

54

A15

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Н. Д. АНТОНОВА

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ПРОТО(ДЕЙТЕРО)ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЯ
И ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА
БЕНЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РТУТИ**

Автореферат диссертации
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители: академик О. А. РЕУТОВ,
канд. хим. наук Ю. Г. БУНДЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1965

54
A15

СК

Работа выполнена в лаборатории теоретических проблем органической химии химического факультета МГУ.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени заседания будет сообщено в газете "Вечерняя Москва" за 10 дней до защиты.

Ориентировочно защита назначена на 1965г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Дата отправки автореферата

1965г.

Ученый секретарь
кандидат химических наук

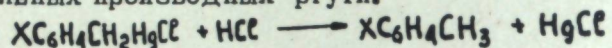
Н.Б. Куплетская

254656

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является частью проводимых в лаборатории теоретических проблем органической химии МГУ исследований, посвященных изучению кинетики и механизма реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. В качестве объекта исследования была избрана типичная реакция электрофильного замещения — протодеметаллирование (кислотное расщепление) бензильных производных ртути.



Первая часть работы состояла в изучении влияния заместителей на скорость и термодинамические параметры рассматриваемой реакции, исследовании и обсуждении возможности применения уравнения Гаммета к данной реакционной серии.

Наличие ярко выраженного σ - π сопряжения связи С-Нг с π -системой ядра, которое проявляется в УФ-спектрах, делало также систему бензилмеркурхлорида (БМХ) весьма интересной с точки зрения возможности протекания в ней реакции с переносом реакционного центра.

Для более детального изучения механизма рассматриваемой реакции был применен изотопный метод, позволивший получить значительно более полную информацию о характере процесса. Была исследована реакция дейтеродеметаллирования БМХ, определено значение первичного изотопного эффекта (ИЭ), осуществлено выделение продуктов реакции и определен их состав с помощью методов дейтероанализа, ИК- и масс-спектрометрии.

На примере реакции БМХ, меченых дейтерием в различные положения ядра и α -положение, были определены величины вторичных ИЭ. Теория вторичных ИЭ разработана главным образом для реакций неуклеофильного замещения и дает возможность лишь в лучшем случае полуколичественной интерпретации величин вторичных ИЭ. Тем не менее изучение этих величин является источником ценных дополнительных сведений при обсуждении применимости той или иной реакционной схемы. В настоящей работе сделана попытка применения

теории вторичных ИЭ при обсуждении вопроса о характере лимитирующей стадии рассматриваемой реакции электрофильного замещения.

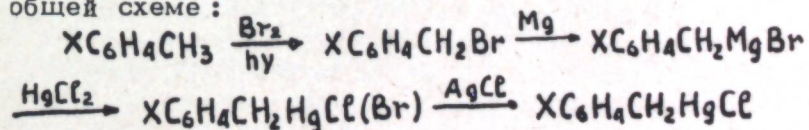
Значительная часть работы посвящена исследованию обнаруженного в работе явления изотопного обмена водорода в БМХ на дейтерий, являющегося, по-видимому, первым примером реакции изотопного обмена в истинном металлоорганическом соединении.

Полученные данные позволили предложить механизм реакций прото(дейтеро) деметаллирования и изотопного обмена водорода БМХ, который обсуждается в свете современных представлений о роли π - и σ -комплексов при электрофильном замещении. Обсуждается также вопрос о промежуточном образовании "таутомерной формы толуола" (метиленициклогексадиена), являвшейся предметом длительных дискуссий (П.П.Шорыгин, А.И.Бродский) и полученной в 1960 году Бейли.

В рамках представлений о внутримолекулярных ИЭ водорода при обсуждении лимитирующей стадии процесса рассматриваются величины ИЭ элиминирования водорода из σ -комплекса и метиленициклогексадиеновой структуры.

1. Синтез и УФ-спектры замещенных бензилмеркурхлоридов (Х-БМХ)

Для изучения влияния заместителей на скорость и термодинамические параметры реакции протодеметаллирования был осуществлен синтез ряда неописанных ранее замещенных БМХ. Синтезы проводились по следующей общей схеме:



Были синтезированы Х-БМХ, где Х = м-, п-бром, о-, м-, п-фтор, о-, м-, п-метил. Были получены также о-, м-, п-хлор и о-нитро БМХ и изучены УФ-спектры диоксановых растворов впервые полученных соединений и соединений, описанных ранее. Особенности УФ-спектров — отсутствие бензольной структуры спектра и необычно высокие значения коэффициентов молярного поглощения, приближающихся по величине к соответствующим

значениям для $\pi-\pi$ и π -р сопряженных систем, - позволили сделать вывод о наличии ярко выраженного сопряжения связи C-Hg с π -системой ядра в БМХ и X-БМХ.

