

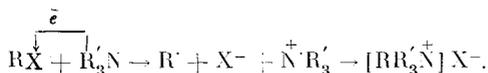
Н. Н. БУБНОВ, С. Г. КУКЕС, А. И. ПРОКОФЬЕВ, С. П. СОЛОДОВНИКОВ,
Д. Х. РАСУЛЕВА, А. А. ВОЛОДЬКИН, В. В. ЕРШОВ

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИЯХ
БИМОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 25 V 1971)

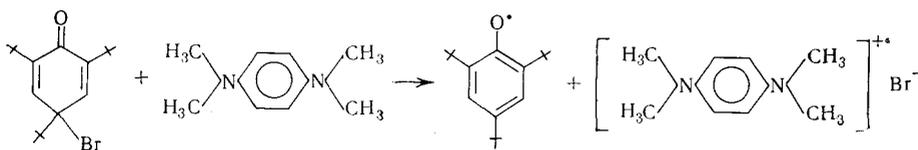
В ряде работ (1-3) приведено теоретическое обоснование акта переноса электрона как начальной стадии реакций электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. В работах (4, 5) высказано предположение, что так называемое мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_{N1}) у насыщенного атома углерода протекает через стадию одноэлектронного переноса. При изучении модельной реакции 2,4,6-три-трет-бутилфенолята калия с трифенилметилгалогенидом установлен факт одновременного образования двух свободных радикалов как результат переноса электрона с фенолята на галогенид. С равным основанием можно полагать, что стадия переноса электрона играет определенную роль и в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения.

С этой точки зрения типичную реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения — взаимодействия галоидных алкилов с аминами можно представить следующим образом:



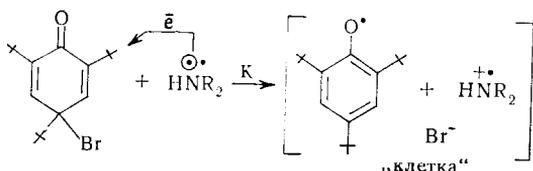
Образующаяся в начальном акте в «клетке» растворителя пара (алкильный радикал — катион-радикал амина) далее рекомбинирует с образованием конечного продукта — четвертичной соли аммония. Вместе с тем имеется вероятность выхода радикалов из «клетки» и, если в начальном акте образуются стабильные радикалы, реакция заканчивается на стадии переноса электрона.

Возникает вопрос, какова кинетика такого переноса электрона и насколько она может быть согласована с данными по кинетике бимолекулярного нуклеофильного замещения. В качестве модельной реакции мы выбрали взаимодействие 2,4,6-три-трет-бутил-4-бромциклогексадиен-2,5-она (I) с N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином (МФДА), морфолином и с пиперидином. Методом э.п.р. показано, что в реакции МФДА с I практически со 100% выходом образуются стабильные феноксильные радикалы и катион-радикал амина:



В случае морфолина и пиперидина, наряду с феноксильными радикалами, образуются продукты замещения брома на аминный остаток. Интересно сопоставить кинетику накопления феноксильных радикалов с кинетикой накопления продуктов реакции (хинамина).

Исходя из предположения о переносе электрона, схему начального акта реакции можно представить в виде:



Образующийся в этом акте катион-радикал амина легко отщепляет протон (H^+) и превращается в нейтральный радикал амина. Последний либо рекомбинирует в клетке с феноксильным радикалом, приводя к основному продукту реакции — хинамину, либо выходит из клетки, давая другие продукты. Выход из клетки сопровождается накоплением феноксильных радикалов.

