

УДК 544.43

ОСНОВНІ ДОСЯГНЕННЯ ВІДДІЛУ МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

В.І.Станінець, Ю.О.Сергучов

Інститут органічної хімії НАН України
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: IOCH@bpci.kiev.ua

Ключові слова: принцип $D \rightarrow M \rightarrow A$; циклічні активні комплекси; реакції приєднання; реакції заміщення; електрофільна і радикальна гетероциклізація; кінетика і каталіз органічних реакцій; стабільні радикали; вільні радикали; концепція амбівалентності

Огляд присвячено найбільш важливим результатам досліджень відділу механізмів органічних реакцій.

THE MAIN ACHIEVEMENTS OF THE ORGANIC REACTION MECHANISMS DEPARTMENT

V.I.Staninets, Yu.O.Serguchov

The review is devoted to the most valuable results of investigations that were carried out at the Organic Reaction Mechanisms Department.

ОСНОВНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ОТДЕЛА МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В.И.Станинец, Ю.О.Сергучов

Обзор посвящён наиболее важным результатам исследований отдела механизмов органических реакций.

Відділ механізмів органічних реакцій засновано Є.О.Шиловим у 1947 р.

Основною тематикою відділу була розробка теорії галогенування ненасичених і ароматичних сполук, встановлення комплексів, проміжних частинок реагентів, інтермедіатів, визначення перехідних станів реакцій.

Запропонований Є.О.Шиловим принцип перебігу гетеролітичних реакцій шляхом утворення донорно-акцепторних комплексів, відомий в науковій літературі як принцип ДМА Є.О.Шилова, став теоретичним обґрунтуванням досліджень відділу. Сенс цього принципу полягає в наступному. При послідовній або одночасній дії на ненасичену молекулу (М) донора (D) та акцептора (A) електронів, яка супроводжується утворенням тримолекулярного перехідного комплексу ($D \rightarrow M \rightarrow A$), реакція перебігає більш легко з меншою енергією активації. Значну роль у розвитку вчення про механізми органічних реакцій відіграла запропонована Є.О.Шиловим у 1938 році концепція циклічних перехідних станів як найбільш енергетично вигідних у хімічних реакціях. Експериментальні докази цих теоретичних розробок одержані у відділі при вивченні механізмів основних типів органічних реакцій — приєднання, внутрішньомолекулярної циклізації, окиснення, ароматичного заміщення.

1. Кінетика і механізм реакцій приєднання

Для встановлення механізмів реакцій приєднання до ненасичених сполук широко застосовувались кінетичні методи досліджень, які вперше

пов'язувалися зі складом, виходом та стереохімією продуктів реакції. І.В.Смирновим-Замковим та Є.О.Шиловим було продемонстровано, що приєднання бромистого водню до диметилового естеру ацетилендикарбонової кислоти у розчині оцтової кислоти відбувається у вигляді тримолекулярної реакції як для *цис*-, так і для *транс*-приєднання, до того ж у перехідному стані беруть участь дві молекули бромистого водню [1] (схема 1).

Для *цис*-приєднання бромистого водню до ацетилендикарбонового естеру був запропонований перехідний комплекс циклічного типу, який відповідає дуже низьким значенням енергії активації і тому є характерним при понижених температурах реакції.

При вивченні продуктів радикального хлорування диметилацетилену хлористим сульфурілом І.В.Смирновим-Замковим була відкрита реакція утворення циклобутенового кільця, яка отримала ім'я автора — реакція Смирнова-Замкова [2] (схема 2).

При дослідженні кінетики приєднання хлорноватистої кислоти до ненасичених сполук у воді у присутності карбонових і сильних неорганічних кислот Є.О.Шилов встановив, що каталітичний ефект кислот пов'язаний з утворенням високоактивних ацилгіпохлоритів і оксиду хлору, а не з наявністю у розчинах хлор-катиону, як це припускали де ла Марс, Хьюз, Вернон [3, 4].

Вивчення приєднання йодоводню до ненасичених сполук показало, що реакція відбувається тільки в присутності йоду згідно з рівнянням третього порядку, що припускає тримолекуляр-

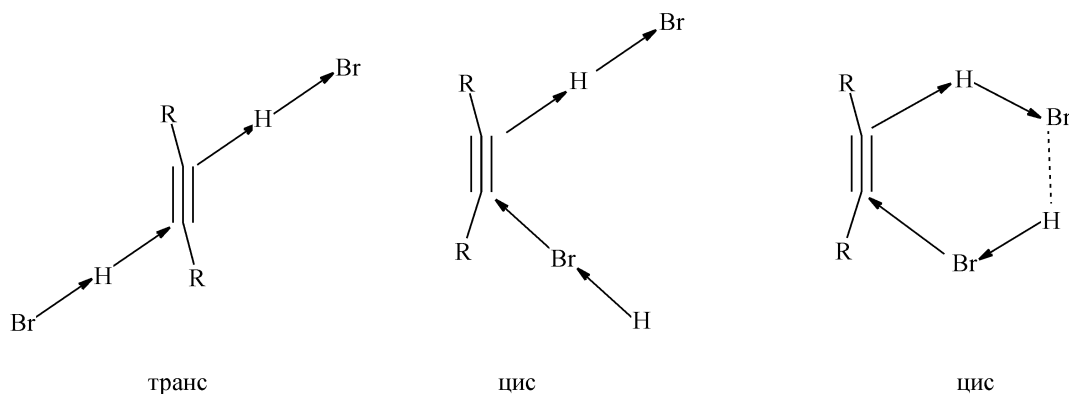


Схема 1

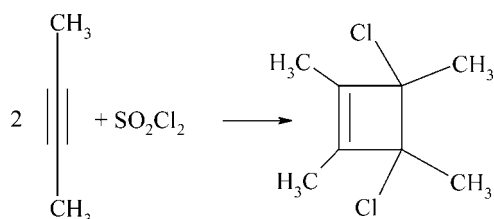


Схема 2

ний циклічний перехідний стан реакції (Є.О.Шилов, Д.Ф.Миронова) [5].

Є.О.Шиловим та О.Є.Шиловим були відкриті реакції нуклеофільного приєднання хлороводневої кислоти до ацетиленових сполук у розчинах хлористих солей в оцтовій кислоті. Встановлено, що процес починається не з електрофільної, а з нуклеофільної атаки, яка відбувається при наявності електронодефіцитного ненасиченого зв'язку [6] (схема 3).

