k(\text{Br})/k(\text{Cl})=10^3$, а для *E*-изомеров 0,82 [55].

Поскольку сильные основания реагируют с активированными винилгалогенидами, как правило, по *E-Ad_N*-механизму, а «мягкие» основания — по механизму прямого замещения (2), следует ожидать боль-

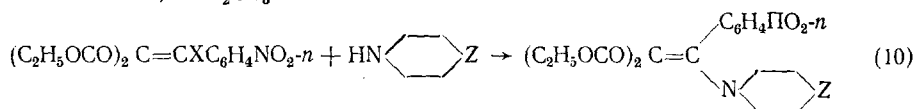
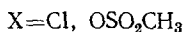
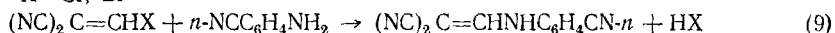
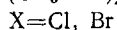
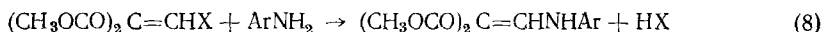
ших значений $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ для реакций с RO^- , и близких к единице значений для реакций с RS^- . Экспериментально найденное отношение $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ для β, β -дигалогенвинилсульфонов $\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) составляет $10^2 \div 10^3$ для реакции с CH_3O^- и 1,7—3,3 для реакции с ArS^- [132].

Значения «эффекта элемента» $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$, близкие к единице (от 0,6 до 1,2), т. е. указывающие на то, что связь $\text{C}-\text{Hal}$ не затрагивается в лимитирующей стадии, были получены для реакции $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CHX}$ с ArS^- в ДМФА [61]; однако в реакции обмена галогена X на ^{36}Cl под действием Li^{36}Cl в ДМФА величина $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ заметно выше (5,1 \div 7,6), причем хлорид-анион по сравнению с ArS^- гораздо менее реакционноспособен (на 9—10 порядков) [133].

Для 2-галогенвинилкетонов $\text{ArCOCH}=\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) «эффект элемента» изучен для реакций как с анионами [78], так и с широким рядом аминов [134]. В случае PhS^- величина $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ для Z - и E -изомеров лежит в пределах 1,7 \div 2,0, тогда как в реакции с CH_3O^- для Z -изомера наблюдается большая величина «эффекта элемента» (~ 47), а для E -изомера он меньше единицы (0,64). Высокое значение для Z -изомера связано с вкладом $E\text{-}A_{\text{D}_N}$ -механизма, что подтверждается величиной $\Delta S^\ddagger > 0$ [78], а значение $k(\text{Br})/k(\text{Cl}) < 1$ для E -изомера, видимо, обусловлено упоминавшимся выше «эффектом симбиоза». В реакции $E\text{-PhCOCH}=\text{CHX}$ с аминами [134] «эффект элемента» почти не проявляется ($k(\text{Br})/k(\text{Cl})=0,88\text{—}1,23$).

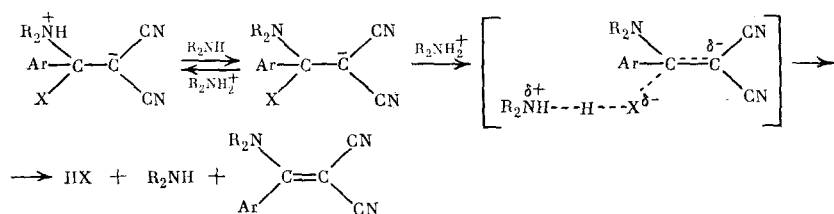
Уменьшение отношения $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ с ростом полярности растворителя показано для реакции $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ с пиперидином [97] (при сопоставлении с данными для хлорпроизводного [135, 136]). Исходя из этого, сделан вывод о том, что в менее полярных растворителях, где «эффект элемента» наибольший, переходное состояние более «продуктоподобно», т. е. включает более растянутую связь $\text{C}-\text{Hal}$.

Влияние уходящей группы при замещении иных, нежели атомы галогена, нуклеофугов, исследовалось в работах [101, 137—139]. Измерены отношения $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ (реакция (8)), $k(\text{OSO}_2\text{CH}_3)/k(\text{Cl})$ (реакция (9)) и $k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}n)/k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n)$ (реакция (10)) [101]:



Наблюдаемые значения отношения $[k(\text{Br})/k(\text{Cl}) \approx 1, \quad k(\text{OSO}_2\text{CH}_3)/k(\text{Cl})=1, \quad k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}n)/k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n)=1,63 \div 1,90]$ свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является образование связи с нуклеофилом без участия уходящей группы, а значение $k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}n)/k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n) > 1$ обусловлено большей электроотрицательностью β -углеродного атома за счет более акцепторного характера атома Br по сравнению с группой CH_3 . Варьирование силы активирующей группы и введение объемистого заместителя в β -положение может изменить соотношение между скоростями отдельных элементарных стадий так, что $k_{\text{расп}}$ будет включать скорость разрыва связи с уходящей группой. Действительно, для реакции $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}=\text{CXC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n$ с различными нуклеофилами в разных растворителях выполняются следующие соотношения: $k(\text{OSO}_2\text{CH}_3)/k(\text{Cl})=10 \div 60$, $k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n)/k(\text{Cl})=10 \div 30$, $k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}n)/k(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n)=1,56 \div 2,85$, а для реакций ArANH_2 с $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CXC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n$ и $E\text{-CH}_3\text{OCOC}(\text{CN})=\text{CHX}$ получено $k(\text{Br})/k(\text{Cl})=0,67 \div 1,32$ [137]. Зависимость от природы уходящей группы наблюдается при замещении групп с низкой нуклеофугностью ($\text{F}, \text{CN}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) [138]. То, что указан-

