

54  
A 89



На правах рукописи

Л. В. САВИНЫХ

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА  
РЕАКЦИЙ ГАЛО- И ПРОТО-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ**

072 — органическая химия

Автореферат диссертации,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1970**

СК

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

Научные руководители: академик О. А. Реутов, доктор химических наук И. П. Белецкая.

Официальные оппоненты: доктор химических наук М. Е. Вольпин, кандидат химических наук О. Н. Темкин.

Ведущее предприятие: Институт химической физики АН СССР.

Автореферат разослан «    » 1970 г.

Защита диссертации состоится «    » 1971 г. на заседании Ученого совета № 1 отделения органической химии химического факультета МГУ по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, Химический факультет МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь  
кандидат химических наук  
старший научный сотрудник

(Н. Б. Куплетская)

54

А89

Закономерности электрофильного замещения у атома углерода в различных валентных состояниях изучаются, как известно, с широким использованием в качестве объектов металлоорганических и, прежде всего, ртутноорганических соединений. Классическими примерами модельных реакций для исследования механизма электрофильного замещения являются прото- и галогендемеркурирование.

Большинство реакций электрофильного замещения в ряду металлоорганических соединений протекают по механизму  $S_E2$ , включающему "нуклеофильный катализ" растворителем или специально добавленными нуклеофидами и "нуклеофильное содействие" нуклеофильной частью (N) электрофильного агента (E-N).

В настоящей работе на примере реакции прото- и галогендемеркурирования показана возможность изменения механизма реакции с  $S_E2$  на  $S_E1$  при изменении электроноакцепторной способности радикала R в ртутноорганических соединениях и использовании растворителей апротонного диполярного типа. Кроме того, показано, что скорости реакций металлоорганических соединений с электрофильными агентами не могут служить критерием количественной оценки нуклеофильности органической группы, связанной с металлом.

Объектами исследования послужили ртутноорганические соединения со ртутью, связанной с насыщенным, олефиновым, ароматическим атомом углерода, в число которых входили соединения, содержащие сильные электроноакцепторные группы.

Литературный обзор посвящен кислотному расцеплению связи углерод-элемент, галогендеметаллированию и  $S_E1(N)$  механизму в металлоорганической химии.

I-1812

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Казахской ССР

1. ПОДМЕРЗЕРУДИВАНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ ГЛУКОСОРА-  
НИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В реакции подмерзериудивания серии полных симметричных глуктоорбначеских соединений с новым научено влияние природи равнана R на скорость процесса в различных растворителях, сильно отличающихся по полярности и способности к специфиче-ской сольватации по отношению к реагентам: тетраэтоксирисотом углеводе, дикокане, диметилоформамиде (ДМО), тетраметилдифосо-триамиде (ТМФТ). Качественные измерения проведены оптической плотности реактора на приборе Со-4 по изменению оптической плотности раствора мода при эквимолекулярном соотношении реагентоз.

Известно, что в  $SO_2$  реакция  $R_2Hg \rightarrow J_2$  осуществляется по механизму бимолекулярного электрофильного замещения. Значения константы скорости второго порядка хорошо выделены по всему ходу кинетической кривой и хорошо совпадают для различных концентраций реагентов. В табл. 1 и во всех последующих приведены средние значения констант, полученные при использовании различных эквимолекулярных концентрационных отношений (1; 0,5; 0,25) · 10<sup>-3</sup> м/л.

Как видно из данных табл. 1, скорость реакции подмерзериудирования очень сильно зависит от природы равнана и при переходе, например, от дифенилртути к перфторированному аналогу уменьшается ~ в 700 раз. В применимых условиях реакция не удается осуществить для соединения с сильными электроактивными группами /CN(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOOK/Hg, /C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOOK/2Hg, /C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/2Hg.