П. Изучение кинетики реакции протодеметаллирования замещенных бензилмеркурхлоридов

Изучено взаимодействие БМХ и X-БМХ с хлористым водородом в среде абсолютного диоксана. Кинетика реакции изучена спектрофотометрически по изменению концентрации ртутной соли в условиях псевдомономолекулярности по кислоте методом отдельных проб в интервале температур 120-150° С. Порядок реакции по БМХ, определенный по периодам полупревращения, близок к 1. Изменение оптической плотности при протодеметаллировании замещенных БМХ также следует кинетическому уравнению первого порядка. В табл. 1 приведены вычисленные значения констант 1 порядка для T = 383°K, их относительные значения, значения энергии и энтропии активации и логарифма предэкспоненциального множителя.

Попытки применения к данной реакционной серии уравнения Гаммета с использованием констант σ Гаммета, σ^+ Брауна, а также σ^* не дали положительных результатов. Наиболее интересно влияние замещения в орто-положении по отношению к хлормеркурметильной группе. Метильная группа в этом случае ускоряет реакцию гораздо менее значительно, чем из мета- и пара-положений; наличие фтора в о-положении к замедлению реакции; с о-С БМХ реакция не идет.

Необычный характер влияния заместителей и наличие ясно выраженного $\sigma-\pi$ сопряжения позволили выдвинуть предположение о возможности переноса реакционного центра в данной системе.

Ш. Изотопный обмен водорода в бензилмеркурхлориде

Применение изотопно меченого агента (хлористого дейтерия) позволило обнаружить явление изотопного обмена водорода БМХ на дейтерий.

$[БМХ] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ м/л,

$[HCl]_0 = 2,02$ м/л

Таблица 1

X	Положение заместителя	E акт.	$\ln A \Delta S$ акт.	K. 10^2 мин. ⁻¹	K _{отн.}	
H		15,5	14	-38	1,30	1
Cl		12,6	7,8	-46	1,5	1,15
Br		14,1	11	-41	2,7	2,1
F	пара-	18,0	14,8	-32	1,8	1,38
CH ₃		10,2	6,5	-48	9,3	7,1
Cl		11,0	5,9	-49	1,7	1,30
Br		9,7	4,8	-50	2,2	1,7
F	мета-	14,2	10,6	-40	3,0	2,3
CH ₃		16,6	15,3	-31	16,5	12,7
Cl		16,6	15,3	-31	16,5	12,7
F		16,6	15,3	-31	16,5	12,7
CH ₃	орто-	16,8	12,7	-36	1,0	0,77
NO ₂		13,7	10,5	-40	5,6	4,3

Реакция не идет

Реакция идет мгновенно

Дейтероанализ БМХ, выделенного на глубине, соответствующей примерно половине превращения его исходного количества при 130°C, дал содержание дейтерия, равное 0,33 Д/моль.

Можно было ожидать, что наиболее реакционноспособными в реакции электрофильного изотопного обмена окажутся атомы водорода бензольного ядра БМХ, обогащенного электронной плотностью вследствие σ - π сопряжения связи С-Н₉ с ядром. Это было подтверждено переводом выделенного БМХ в бензилбромид и окислением последнего до бензойной кислоты. С точностью до ошибки определения было показано, что весь дейтерий, вступивший по реакции обмена, находится в бензольном ядре.