ные группы действительно являются «плохими» нуклеофугами, подтверждается наличием эффекта катализа основанием — первоначально образующийся цвиттер-ион реагирует со второй молекулой амина, отщепляя протон и образуя карбанион, который в свою очередь реагирует с третьей молекулой амина:



Наблюдается следующий порядок нуклеофугности: $C_2H_5O(1) \ll CN(10^4) \ll F(10^7)$ [138], что близко к порядку изменения величин pK_a : $C_2H_5OH(16) > HCN(9,3) > HF(3,45)$. В продолжение этих исследований изучено замещение аминами CF_3CH_2O -группы в 1,1-дициан-2-*n*-диметиламинофенил-2-трифторэтоксиэтилене [139]. Показано, что скорость замещения CF_3CH_2O -группы на 2—3 порядка превышает скорость замещения C_2H_5O -группы, причем отношение $k(CF_3CH_2O)/k(C_2H_5O)$ для катализируемого амином процесса на порядок больше, чем для некатализируемого. Это можно объяснить, учитывая данные [130, 131, 140] по зависимости соотношения катализируемого и некатализируемого путей от нуклеофугности уходящей группы; очевидно, что лучшая уходящая группа меньше нуждается в электрофильном содействии со стороны растворителя или сопряженной кислоты нуклеофила.

Необходимо отметить, что причины катализа аминами $S_N Vin$ -реакций могут быть различными. Долгое время считалось [130, 131, 137, 138], что образующийся на первой стадии цвиттер-ион быстро и обратимо депротонируется до карбаниона, который затем отщепляет уходящую группу, и именно эта последняя стадия катализируется амином. Однако показано [141, 142] (эта же идея высказывалась в работе [139]), что в определенных условиях, в частности, при наличии сильных стерических препятствий, лимитирующей стадией может быть депротонирование цвиттер-иона. Так, в отличие от ожидаемых диффузионно-контролируемых величин констант скорости $10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$ были получены значения до 10^3 с^{-1} , т. е. в $\sim 10^6$ раз меньше [141]. Это позволяет в ряде случаев критически пересмотреть причины катализа аминами $S_N Vin$ -реакций с участием «плохих» уходящих групп [142].

В единственной работе, где варьирование уходящей группы проведено для серии заместителей (в том смысле, что его можно описать единым набором σ -констант), исследовано замещение ArO -группы в *E*-4-арилокси-3-бутен-2-онах различными *N*- и *S*-нуклеофилами [143]. Реакция идет по механизму прямого замещения, скорость определяется стадией присоединения нуклеофила по двойной связи. Скорость реакции растет с ростом электроноакцепторной силы заместителя в бензольном кольце, т. е. по мере повышения нуклеофугности уходящей группы, однако величины констант Гаммета ρ (σ -константы рассчитаны из ионизации соответствующих фенолов) очень малы: 0,11 для реакции с аминоэтанолом и 0,14 для реакции с *N*-ацетилцистеином, чем также подтверж-

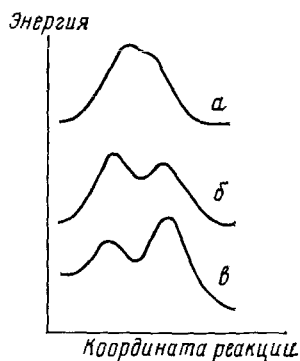


Рис. 6. Энергетический профиль реакций нуклеофильного винильного замещения: а — одностадийный механизм; б — двухстадийный механизм с лимитирующей стадией атаки нуклеофила; в — двухстадийный механизм с лимитирующей стадией отрыва уходящей группы

дается малая степень разрыва связи $\text{AgO} \dots \text{C}$ в переходном состоянии.

Недавно выдвинута и подробно разработана [26, 144] концепция варьируемого переходного состояния в $S_N\text{Vin}$ -реакциях. Предполагается, что положение переходного состояния, а также наличие и структура возможных интермедиатов сильно зависят от ряда внешних и внутренних факторов, в первую очередь от силы активирующих групп и нуклеофугности уходящей группы. Рассмотрим общую закономерность изменения «эффекта элемента» в зависимости от стабильности карбаниона. В предельном случае, когда карбанион крайне нестабилен, он может переродиться в переходное состояние, и замещение может идти как синхронный процесс, с высоким «эффектом элемента» $k(\text{Br})/k(\text{Cl}) > 1$ (рис. 6, кривая а). По мере повышения стабильности карбаниона, до тех пор, пока $k_{\text{эсц}} = k_1$, «эффект элемента» должен составлять ~ 1 (рис. 6, кривая б). Наконец, для очень стабильных карбанионов, когда $k_{\text{эсц}} = (k_1/k_{-1}) \cdot k_2$, «эффект элемента» должен вновь повышаться за счет k_2 (рис. 6, кривая в). С целью реализации последней ситуации авторы [145] изучили замещение галогена в наиболее активированной из всех до сих пор изученных кинетически систем — трицианвинилгалогенидах. Однако найденная ими величина «эффекта элемента» $k(\text{Br})/k(\text{Cl})$ составляла лишь 2,4, т. е. не превышала обычных значений. Полученный результат авторы [145] объяснили ранним переходным состоянием реакции отрыва уходящей группы от карбаниона (см., например, [146]), и пришли к выводу, что «эффект элемента» не позволяет различить скорость-определяющую стадию — образование карбаниона или отрыв от него уходящей группы.