Таблица 1

R в R <sub>2</sub> Hg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> —CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
k <sub>2</sub> <sup>0</sup> , л/м.сек	3,57	3,36	1,17	0,39	0,46
R в R <sub>2</sub> Hg	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> COOC	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
k <sub>2</sub> <sup>0</sup> , л/м.сек	0,37	0,11 (40°)	1,16 · 10 <sup>-2</sup> (40°)	1,1 · 10 <sup>-3</sup> (40°)	1,9 · 10 <sup>-3</sup> (40°)

При переходе от  $SO_2$  к дикокану скорость реакции димеризации, дивинил- и дивинилртутьорбначеских соединений несколько возрастает, особенно существенно для дивинилртути, в скорости реакции замещения, сопряженных электроноактивных групп R (R—CH = CHCl, SOOCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), несколько падает. Однако, общий порядок влияния равнана сохраняется во всем диапазоне того, что в дикокане наиболее реакционноспособной становится дивинилртуть (табл. 2).

Таблица 2

R в R <sub>2</sub> Hg	k <sub>2</sub> , л/м.сек			ΔH <sup>‡</sup> ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> з.ед.
	20	30	60		
CH <sub>2</sub> =CH	19,8				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5,49	9,65	45,6	9,0	22,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	2,50	5,78	14,4	14,0	5,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,71	3,49	20,2	11,2	17,1
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,82	3,08	18,7	9,6	22,4
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,48	2,54	10,9	8,6	26,2
CH=CH	1,19 · 10 <sup>-2</sup>	3,31 · 10 <sup>-2</sup> (40°)	7,78 · 10 <sup>-2</sup>	8,9	34,9
CH <sub>3</sub> COOC		2,11 · 10 <sup>-2</sup>	2,97 · 10 <sup>-2</sup> (40°)	5,7	45,8
CH <sub>3</sub>			1,4 · 10 <sup>-1</sup>		
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,6 · 10 <sup>-8</sup>	4,1 · 10 <sup>-3</sup> (40°)	1,02 · 10 <sup>-2</sup>	8,4	40,6

Увеличение скорости при переходе от несольватирующего растворителя  $CCl_4$  к диоксану может быть связано с сольватацией ртутноорганического соединения, которая увеличивает нуклеофильность субстрата. С другой стороны, сольватация диоксаном приводит к уменьшению его электрофильности. По-видимому, соединения с электроноакцепторными группами, для которых электрофильные реакции в отсутствие нуклеофильных катализаторов вообще протекают с трудом, оказываются наиболее чувствительными к уменьшению электрофильных свойств агента и эффект комплексообразования  $J_2$ -диоксан для них превалирует над увеличением нуклеофильности за счет координации с растворителем.

Изучение температурной зависимости реакции иодмеркурирования симметричных ртутноорганических соединений показало (табл.2), что резкое уменьшение скорости в случае  $R_2Hg$ , содержащих электроноакцепторные группы, обязано исключительно уменьшению энтропии активации. По-видимому, это связано с неблагоприятными стерическими факторами, возникающими при образовании переходного состояния с участием сильноосольватированных обоих реагентов.

Между величинами  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  не наблюдается линейной зависимости, хотя точки, соответствующие алкильным производным, лежат на одной прямой. Это подтверждает существенное изменение структуры переходного состояния при переходе от  $Alk_2Hg$  к  $Ph_2Hg$  и к  $R_2Hg$  с электроноакцепторными заместителями.

Замена диоксана на ДМФ приводит к значительному увеличению скорости для всех ртутноорганических соединений (табл.3).

Увеличение скорости в ДМФ несомненно связано как с увеличением диэлектрической проницаемости среды, так и с увели-

чением нуклеофильности  $R_2Hg$  за счет координации с этим растворителем. Одновременное влияние этих факторов оказывается более существенным для всех соединений, чем уменьшение электрофильности агента в комплексе  $J_2$ -ДМФ.

Таблица 3

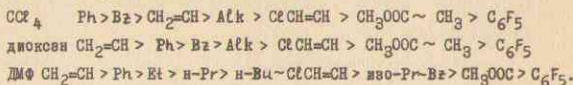
$R$ в $R_2Hg$	$CH_2=CH$	$C_6H_5$	$C_2H_5$	$n-C_3H_7$	$n-C_4H_9$
$k_2^{10^0}$ , л/м.сек	25,5	20,8	10,5	6,74	5,70
$R$ в $R_2Hg$	$ClCH=CH^X$	$изо-C_3H_7^{XX}$	$C_6H_5CH_2$	$CH_3OOC^X$	$C_6F_5^X$
$k_2^{10^0}$ , л/м.сек	5,46	4,10	3,48	$1,56 \cdot 10^{-2}$ $9,33 \cdot 10^{-2}$ ( $40^0$ )	$2,4 \cdot 10^{-2}$ ( $40^0$ )
$R$ в $R_2Hg$	$CH(CF_3)COOEt$	$Cl(CF_3)_2COOEt$	$Cl(CF_3)_3$	$CH_3COCH_2$	
$k_1^{40^0}$ , сек <sup>-1</sup>	$3,86 \cdot 10^{-4}$	м г н о в е н н о ,			$10^0$

x) Значения  $k_2$  вычислены на начальных участках кинетических кривых.