У серії робіт В.Г.Островерхова і Є.О.Шилова [7] вивчена кінетика і механізм нуклеофільного приєднання галогеноводневих, ціановодневої, азотистоводневої та роданистоводневої кислот до ацетиленових сполук різноманітної будови у розчинах їх солей у присутності оцтової кислоти або інших слабких кислот. Знайдено, що швидкість нуклеофільного приєднання кислот до електронодефіцитного потрійного зв'язку зростає симбатно збільшенню нуклеофільності аніонів кислот. Встановлено ряд активності ацетиленових сполук, який в основному відповідає ряду електроноакцепторної здатності замісників біля потрійного зв'язку. Показана можливість нуклеофільного приєднання азотистоводневої (азид-аніона) і ціановодневої (ціанід-аніона) кислот до ряду етиленів з електроноакцепторними замісниками. На основі кінетич-

них досліджень запропонована циклічна будова перехідного комплексу, що відповідає великому значенню від'ємної величини ентропії активації реакцій.

Дослідження кінетики і механізму нуклеофільного приєднання галогеноводневих кислот до ацетиленів з електрофільним потрійним зв'язком у різних розчинниках було продовжено Г.Ф.Дворком. Отримані ним дані при вивченні нуклеофільних реакцій приєднання до ацетиленових сполук були використані як теоретична основа процесів аніоноїдної полімеризації і тримеризації ацетиленових сполук [8].

Важливі результати одержані при дослідженні спонтанного утворення радикалів у реакціях галогенування ненасичених сполук у темряві, які згодом одержали в науковій літературі назву олефін-індукованих реакцій.

При вивченні бромовання ацетилендикарбонного естеру І.В. Смирнов-Замков і Є.О.Шилов показали, що при взаємодії реагентів в оцтовій кислоті в темряві відбувається радикальна реакція, яка може ініціювати радикальне бромовання метильної групи толуолу [9]. Пізніше Ю.О.Сергучов і Є.О.Шилов з науковцями кафедри хімічної кінетики МДУ ім. М.В.Ломоносова (Росія) встановили, що спонтанне утворення радикалів притаманне також системам бром — олефін в апротонних розчинниках. Вивчення кінетики цих реакцій показало, що в кінетичні рівняння радикального бромовання концентрація олефіну входить у другому ступені. Це дало змогу пояснити перебіг радикальної реакції при підвищених концентраціях олефінів [10].

Кінетика і механізм олефін-індукованих радикальних реакцій хлорування вперше досліджені

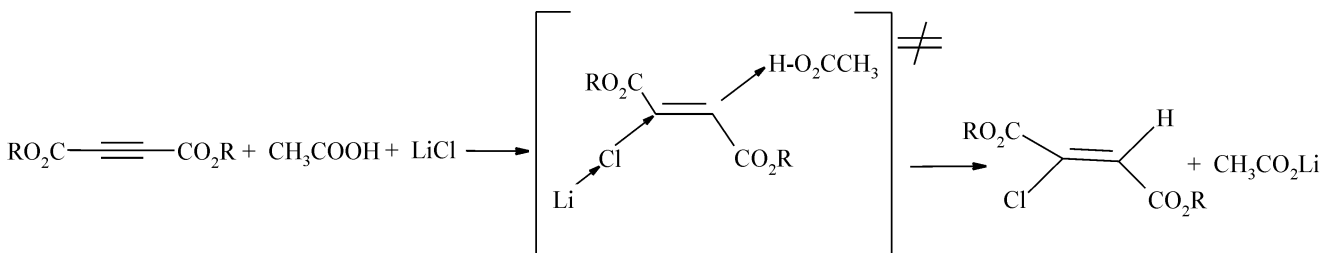
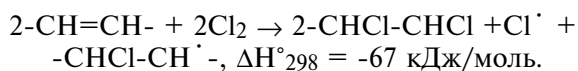
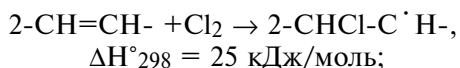


Схема 3

Ю.О.Сергучовим і Г.О.Стецюком [11]. Завдяки великій швидкості реакцій при високих концентраціях реагентів, при яких зароджується радикальний процес, швидкість вимірювалася за допомогою методу “зупиненого струменя”. Знайдено, що для таких реакцій характерні високі порядки кінетичних рівнянь, в які концентрація ненасиченої сполуки входить у другому ступені.

$$v = K_3[OI]^2[Cl_2] + K_4[OI]^2[Cl_2]^2.$$

Частка радикальної складової знижується зі збільшенням реакційної здатності подвійного або потрійного зв'язку. Вперше для радикального хлорування встановлено збільшення швидкості реакції при пониженні температури, що свідчило про роль молекулярних комплексів у механізмі ініціювання радикалів. Визначення теплових ефектів різних схем ініціювання показало, що найбільш енергетично вигідним є тримолекулярний і тетрамолекулярний механізми ініціювання радикалів, які відповідали знайденим кінетичним рівнянням:



Великий цикл робіт по з'ясуванню ролі та участі різних типів молекулярних комплексів у хімічних перетвореннях, вивченні механізму елементарних стадій, у встановленні структури проміжних продуктів та закономірностей у зміні механізму реакцій галогенування ненасичених сполук у залежності від розчинників, реагентів та каталізаторів був проведений Ю.О.Сергучовим зі співробітниками.

Встановлені термодинамічні і спектральні характеристики комплексів хлору і бромю з *n*-електронодонорними сполуками. З'ясовано, що ентальпії утворення комплексів понижуються симбатно зменшенню здатності до поляризації акцепторів у ряду йод > бром > хлор, а також зі збільшенням потенціалів іонізації донорних сполук. З'ясована роль молекулярних комплексів йоду, бромю і йодобромю з донорними розчинниками в реакціях з ненасиченими сполуками. Знайдено, що “слабкі” комплекси галоген-розчинник з ентальпіями утворення менше 14,6 кДж/моль прискорюють реакцію в порівнянні з галогеном, не зв'язаним в комплекс, а “сильні” — з ентальпіями утворення понад 14,6 кДж/моль, що сповільнює процес [12].

Вирішення важливого питання про участь π -комплексів як проміжних продуктів реакції галогенування, що раніше тільки постулювалося М.Дьюаром і Є.О.Шіловим, було досягнуто в результаті встановлення зв'язку між кінетичними параметрами реакції і фізико-хімічними властивостями молекулярних комплексів [13].

Вперше виміряні ентальпії утворення π -комплексів хлору з олефінами в реагуючих системах методом “зупиненого струменя” [14].

Аналіз як отриманих, так і літературних даних дозволив запропонувати молекулярний механізм хлорування ненасичених сполук в апротонних неполярних і малополярних середовищах, згідно з яким продукти утворюються шляхом синхронного перегрупування валентних зв'язків у перехідному стані. Встановлені критерії, які характеризують і обґрунтовують цей механізм. Для молекулярного механізму характерні невелика величина переносу заряду в перехідному стані реакції і низькі значення енергії активації перетворення π -комплексів на продукти реакції (E_{π}), які близькі за абсолютною величиною до ентальпій утворення π -комплексів ($\Delta H \approx E_{\pi}$). Протилежність знаків цих енергетичних параметрів дозволила пояснити наявність від'ємного температурного коефіцієнту для реакції хлору з олефінами в неполярних розчинниках ($-E_{\text{екс.}} = -\Delta H + E_{\pi}$) і переконливо довело, що хлорування олефінів у цих умовах проходить через стадію утворення молекулярних π -комплексів [15]. Великий каталітичний ефект хлорид-іонних добавок при хлоруванні ненасичених сполук в апротонних розчинниках, який згідно з принципом DMA Є.О.Шилова мав бути суттєвим при перетворенні малоіонізованого π -комплексу на цільові продукти, також свідчив про молекулярний механізм хлорування.