4. Влияние растворителя

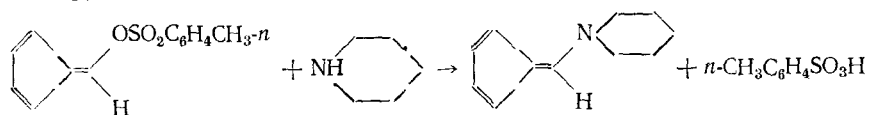
Влияние растворителя на скорость и механизм $S_N\text{Vin}$ -реакций изучалось преимущественно для реакций с аминами. В обзоре [1] приводится единственная работа [123], позволяющая сравнить скорости реакций некоторых β -галогенвинилкетонс с пиперидином и азид-ионом в этаноле и ДМФА. Отмечается незначительное ускорение реакции с пиперидином (а иногда даже замедление) в ДМФА по сравнению с этанолом, и гораздо большее (в $4 \div 40$ раз) ускорение реакции с N_3^- . Однако не всегда диполярный апротонный растворитель ускоряет реакцию — для реакции карбанионов с α, β -трифторстиролом в апротонных диполярных растворителях скорость реакции растет по мере добавления этанола [147]. В данном случае влияние растворителя главным образом сказывается на сольватации переходного состояния, в котором частичный отрицательный заряд переходит в основном на атомы фтора.

В цикле работ [92, 95, 97, 135, 136, 148—150] систематически изучено влияние растворителя на $S_N\text{Vin}$ -реакции с участием аминов. Так, для β -галогенвинилкетонс переход от полярных (*o*-дихлорбензол, нитробензол) к неполярным (*n*-алканы) растворителям уменьшает скорость реакции [92]; интересно, что это замедление для первичных и вторичных аминов намного (в $4 \div 6$ раз) меньше, чем для третичных (в 10^3 раз). Это указывает на незначительное увеличение полярности переходного состояния по сравнению с исходным для аминов, содержащих протон NH -группы, и резкое увеличение полярности в его отсутствие. Вероятно, полярность цвиттер-иона для первичных и вторичных аминов понижается за счет образования водородной связи и, в пределе, протонирования карбанионного центра (5); отсюда и столь резкое различие в чувствительности к изменению полярности растворителя. В случае реакций β -галогенвинилсульфонов [97, 135] и β -бром-*n*-нитростирола [148] с пиперидином для растворителей, взаимодействующих с реагентами по типу неспецифической сольватации, показано монотонное повышение скорости реакции с увеличением ϵ среды. Кроме того, «эффект элемента» с ростом ϵ закономерно падает (см. гл. IV).

Анализируя перекрестное влияние структуры субстрата и полярности среды, авторы работы [136] получили неаддитивное уравнение, от-

ражающее уменьшение чувствительности к полярности растворителя с ростом электрофильности субстрата.

Разнообразный ряд растворителей, включающий неполярные, полярные протонные и диполярные апротонные растворители, исследован для реакции β -галогенвинилнитрофурана с пиперидином [95, 149, 150]. Разумеется, не удалось выделить какой-либо один параметр, характеризующий влияние столь различных по природе растворителей; однако, учитывая возможность образования сольватных комплексов разного строения, влияния кислотности в случае спиртов, поляризуемости, образования водородных связей с амином и т. д. авторы [95] успешно объяснили все наблюдаемые изменения. Аналогично объясняется влияние растворителей на скорость реакции пиперидина с 6-*n*-толилсульфо-нилоксифульвеном [151]:



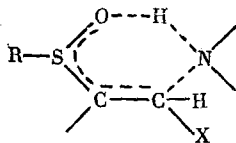
Ускорение реакции в ряду спиртов $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ связано с понижением кислотности спирта и, следовательно, с повышением активности амина, а ускорение реакции в ацетонитриле по сравнению с хлороформом связано с увеличением полярности растворителя. Сопоставление данных работ [130] и [131] обнаруживает, что для реакции 1,1-дициан-2-(*n*-диметиламинофенил)-2-галогенэтиленов с анилинами переход от ацетонитрила как растворителя [130] к спиртам [131] ведет к изменению порядка реакции по амину. В то время как в ацетонитриле реакция имеет второй порядок по амину для $\text{Hal}=\text{F}$ и «почти» первый для $\text{Hal}=\text{Cl}$, в спиртах порядок реакции по амину понижается, и для фтора он больше единицы, но меньше двух, а для хлора равен единице. Поскольку амин участвует в стадии отрыва уходящей группы, очевидно, увеличение кислотности растворителя, конкурирующего на этой стадии с амином, будет снижать порядок реакции по амину (аналогичное снижение порядка по амину при увеличении «протонности» среды было известно для $\text{S}_\text{N}\text{Ag}$ -реакций [152]). При переходе к «плохим» уходящим группам в этом же субстрате тенденция сохраняется — катализируемый амином процесс отрыва уходящей группы преобладает в ацетонитриле, а некатализируемый становится основным путем реакции в спиртах [138].