xx) Константа плохо выдерживается, вероятно, в связи с окислением  $(изо-Pr)_2Hg$ .

Общий порядок влияния радикала приблизительно сохраняется, хотя для алкильных производных наблюдается четкое уменьшение реакционной способности в ряду  $Et > n-Pr > n-Bu > изо-Pr$ , что, вероятно, обусловлено увеличением роли стерического фактора в сильноосольватированном растворителе.

Таким образом, по своему влиянию на скорость иодмеркурирования  $R_2Hg$  в изученных растворителях радикалы располагаются в следующей последовательности:



Хотя порядок расположения радикалов в рядах, полученных в различных растворителях, сохраняется, отсутствует линейная зависимость между величинами логарифмов констант скоростей для любой пары растворителей. Несоблюдение принципа линейности в изменении свободной энергии при варьировании природы растворителя и отсутствие компенсационного эффекта при варьировании природы радикала показывает, что скорости реакций металлоорганических соединений с электрофильными агентами не могут служить критерием оценки нуклеофильности органической группы, связанной с металлом.

В ДМФ практически мгновенно (в интервале концентраций от  $6,2 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  м/л) при  $10^0$  проходят реакции поддемеркурирования соединений, которые были нерекционноспособны в  $CS_2$  и димоксане:  $(CF_3)_3/2Hg$  и  $C(CF_3)_2COOEt/2Hg$ . Образуемые в реакции несимметричные ртутноорганические соединения реагируют с иодом в этих условиях также мгновенно. Эти соединения содержат наиболее электроноакцепторные радикалы, кислотность соответствующих СН-кислот в ДМФ составляет 7 и 13. Мы полагаем, что такое резкое изменение реакционной способности этих соединений вызвано изменением механизма. Это предположение подтверждается тем, что реакция  $CH(CF_3)COOEt/2Hg$  ( $pK_a CH_2(CF_3)COOEt = 15$ ) следует первому порядку, константа  $K_I$  сохраняет свое значение при варьировании исходных концентраций реагентов.

В наиболее сильном протонном дипольном растворителе ГМФТА скорости реакций, осуществляющихся по механизму  $S_{E2}$ , резко падают (табл.4). По-видимому, этот эффект обязан существенному уменьшению электрофильности иода из-за образования

комплекса с растворителем.

Таблица 4

R в $R_2Hg$	$C_6H_5$	$C_6H_5CH_2$	$CH_3CH=CH$	$C_6F_5$	$C(CF_3)_2CO_2Et$ $(CF_3)_3C$
$K_2 \left( \frac{л}{сг} \right) / м.сек$	10,41(20)	10,21(60)	14,6(20)	10,28(60)	мгновенно (20)

Исключение представляют соединения с сильными электроноакцепторными группами. Реакция  $(C_6F_5)_2Hg$  с  $I_2$  не испытывает замедления при переходе от ДМФ к ГМФТА, а наиболее "кислые" соединения реагируют мгновенно, вероятно, в последнем случае реакция изменяет механизм с  $S_{E2}$  на  $S_{E1}(N)$ .

#### П. ПОДДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ ПЕНТАФТОР- и ПЕНТАХЛОРО-ФЕНИЛМЕРКУРБИДОВ

Механизм реакции поддемеркурирования изучен нами на примере  $C_6F_5HgBr$  и  $C_6Cl_5HgBr$ , обладающих большей способностью к комплексообразованию с нуклеофилами, чем соответствующие  $R_2Hg$ . Реакция в ДМФ и  $C_6H_6$ , в котором для осуществления реакции необходимо наличие молекулы иода, проходит с количественным выходом пентафтор- и пентахлоридобензолов.

