

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №1-2, 2005** Химический журнал Армении

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.1 547.1+547.3+547.7

**К ВОПРОСУ КЛАССИФИКАЦИИ РЕАКЦИЙ
И РЕАГЕНТОВ ПО ИНГОЛЬДУ**

А. А. ГЕВОРКЯН, К. А. ПЕТРОСЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и И. Д. КАННИНГАМ

Институт органической химии НАН Республики Армении, Ереван
Университет Сарри, Гилфорд GU2 5XH, Химический факультет, Великобритания

Поступило 16 V 2004

Исследования по определению области приложения и ограничения принципов обобщенного правила элиминирования (ОПЭ) [1-3] показали, что при их учете удастся выявить и решить задачи [4-13] (в том числе не касающиеся элиминирования), о существовании которых трудно подозревать в рамках современных теоретических воззрений [14-21]. По всей видимости, обусловлено это тем, что, с одной стороны, принципы ОПЭ адекватно описывают природу донорно-акцепторного взаимодействия, происходящего с молекулой на пути ее превращения в продукт реакции, а с другой – той генетической связью, что существует между всеми типами органических реакций [14-21].

Очередная нетривиальная задача, которую удастся решить благодаря учету принципов, лежащих на основе ОПЭ, – выявление и исправление неточности в классификации реакций и реагентов К. Ингольда [14]. Поясним суть проблемы более подробно.

Как известно, согласно версии Ингольда [14], классификация реагентов и реакций проводится по признаку свойств реагента, являющегося инициатором химического превращения. Иначе говоря, взаимодействие считается нуклеофильным, если оно начинается благодаря большей активности нуклеофильного участника реакции, а электрофильной – если в ней решающую роль играет электрофил. В обоих случаях пассивный (атакуемый) компонент реакции называется субстратом. Например, в реакции брома с нафталином реагентом является

бром, а субстратом – нафталин по той причине, что это взаимодействие начинается и происходит именно благодаря высокой электрофильной активности брома, а не нуклеофильности кратных связей нафталина. Аналогично во взаимодействии, происходящем в условиях бимолекулярного элиминирования между метилатом натрия и хлоралканами, реагентом является метилат натрия, поскольку реакция происходит именно благодаря его высокой нуклеофильной активности, а не скрытой электрофильности углерода связи C-Cl.

Важным дополнением этого определения считается уточнение Ингольда о том, что *“можно чисто условно считать одно из двух реагирующих веществ “реагентом”, а другое “субстратом”, т.е. веществом, на которое воздействует реагент”* [14].

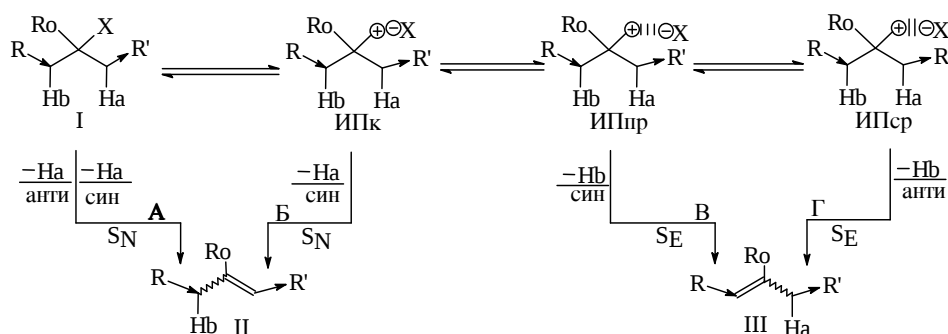
Это определение реакций и реагентов, так же как и приведенное выше уточнение, получило безоговорочное признание в органической химии (см. например [14-21]). Даже ИЮПАК [22] посчитал эту точку зрения настолько безупречной, что внес ее в свой глоссарий по терминологии по физической органической химии.