Можно было ожидать также, что наиболее уязвимыми для электрофильной атаки при реакции изотопного обмена окажутся о- и п-положения ядра. Для проверки этого предположения выделенный БМХ был восстановлен с помощью литийалюминийгидрида до толуола и последний проанализирован методом ИК-спектрометрии. Известно, что о-, м- и п-дейтеротолуолы имеют интенсивное характеристическое поглощение, обусловленное внеплоскостными деформационными колебаниями, включающими дейтерий, максимумы которого находятся соответственно при 631, 645 и 807 см⁻¹. Изучение ИК-спектра образца толуола, полученного восстановлением выделенного БМХ, показало, что он состоит почти исключительно из о-^d-толуола. На основании калибровочных кривых, полученных для эталонных смесей о-^d и п-^d-толуолов, отношение количества о-^d и п-^d-толуолов в полученном образце можно оценить как 25:1. Такая высокая селективность обмена является аномальной; в этом отношении исследованная реакция резко отличается от известных реакций электрофильного изотопного обмена водорода в ароматическом ядре, где отношение k_o/k_p обычно близко к 1. Возможные причины такой аномалии обсуждаются ниже при рассмотрении общей реакционной схемы.

Была изучена кинетика реакции изотопного обмена БМХ в условиях псевдомолекулярности по кислоте, что позволяет провести расчет кинетической схемы дан-

ной реакции. Расчет констант скоростей изотопного обмена был проведен по схеме параллельно-последовательной реакции в пренебрежении ИЭ реакции обмененной соли (который, как показали дальнейшие исследования, действительно имеет малую величину) и без учета обратного обмена (возможность пренебрежения которым была также подтверждена дальнейшими исследованиями). При этих упрощающих допущениях кинетика реакции изотопного обмена описывается простой зависимостью, имеющей вид $K_{и.о.} = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{A}{A_0} + 1 \right)$, где $\frac{A}{A_0}$ - отношение концентраций меченой дейтерием и легкой соли, найденное из данных дейтероанализа. Вычисленные величины приведены в табл. П.

Таблица П^{x/}

$$[БМХ]_0 = 0,25 \text{ м/л}, \quad [ДС\ell]_0 = 2,5 \text{ м/л}$$

t °C	τ мин.	% превращ.	$K_{и.о.} \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$
	11	25	1,88
120	37	50	3,63
	80	70	4,03
130	22	50	5,8
140	11	50	9,5

Увеличение скорости обмена с увеличением глубины превращения объясняется, видимо, комплексобразованием ДС ℓ с образующейся в ходе реакции сулемой.

Сравнение величины констант скоростей изотопного обмена, полученных для одной и той же глубины превращения при различных температурах, позволило вычислить термодинамические параметры реакции: $E_{акт} = 15,4$ ккал/моль; $\Delta S_{акт.} = -38$ энтр. ед.; $\ln A = 12,4$.

x/ изотопное обогащение воды, использованной для получения ДС ℓ , составляло 99,6%.

1У. Перенос реакционного центра при дейтеро-деметаллировании БМХ

С целью проверки предположения о возможности переноса реакционного центра в исследуемой системе было проведено изучение состава продуктов дейтеродеметаллирования БМХ. Продукт реакции деметаллирования - толуол - был исследован методами дейтероанализа, ИК - и масс-спектрометрии. Предварительно холстыми опытами было показано, что толуол в условиях реакции (раствор в абс. диоксане, $[D_2C_6] = 2,5$ м/л, $T = 120-150^{\circ}C$) не обменивает водорода как в отсутствие сулемы, так и в ее присутствии. Результаты анализа толуолов (Т) и соответствующих им бензойных кислот (БК) приведены в табл. Ш (для сравнения приведены также результаты дейтероанализа БМХ).

Рассмотрение данных табл. Ш позволяет сделать ряд интересных выводов:

а) Содержание дейтерия в ядре образующегося толуола на всех глубинах превращения значительно превышает дейтеросодержание БМХ. Это однозначно свидетельствует о том, что обмен БМХ является не единственным и даже не главным источником появления дейтерия в ядре толуола и позволяет предположить, что вступление дейтерия в бензольное ядро происходит в ходе реакции дейтеродеметаллирования, которая в этом случае должна протекать с переносом реакционного центра по системе σ - π сопряжения от экзотического углеродного атома в бензольное ядро.

б) С точностью до ошибки определения толуол содержит дейтерий (так же, как и выделенный БМХ) только в о-положении ядра. Это позволяет предположить, что и изотопный обмен и реакция с переносом реакционного центра имеют единый механизм.

в) Масс-спектрометрический анализ показал значительное содержание в выделенных толуолах дейтерированных продуктов, количества которых не могут быть объяснены реакцией обменной соли с хлористым дейтерием. Это позволяет предположить, что реакция происходит постадийно с участием двух молекул D_2C_6 на двух стадиях процесса.