При хлоруванні олефінів в апротонних неполярних розчинниках відкрито явище гомогенного каталізу реакції карбоновими кислотами. Показано, що її швидкість збільшується з ростом сили кислоти в ряду:



Доведено, що каталітичну дію виявляє тільки мономерна форма кислоти. Каталізатор прискорює як утворення дихлориду, так і хлороестеру, вихід якого залежить від природи кислоти. Запропоновано біфункціональний механізм дії каталізатора [16].

Механізм і стереохімія гетеролітичного і радикального галогенування ацетиленових сполук, як правило, ототожнюється з аналогічними механізмами галогенування етиленів. Набагато складніше пояснити стереохімію приєднання хлору до потрійного зв'язку згідно з молекулярним механізмом в апротонних малополярних розчинниках. Оригінальний механізм молекулярного приєднання хлору до ацетилену запропоновано і обґрунтовано за допомогою неемпіричних квантовохімічних розрахунків [17]. Показано, що утворення *цис*- і *транс*-продуктів приєднання може бути обумовлено появою в реакційному середовищі карбену як проміжного продукту, який може утворитися в результаті приєднання молекули хлору до одного з вуглецевих атомів ацетилену. Знайдено, що цей карбен-інтермедіат може бути також джерелом радикалів у реакційному середовищі.

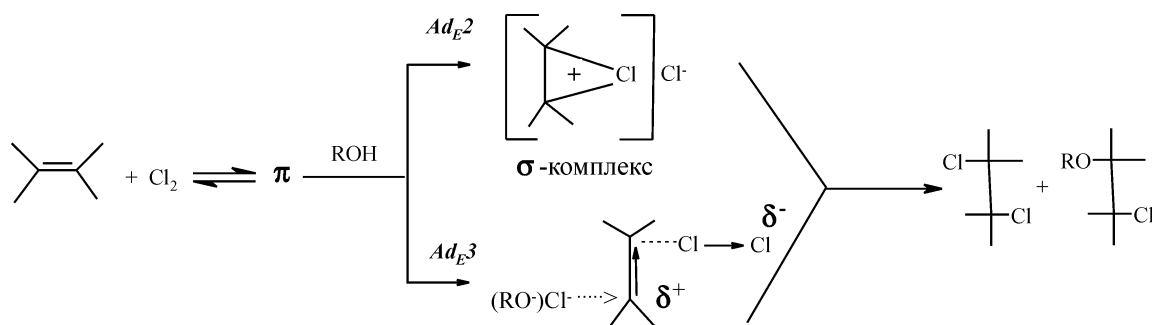


Схема 4

Використання методу “зупиненого струменя” для вимірювання кінетики надшвидких реакцій хлорування олефінів з часом напівперетворення менше 0,01 с дало змогу кількісно обґрунтувати принцип ДМА Є.О.Шилова і встановити критерії двох механізмів гетеролітичного хлорування ненасичених сполук у полярних протонних розчинниках — тримолекулярного і дисоціативного (AdE_2) [18] (схема 4).

Згідно з тримолекулярним механізмом AdE_3 іонізація π -комплексу не відбувається до іонної пари (σ -комплекс), і тому в лімітуючій стадії реакції беруть ефективну участь аніоноідні добавки. У цьому випадку концентрація добавки входить у кінетичне рівняння реакції, впливає як на її швидкість, так і на склад продуктів, що дозволяє спрямовувати реакцію в бажаному напрямку.

Навпаки, у відповідності з дисоціативним AdE_2 механізмом, який був передбачений Є.О.Шилловим, іонізація π -комплексу в σ -комплекс (іонна пара) перебігає без участі аніоноїдної добавки, яка майже не впливає на вихід продуктів і швидкість реакції. Оцінка ступеня іонізації перехідного стану реакції хлорування олефінів у полярних розчинниках за допомогою рівняння Кірквуда показало, що ступінь переносу заряду коливається в залежності від структури і реакційної здатності олефіну в межах від 0,65 до 0,9 одиниць заряду електрона. Реалізації цього механізму сприяє низький потенціал іонізації олефіну, високі полярність і дисоціюючі властивості протонних розчинників. Для механізму AdE_2 характерні високі значення ρ в залежності Гамета для галогенування заміщених ненасичених сполук, а також високі експериментальні значення енергій активації, які відповідають розрахованим на підставі врахування електростатичних взаємодій енергіям активації перетворення молекулярних комплексів на іонні пари (σ -комплекс) в розчинниках з різною діелектричною проникністю.

Механізм і селективність окиснювального приєднання аніонів до ненасичених сполук при дії

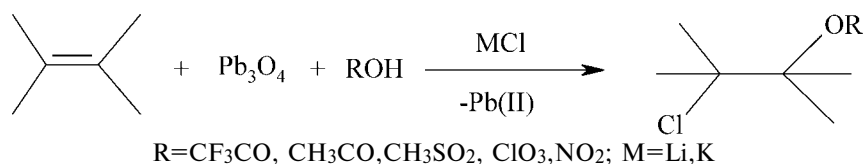


Схема 5

чотиривалентного свинцю вивчили Р.Б.Гуцуляк, В.С.Нікітченко і Ю.О.Сергучов. Методом потенціометричного титрування встановлено утворення різнолігандних комплексів чотиривалентного свинцю при взаємодії тетраацетату свинцю з трифтороцтовою і метансульфоновою кислотами і хлоридами металів [19].

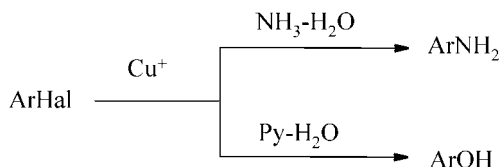
Розроблені зручні методи селективного утворення з високими виходами β -хлороалкілових естерів органічних і неорганічних кислот при дії оксиду свинцю, модифікованого хлоридами металів і відповідними кислотами (схема 5).

Ефективність зв'язування аніонів кислот симбатна силі кислоти і антибатна нуклеофільності та основності аніонів. Обґрунтовано механізм окиснення алкенів при участі різнолігандних комплексів свинцю(IV) з внутрішньосферним переносом ліганду координативної сфери металу-окиснювача і утворенням іонних пар та моноалкілплумбатів як інтермедіатів, які забезпечують високу регіоселективність і *trans*-специфічність утворених естерів [20].

