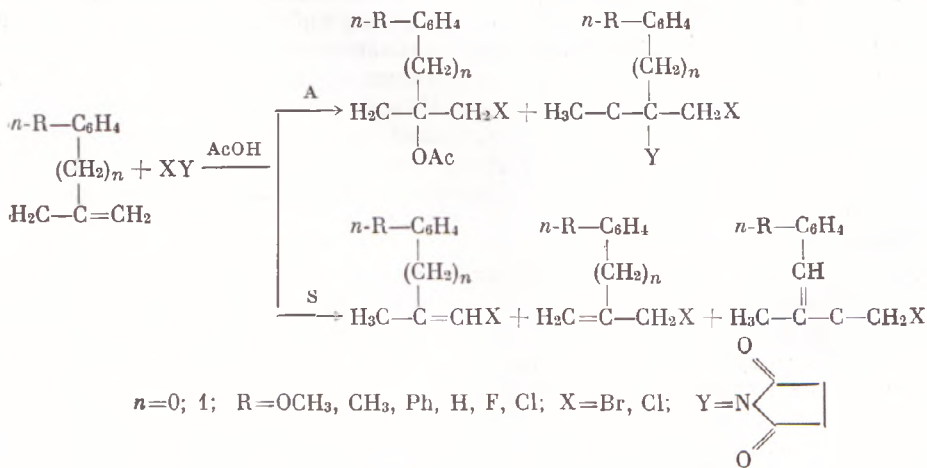


И. В. БОДРИКОВ, Н. Г. БРОННИКОВА, З. П. МАМАКИНА, З. С. СМОЛЯН
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ФРАГМЕНТА В РЕАКЦИЯХ
АЛКЕНОВ НА СООТНОШЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕЩЕНИЯ
И ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ЭФФЕКТАМ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 9 IV 1974)

В электрофильных реакциях алкенов в качестве реагентов обычно используются соединения, в которых меняются оба фрагмента (катионоидный и анионоидный), что осложняет выявление роли этих центров реагента в определении чувствительности реакции к структурным эффектам заместителей и соотношения конкурирующих направлений. Наиболее удобными моделями для исследования влияния электрофильной части реагента на указанные характеристики являются соединения, имеющие положительно поляризованный галоген, в которых можно сохранить постоянным нуклеофильный фрагмент. Кинетическое исследование реакции 2-арилпропенов (I, $n=0$) и 2-метил-3-арилпропенов (I, $n=1$) с N-галюидсукцинимидами (II) позволило обнаружить неожиданное влияние входящей группы на величину реакционной константы ρ и применимость типа шкалы констант заместителей, а также установить роль электрофила в определении степени развития процессов присоединения и замещения. Продуктами реакции алкенов (I, $n=0$) и (I, $n=1$) с N-бромсукцинимидом (БСИ) в уксусной кислоте являются бромацетаты. В отличие от БСИ, взаимодействие тех же алкенов с N-хлорсукцинимидом (ХСИ) приводит, наряду с присоединением (направление А), к образованию значительного количества продуктов замещения (направление S) (табл. 1).

Кинетические опыты проводились в безводной уксусной кислоте (концентрации II составляли 0,01–0,1 мол/л; олефин брался в 20–50% избытке по отношению к реагенту II) в термостатированном приборе (1).



Концентрации N-галюидсукцинимидов определяли иодометрически. О скорости частных потоков S и А судили по данным анализа реакционной смеси по ходу реакции с помощью и.-к. спектроскопии и г.ж.х. (градуировки по

эталонам). Скорость накопления продуктов замещения и присоединения описывается уравнением реакции второго порядка, первого по каждому реагенту.

Ранее нами найдено ⁽²⁾, что реакции 2-арилпропенов (I, $n=0$) с БСИ отличается большой чувствительностью к заместителям в фенильном кольце (табл. 2). Чувствительность реакции 2-метил-3-арилпропенов с тем же реагентом к влиянию заместителей также остается довольно высокой ($\rho = -1,9 \cdot 2,8 = -5,3$), хотя реакционная способность при этом хорошо описывается уравнением Гамметта *.

