

УДК 541.127

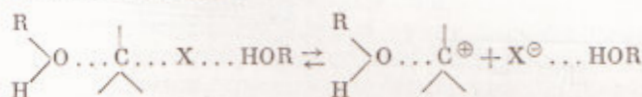
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. БИЛЕВИЧ, Н. Н. БУБНОВ, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН,
Н. Г. РАДЖАБОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

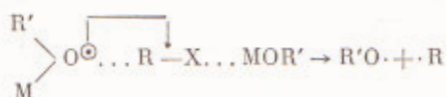
(Представлено академиком М. И. Кабачником 18 IX 1969)

Согласно сложившимся представлениям, первая стадия «мономолекулярного» нуклеофильного замещения есть, по Свену (¹, ²), тримолекулярный сольволитический процесс диссоциации субстрата, осуществляющийся до образования новой связи:



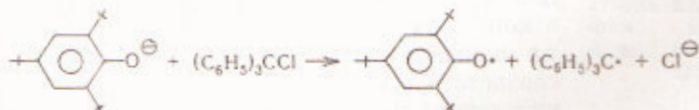
Эта стадия, определяющая кинетику всего процесса, имеет первый порядок по галогениду и второй — по атакующему нуклеофилу. В любом случае при этом постулируется промежуточное образование иона карбония.

Однако можно предположить (³), что в действительности в переходном комплексе происходит одноэлектронный перенос с нуклеофила на «субстрат», приводящий к диссоциации R—X-связи на анион X⁻ и радикал R[·], например:



Одновременно образуется радикал R'O[·].

В этом случае иона карбония не возникает. Дело может и не доходить до образования свободного радикала как кинетически независимой частицы, поскольку при переносе электрона на молекулу «субстрата» в переходном комплексе какое-то время сохраняется синглетная связь O...R. Для ее разрыва, приводящего к образованию двух независимых свободных радикалов, нужны дополнительные условия, например возможность стабилизации радикалов R'O[·] и R[·]. Такой случай и реализуется, по-видимому, в системе 2,4,6-три-трет.-бутилфенолят калия — трифенилметилхлорид (⁴), где доказан факт одновременного образования двух свободных радикалов:



Если же стабилизация потенциальных свободных радикалов невозможна, они тотчас рекомбинируют внутри переходного комплекса, и поэтому, как правило, их не удастся обнаружить. В этом случае суммарный результат процесса и будет выглядеть как нуклеофильное замещение.

Естественно, возникает вопрос, какова кинетика такого одноэлектронного переноса и насколько она может быть согласована с хорошо известными данными по кинетике реакций S_N1. В качестве модели мы выбрали взаимодействие тритилхлорида с три-трет.-бутилфенолятом калия, по-

сколькx стабильность образующихся феноксильных радикалов позволяет изучить кинетику одноэлектронного переноса методом э.п.р.

Мы изучили зависимость начальной скорости образования ароксильного радикала от концентрации фенолята и тритилхлорида в растворе тетрагидрофурана. Концентрация (TCl) менялась в диапазоне (3—13) · 10⁻² мол/л, а концентрация (RO-K) — в диапазоне (0,5—2) · 10⁻² мол/л. Начальная скорость накопления радикала определялась по формуле

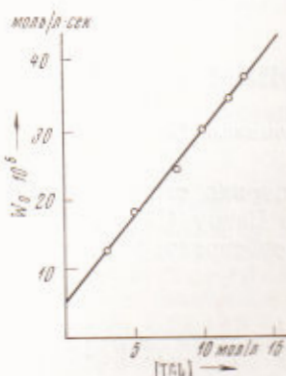


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость начальной скорости образования радикалов R'O[·] от концентрации [TCl] при 25° С

$$w_0 = \left\{ \frac{d[R'O\cdot]}{dt} \right\}_{t \rightarrow 0} = \frac{[R'OK]_0 \Delta h}{h_{\infty} \Delta t}, \quad (1)$$