2. Кінетика і механізм реакцій заміщення в ароматичних сполуках

Подібність кінетичних характеристик реакцій ароматичного заміщення і приєднання до кратних зв'язків дозволила Є.О.Шилову зробити припущення, що перехідний стан обох типів реакцій також має значні аналогії. Це припущення виявилось плідним при вивченні механізмів реакцій ароматичних сполук з різними електрофільними і нуклеофільними реагентами.

Знайдено, що кінетика і механізм йодування ароматичних діалкіламіносурьфокислот описується тримолекулярним кінетичним рівнянням, з якого випливало, що в механізмі йодування брали участь молекули основи або другої молекули аміну. Дослідження кінетичного ізотопного ефекту в реакціях йодування ароматичних амінів дозволило запропонувати механізм, згідно з яким йодуючим агентом виступає комплекс йоду з молеку-



ArHal=йодо- і бромобензоли, 3-бromo- і 3-хлорпіридини, ізомерні галогенофталати, галогеноізофталати, галогенобензоати

Схема 6

лою аміну, а перехідний стан має хіноїдну структуру [21].

Важливі результати були одержані Є.О.Шиловим та Ф.М.Вайнштейн при вивченні сульфолізу сульфогруп ароматичних сульфокислот з використанням радіоактивного індикатора S^{35} [22]. Переконаливо доведено, що обмін сульфогрупи відбувається у дві стадії. На першій стадії має місце заміна сульфогрупи на протон (сульфоліз), а на другій стадії проходить сульфування продукту сульфолізу. Перша стадія сповільнюється, а друга прискорюється зі збільшенням концентрації сірчаного ангідриду у сірчаній кислоті. Акцептором сульфогрупи є сірчана кислота, яка при цьому утворює піросірчану кислоту. Запропоновано два механізми перегрупувань солей ароматичних аміно- і оксисульфосолей, зокрема нафтиламіносульфонатів і нафтолсульфонатів. Один з них включає кислий гідроліз, що супроводжується суттєвим обміном сульфогруп з сульфатами середовища. Другий шлях реакції не зв'язаний з обміном і середовищем, а відповідає прямому переходу сульфонатної групи з однієї молекули в іншу.

Кінетика і продукти нуклеофільного заміщення галогену в ароматичних галогенопохідних (ArHal) у присутності солей одновалентної міді в гомогенних водних розчинах амоніаку і піридину досліджена Є.І.Томіленко, Ф.М.Вайнштейн і Є.О.Шиловим [23] (схема 6).

Запропоновано кінетичне рівняння

$$v = k[\text{ArHal}][\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^\alpha,$$

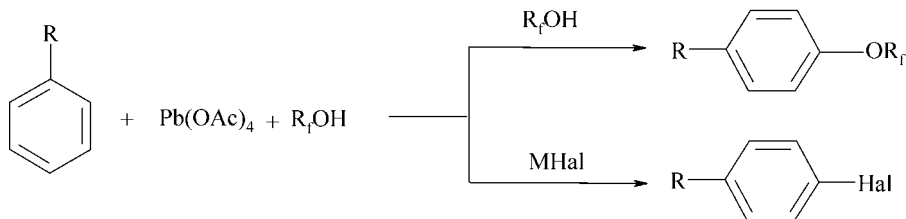
згідно з яким швидкість реакції обміну галогену на аміногрупу у присутності солей міді пропорційна концентрації органічного субстрату та іона одновалентної міді, але по-різному залежить від концентрації амоніаку. Для кінетичного рівняння показник ступеня залежності швидкості реакції від концентрації амоніаку α коливається в межах від нуля до одиниці.

Знайдено, що хлоропохідні реагують набагато повільніше, ніж відповідні бромопохідні і йодобензол. Найбільш активними є *ortho*-галогенозаміщені бензолмоно- і дикарбонові кислоти, що пояснюється утворенням циклічного комплексу між нуклеофілом і карбоксилат-іоном. Запропоновано механізм каталітичної дії міді(I), який включає утворення комплексу міді з субстратом за участю π -електронів ароматичного ядра. В такому комплексі взаємодія ароматичного фрагмента з нуклеофілом полегшується завдяки збільшенню електрофільності атома вуглецю, зв'язаного з галогеном. Цей механізм узгоджується з даними квантово хімічних розрахунків [23].

Окиснювальне галогенування ароматичних сполук для селективного синтезу арилгалогенідів наведено на схемі 7 [24].

Встановлено, що окиснення ароматичних сполук тетраацетатом свинцю у присутності перфторокарбонових і метансульфонових кислот приводить до утворення, відповідно, арилперфторокарбоксилатів і арилсульфонатів. Основним напрямком реакції є електрофільне плюмбування ароматичного кільця до відповідних арилплюмбатів, при внутрішньомолекулярному розпаді яких утворюються арилові естери відповідних кислот. Знайдено умови кількісного хлорування, бромування і йодування ароматичних сполук з електроноакцепторними і електронодонорними замісниками в системі тетраацетат свинцю — галогенід-аніон — трифторооцтова кислота.

Явище спонтанного радикального хлорування алкілароматичних сполук і алканів, яке відбувається без спеціального ініціювання в темряві у відсутності кисню у розчиннику, відкрите і досліджене Ю.О.Сергучовим і Г.О.Стецюком. Вивчення кінетики спонтанного радикального хлорування толуолу показало, що утворення радикалів відбувається у відповідності до бімолекулярного механізму, а обрив ланцюга радикального процесу є перехресним. Детальне дослідження радикального хлорування алкілароматичних сполук показало важливість значень термодинамічних потенціалів реагентів на межі розділення фази газ-розчинник для ініціювання реакції. На основі термодинамічних розрахунків, дослідження складу флегми від швидкості барботування газу зроблено висновки, що радикали утворюються на поверхні бульбашки хлору перед розчиненням її в рідині і на поверхні крапель рідини в газовій фазі [25].



MHal=LiCl, KBr, KI; R=H, CH₃, CF₃; R_f = CF₃CO, C₆F₁₃CO

Схема 7

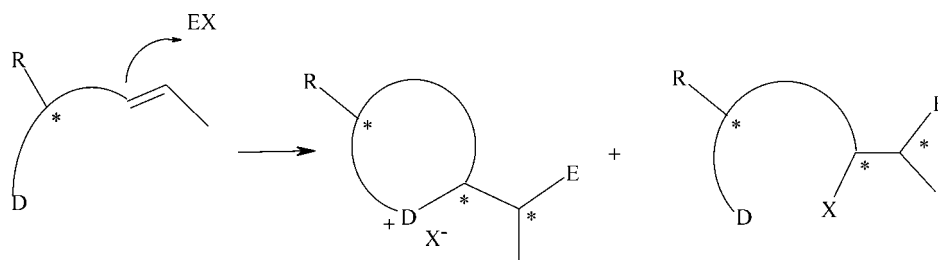


Схема 8

3. Механізми циклоутворення в реакціях приєднання до олефінів та ацетиленів

3.1 Реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації олефінів і ацетиленів

Серед чисельних реакцій, в результаті яких утворюються гідровані гетероцикли і гетероциклічні системи, особливо цікавими є реакції електрофільного приєднання до ненасичених поліфункціональних систем. Цей тип реакцій, з одного боку, є важливим для практичного використання при одержанні різноманітних типів гетероциклічних сполук та гетероциклічних систем, з іншого — ці реакції є прекрасними моделями для дослідження тонких механізмів реакцій електрофільного приєднання до кратних вуглець-вуглецевих зв'язків.