В соответствии с предложенной схемой, учитывая, что фиксируются только выходящие из клетки с эффективностью ϕ феноксильные радикалы, скорость накопления радикалов и хинамина можно представить в виде

$$d[\text{PhO}^\bullet] / dt = k_{\text{эфф}}\phi[\text{PhOBr}] = k_{\text{э.п.р.}}[\text{PhOBr}];$$

$$d[\text{XA}] / dt = k_{\text{эфф}}[\text{PhOBr}],$$

где $[\text{PhOBr}]$ — концентрация соединения I, $[\text{PhO}^\bullet]$ — концентрация феноксильных радикалов, $[\text{XA}]$ — концентрация образующегося хинамина, $k_{\text{эфф}} = k[\text{HNR}_2]$, ϕ — доля выходящих из клетки радикалов. Следует указать, что в предложенной схеме не учтены побочные реакции, которые могут оказать влияние на скорость накопления феноксильных радикалов (реакция феноксильных радикалов с избытком амина, и с вышедшими из клетки аминными радикалами). Однако в начальной стадии, когда концентрация феноксильных радикалов мала, этими процессами можно пренебречь.

Методом э.п.р. мы изучили кинетику накопления феноксильных радикалов в реакции соединения I с морфолином и с пиперидином (метод А). Константы скорости определялись из начального линейного участка

Таблица 1

Константы скорости k , предэкспоненты K_0 и энергии активации реакции 2,4,6-три-трет.-бутил-4-бромциклогексадиен-2,5-она с аминами (растворитель — бензол)

Характеристика	Метод А		Метод Б	
	морфолин	пиперидин	морфолин	пиперидин
$10^4 k (40^\circ \text{C}), \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	0,032	0,22	0,47	0,3
$10^6 k_0, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	1,2	20	1,3	12
$E_{\text{акт}}, \text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$16,8 \pm 1$	$17,2 \pm 1$	$15,4 \pm 1$	$16,7 \pm 1$
Выход бромгидрата хинамина, %	—	—	85	12

кривой накопления феноксильных радикалов при известной концентрации исходных реагентов. Параллельно была изучена кинетика накопления и выход продукта нуклеофильного замещения хинамина по выделению из реакционной смеси бромгидрата хинамина (метод Б). Полученные кинетические данные и выход продукта приведены в табл. 1.

Из сопоставления полученных экспериментальных данных видно, что константы скорости накопления феноксильных радикалов оказываются меньше, чем константы скорости накопления хинамина. Из соотношения этих констант можно оценить эффективность выхода феноксильных ра-

дикалов из клетки. Для морфолина она равна $\phi = k_{э.п.р.} / k_{эфф} = 0,07$. Таким образом, можно ожидать, что выход хиамина должен составлять $\approx 90\%$. Действительно, полученный с помощью химического анализа выход хиамина составляет 85% . Вполне удовлетворительное совпадение выхода продукта реакции, оцененного по кинетическим данным, с независимыми данными химического анализа можно рассматривать как один из доводов в пользу предложенной схемы с переносом одного электрона. В связи с этим важно отметить, что в случае реакции хинобромида (I) с пиперидином, когда хиамина образуется мало ($\approx 12\%$), можно ожидать большого значения ϕ и близости констант скоростей накопления феноксильных радикалов и хиамина. Действительно, измерения при 40°C показывают, что с точностью до 30% эти константы совпадают.

Несколько более высокие энергии активации реакции, найденные по накоплению феноксильных радикалов, можно объяснить в соответствии с предложенной схемой, дополнительной затратой энергии выхода радикалов из клетки (энергия активации диффузии). Однако следует иметь в виду, что свойства клетки могут определяться не только гидродинамической вязкостью растворителя, но и различными специфическими взаимодействиями реагирующих молекул друг с другом и с молекулами растворителя (π -комплексобразование, водородные связи и т. д.), которые влияют, вообще говоря, на соотношение выходов продуктов реакции.

Естественно, что приведенные выше результаты дают основание говорить пока только о возможности одноэлектронного переноса в реакцию рассматриваемого типа и для окончательного доказательства механизма реакции требуются дополнительные исследования.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13 X 1971

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Nagakura, I. Tanaka, J. Chem. Phys., **22**, 563 (1954). ² S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 734 (1959). ³ S. Nagakura, Tetrahedron, **19**, 361 (1963). ⁴ К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Окхобустин, Tetrahedron Letters, **31**, 3465 (1968). ⁵ К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., **191**, 119 (1970). ⁶ G. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2801 (1942).