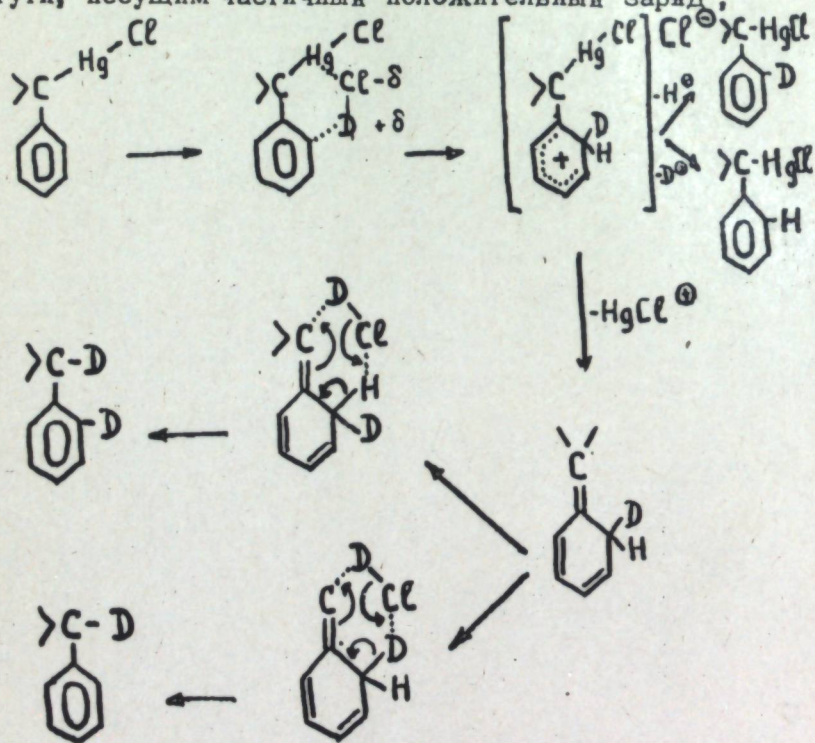
Таблица Ш

$[BMX]_0 = 0,25$ м/л, $[D_2C_6]_0 = 2,5$ м/л

t °C	τ мин.	% превр.	Дейтероанализ		ИК-спектр	Масс-спектр				
			Т	БК		Д/моль БМХ	о-	п-	d ₂	d ₁
120	11	25	1,14	0,36	0,021			36,4	51,2	12,4
	37	50	1,17	0,407	0,126	52	0	36,2	50,2	13,5
130	80	70	1,22	0,50	0,267			37,8	48	14
	22	50	1,15	0,384	0,120	51	0	36,4	50,3	13,3
140	11	50	1,11	0,36	0,100	50	0	35,1	51	14

Сопоставление совокупности полученных данных, рассмотренных в свете современной теории электрофильного замещения, с литературными данными, относящимися к аномальным реакциям орто-замещения (типа реакции образования о-толуиловых спиртов при взаимодействии бензилмагнийгалогенидов с формальдегидом), позволило предложить следующий механизм реакций прото (дейтеро) демеаллирования и изотопного обмена БМХ:

1) взаимодействие хлористого водорода (дейтерия), находящегося в состоянии ионной пары с БМХ и образование о- π -комплекса, имеющего определенную геометрическую конфигурацию (шестиугольника), обусловленную взаимодействием протона с π -системой ядра и отрицательного конца ионной пары - хлора - с атомом ртути, несущим частичный положительный заряд:



2) образование о- δ -комплекса и стабилизация его либо выбросом протона, приводящим к образованию меченного в ядро БМХ (изотопный обмен), либо отщеплением группы $-HgCl$ и образованием структуры типа метиленициклогексадиена ("таутомерной формы толуола") с последующей ее стабилизацией, приводящей к образованию дейтеротолуолов (демеаллирование).

В настоящей работе рассмотрен также вопрос о пути стабилизации предполагаемой метиленициклогексадиеновой структуры. На примере реакции протодемеаллирования о- d -БМХ показано, что не происходит миграции дейтерия из о-положения ядра в α -положение. Это исключает возможность внутримолекулярной стабилизации структуры такого типа.