За допомогою реакцій електрофільної гетероциклізації можна одержувати гетероцикли не тільки з одним гетероатомом у молекулі (кисень, азот, сірка, фосфор та інші), але й гетероцикли з двома та більше гетероатомами в молекулах, а також анельовані системи.

Для ненасичених молекул ациклічної будови перетворення можна подати схемою 8.

При дослідженні цих реакцій основну увагу зосереджено на виявленні загальних закономірностей їх перебігу, встановленні залежності між будовою реагентів і їх реакційною здатністю, селективністю, кінетикою і механізмами перетворень.

У результаті досліджень реакцій йодування ненасичених аліфатичних, аліциклічних кислот, спиртів, кетонів і альдегідів були знайдені шляхи регіота стереоконтролю утворення йодолактонів, дигідро- і тетрагідофуранів та інших сполук. Висока стереоселективність йодоциклізації цих сполук зумовлена *транс*-приєднанням йоду до подвійних або потрійних зв'язків ненасичених субстратів. Виявлено вплив гідроксильної групи в алільному положенні пентен-4-олів-1 та алілоцтових кислот на переважне утворення *цис*-заміщених тетрагідруранів і *цис*-заміщених лактонів [26, 27].

Вивчено вплив на реакційну здатність замісників у алілоцтових кислотах, їх гемінальних алкільних і фенільних груп на перебіг реакцій циклоутворення. Встановлено, що стереохімія утворення чотири-, п'яти- та шестичленних лактонів і циклічних етерів у реакціях галогеноциклізації заміщених ненасичених кислот і спиртів визна-

чається співвідношенням швидкостей утворення інтермедіатів, стеричною і електронною природою замісників у ненасичених молекулах, які впливають на стан їх конформаційної рівноваги в розчинах.

Досліджено стеричний вплив замісників в алкільних та арильних групах, які знаходяться біля атома азоту, на швидкість йодування N-заміщених аліламінооцтових кислот.

Структурне закріплення реакційних центрів ненасичених молекул сприяє значному зростанню швидкості циклізації, наприклад, швидкість йодолактонізації аніонів *цис*-3,6-ендометилен- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбонової кислоти на два порядки вища, ніж швидкість йодолактонізації аніона *цис*- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбонової кислоти [27].

Вивчено вплив природи електрофільного реагенту на напрямок приєднання і співвідношення продуктів галогенування солей ненасичених карбонових кислот і ненасичених амінів. Встановлено, що співвідношення виходів продуктів циклізації до виходів продуктів ациклічного (змішаного) приєднання залежить від активності електрофільного агента, будови ненасиченої сполуки і нуклеофільності функціональної групи. Відносні виходи циклічних продуктів при дії на ненасичені сполуки слабких електрофілів зростають [27].

На відміну від реакції ациклічного "простого" або "змішаного" приєднання галогенів, відмінність у реакційній здатності подвійних і потрійних вуглець-вуглецевих зв'язків для реакцій внутрішньомолекулярного електрофільного приєднання нівелюється.

Кінетично і термодинамічно обґрунтовано, що реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації ненасичених поліфункціональних сполук, будова яких дозволяє утворення п'яти-, шести- і, рідше, семичленних гетероциклів, більш вигідні, ніж відповідні реакції ациклічного приєднання. З декількох наявних функціональних груп молекул ненасичених сполук у реакцію циклоутворення, в першу чергу, вступає найбільш нуклеофільна функціональна група.

Кінетика реакцій циклоутворення при йодуванні ненасичених поліфункціональних сполук описується рівнянням другого порядку. Швидкість циклізації ненасичених сполук під дією йоду для одного розміру кільця збільшується із збільшенням нуклеофільності функціональної групи. Для однотипних структур ненасичених сполук

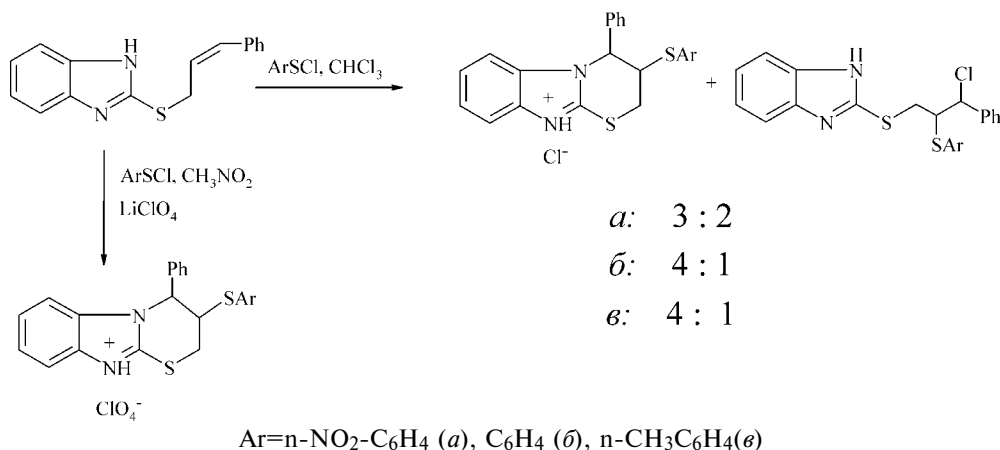


Схема 9

внесок замісників у реакційну здатність описується кореляційними рівняннями Гамета-Тафта.

Детально вивчена і реакційна здатність різних функціональних груп у реакції галогеноциклізації ненасичених сполук, що містять спиртові, карбонильні, амідні, амідинні, амініні, енамініні, оксимні, N-оксидні, епоксидні, сульфідні, дисульфідні, сульфогрупи тощо.

Знайдено, що при галогенуванні енамінів 2-алілциклопентанону(гексанону) дія галогену спрямовується на енаміній подвійний зв'язок, що приводить до утворення імінієвої солі. Завдяки рівноважному приєднанню йоду до енамінів 2-алілциклопентанону одержані продукти йодоциклізації — похідні гексагідроіндолу. Йодування 1-N,N-циклоалкіламіно-2-алкілциклоалканів приводить до утворення з кількісними виходами похідних октагідроіндолу.