Увеличение полярности среды (переход от состава $\text{CCl}_4:\text{CH}_3\text{CN}=1:1$ к $\text{CCl}_4:\text{CH}_3\text{CN}=1:3$) как и следует ожидать, ускоряет реакцию. Для различных спиртов скорость реакции определяется их относительной кислотностью и максимальна для наименее кислого спирта [138]. Замещение различных уходящих групп аминами в $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO})_2\text{C}=\text{SXC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ исследовалось в ацетонитриле, ТГФ и этаноле. В большинстве случаев скорость замещения увеличивается в ряду $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{ТГФ} < \text{CH}_3\text{CN}$. Изменения невелики, и для пары ТГФ/ CH_3CN они хорошо объясняются изменением полярности среды. Низкая скорость реакции в этаноле обусловлена сольватацией основного состояния за счет образования водородной связи с амином, что отражается и на активационных параметрах реакции. Величина ΔH^\ddagger увеличивается за счет необходимости разрыва межмолекулярной водородной связи, а ΔS^\ddagger становится менее отрицательной, так как при таком разрыве связи часть степеней свободы «размораживается» [137]. Аналогично изменяется реакционная способность в ряду ТГФ, CH_3CN , ДМСО [139]. Во всех трех средах электрофильное содействие отрыву уходящей группы отсутствует, и наблюдаемые эффекты связаны с изменением диэлектрической проницаемости среды.

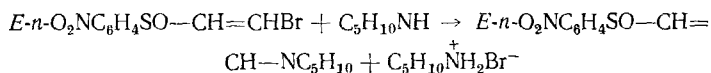
Для реакций нуклеофилов-анионов ускоряющий эффект апротонного диполярного растворителя должен быть намного сильнее, чем для аминов. Действительно, замещение атома галогена в β -галоген-*n*-нитростиролах метилатом натрия в метаноле ускоряется в $10^4 \div 10^6$ раз

при добавлении 85% ДМСО. При этом повышение содержания ДМСО ведет к увеличению доли элиминирования HX [153].

Переходное состояние для реакций активированных винилгалогенидов с аминами представляет собой либо открытый цвиттер-ион, либо, в случае групп-акцепторов водородной связи (CO, SO и др.), циклическую структуру типа



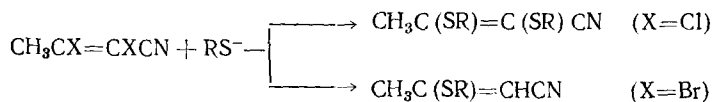
Переходное состояние открытого цвиттер-ионного типа имеет большую полярность, чем исходные реагенты, тогда как образование водородной связи может уменьшать полярность системы. Отсюда можно ожидать, что в полярных средах, где открытая цвиттер-ионная структура более выгодна, с ростом ϵ скорость реакции будет увеличиваться, а в малополярных — уменьшаться. Для β -галогенвинилкетонов этого не наблюдается [92], однако для β -галогенвинилсульфоксидов, ввиду того, что SO-группа является лучшим акцептором водородной связи, чем CO группа, циклическая структура оказывается более выгодной в средах с низкой и умеренной полярностью [154]. Как следствие, скорость реакции



в апротонных растворителях при увеличении ϵ от 2 до 9 падает, а при дальнейшем росте ϵ до 37,5 растет [154].

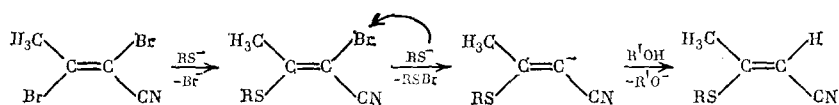
В. ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ВИНИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Все рассмотренные выше реакции инициируются атакой нуклеофила либо по β -углеродному (схема (2)), либо по α -водородному атому (схема (3)). Однако в молекулах винилгалогенидов, наиболее типичных субстратов в S_NVin -реакциях, имеется еще один центр, потенциально подверженный атаке нуклеофила — атом галогена. Легкость галогенофильного замещения увеличивается по мере роста электроотрицательности атома углерода, связанного с галогеном, т. е. в ряду $C_{sp^3} < C_{sp^2} < C_{sp}$. Так, в галогенацетилене галогенофильное замещение встречается довольно часто [155], тогда как в насыщенном ряду необходимо наличие нескольких электроноакцепторных групп при связи C—Hal [156, 157]. Винилгалогениды занимают промежуточное положение, и обычно, в отсутствие электроноакцепторной группы в α -положении, галогенофильное замещение не идет. При наличии у двойной связи двух вицинальных атомов галогена более склонным к галогенофильной атаке оказывается тот, который занимает α -положение, геминальное по отношению к активирующей группе. В 3-галоген-2-бутенонитрилах при реакции с тиолятами замещается атом галогена [44, 49, 53], тогда как 2,3-дигалоген-2-бутенонитрилы, в зависимости от природы галогена, дают продукты дизамещения либо замещения с восстановлением [158]:



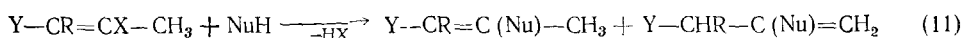
Аналогично реагируют эфиры 2,3-дигалогенкетоновых кислот $CH_3CX=CHCOOC_2H_5$ [159]. Продукт восстановления во второй реакции образуется в результате галогенофильной атаки по атому брома в α -поло-

жении:

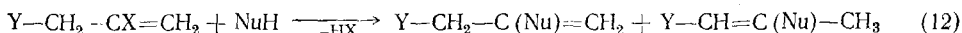


При замещении галогена диметилкупрат-анионом в β -галогенстиролах [144] или в производных β -бромакриловой кислоты [40] также образуются продукты восстановления, вероятно, в результате галогенофильной атаки $(\text{CH}_3)_2\text{Cu}^-$. В реакции замещения брома на иод в β,β -дибромвинилсульфоне $\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{CBr}_2$ под действием иодистого натрия побочно образуются моногалогенвинилсульфоны $\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ и $\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{CHI}$ [160]. Большее содержание β -иодвинилсульфона по сравнению с β -бромвинилсульфоном соответствует относительной легкости галогенофильной атаки по атому иода и брома.