При рассмотрении этих представлений в свете принципов ОПЭ мы обнаружили, что с ними можно согласиться лишь частично, поскольку то уточнение, которое сделал Ингольд, и считается общепринятым [14-22], равносильно легализации приписки истинно электрофильной реакции к формально нуклеофильному и, наоборот, – истинной нуклеофильной реакции – к формально электрофильному типу взаимодействия; такая неопределенность нередко становится скорее источником дезориентации, чем путеводителем в установлении истинного механизма химического превращения. Наиболее очевидный пример тому – допущение существования так называемого мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 [14-21]. Согласно [14], этот тип реакции якобы реализуется в сольволитических условиях, т.е. по мере того, как из субстрата зарождаются электрофильные карбокатионы. Однако выясняется, что с точки зрения основных положений ОПЭ (и просто здравого смысла) существование такого типа превращения принципиально невозможно. Поясним нелогичность ситуации на примере принципов ОПЭ.

Как известно [1-5], ОПЭ основывается на том факте, что в модельной молекуле (I) соблюдается строгая зависимость между электронными свойствами заместителей, условиями реакции и регио- и стереохимией элиминирования. Если свойства заместителей молекулы (I) и условия реакции противодействуют гетеролизу связи C-X (C-нуклеофуг) так, что в реакцию вступает сама ковалентная молекула, наблюдается образование алкенов (II); если те же факторы, напротив, содействуют гетеролизу связи C-X до зарождения противоположных по сродству типов ионных пар, образуется смесь алкенов (II) и (III).

Соотношения последних находятся в регулярной зависимости от условий реакции и природы заместителей. В условиях, благоприятствующих зарождению контактной ионной пары (ИПк), образуются алкены (II), а в более благоприятных для развития гетеролиза, когда зарождаются пространственно- и сольватно-разделенные ионные пары (ИПпр и ИПср), – алкены (III). Иными словами, исходная молекула (I) и каждая из ее ионных пар (ИПк, ИПпр и ИПср) при элиминировании проявляют дискретные свойства: ковалентная молекула (I) и ее контактная ионная пара ИПк образуют алкены (II) (пути А и Б), а ионные пары ИПпр и ИПср – алкены (III) (пути В и Г); ИПк и ИПпр депротонируются *только* по схеме син-, а ИПср – *только* по схеме анти-элиминирования. Лишь сама ковалентная молекула (I) может депротонироваться как по схеме син-, так и анти-элиминирования (пути А и Б) [4].

Выявление этой дихотомии в поведении исходной молекулы (I) и ее ионных пар позволяет сделать ряд выводов, каждый из которых имеет прогностическую силу (см. например [6-13]). Но с точки зрения затронутой выше проблемы наиболее примечательно то, что алкены типа (III) образуются *только* по механизму *электрофильно-контролируемого* (S_E) превращения и *только* из *ионных пар ИПпр и ИПср*, а алкены (II) – *только* из самой ковалентной молекулы (I) или из ее контактной ионной пары ИПк и *только* по механизму *нуклеофильно-контролируемого* (S_N) их превращения.



R – электронодонор; R' – электроноакцептор; Ro – может иметь любые свойства R и R'; H_a – более, а H_b – менее протоноактивный атом водорода.

Таким образом, становится очевидным, что если механизм внутримолекулярной реакции ИПпр и ИПср с нуклеофилами (с электронами соседней связи C-H) является электрофильным процессом, то аналогичное *межмолекулярное* взаимодействие, каким по существу является сольволитическое замещение, обозначаемое символом S_N1 , не может быть нуклеофильным. Следовательно, осознание дезориентирующей роли такой неточности в определении природы (движущей силы) химической реакции и ее устранение **необходимость**.