Виявлено, що йодування N,N-діалкіламіно-3-метилбутенів-2 проходить через проміжне утворення азетидинового кільця [28].

Встановлені закономірності арилсульфенілхлорування для ряду S-алкеніл та S-алкінілзаміщених ди-, три, тетраазотовмісних гетероциклів. В неполярному середовищі переважають переважно *AdE* реакції з утворенням продуктів проти правила Марковнікова. В полярному середовищі утворюються переважно продукти внутрішньомолекулярної циклізації за правилом Марковнікова, причому з кількісними виходами при додаванні в реакційне середовище добавок перхлорату літію [29, 30] (схема 9).

Реакція ArSCL з S-цинамілзаміщеним 2-меркаптобензімідазолом у хлороформі перебігає з утворенням суміші продуктів циклізації та приєднання у співвідношенні, яке залежить від будови арильного фрагменту сульфенілхлориду. При взаємодії субстрату з n-NO₂C₆H₅SCL в нітрOMETANІ в присутності перхлорату літію отримується тільки перхлорат тригідротіазинобензімідазолію.

3.2. Кінетика, механізм і селективність трансанулярної циклізації дієнів біцикло-нонанового ряду

Дослідження кінетики і механізму реакцій трансанулярної циклізації неспряжених дієнів має зна-

чення як для загальної теорії процесів електрофільного приєднання, так і синтезу природних сполук.

Вперше за допомогою методу “зупиненого струменя” досліджена кінетика реакцій йоду і бромую з рядом дієнів біциклононанової структури та знайдено від’ємний температурний коефіцієнт швидкості реакції. На основі кінетичних досліджень і термохімічних даних запропонована схема молекулярно-іонного механізму трансанулярного приєднання галогенів до неспряжених біциклічних дієнів. Він включає стадії послідовного утворення комплексів дієну з галогеном складу 1:1 і 1:2, синхронне перегрупування молекулярного комплексу складу 1:2 в іонну пару без збільшення внутрішньої енергії і рекомбінацію останньої [31].

Знайдено селективний метод одержання біфункціональних похідних адамантану за допомогою реакції трансанулярного бромуювання неспряжених дієнів у присутності кисень- і азотовмісних нуклеофільних добавок.

Новий напрямок досліджень механізму і селективності реакцій трансанулярного приєднання фтору і перфтороалкільних реагентів до циклічних дієнів, ненасичених карбонових кислот і спиртів успішно почав розроблятися в останні роки. В результаті цих досліджень знайдено багато селективних синтетичних методів одержання похідних фторованих адамантанів, фторолактонів, норадаммантанів.

Встановлено зв'язок між механізмом і регіоселективністю трансанулярної циклізації дієнів біциклононанового ряду (схема 10).

Показано, що дієни, в яких одна екзоциклічна метиленова група має CH₃- або C₆H₅-замісники, циклізується при дії галогенів з утворенням адамантанів з метильним або фенільним замісниками в каркасі адамантану (схема 10, шлях a) згідно з полярним *AdE* механізмом [31]. Навпаки, фтороциклізація цих дієнів при дії селектофтору і XeF₂ приводить до фторованих адамантанів з метильними і фенільними замісниками в ланцюгу, що обумовлюється перебігом реакції у відповідності з механізмом одноелектронного переносу

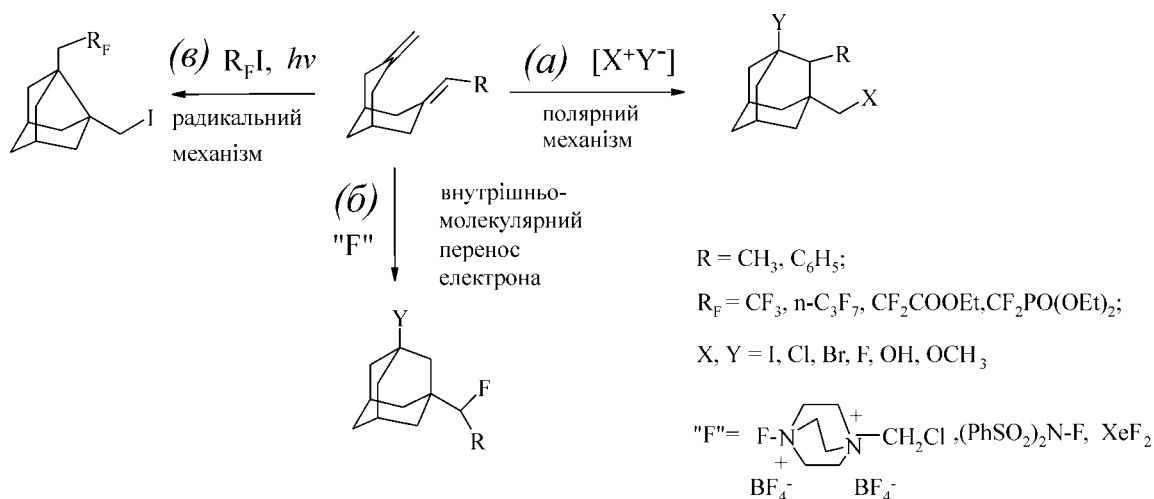


Схема 10

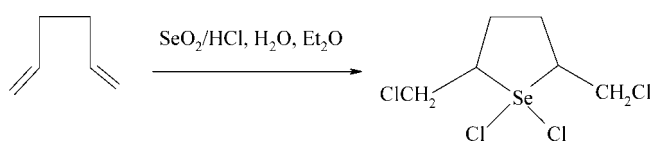


Схема 11

(схема 10, шлях б), який був встановлений за допомогою квантово-хімічних розрахунків [32].

Знайдено, що радикальна циклізація диметилбенбіклононану під дією електрофільних поліфтороалкільних радикалів селективно приводить до утворення похідних норадамантану, а не адамантану. Квантово-хімічні розрахунки "ab initio" показали, що хемоселективність радикальної циклізації завдячує електрофільним властивостям фторованих радикалів і ефективній взаємодії проміжного норадамантанового радикалу з перфтороалкільним реагентом (схема 10, шлях б) [33].

3.3. Міжфазна гетероциклізація олефінів та ацетиленів тетрагалогенідами селену і телуру

Розвиваючи дослідження реакцій внутрішньо-молекулярної циклізації, співробітники відділу разом з кафедрою органічної хімії Ужгородського національного університету розробили їх новий варіант. На прикладах селено- і телурогалогенування дієнів та функціональнозаміщених олефінів і ацетиленів запропоновано проведення цих реакцій у міжфазних умовах вода — діетиловий етер. Запропоновано отримувати тетрагалогеніди селену і телуру відповідних діоксидів їх розчиненням у галогеноводневих кислотах. Цей підхід до синтезу селено- і телуровмісних органічних сполук було відпрацьовано на значній кількості субстратів різної будови, зображених на схемі 11.