До последнего времени сведения о перегруппировках в $S_N\text{Vin}$ -реакциях ограничивались реакциями перемещения двойной связи при наличии группы CH_3 в β -положении [49, 50, 53]

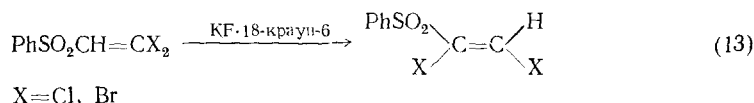


или при наличии метиленового мостика между активирующей группой и двойной связью (обратная реакция) [52, 109]:

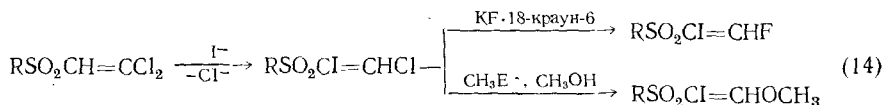


Механизм обеих перегруппировок заключается в образовании общего для реакций (11) и (12) промежуточного аллена $\text{Y}-\text{CR}=\text{C}=\text{CH}_2$, который далее может давать продукт как α,β -, так и β,γ -присоединения. При этом продукт $\text{Y}-\text{CHR}-\text{C}(\text{Nu})=\text{CH}_2$ образуется в условиях кинетического контроля из-за большей стабильности аниона $\text{Y}-\bar{\text{C}}\text{R}-\text{C}(\text{Nu})=\text{CH}_2$ по сравнению с $\text{Y}-\text{CR}=\text{C}(\text{Nu})-\bar{\text{C}}\text{H}_2$, а продукт $\text{Y}-\text{CR}=\text{C}(\text{Nu})\text{CH}_3$ — в условиях термодинамического контроля (вследствие сопряжения в нем двойной связи с электроноакцепторной группой).

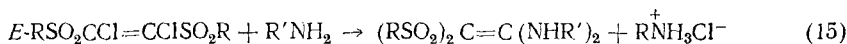
Недавно обнаружен новый тип перегруппировок в реакциях нуклеофильного винильного замещения [161, 162]:



В реакции (13) перегруппировка не сопровождается замещением, однако в других случаях идут оба процесса [132, 162, 163]:



В близких по структуре соединениях идет перегруппировка с замещением под действием аминов [164]:

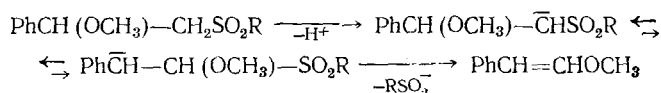


Отметим, что в 1977 г. в обзоре по 1,2-анионотропным перегруппировкам такая перегруппировка в этиленах была классифицирована, как «неизвестная, но доступная наблюдению», и автор высказывал удивление, что она еще не обнаружена [165].

Механизм перегруппировки до конца не выяснен; первой стадией реакции (13) является, очевидно, депротонирование дигалогенвинилсульфона, что подтверждается протеканием перегруппировки под действием ионов F^- , оснований [162]. В образующемся винил-анионе может происходить 1,2-миграция галогена, приводя при последующем протонировании к *Z*-изомерам продуктов реакции. В реакциях (14) и (15) винил-анион может образовываться в результате галогенофильной атаки по

атому хлора, хотя авторы [164] не обсуждают механизм обнаруженной перегруппировки. Запрет на 1,2-миграции в анионах по орбитальной симметрии в данном случае, вероятно, снимается за счет вклада структуры карбенового типа $\text{RSO}_2-\ddot{\text{C}}=\text{CX}_2$, создающей электронный дефицит на формально карбанионном центре — α -углеродном атоме. Отметим, что вклад структур карбенового типа является особенностью винил-анионов и винил-катионов, в отличие от их насыщенных аналогов; ранее он рассматривался в случае винил-катионов для объяснения их аномального поведения в перегруппировках [166].

Предположение об 1,2-миграции нуклеофильной группы в анионе высказывалось в работе [167] для объяснения аномального направления реакции отщепления:



Альтернативный механизм — отщепление HX и присоединение с обращением конфигурации — в реакции (13) маловероятен, поскольку образование 1,2-дигалогенвинилсульфонов путем присоединения HX к ацетилену $\text{RSO}_2\text{C}=\text{CX}$ противоречит правилам региоселективности присоединения к активированным ацетиленам [155].