Исследование температурной зависимости констант скорости накопления

Таблица 1
Результаты взаимодействия алкенов (I, $n=0$) и (I, $n=1$) с ХСИ и БСИ (CH_3COOH , 45°C)

R	2-Арилпропены (I, $n=0$)			2-Метил-3-арилпропены (I, $n=1$)		
	K_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹		S, %	K_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹		S, %
	БСИ	ХСИ		БСИ	ХСИ	
OCH ₃	—	0,031	30	0,056	0,00058	55
CH ₃	8,10	0,0022	55		0,00022	77
P	1,92	0,00096		0,021		
H	0,28	0,00031	65	0,018	0,00012	76
	0,38	0,00036			0,00011	79
Cl	0,061	0,000086	65			

продуктов замещения и присоединения ($K_{2\beta}$ и $K_{2\alpha}$) в реакции алкенов (I, $n=0$) и (I, $n=1$) с ХСИ показало, что исследуемые частные направления имеют практически одинаковые параметры активации **. Реакционная способность алкенов (I, $n=0$) с ХСИ описывается уравнением Брауна независимо от степени развития указанных конкурирующих потоков.

Таблица 2

Параметры корреляции алкенов (I, $n=0$) и (I, $n=1$) с ХСИ и БСИ (CH_3COOH , 45°C)

Алкен I	Реагент	ρ	r	S_0	S_ρ
$n=0$	БСИ	-4,95	0,993	0,11	0,03
	ХСИ	-2,82	0,992	0,13	0,09
$n=1$	БСИ	-1,90 *	0,981	0,07	0,02
	ХСИ	-0,94	0,988	0,05	0,03

* Шкала Гамметта.

Абсолютная величина ρ для этой реакции в два раза меньше, чем для бромирования (табл. 2). Таким образом, при переходе от брома, обладающего большим эффектом связывания, чем хлор, к последнему наблюдается значительное уменьшение чувствительности реакции к влиянию заместителей. Исходя из предполагаемой большей селективности хлорирования по сравнению с бромированием ⁽³⁾, следовало ожидать обратной картины.

Более неожиданными явились результаты взаимодействия 2-метил-3-арилпропенов (I, $n=1$) с ХСИ. Реакционная способность этих алкенов, имеющих арильный заместитель, отделенный от реакционного центра метиленовым звеном, описывается уравнением Брауна, в то время как использование шкалы Гамметта сильно ухудшает параметры корреляции. Из полученных кинетических данных вытекает следующее: а) присоединение и замещение в исследуемой серии субстратов, в отличие от малореакционноспособных алкенов ⁽⁴⁾, являются параллельными процессами, протекающими с образованием в ли-

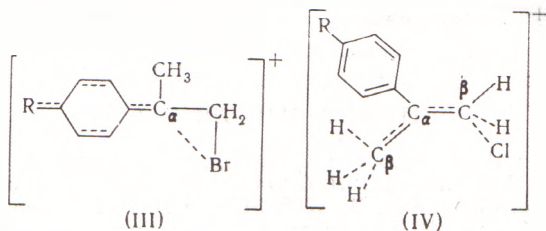
* Использование констант заместителей Брауна приводит к резкому увеличению разброса точек.

** Поэтому в табл. 1 приведены значения общих констант.

митирующей стадии общего интермедиата, который в последующей быстрой стадии переходит в продукты замещения и присоединения*; б) переходное состояние (ПС) в лимитирующей стадии в реакции хлорирования алкенов ($I, n=1$), вопреки распространенному мнению, имеет менее развитый положительный заряд по сравнению с ПС реакции бромирования.

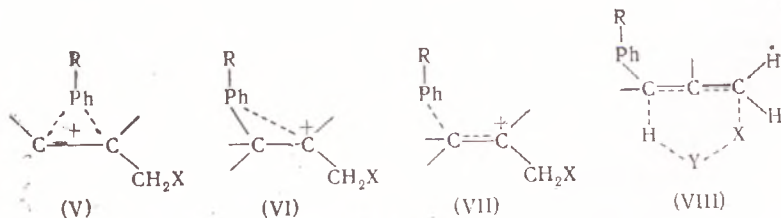
Из полученных результатов вытекает, что изменение электрофильной части реагента обуславливает значительное различие в степени разделения зарядов в ПС и в способе стабилизации последнего. В реакции бромирования алкенов ($I, n=0$) ПС (III) характеризуется большой полярностью (высокое значение ρ)** и, по-видимому, значительно сдвинуто к σ -комплексу («позднее» ПС). Действительно, исследование спектров у.м.р. показывает, что атом брома оказывает относительно небольшое экранирование карбокатионного центра (^{6, 7}), хотя наличие такого взаимодействия в большинстве изученных систем не вызывает сомнений (⁶⁻⁹).