где [R'OK]₀ — исходная концентрация

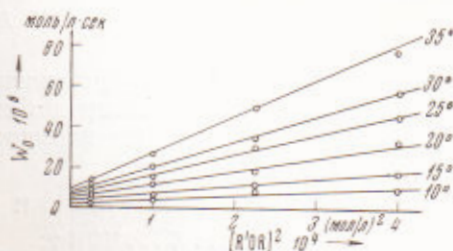


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования радикалов R'O[·] от квадрата концентрации фенолята при различных температурах

фенолята, Δh — приращение амплитуды сигнала э.п.р. ароксильного радикала на линейном участке накопления за время Δt, h_∞ — амплитуда сигнала э.п.р., соответствующая полному превращению фенолята в радикал

R'O[·], поскольку концентрация [TCl] во всех случаях выбиралась, исходя из условия [TCl] > [R'OK]. Специальными опытами было показано, что в этих условиях R'OK количественно превращается в R'O[·].

На рис. 1 приведена зависимость w₀ от концентрации [TCl] при концентрации [R'O[·]] = 10⁻² мол/л, а на рис. 2 — зависимость от квадрата концентрации [R'OK] при [TCl] = 5 · 10⁻² мол/л. Приведенные зависимости описываются кинетическими уравнениями типа

$$w_0 = K_1 [TCl] + K_2 [TCl] [R'OK]^2. \quad (2)$$

Первый член в уравнении (2), не зависящий от концентрации R'OK, по-видимому, соответствует реакции свободного иона карбония T⁺ с ионом R'O⁻, а константа K₁ описывает скорость диссоциации TCl на ионы. Второй член — квадратичный по [R'OK] соответствует, по-видимому, свеновскому тримолекулярному механизму. Из угловых коэффициентов прямых (рис. 2) была найдена зависимость log K₂ от обратной температуры в интервале 10—35°, которая приведена на рис. 3. Из этой зависимости оценена энергия активации тримолекулярного процесса, оказавшаяся равной 13,4 ккал/моль; предэкспоненциальный множитель ~ 3 · 10⁻³² см⁶/сек.

Однако следует иметь в виду, что K₂ является скорее эффективной константой, нежели константой элементарного акта, а третий порядок — лишь формальным выражением кинетики многостадийного процесса.

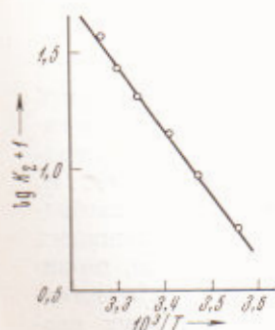


Рис. 3. Зависимость эффективной константы K₂ от температуры

Переписав выражение (2) в виде $w_0 = [K_1 + K_2(R'O^-)^2][TCl]$, можно видеть, что множитель $K_1 + K_2(R'O^-)^2$ представляет собой тангенс угла наклона прямой рис. 1. Зная K_2 , можно определить значение константы K_1 , которое оказалось $1 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ при 20°. Почти такое же значение K_1 ($0,8 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$) получается из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (рис. 2).

Таким образом, по крайней мере, в изученной нами системе, образование ароксильных радикалов происходит двумя путями. Во-первых, они образуются в результате реакции, кинетически идентичной сеновским реакциям, для которых был предложен «карбониевый» механизм. Именно, реакция имеет суммарный третий порядок (первый по галогениду и второй — по феноляту). Во-вторых, ароксильные радикалы возникают при взаимодействии фенолята (или фенолят-иона) с тритил-катионом, образующимся при диссоциации тритилхлорида. Этот процесс соответствует «чистой» S_N1 -реакции Ингольда: первый порядок по субстрату, нулевой — по нуклеofilу.

Приведенные данные позволяют нам высказать следующее предположение, требующее либо опровержения, либо дальнейшего подтверждения: так называемое мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1) в действительности протекает через стадию одноэлектронного переноса, и, следовательно, не является строго гетеролитическим процессом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. G. Swain, J. Am. Chem. Soc., **70**, 119 (1948). ² Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, М., 1965. ³ К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., **37**, 2482 (1968). ⁴ К. А. Bilevitch, N. N. Vubnov, O. Ju. Okhlobystin, Tetrahedron Letters, **31**, 3465 (1968).