* * *

Таким образом, изучение реакций нуклеофильного винильного замещения, которые до сих пор не рассматривались как самостоятельный класс реакций ни в одном современном курсе теоретических основ органической химии (кроме фундаментальной монографии К. Ингольда, где им посвящено несколько страниц), в настоящее время представляет собой вполне самостоятельную область исследований, характеризующуюся интересными превращениями, специфичными закономерностями и существенными отличиями от родственных типов реакций. Оценивая перспективы развития исследований в этой области, можно ожидать появления наиболее интересных результатов при изучении влияния уходящей группы (ранее ограниченной, как правило, атомами галогена), влияния растворителя (оно практически не исследовалось для реакций с анионами-нуклеофилами), конкурентного протекания галогенофильных процессов и, конечно, новых перегруппировок, сопровождающих реакции нуклеофильного винильного замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rapport* Z. Adv. Phys. Org. Chem., 1969, v. 7, p. 1.
2. Рыбинская М. И. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Менделеева, 1967, т. 12, с. 11.
3. Modena G. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 73.
4. Базилевский М. В., Тихомиров В. А. Теорет. эксперим. химии, 1972, т. 8, с. 728.
5. Kelsey D. R., Bergman R. G. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1953.
6. Basilevsky M. V., Tikhomirov V. A., Chlenov I. E. Theor. Chim. Acta, 1971, v. 23, p. 75.
7. Strozier R. W., Caramella P., Houk K. N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1340.
8. Liotta C. L., Burgess E. M., Eberhardt W. H. Ibid., 1984, v. 106, p. 4849.
9. Bach R. D., Badger R. C., Lang T. J. Ibid., 1979, v. 101, p. 2845.
10. Schleyer P. v. R., Kos A. J. Tetrahedron, 1983, v. 39, p. 1141.
11. Roy M., McMahon T. B. Canad. J. Chem., 1985, v. 63, p. 708.
12. Cohen D., Bar R., Shaik S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 108, p. 231.
13. Шаинян Б. А., Сидоркин В. Ф. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 3.
14. Шаинян Б. А. Там же, 1980, т. 16, с. 1113.
15. Sullivan S. A., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5017.
16. Шаинян Б. А. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 1142.
17. Klass G., Sheldon J. C., Bowie J. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1983, p. 1337.
18. Шаинян Б. А. Журн. орган. химии, 1985, т. 21, с. 1602.
19. Marchese G., Modena G., Naso F. J. Chem. Soc. B, 1969, p. 290.
20. Sluijs M. J., Stirling C. J. M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 1268.
21. Rapport Z., Topol A. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 406.
22. Rapport Z. Tetrahedron, Letters, 1978, p. 1073.
23. Gold V. J. Chem. Soc., 1951, p. 1430.
24. Stohrer W.-D. Tetrahedron Letters, 1975, p. 207.

25. Texier F., Henri-Rousseau O., Bourgois J. Bull. soc. chim. France, 1979, p. 86.
26. Rappoport Z. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 7.
27. Apeloig Y., Rappoport Z. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5095.
28. Pross A., Radom L. Austral. J. Chem., 1980, v. 33, p. 241.
29. Bach R. D., Wolber G. J. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 1401.
30. Yamabe S., Minato T., Kawabata Y. Canad. J. Chem., 1984, v. 62, p. 235.
31. Apeloig Y., Karni M., Rappoport Z. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2784.
32. Eisenstein O., Hoffmann R. Ibid., 1980, v. 102, p. 6148.
33. Dickstein J. I., Miller S. I. In: The Chemistry of the Carbon — Carbon Triple Bond / (Ed. by Patai S. N. Y.: J. Wiley, 1978, part 2, p. 813.
34. McMullen C. H., Stirling C. J. M. J. Chem. Soc., B, 1966, p. 1217.
35. Meek J. S., Fowler J. S. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 985.
36. Aquiar A. M., Daigle D. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2299.
37. Aquiar A. M., Daigle D. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2826.
38. Aquiar A. M., Daigle D. Ibid., 1965, v. 30, p. 3527.
39. Aquiar A. M., Archibald T. G. Ibid., 1967, v. 32, p. 2627.
40. Klein J., Levene R. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2520.
41. Ковач Я., Вег Д. Тезисы докл. IX междунар. симп. по химии органических соединений серы. Рига, 1980, с. 90.
42. Vegh D., Kovacs J., Dandarova M. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 969.
43. Chu J.-Y. H., Murty B. S. R., Fedor L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3632.
44. Theron F. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 278.
45. Chalchat J.-C., Theron F., Vessiere R. Ibid., 1970, p. 4486.
46. Chalchat J.-C., Theron F., Vessiere R. Compt. rend., 1968, v. C267, p. 1864.
47. Chalchat J.-C., Theron F., Vessiere R. Bull. soc. chim. France, 1970, p. 711.
48. Chalchat J.-C., Theron F., Vessiere R. Compt. rend., 1971, v. C273, p. 763.
49. Chalchat J.-C., Theron F., Vessiere R. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2501.
50. Chalchat J.-C., Theron F. Ibid., 1973, p. 3361.
51. Chalchat J.-C., Duteurtre P., Theron F., Vessiere R. Compt. rend., 1971, v. C273, p. 832.
52. Chalchat J.-C., Theron F. Bull. soc. chim. France, 1974, p. 1543.
53. Chalchat J.-C., Theron F. Ibid., 1974, p. 953.
54. Biougne J., Theron F., Vessiere R. Ibid., 1972, p. 2882.
55. Biougne J., Theron F., Vessiere R. Ibid., 1975, p. 2703.
56. Мовсумзаде Э. М., Расулбекова Т. И., Мовсумзаде С. М., Мамедов Г. М. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 1393.
57. Prochazka M., Zaruba A. Coll. Czech. Chem. Commun., 1983, v. 48, p. 89.
58. Dmowski W. J. Fluor. Chem., 1980, v. 15, p. 299.
59. Marchese G., Naso E. Chim. e ind., 1971, v. 53, p. 760.
60. Farina F., Martin M. R., Martin M. V., Sanchez F. Rev. real. Acad. cienc. exact. fis. y natur. Madrid, 1979, v. 73, p. 599.
61. Beltrame P., Beltrame P. L., Bellotti L. J. Chem. Soc., B, 1969, p. 932.
62. Tiecco M., Testajferri L., Tingoli M., Chianelli D., Montanucci M. Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 4975.
63. Testajferri L., Tiecco M., Tingoli M., Chianelli D. Tetrahedron, 1985, v. 41, p. 1401.
64. Tiecco M., Testajferri L., Tingoli M., Chianelli D., Montanucci M. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 2225.
65. Полушина В. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КГУ им. В. И. Ульянова-Ленина, 1981.
66. Бердников Е. А., Танташева Ф. Р., Каратаева Ф. Х., Катаев Е. Г. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 2400.
67. Бердников Е. А., Полушина В. Л., Танташева Ф. Р., Катаев Е. Г. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 850.
68. Катаев Е. Г., Танташева Ф. Р., Бердников Е. А., Полушина В. Л., Жук О. И. Там же, 1978, т. 14, с. 1556.
69. Бердников Е. А., Полушина В. Л., Танташева Ф. Р., Катаев Е. Г. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 993.
70. Бердников Е. А., Вафина А. А., Полушина В. Л., Зарипова Р. М., Танташева Ф. Р., Ильясов А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2785.
71. Rappoport Z., Topol A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 982.
72. Le Guillanton G., Cariou M. Ibid., 1977, p. 997.
73. Rappoport Z. Ibid., 1977, p. 1000.
74. Соловьянов А. А., Штерн М. М., Белецкая И. П., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1673.
75. Соловьянов А. А., Штерн М. М., Белецкая И. П., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 1382.
76. Соловьянов А. А., Штерн М. М., Белецкая И. П., Реутов О. А. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 2233.
77. Sugita T., Sakabe Y., Sasahara T., Tsukada M., Ichikawa K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1984, v. 57, p. 2319.
78. Landini D., Montanari F., Modena G., Naso F. J. Chem. Soc., B, 1969, p. 243.
79. Marchese G., Naso F., Modena G. Ibid., 1969, p. 290.
80. Miller S. I. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1211.
81. Коробов М. С., Ниворожский Л. Е., Минкин В. И. Журн. орган. химии, 1973, т. 9, с. 1717.
82. Rappoport Z., Avramovitch B. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1397.