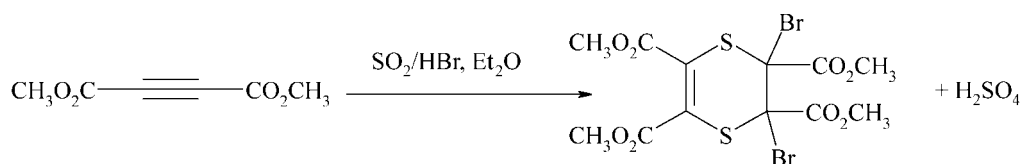


Схема 12

У результаті проведення реакцій в такій послідовності вдалося не тільки збільшити виходи гетероциклічних сполук у порівнянні з такими перетвореннями у гомогенних умовах, але й спростити їх виділення і очистку, а також поліпшити умови безпеки при роботі з ними [34].

Високу ефективність міжфазних реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації ненасичених поліфункціональних сполук продемонстровано на прикладах одержання селено- і телуровмісних гетероциклів і гетероциклічних систем.

3.4. Окиснювальна гетероциклізація електронодефіцитних ацетиленів

Відкрита нова реакція окиснювально-відновної галогеноциклізації електронодефіцитних ацетиленів на основі взаємодії діоксидів халькогенів і галогеноводнів, яка приводить до утворення функціонально заміщених сірко- і селеновмісних гетероциклічних сполук. Знайдено її нові варіанти, встановлено закономірності впливу електронодефіцитної природи замісників біля потрібного зв'язку на конкурентний розвиток реакції циклізації та ациклічного приєднання галогенідів халькогенів (схема 12).

Досліджено вплив природи розчинників на хемоселективність реакції. Розчинники, молекули яких схильні до сильної сольватації тетраброміду селену, а також діоксиду сірки, знижують реакційну здатність цих реагентів і сприяють підвищенню селективності реакції приєднання. Розчинники, що мають основний характер, гальмують перебіг реакції [35, 36].

3.5. Реакції вердазильних радикалів

Досліджені механізми взаємодії стабільних вердазильних радикалів із широким спектром різних типів органічних сполук, особливо таких, які мі-

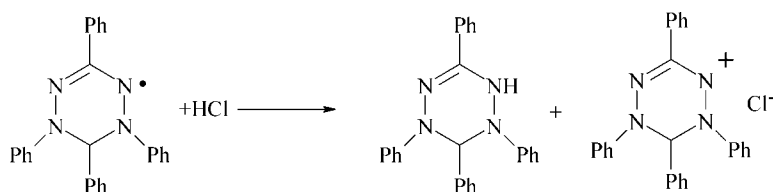


Схема 13

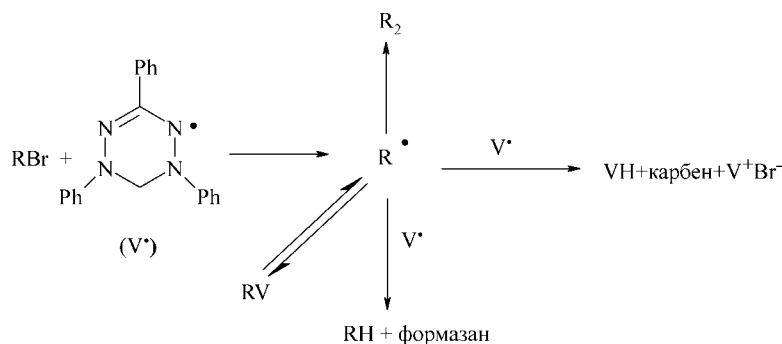


Схема 14

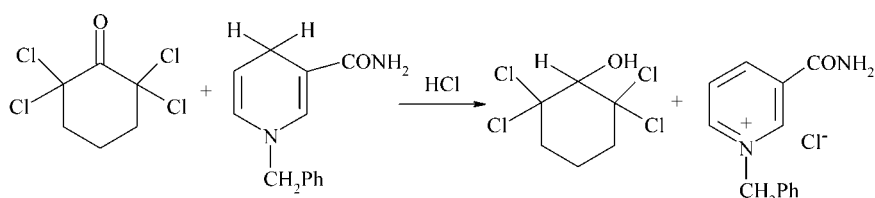


Схема 15

стять у молекулах “позитивовані” атоми галогенів. У результаті виконаних досліджень виявлена їх унікальна можливість реагувати з активними проміжними частинками різної хімічної природи: катіонами, аніонами, карбенами, нейтральними молекулами тощо. Ця властивість вердазильних радикалів дає можливість використання їх як “пастки” для ідентифікації активних проміжних частинок у хімічних реакціях [37].

Значна увага приділена вивченню реакцій диспропорціювання трифенілвердазильних радикалів у кислому середовищі, реакціям окиснення органічними окисниками та неорганічними солями [38].

Досліджено взаємодію вердазильних радикалів з алкіл-та арилгалогенідами [39] (схема 14).

3.6. Дослідження механізму SET

Виконано цикл досліджень, які стосуються реакцій тетрагалогенонкетонів з одноелектронними відновниками різної природи — органічними сполуками та металами (Cu, Fe) в органічних розчинниках різної полярності. Встановлено іон-радикальний механізм цих процесів за участю та без участі кисню повітря. Знайдені умови розчинення металів платинової групи в неполярних розчинниках при перебігу цих реакцій та досліджено механізм їх фотохімічного ініціювання [40, 41] (схема 15).

Встановлено механізм димеризації та полімеризації йодидів тривалентного фосфору в умовах фотохімічних реакцій та під впливом органічних основ [42].

Для вивчення антиоксидантних властивостей хінонів та їх похідних застосовано метод циклічної

вольтамперометрії. Знайдено закономірності у реакційній здатності хінонів у реакціях з аніон-радикалом кисню, що дозволяє прогнозувати їх антиоксидантні властивості [43].

3.7. Концепція амбівалентності і амбіфільності — загальний підхід для теоретичного моделювання реакційної здатності органічних сполук

Значним внеском у теоретичні основи органічних реакцій є розроблений у відділі механізмів органічних реакцій загальний підхід до проявів амбівалентності сполук в органічних реакціях. Встановлені кількісні характеристики явища амбівалентності систем, що реагують, розроблені концепції міжмолекулярної та іманентної амбівалентності, на основі яких створені принципово нові теоретичні моделі хімічної реакційної здатності та селективності на рівні “конструювання” бар’єру, що дає змогу ефективно прогнозувати напрямки різних типів органічних реакцій, розроблено та запропоновано наблизений і точний варіанти оцінки його величини. Теоретично та експериментально обґрунтовано явище амбіфільності вільних радикалів. У рамках теорії функціоналу густини дано нове обґрунтування і теоретичний доказ принципу ЖМКО [44].