ՄԻ ԴԻՏԱՐԿՈՒՄ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԻՆԳՈԼԴՅԱՆ

ԴԱՍԱԿԱՐԳՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ի. Դ. ՔԱՆՆԻՆԳՀԱՄ

Պոկման ընդհանրացման կանոնի սկզբունքների օգտագործման շրջանակների որոշման ընթացքում հաջողվել է ցույց տալ, որ նրա օգնությամբ հնարավոր է բացահայտել և լուծել նաև այնպիսի խնդիրներ, որոնց գոյությունը դժվար է կանխատեսել դասական պատկերացումների հիման վրա: Դա պայմանավորված է նրանով, որ առաջարկվող սկզբունքները մի կողմից իրատես են նկարագրում այն երևույթները, որոնք ռեակցիաների միջանկյալ վիճակներում տեղի են ունենում մոլեկուլների հետ, իսկ մյուս կողմից՝ այն գենետիկական կապով, որը գոյություն ունի բոլոր տեսակի քիմիական ռեակցիաների միջև: Առաջնորդվելով այդ մոտեցման սկզբունքներով հնարավոր է եղել նաև բացահայտել մի անձնություն, որը գոյություն ունի ռեակցիաների և ռեագենտների Բնգոլդյան դասակարգման մեջ: Բնչպես հայտնի է, համաձայն այդ դասակարգման ռեակցիայի ֆիլությունը (բնույթը) որոշվում է ռեակցիա հարուցող մասնիկի (ռեագենտի) բնույթով: Եթե այն էլեկտրոֆիլ բնույթի է՝ ռեակցիան կոչվում է էլեկտրոֆիլ, իսկ եթե նրա հարուցիչը նուկլեոֆիլային բնույթի է՝ նուկլեոֆիլ: Մակայն ժամանակին Բնգոլդը իր այս բնորոշմանը հավելել է նաև հետևյալը. «կարելի է գուտ պայմանականորեն ռեակցիոն մասնիկներից մեկին համարել «ռեագենտ», իսկ մյուսին՝ «սուբստրատ», այսինքն՝ մասնիկ, որի վրա ազդում է ռեագենտը»:

Սույն աշխատանքում ցույց է տրվում, որ սկզբունքային բնույթի բնորոշման մեջ նման անհետևողականությունը անթույլատրելի է և անընդունելի, քանի որ այն վերաբերվում է ոչ թե ինչ որ պայմանավորվածության, այլ մասնիկների բնատուր հատկությանը: Դա նշանակում է, որ նման մոտեցումը հավասարագոր է օրինականացնելուն, որ նուկլեոֆիլ կամ էլեկտրոֆիլ մասնիկը մեկ անվանվի էլեկտրոֆիլ, մեկ՝ նուկլեոֆիլ: Ահա թե ինչու անհնար է, որ բնության մեջ գոյություն ունենա մասնիկ, որն էլեկտրոֆիլ բնույթով օժտված լինելով հանդերձ՝ բացահայտի նուկլեոֆիլ ռեակցիա և՛ հակառակը: Հետևապես՝ բնության մեջ իրական S_N1 տիպի նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիա գոյություն ունենալ չի կարող, իսկ նկատված անձնության վերացումն անհրաժեշտություն է:

ON THE INGOLD'S CLASSIFICATION OF REACTANTS AND REACTIONS

A. A. GEVORKYAN, K. A. PETROSYAN, A. S. ARAKELYAN and I. D. CUNNINGHAM

During the investigation on the scope and limitations of the Unified Rule of Elimination (URE) it becomes possible to show that the principles of this Rule have general utility for all types (substitution, addition, elimination and rearrangement) of organic reactions. This is motivated by the fact that the URE principles adequately describe the donor-acceptor interactions occurring in transition states and due to the genetic relation existing between the mechanisms of organic reactions.

These ion-pair principles allow also to reveal the correctness in the classification of reactions and reagents in organic chemistry as illustrated in this paper for the 'so called' S_N1 reaction.