83. Коробов М. С., Ниворожкин Л. Е., Минкин В. И., Левкович М. М., Тестоедова С. И. Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 788.
84. Rappoport Z., Gazit A. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 3184.
85. Tiecco M., Testaferrri L., Tingoli M., Chianelli D., Montanucci M. Ibid., 1983, v. 48, p. 4795.
86. Шаинян Б. А., Мирскова А. Н. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 2185.
87. Sepiol J. J., Sepiol J. A., Soulen R. L. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 1125.
88. Cabaret D., Maigrot N., Welvart Z., Duong K. N., Gaudemer A. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 2870.
89. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1089.
90. Rappoport Z., Ladkani D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1045.
91. Sterk H., Junek H. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 5361.
92. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Костенко Л. И., Тормосин И. И. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 353.
93. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Костенко Л. И. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 765.
94. Попов А. Ф., Кравченко В. В., Тикунова Ж. П., Костенко Л. И. Реакц. спос. орган. соед., 1979, т. 16, с. 327.
95. Попов А. Ф., Кравченко В. В., Костенко Л. И., Вегх Д. Укр. хим. журн., 1979, т. 45, с. 452.
96. Попов А. Ф., Костенко Л. И., Кравченко В. В., Вегх Д. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 367.
97. Попов А. Ф., Костенко Л. И., Кравченко В. В. Там же, 1980, т. 16, с. 1082.
98. Litvinenko L. M., Popov A. F., Kostenko L. I., Kravchenko V. V., Vegh D. Collect. Lect. III Int. Symp. on Furan Chemistry, Smolenice, 1979, p. 202.
99. Popov A. F., Kostenko L. I., Kravchenko V. V., Vegh D., Kovacs J. Proc. VII Symp. Chem. Heterocycl. Comp. 1981, p. 261.
100. Rappoport Z., Hoz S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 272.
101. Rappoport Z., Topol A. Ibid., 1972, p. 1823.
102. Scotti F., Frazza E. J. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1800.
103. Shenhav H., Rappoport Z., Patai S. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 469.
104. Fischer G. W., Jentzsch R. J. prakt. Chem., 1983, B. 325, S. 55.
105. Крам Д. Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967, с. 21, 62.
106. Hoz S., Speizman D. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 2904.
107. Шаинян Б. А., Мирскова А. Н. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 1797.
108. Шаинян Б. А., Мирскова А. Н. Там же, 1980, т. 16, с. 2569.
109. Theron F. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 285.
110. Stirling C. J. M. J. Chem. Soc., 1954, p. 5875.
111. Sturtz G. Bull. soc. chim. France, 1967, p. 1345.
112. Rosnati V., Saba A., Salimbeni A. Tetr. Letters, 1981, v. 22, p. 167.
113. Jähnisch K., Seeboth H., Krause E., Callejas D. R. J. prakt. Chem., 1984, B. 326, S. 556.
114. Jähnisch K., Seeboth H., Krause E., Catasus N. Ibid., 1984, B. 326, S. 676.
115. Шаинян Б. А., Мирскова А. Н. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 502.
116. Rappoport Z., Ladkani D. Chem. Scripta, 1974, v. 5, p. 124.
117. Swain C. G., Scott A. D. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 141.
118. Bunnett J. F., Davies G. T. Ibid., 1958, v. 80, p. 3011.
119. Hill D. L., Ho K. C., Miller J. J. Chem. Soc., B, 1966, p. 299.
120. Ho K. C., Miller J., Wong K. W. Ibid., 1966, p. 310.
121. Miller J., Parker A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 117.
122. Coniglio B. O., Giles D. E., McDonald W. R., Parker A. J. J. Chem. Soc., B, 1966, p. 160.
123. Beltrame P., Favini G., Kattania M. G., Guella F. Gazz. chim. Ital., 1968, v. 98, p. 380.
124. Ritchie C. D. Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 348.
125. Ritchie C. D. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1170.
126. Ritchie C. D., Sawada M. Ibid., 1977, v. 99, p. 3754.
127. Speizman D., Hoz S. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1775.
128. Bunnett J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5969.
129. Beltrame P., Beltrame P. L., Cereda M. L., Lazzerini G. J. Chem. Soc., B, 1969, p. 1100.
130. Rappoport Z., Ta-Shma R. Ibid., 1971, p. 871.
131. Rappoport Z., Ta-Shma R. Ibid., 1971, p. 1461.
132. Шаинян Б. А., Мирскова А. Н. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 972.
133. Beltrame P., Beltrame P. L., Carboni G., Cereda M. L. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 730.
134. Попов А. Ф., Литвиненко Л. М., Костенко Л. И. Журн. орг. химии, 1973, т. 9, с. 982.
135. Попов А. Ф., Костенко Л. И., Литвиненко Л. М., Кравченко В. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1363.
136. Литвиненко Л. М., Кравченко В. В., Попов А. Ф., Костенко Л. И. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 1516.
137. Rappoport Z., Topol A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 863.
138. Rappoport Z., Peled P. Ibid., 1973, p. 616.
139. Rappoport Z., Peled P. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2682.
140. Rappoport Z., Ronen N. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 955.
141. Bernasconi C. F., Carre D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2698.
142. Bernasconi C. F., Fox J. P., Fornarini S. Ibid., 1980, v. 102, p. 2810.