Кинетическое изучение реакций в ДМФ и ДМСО, проведенное при различных концентрациях реагентов по изменению оптической плотности иода, показало, что реакция следует первому порядку. Значения константы скорости  $K_I$  при различных температурах приведены в табл.5.

Кинетика реакции  $C_6F_5HgBr$  с иодом в ДМФ изучена также по накоплению продукта реакции - пентафторидобензола - с помощью ГЖХ. Полученные обоими методами значения  $K_I$  хорошо совпали,

причем константа скорости реакции первого порядка хорошо поддерживалась по всему ходу кинетической кривой.

Таблица 5

Реакция	$C_6F_5HgBr + J_2$ , ДМФ				$C_6F_5HgBr + J_2$ , ДМСО		$C_6Cl_5HgBr + J_2$ , ДМФ				
	19	21,2	25	30	19	30	40	20,3	25	30	50
$t, ^\circ C$											
$K_T \cdot 10^5$ сек. <sup>-1</sup>	3,28	4,15	4,59	8,7	2,3	5,5	10,6	1,30	2,0	2,39	9,52
$\Delta H^*$ ккал/моль	$14,1 \pm 0,8$				$13,3 \pm 0,3$		$11,8 \pm 0,3$				
$-\Delta S^*$ э.ед.	133,4				138,2		145,2				

Наблюдаемые кинетические закономерности мы объясняем тем, что в первой стадии реакции, которая лимитирует скорость всего процесса, под действием ДМФ (ДМСО) происходит ионизация ртутноорганического соединения и образуется ионная пара, которая в быстрой стадии взаимодействует с иодом (механизм  $S_E I(N)$ ).

Реакция иоддемеркурирования пентафтор- и пентахлорфенил-ртуторбромидов в присутствии иодид-иона следует второму порядку и ее скорость существенно увеличивается (табл.6).

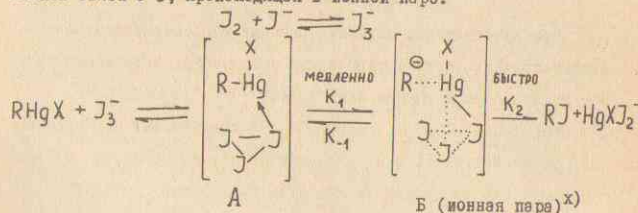
Таблица 6

Реакция	$C_6F_5HgBr + J_3^-$ , ДМФ		$C_6Cl_5HgBr + J_3^-$ , ДМФ		
	30	40	26	30	40
$t, ^\circ C$					
$K_2$ , л/м.сек	0,60	1,27	0,13	0,15	0,38
$\Delta H^* = 13,5$ ккал/м. $-\Delta S^* = 13,2$ э.е.			$\Delta H^* = 11,9$ ккал/м. $-\Delta S^* = 23,9$ э.е.		

Второй порядок в этих реакциях согласуется с представлениями о том, что роль нуклеофильного катализатора выполняет молекула реагента  $J_3^-$ . Существование сильного взаимодействия между  $RHgX$  и  $J_3^-$ , особенно в случае  $C_6F_5HgBr$ , следует из резкого изменения оптической плотности растворов при добавлении ртутноорганического соединения.

Как видно из сравнения термодинамических параметров, уменьшение скорости для перхлорированного производного по сравнению с перфторированным, как и в случае реакции с  $J_2$ , объясняется уменьшением энтропии активации, которое частично компенсируется уменьшением энтальпии активации.

Мы полагаем, что в реакции  $RHgX$  с  $J_3^-$  ( $R = C_6F_5, C_6Cl_5$ ) кинетические закономерности связаны не с изменением механизма реакции (с  $S_E I$  на  $S_E 2$ ), а с проявлением нуклеофильного катализа, осуществляемого вторым реагентом. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой, в которой медленной стадией является ионизация связи C-Hg в комплексе  $RHgX \cdot J_3^-$ , а быстрой - внутримолекулярная реакция с образованием связи C-J, происходящая в ионной паре.



x) термин ионная пара в данном случае условен, т.к. отсутствуют разнозаряженные компоненты.

В отсутствие нуклеофильных катализаторов реакция  $C_6F_5HgBr$  и  $C_6Cl_5HgBr$  с иодом в бензоле не происходит. Скорость реакции с  $J_3^-$  для обоих соединений значительно возрастает при переходе от ДМФ к бензолу. Особенно большое изменение в скорости (~ на 2 порядка) наблюдается для  $C_6F_5HgBr$  ( $K_{2R_F}^{I_2, S^0} = 35,6$  л/м.сек,  $K_{2R_{Cl}}^{I_2, S^0} = 0,98$  л/м.сек). Значительные различия в реакционной способности этих соединений более точно отражают различную способность их к комплексообразованию и координации с анионами (этому не препятствует растворитель, как в случае ДМФ). Этот факт свидетельствует об исключительно важной роли нуклеофильного катализа или нуклеофильной координации. Как и в случае ДМФ, мы полагаем, что лимитирующей стадией процесса является не электрофильная атака иода на атом ртути, а ионизация связи C-Hg в комплексе типа А.

Значительно большая реакционная способность  $C_6F_5HgBr$  по сравнению с  $C_6Cl_5HgBr$  также согласуется с предположением о возможности реализации в этой реакции механизма  $S_EI(N)$ .

#### Ш. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГРУППЫ R В $RHgX$ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ИОДДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ

При кинетическом изучении реакции иоддемеркурирования несимметричных ртутьорганических соединений, содержащих сильные электроноакцепторные заместители ( $R = C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ ,  $CH_3COOC_2H_5$ ,  $CF_3COOC_2H_5$ ,  $CH_2=COOCH_3$ ) в присутствии нуклеофильного катализатора (ДМФ или  $J_3^-$  в бензоле) мы показали, что механизм  $S_EI(N)$  справедлив и для этих соединений. Увеличение скорости в рассматриваемой серии реакций происходит симбатно с увеличением стабильности карбаниона, входящего в состав ртутьорганического соединения (табл.7). В таблицу включены

также данные по реакции  $C_6F_5HgBr$  и  $C_6Cl_5HgBr$  с  $J_2$  и  $J_3^-$ , полученные в этих порциях растворителей.

Таблица 7

R в $RHgX$	pKa RH	$RHgX + J_2$ , ДМФ		$RHgX + J_3^-$ , $C_6H_6$	
		$K_I^{25^0}$	$\cdot 10^4$ , сек $^{-1}$	$K_2^{22,2^0}$	л/м.сек
$C_6H_5CH_2COOC_2H_5$	17		2,16		22,2
$CH_3COOC_2H_5$	21		0,79		
$C_6F_5$	23		0,54	109	
$CH_2=COOCH_3$	24		0,36		6,21
$CF_3COOC_2H_5$	25		0,32		
$C_6Cl_5$	30,5		0,19		2,68

#### IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГРУППЫ R В $R_2Hg$ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ПРОТОДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ

Наряду с реакцией гомодемеркурирования в ряду ртутьорганических соединений наиболее полно изученной является реакция кислотного расщепления связи C-Hg. Однако до сих пор не удавалось осуществить протодемеркурирование по механизму  $S_EI$ -типе на широком круге объектов.

Изучение зависимости скорости и механизма реакции протодемеркурирования под действием HCl в ДМФ осуществлено на примере симметричных ртутьорганических соединений  $R_2Hg$ , содержащих разнообразные электроноакцепторные группы ( $R = CF_2=CF$ ,  $(CF_3)_2CH$ ,  $(CF_3)_2CF$ ,  $C_6F_5$ ,  $CF_2COOEt$ ,  $CF_3$ ,  $PhSO_2CH_2$ ,  $CH=CHCl$ ,  $C_6H_5CH_2COOEt$ ,  $CH(CF_3)COOEt$ ,  $PhC\equiv C$ ).

Сложность изучения реакции  $R_2Hg$  с HCl состояла в том, что в условиях  $S_EI(N)$ -реакции образующееся несимметричное ртутьорганическое соединение  $RHgX$  реагирует с большей ско-

ростью, чем  $k_2 \text{Hg}$  (константа скорости растет по ходу кинетической кривой), а затем начинает сказываться тормозящее действие  $\text{HgX}_2$ . Кроме того, скорости протодемеркурирования соединений, органическим группам которых соответствуют достаточно стабильные карбанионы  $\text{R}^\ominus$  ( $\text{pK}_a \text{RH}$  16–20), очень велики, поэтому изучение реакционной способности симметричных ртутьорганических соединений в условиях механизма  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}(\text{N})$  удалось провести только на качественном уровне. Однако, несомненно, что эти данные позволяют расположить радикалы  $\text{R}$  в ряд по относительной реакционной способности и этот ряд совпадает с рядом изменения стабильности соответствующих карбанионов  $\text{CH}(\text{CF}_3)\text{COOEt}$  >  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOOEt}$  >  $\text{PhC}\equiv\text{C}$  >  $\text{CF}_2=\text{CF}$  >  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$  >  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$  >  $\text{C}_6\text{F}_5$  >  $\text{CF}_2\text{COOEt}$  >  $\text{CF}_3$  >  $\text{PhSO}_2\text{CH}_2$ .

Как и в ряде других реакций с другими электрофилами  $\text{E}-\text{N}$ , электрофильный агент  $\text{HCl}$  может оказывать нуклеофильный катализ за счет координации своей нуклеофильной части с атомом металла и тем самым способствовать осуществлению ионизации по связи  $\text{C}-\text{Hg}$ .

В согласии с высказанными представлениями, мы полагаем, что прототип ртутьорганических соединений, которым соответствуют достаточно сильные  $\text{CH}$ -кислоты ( $\text{pK}_a < 27$ ) осуществляется по механизму  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}(\text{N})$ , медленной стадией которого является ионизация молекулы ртутьорганического соединения. Для соединений, реагирующих по механизму  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}(\text{N})$ , характерно, как и в случае реакции иоддемеркурирования несимметричных ртутьорганических соединений, что скорость увеличивается с увеличением стабильности карбанионов  $\text{R}^\ominus$ . В случае  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}$ -реакций известно, что скорость процесса возрастает по мере увеличения нуклео-

фильности радикала. Из изученных нами соединений в условиях протодемеркурирования по этому механизму реагировала только бис-( $\beta$ -хлорвинил)ртуть ( $\text{pK}_a$  соответствующей  $\text{RH}$  связи хлористого винила имеет самое большое значение в ряду изученных соединений). В этом случае по ходу кинетических кривых и в опытах с различными исходными концентрациями хорошо выдерживается константа скорости второго порядка ( $k_2^{30} = 9,9 \cdot 10^{-3}$  л/м.сек). Эта величина существенно меньше, чем  $k_2$  для  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  ( $k_2^{30} = 5 \cdot 10^{-2}$  л/м.сек), что соответствует изменению нуклеофильности радикала.

Таким образом, соединения, являющиеся наименее реакционноспособными в условиях  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}$ -реакций, становятся наиболее реакционноспособными в условиях реакции  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}(\text{N})$ .

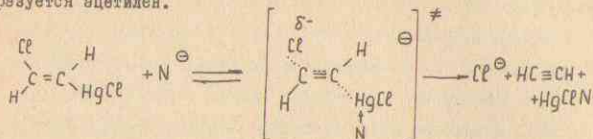
#### У. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРАНС- $\beta$ -ХЛОРЕВИНИЛМЕРКУРХЛОРИДА (ХВМХ) С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ В ДМСО И ДМФ

Самостоятельный интерес представляло тщательное исследование кинетики, механизма и продуктов реакции  $\beta$ -ХВМХ с хлористым водородом в ДМСО и ДМФ. В связи с тем, что стабильность карбаниона  $\text{C}^\ominus-\text{CH}=\text{CH}^\ominus$  относительно мала ( $\text{pK}_a = 31,5$ ) в этом случае оказалась возможной реализация как механизма  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}$  (реакция в диоксане, изученная ранее), для которого требуется, чтобы радикал  $\text{R}$  был достаточно нуклеофильным, так и при действии нуклеофильного растворителя — механизма  $\text{S}_{\text{E}}\text{I}(\text{N})$ . В тщательном очищенном и сухом ДМСО при концентрации реагентов  $\sim 2$  м/л по спектрам ЯМР зафиксировано образование исключительно хлористого винила. Однако добавка воды или хлорид-ионов вызывает элиминирование ацетилена.

Можно предположить, что переходное состояние этой реакции



также близко к переходному состоянию реакции  $S_E I(N)$ ; стабилизация карбанионного центра в этом случае осуществляется путем отщепления аниона хлора из  $\beta$ -положения, в результате чего образуется ацетилен.



При кинетическом изучении реакции  $\beta$ -ХВХ с  $\text{HCl}$  в ДМФ константе скорости  $K_T$ , вычисленная на начальных участках кинетических кривых, полученных при различных, но эквимолекулярных концентрациях реагентов, сохраняет постоянство. Добавка 1% воды к ДМФ значительно снижает скорость реакции и стабилизирует значение константы скорости первого порядка (табл. 8).

Таблица 8

Растворитель, t ° реакции	ДМФ, 80		99% ДМФ, 80		
	$\text{Co}_{\text{R}}\text{HgX} = \text{Co}_{\text{HCl}}$ (м/л)	0,021	0,045	0,022	0,036
$K_T \cdot 10^{-5}$ , сек <sup>-1</sup>	5,66 <sup>x</sup>	5,78 <sup>x</sup>	2,44	2,36	2,24

x)  $K_T$  вычислены на начальных участках кинетических кривых.

Сравнение результатов реакции протодемеркурирования соединений бис-( $\beta$ -хлорвинил)ртути и транс- $\beta$ -хлорвинилмеркурхлориде показывает, что последнее, как и следовало ожидать, более склонно к реакциям по механизму  $S_E I(N)$ , т.е. изменение природы субстрата (также как и природы электрофильного агента, и нуклеофильного катализатора) может смещать переходную область между  $S_E 2$  и  $S_E I(N)$ -механизмами.

## В В В О Д Н:

1. На примере реакции иоддемеркурирования симметричных ртутьорганических соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$  в  $\text{CCl}_4$ , дioxсене, ДМФ и ГМФА получены ряды относительной реакционной способности  $\text{R}_2\text{Hg}$  в этих растворителях. Показано, что скорость реакции  $S_E I$ -типа не может служить мерой нуклеофильности органической группы R.

2. Для соединений с сильными электроноакцепторными заместителями при использовании растворителей апротонного дипольного типа возможно изменение механизма реакции с  $S_E 2$  (или  $S_E I$ ) на  $S_E I(N)$ .

3. Кинетически доказан механизм  $S_E I(N)$  реакции иоддемеркурирования пентафтор- и пентахлорфенилмеркурбромидов в ДМФ. Аналогичным образом трактуется механизм реакции в бензоле в присутствии иодид-иона.

4. Скорость иоддемеркурирования несимметричных ртутьорганических соединений  $\text{RHgX}$ , содержащих в группе R сильные электроноакцепторные заместители, увеличивается с увеличением стабильности карбаниона  $\text{R}^-$  (уменьшением величины  $pK_a$  соответствующих  $\text{RH}$ ).

5. Показано, что протодемеркурирование  $\text{R}_2\text{Hg}$ , которым соответствуют достаточно стабильные карбанионы ( $pK_a$   $\text{CH}$ -кислот меньше 27), в условиях нуклеофильного катализа осуществляется по механизму  $S_E I(N)$ . Наблюдается симбатность в изменении  $\lg K_t$  и величин  $pK_a$  соответствующих  $\text{RH}$ .

6. Найдено, что реакция протодемеркурирования транс- $\beta$ -хлорвинилмеркурхлориде с хлористым водородом в 99% ДМФ имеет суммарный первый порядок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ПРЕДСТАВЛЕНОВ СЛЕДУЮЩИХ СТАТЬЯХ :

1. I. P. Beletskaya, L. V. Savinykh, O. A. Reutov.

J. Organometal. Chem., 25, (1970).

2. I. P. Beletskaya, L. V. Savinykh, V. N. Gulyachkina, O. A. Reutov.

J. Organometal. Chem., 25, (1970).

3. I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, V. S. Petrosyan, L. V. Savinykh.

Tetrahedron Letters, 6, 485 (1969);

Подп. к печати 30/XI-70 г. Л-100496 Ф.60х90/16  
Объем 1,0 Тираж 200 экз. Заказ 1812  
Отпечатано на ротапринтах в типографии Изд. МГУ  
Москва, Ленгорн.