Хлор обладает значительно меньшим эффектом связывания по сравнению с бромом (⁴) и не проявляет анхимерного содействия (¹⁰), поэтому формально при хлорировании можно было ожидать увеличения степени стабилизации карбокатионного центра за счет арильной группы (увеличение абсолютного значения ρ). В действительности же наблюдается обратная картина (см. табл. 2). В этом случае ПС (IV), по-видимому, значительно ближе к π -комплексу («раннее» ПС) и электронодефицитный центр стабилизируется в большей степени за счет алкильных групп (¹¹).



Взаимодействие электронодефицитного центра с соседними С—Н-связями, очевидно, препятствует копланарному расположению π -орбиталей ароматического кольца и вакантной p -орбитали, уменьшая вклад арильных групп в стабилизацию карбокатионного центра. Это косвенным образом подтверждается тем, что использование σ -констант Гамметта приводит к лучшим параметрам корреляции в случае хлорирования.

Предположение об участии связей С—Н в стабилизации карбокатионного центра в реакции хлорирования подтверждается сравнением данных σ -анализа результатов взаимодействия алкенов ($I, n=1$) с БСИ и ХСИ; в случае бромирования выполняется корреляция по Гамметту, при хлорировании — по Брауну. Применимость σ^+ -шкалы заместителей является тестом на проявление фенильной группой E -эффекта, которое может быть обусловлено возникновением переходных состояний (V), (VI), (VII).



* Недавно такая взаимосвязь установлена для реакции присоединения и 1,2-миграции групп в реакциях ненапряженных алкенов (⁵).

** Большой вклад ароматического кольца в стабилизацию электронодефицитного центра C_{α} .

Исходя из данных по сольволизу (¹²), стабилизация реакционного центра третичного атома углерода за счет ND_1 -эффекта (адиабатическая стабилизация) арильной группы, примыкающей к первичному атому углерода (ПС V), маловероятна. Кроме того, при реализации ПС (V) должна наблюдаться заметная степень развития процесса 1,2-миграции групп (¹³), а реакция замещения не должна протекать из-за невозможности копланарного расположения вакантной орбитали и C—H-связей (⁴, ¹⁴). Следовательно, наиболее вероятно, что проявление E -эффекта арильной группой обусловлено возникновением заметного положительного заряда на β -атоме углерода за счет вовлечения связей C—H в стабилизацию карбокатионного центра C_α . Из полученных результатов вытекает также, что циклическая схема механизма замещения (ПС VIII) (¹⁵) реализуется далеко не во всех реакциях. Действительно, при значительном опережении растяжения связи C—H (невертикальный способ стабилизации) на β -углеродном атоме должен возникать некоторый отрицательный заряд и ρ серии алкенов (I, $n=1$) с ХСИ должно быть больше нуля. При высокой степени синхронности отщепления протона и разрыва π -связи реакционная способность описывалась бы уравнением Гамметта и реакционная константа имела бы абсолютное значение меньше наблюдаемого.

Циклическая схема механизма замещения (реализации ПС VIII), по-видимому, энергетически оправдывается в реакциях хлорирования алкенов в индеферентных и биполярных апротонных растворителях (⁴).

Горьковский политехнический институт
им. А. А. Жданова

Поступило
25 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Бодриков, А. И. Субботин и др., Кинетика и катализ, т. 10, 197 (1969).
- ² И. В. Бодриков, Н. Г. Бронникова, И. С. Окрокова, Журн. орг. хим., т. 9, 953 (1973).
- ³ D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., B., 1969, 517. ⁴ И. В. Бодриков, Докторская диссертация, ЛГУ, 1970. ⁵ V. R. Kartaschov, I. V. Bodrikov et al., Int. J. Sulfur Chem., in press. ⁶ В. И. Соколов, В. В. Башилов и др., ДАН, т. 213, 1103 (1973). ⁷ G. A. Olah, C. L. Jewell, A. M. White, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 3961 (1969). ⁸ И. В. Бодриков, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1965. ⁹ П. де ла Мар, П. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, М., 1968. ¹⁰ П. Б. Де ла Мар, В сборн. Успехи стереохимии, М., 1967, стр. 435. ¹¹ М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, М., 1972, стр. 441. ¹² H. C. Brown, C. J. Kim, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 2083 (1968). ¹³ В. Р. Капрашов, В. П. Пушкарев, И. В. Бодриков, Журн. орг. хим., т. 8, 24 (1972). ¹⁴ M. Muhlstadt, K. Schusze, H. Richter, Zs. Chem., B. 1970, 400. ¹⁵ T. Arnold, W. Lee, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 5396 (1953).