У. Изучение изотопных эффектов при реакциях изотопного обмена водорода и демеаллирования БМХ

Сравнение скоростей реакций протодемеаллирования немеченного и меченых в различные положения ядра и α -положение БМХ позволило получить в соответствии с существующей теорией вторичных ИЭ (влияние замещения водорода на дейтерий в о-положении БМХ проявляется, очевидно, так же, как вторичный ИЭ) дополнительное доказательство правомерности использования приведенной реакционной схемы для описания механизма демеаллирования БМХ. В табл. 1У приведены полученные величины ИЭ.

Таблица 1У

Положение дейтерия в БМХ	K_H/K_D
α а)	1,17
о- б)	0,95
м- а)	1,08
п- а)	1,19

а) $[БМХ]_0 = 0,025$ м/л, $[HCl]_0 = 2,5$ м/л;
 б) $[БМХ]_0 = 0,25$ м/л, $[HCl]_0 = 2,5$ м/л

Дейтероанализ БМХ, выделенных при реакции $o-d$ БМХ с хлористым водородом на различных глубинах превращения, позволил установить, что обратного обмена дейтерия из $o-d$ -БМХ практически не происходит; оценка ИЭ элиминирования водорода из σ -комплекса дает величину ≈ 5 .

По данным дейтероанализа толуолов, выделенных из этой же реакционной смеси, был вычислен ИЭ элиминирования водорода из метиленициклогексаниеновой структуры, имеющий величину 2,2.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез ряда неописанных ранее замещенных БМХ и изучены УФ-спектры поглощения диоксидных растворов 14 замещенных БМХ. Сделан вывод о наличии в изученных соединениях $\sigma-\pi$ сопряжения связи $C-H_{\beta}$ с бензольным ядром.

2. Изучена кинетика реакции протодеметаллирования замещенных БМХ; определены термодинамические параметры реакции, показано, что данная реакционная серия не подчиняется уравнению Гаммета, отмечено аномальное влияние o -замещения на скорость реакции.

3. При взаимодействии БМХ с D_2O в абс. диоксида не обнаружено явление изотопного обмена водорода в истинном металлоорганическом соединении.

Показана высокая селективность обмена, происходящего главным образом в o -положении бензольного ядра.

4. Изучен состав продуктов реакции дейтеродеметаллирования БМХ методами дейтероанализа, ИК- и масс-спектрометрии. Показано, что в реакциях прото (дейтеро) деметаллирования БМХ имеет место перенос реакционного центра от экзоциклического углерода в o -положение ядра.

5. Предложен механизм изучаемой реакции, предполагающий общность лимитирующей стадии реакций деметаллирования и изотопного обмена и включающий атаку хлористого водорода (дейтерия) на двух стадиях процесса. Обсужден вопрос об образовании и пути стабилизации метиленициклогексаниеновой структуры ("тавто-

мерной формы толуола").

6. Определены ИЭ элиминирования водорода из σ -комплекса и метиленициклогексаниеновой структуры.

Определено влияние изотопного замещения водорода на дейтерий в орто-, пара-, мета- и альфа-положениях БМХ на скорость реакции деметаллирования. Значения полученных изотопных эффектов свидетельствуют в пользу предположения о стадийном протекании процесса, включающего образование σ -комплекса и метиленициклогексаниеновой структуры.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Елкина, П.Чигак, Г.А. Злобина, О.А.Реутов. Изв. АН СССР, в печати (1963 г.).
2. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Елкина, О.А.Реутов. Изв. АН СССР, в печати (1963 г.).
3. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Елкина, А.И.Злобин , О.А.Реутов Изв. АН СССР, в печати (1963 г.) (письмо в редакцию).
4. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Антонова, Г.А. Злобина, О.А. Реутов. Изв. АН СССР, в печати (1965 г.).
5. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Антонова, М.А.Семеновко, О.А. Реутов, Изв. АН СССР, в печати (1965 г.).
6. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Антонова, В.И.Розенберг, О.А. Реутов. Изв. АН СССР, в печати (1965 г.).
7. Ю.Г.Бундель, Н.Д.Антонова, В.И.Розенберг, О.А.Реутов, Изв. АН СССР, в печати (1965 г.).

Подписано к печати 15/Ш-65г. Л-119957. Зак. 1192
Печ. л. 1,0. Тираж 200 экз.

Отп. на роталитрах типографии Изд-ва МГУ.
Москва. Ленинские горы.

254656



22