It is known that, according to the established (Ingold's) versions, the classification of reagents and reactions is based on the properties of interacting molecules. In other words, a reaction is considered as a nucleophilic one, if it starts due to the nucleophilicity of the reagent. Conversely, the reaction is recognized as an electrophilic one, if it is initiated by the electrophilic particle. In both cases the "passive" component of reaction is termed "substrate". However, according to Ingold "it is, of course, a pure

convention as to which of two interacting substances is regarded as “the reagent”, and which “the substrate”, that is, the substance on which the reagent acts”.

Ingold’s definition without doubt is rather entrenched in organic chemistry. Even the IUPAC commission adopted this point of view and introduced it into glossaries of terms of physical organic chemistry. However, we believe that Ingold’s this “clarification” leads to uncertainty and can rather disorientate, than serve as a guiding principle for the determination of organic reaction mechanisms.

The most obvious example of this inaccuracy is the assumption on so-called monomolecular nucleophilic substitution, designated as S_N1 . This type of reaction is realized under solvolytic conditions, when from the substrate an **electrophilic carbocationic** species are generated. In the second stage of reaction, these species interact with a nucleophile, leading to substitution product. However, comparing the traditional view with the ion-pair principles of the URE, one can see that the existence of a true S_N1 mechanism is **impossible**. Really in these conditions the species are generated (spatially and solvate separated ion pairs – see the URE principles), the reactions of which with nucleophiles (electron donors) may be only electrophilic in nature. It means that the registration of the properties (nucleophilic in the nature), which are dramatically opposite to those naturally inherent properties (the electrophilic ones) to these particles, must be excluded at all, and the existence of the true S_N1 type monomolecular substitution in nature is impossible. Hence the comprehension of the disorientating role in the definition of the reaction nature (of the driving forces) and its elimination is necessity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М. // ЖОрХ, 1987, т. 23, №8, с. 1660.
- [2] Геворкян А.А., Аракелян А.С. Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №3, с. 204.
- [3] Gevorgyan A.A., Arakelyan A.A., Cockerill A.F. Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [4] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х. // ЖОХ, 2001 т. 71, вып. 5, с. 776.
- [5] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А. // ЖОХ, 2000, т. 70, №10, с. 1757.
- [6] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. // ЖОХ, 2002, т. 72, №5, с. 821.
- [7] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А. // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 2, с. 315.
- [8] Геворкян А.А., Саргсян М.С. // ЖОрХ, 1990, т. 26, вып. 8, с. 1810.
- [9] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г. // ЖОХ, 1997, т. 67, вып. 6, с. 1050.
- [10] Геворкян А.А., Казарян П.И., Авакян С.В., Симонян Э.С. // ХГС, 1989, №3, с. 309.
- [11] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г. // Арм.хим.ж., 1994, т. 47, №1-3, с. 152.
- [12] Геворкян А.А. Тезисы международной конференции по фотохимии памяти Дж. Чамичиана, Ереван, 13-14 октябрь, 1997, с. 12.
- [13] Геворкян А.А., Аракелян А. С., Авакян О.В., Обосян Н.Г. // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 2, с. 315.
- [14] Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, 1056 с.

- [15] Днепро́вский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии, Л., Химия, 1979, 520 с.
- [16] Lowry Th.H., Richardson S.K. Mechanism and theory in organic Chemistry. New York, 1981, 506 p.
- [17] Saunders W.H., Cockerill A.F. Mechanism of Elimination Reactions, New York, 1973, 480 p.
- [18] Cockerill A.F., Harrison R.G. in Chemistry of Double-Bonded Functional Groups. London; New York; Sydney; Tokyo, 1977. Suppl. A. p.149.
- [19] McLennan D.J. // Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2999.
- [20] Eliel E.L., Wilen S.H. Stereochemistry of Organic Compounds, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, Wiley & Sons, 1994, 1267 p.
- [21] Потапов В.М. Стереохимия, М., Химия, 1988, 464 с.
- [22] Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 5, Физическая органическая химия. М., 1985, 380 с.