Висновки

В узагальненому матеріалі висвітлені найважливіші результати досліджень відділу механізмів органічних реакцій ІОХ НАН України впродовж 1947-2009 рр.

Література

1. Смирнов-Замков И.В., Шилов Е.А. // ДАН СССР. — 1949. — Т. 67, №4. — С. 671-674.
2. Смирнов-Замков И.В. // ДАН СССР. — 1952. — Т. 53, №6. — С. 869-871.
3. Шилов Е.А., Купинская Г.В. // ДАН СССР. — 1951. — Т. 81, №4. — С. 621-625.
4. Шилов Е.А. // ДАН СССР. — 1952. — Т. 84, №5. — С. 1001-1003.
5. Шилов Е.А., Миронова Д.Ф. // ДАН СССР. — 1957. — Т. 115, №3. — С. 564-567.
6. Шилов Е.А., Шилов А.Е. // ДАН СССР. — 1953. — Т. 91, №4. — С. 873-876.
7. Островерхов В.Г., Шилов Е.А. // Укр. хим. журн. — 1956. — Т. 22, вып. 2. — С. 743-753.
8. Дворко Г.Ф., Карпенко Т.Ф., Миронова Д.Ф. // Укр. хим. журн. — 1965. — Т. 31, вып. 11. — С. 1177-1182.
9. Шилов Е.А., Смирнов-Замков И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1951. — №1. — С. 32-41.
10. Сергучев Ю.А., Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Шилов Е.А. // Укр. хим. журн. — 1972. — Т. 38, №11. — С. 1156-1160.
11. Стецюк Г.А., Сергучев Ю.А. // Укр. хим. журн. — 1975. — Т. 41, №4. — С. 400-405.
12. Шилов Е.А., Сергучев Ю.А., Сергеев Г.Б. и др. // ДАН СССР. — 1971. — Т. 197, №5. — С. 1096-1099.
13. Сергеев Г.Б., Сергучев Ю.А., Смирнов В.В. // Усп. химии. — 1973. — Т. 92, №9. — С. 1545-1573.
14. Сергеев Г.Б., Сергучев Ю.А. // ТЭХ. — 1968. — Т. 4, №3. — С. 406-407.
15. Конюшенко В.Г., Сергучев Ю.А. // ТЭХ. — 1973. — Т. 9, №3. — С. 343-349.
16. Сергучев Ю.А., Шилов Е.А. // ДАН СССР. — 1976. — Т. 155, №6. — С. 1383-1386.
17. Ильченко Н.Н., Сергучев Ю.А., Горб Л.Г., Гуцуляк Р.Б. // ТЭХ. — 1996. — Т. 32, №1. — С. 17-19.
18. Сергучев Ю.А., Конюшенко В.Г. // ЖОрХ. — 1975. — Т. 11, №3. — С. 465-471.
19. Гуцуляк Р.Б., Сергучев Ю.А. // ТЭХ. — 1985. — Т. 21, №5. — С. 567-572.
20. Сергучев Ю.А., Гуцуляк Р.Б. // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51, №6. — С. 652-654.
21. Вайнштейн Ф.М., Шилов Е.А. // ДАН СССР. — 1958. — Т. 123, №1. — С. 93-96.
22. Вайнштейн Ф.М., Шилов Е.А. // ЖОХ. — 1958. — Т. 28. — С. 782-787.
23. Вайнштейн Ф.М., Каменичная Н.И., Томиленко Е.И., Шилов Е.А. // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12, вып. 1. — С. 95-99.
24. Сергучёв Ю.А., Давыдова В.Г., Махоньков Д.И., Белецкая И.П. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22, №6. — С. 1121-1126.
25. Стецюк Г.А., Сергучёв Ю.А. // ЖОХ. — 1981. — Т. 51, вып. 11. — С. 2564-2570.
26. Станинец В.И., Шилов Е.А. // Усп. химии. — 1971. — Т. 40, №3. — С. 491-512.
27. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефиоров Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. — К.: Наукова думка, 1990. — 156 с.
28. А.с. СССР 788655 МКИ³ С. 07 С 47/21С 07 С 45/47 — №2827113/01. — Заявл.: 06.07.1979 / Станинец В.И., Геваза Ю.И., Дегурко Т.А.
29. Васькевич А.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. — 2006. — Т. 72, №3-4. — С. 44-49.
30. Васькевич А.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. и др. // ЖОрХ. — 2007. — Т. 43, вып. 10. — С. 1530-1535.
31. Красуцкий П.А., Хоткевич А.Б., Сергучёв Ю.А., Юрченко А.Г. // ТЭХ. — 1985. — Т. 21, №1. — С. 52-56.
32. Нестеренко А.М., Пономаренко М.В., Лурье Л.Ф., Сергучёв Ю.А. // ТЭХ. — 2002. — Т. 38, №3. — С. 153-158.
33. Popotarenko M.V., Serguchev Yu.A., Popotarenko V.V. et al. // J. Fluorine Chem. — 2006. — Vol. 127. — P. 842-849.
34. Мигалина Ю.В., Станинец В.И., Лендел В.Г. и др. // ХГС. — 1977. — №2. — С. 38-62.
35. Зборовский Ю.Л., Левон В.Ф., Станинец В.И. // ЖОХ. — 1996. — Т. 66, вып. 11. — С. 1847-1850.
36. Левон В.Ф., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. // ЖОХ. — 1998. — Т. 68, вып. 2. — С. 288-291.
37. Томиленко Е.И., Станинец В.И. // ТЭХ. — 1985. — Т. 21, №5. — С. 613-615.
38. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. — К.: Наукова думка, 1984. — 252 с.
39. Томиленко Е.И., Станинец В.И., Кухарь В.П., Белецкая И.П. // ДАН СССР. — 1980. — Т. 52, №1. — С. 129-131.
40. Ясникова Н.А., Кондратенко Н.А., Узиенко А.Б., Станинец В.И. // ТЭХ. — 1986. — Т. 22, №3. — С. 302-309.
41. Станинец В.И., Яшникова Н.А., Узиенко А.Б. // Доп. АН УРСР, сер. Б. — 1983. — №1. — С. 47-49.
42. Химия элементоорганических соединений (Элементы III-V групп) / И.П.Белецкая, Е.И.Томиленко, Н.И.Каменская и др. — Л.: Наука, 1976. — С. 170-172.
43. Даценко С.Д., Станинец В.И., Игнатъев Н.В. и др. // Электрохимия. — 1997. — Т. 33, №40. — С. 1248-1252.
44. Воловик С.В., Дядюша Г.Г., Станинец В.И. Региоселективность и реакционная способность свободных радикалов в процессах свободнорадикального присоединения и ароматического замещения. — К.: Наукова думка, 1988. — 112 с.