143. *Lartey P. A., Fedor L.* Ibid., 1979, v. 101, p. 7385.
144. *Maffeo C. V., Marchese G., Naso F., Ronzini L.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 92.
145. *Rappoport Z., Rav-Acha C.* Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 117.
146. *Thomas R. J., Stirling C. J. M.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 1130.
147. *Соловьянов А. А., Штерн М. М., Белецкая И. П., Реутов О. А.* Вестн. МГУ, сер. 2. Химия, 1984, т. 25, с. 182.
148. *Кравченко В. В., Попов А. Ф., Костенко Л. И., Вегх Д.* Докл. АН УССР. Сер. Б., 1978, с. 1109.
149. *Popov A. F., Kravchenko V. V., Kostenko L. I., Kolenko A. A., Vegh D., Kovac J.* Proc. IV Symp. on Furan Chemistry, Bratislava, 1983, p. 188.
150. *Kravchenko V. V., Popov A. F., Kostenko L. I., Kolenko A. A., Vegh D., Kovac J., Piskunova Zh. P.* Symp. Chem. Heterocycl. Comp. VIII and Nucl. Acid Components (VI). Prague, 1984, p. 17.
151. *Capocasale D., DiNunno L., Florio S., Naso F.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 2078.
152. *Bamkole T. O., Hirst J. J.* Chem. Soc., B, 1969, p. 848.
153. *Giametta A., Marchese G., Naso F.* Gazz. chim. Ital., 1971, v. 101, p. 247.
154. *Кравченко В. В., Попов А. Ф., Костенко Л. И.* Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 1906.
155. *Verploegh M. C., Donk L., Bos H. J. T., Drenth W.* Rec. trav. chim., 1971, v. 90, p. 765.
156. *Зефирова Н. С.* В сб.: Механизмы гетеролитических реакций/Под ред. Китаева Ю. П. М.: Наука, 1976, с. 113.
157. *Zefirov N. S., Makhon'kov D. I.* Chem. Rev., 1982, v. 82, p. 615.
158. *Chanet-Ray J., Vessiere R.* Bull. soc. chim. France, 1974, p. 1661.
159. *Verny M.* Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 1946.
160. *Шаинян Б. А., Мирскова А. Н.* Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 2183.
161. *Шаинян Б. А., Мирскова А. Н.* Там же, 1983, т. 19, с. 1344.
162. *Шаинян Б. А., Мирскова А. Н.* Там же, 1985, т. 21, с. 965.
163. *Бельский В. К., Шаинян Б. А., Мирскова А. Н.* Журн. структ. химии, 1986, т. 27, с. 188.
164. *Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Прилежаева Е. Н., Богданов В. С.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 474.
165. *West R.* In: Advances in Organomet. Chem., 1977, v. 16, p. 1.
166. *Rappoport Z., Houminer Y.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1506.
167. *Benedetti F., Fabrisini S., Risaliti A.* Tetrahedron, 1983, v. 39, p. 3887.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР