

УДК 547:541

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

*O. A. Reutov*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	414
2. Бимолекулярное электрофильное замещение ( $S_E^2$ ) у насыщенного атома углерода . . . . .	415
3. Симметризация ртутьорганических соединений с помощью дифенилртути . . . . .	418
4. Стереохимия $S_E^2$ -реакций . . . . .	419
5. Мономолекулярное электрофильное замещение у насыщенного атома углерода . . . . .	420
6. Анионный катализ одноалкильного изотопного обмена . . . . .	423
7. Реакция галодемеркурирования . . . . .	426
8. Протодемеркурирование . . . . .	428
9. «Внутренний катализ» в $S_E$ -реакциях ртутьорганических соединений . . . . .	430
10. О реакционной способности ртутьорганических соединений олеинового и ароматического рядов . . . . .	434

### 1. Введение

Как известно, в зависимости от электронного характера разрыва старых связей и образования новых, все реакции замещения могут быть классифицированы на три группы: реакции нуклеофильного замещения  $S_N$ , электрофильного замещения  $S_E$  и гомолитического замещения  $S_R$ .

В отличие от хорошо изученных нуклеофильного и гомолитического замещения, механизм реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода еще десять лет назад был белым пятном в органической химии. Однако в настоящее время интенсивность изучения механизма этого типа реакций быстро возрастает.

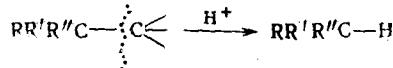
Причина этого, помимо самостоятельного интереса, который представляют  $S_E$ -реакции, связана, по-видимому, с тем, что в результате дискуссии между Ингольдом и Свэном \* представления о механизме реакций нуклеофильного замещения, и в особенности  $S_N1$ -реакций, сильно усложнились. В связи с этим представляется естественным стремление ряда крупных химиков переключиться на изучение механизма реакций электрофильного замещения с тем, чтобы попытаться перенести найденные при этом закономерности на механизм реакций нуклеофильного замещения.

Чтобы составить представление о механизме  $S_E$ -реакций, необходимо прежде всего, как и во многих других случаях, комбинированное изучение их стереохимии и кинетики.

В отличие от реакций нуклеофильного и гомолитического замещений, здесь прежде всего возникают трудности с выбором подходящих объектов для изучения, в особенности стереохимии. Таких объектов пока еще известно немного.

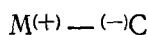
\* Обзор проблемы см. <sup>1, 2</sup>.

С 1955 г. по настоящее время Крам (обзор работ см.<sup>3</sup>) выполнил большую серию работ по изучению стереохимии реакции разрыва связи углерод — углерод под действием веществ, являющихся донорами протонов:



В результате были получены интересные данные по химии карбанионов, но в большинстве случаев Краму не удалось изучить кинетику реакций.

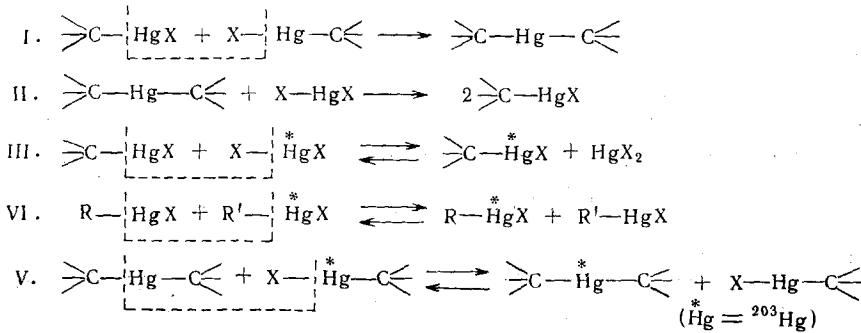
По-видимому, наиболее подходящими объектами для изучения механизма реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода должны быть металлоорганические соединения вследствие определенного характера поляризации связи металл — углерод:



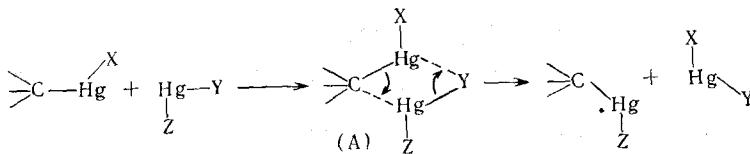
Среди всех металлоорганических соединений наиболее удобны ртуть-органические соединения: они устойчивы при обычных условиях, но достаточно реакционноспособны, они легко синтезируются, очищаются и идентифицируются. Поэтому в последние годы наиболее существенные успехи достигнуты при изучении  $S_E2$ -реакций ртутьорганических соединений.

## 2. Бимолекулярное электрофильное замещение ( $S_E2$ ) у насыщенного атома углерода

В результате изучения кинетики и стереохимии реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода типа I-V:

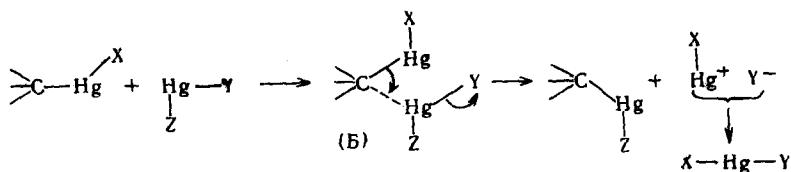


был сделан вывод о том, что в неполярных и малополярных растворителях указанные реакции протекают через стадию образования циклического четырехзвенного переходного состояния типа (A)<sup>4-7\*</sup>:

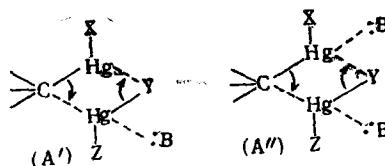


\*  $S_E2$ -реакции, протекающие через стадию циклического переходного состояния, часто обозначают символом  $S_{Ei}$ .

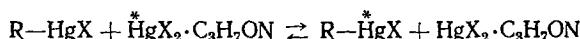
(I)  $X=Y=Hal$ ;  $Z=Alk$ . (II)  $X=Alk$ ;  $Y=Z=Hal$ . (III)  $X=Y=Z=Hal$ .  
 (IV)  $Z=Alk$ ;  $X=Y=Hal$ . (V)  $X=Z=Alk$ ;  $V=Hal$ . Основания для приятия такой структуры переходного состояния следующие: реакции бимолекулярны (общий второй кинетический порядок и первый по каждому из компонентов), протекают со строгим сохранением стереохимической конфигурации, т. е. вновь вступающий атом металла становится строго на место уходящего<sup>8-11</sup>; наконец, открытое переходное состояние типа (Б) маловероятно в неполярных и малополярных растворителях, ибо оно привело бы к промежуточному образованию ионов  $* HgX^+$  и  $Y^-$ :



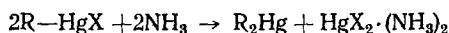
Естественно, что в случае растворителей, в молекулах которых имеются атомы с неподеленными электронными парами (пиридин, диметилформамид, аммиак), один или оба атома ртути в переходном состоянии должны быть сольватированы или даже связаны координационной связью с молекулами растворителя [переходные состояния (A') и (A'')]:



Для реакций одноалкильного изотопного обмена (III) и симметризации (I) такая координация доказана экспериментально. Так, изотопный обмен этилового эфира  $\alpha$ -броннеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью в диметилформамиде — фактическая реакция  $R-Hg-X$  и комплекса  $HgX_2$  с диметилформамидом<sup>14</sup>:

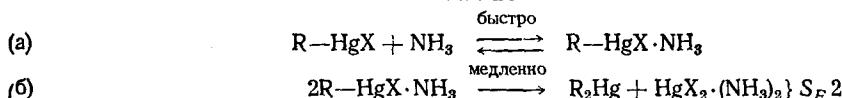


Несомненно, что при проведении реакции в пиридине<sup>6, 15</sup> активным реагентом является  $HgX_2 \cdot C_5H_5N$ , а не свободная  $HgX_2$ . Реакция симметризации этого же вещества под действием аммиака в хлороформе:



протекает через предварительную стадию образования комплекса ртуть-органического соединения с аммиаком, по-видимому, по схеме 1 \*\*:

СХЕМА 1



$S_E 2$ -реакция идет в этом случае через переходное состояние типа (A'').

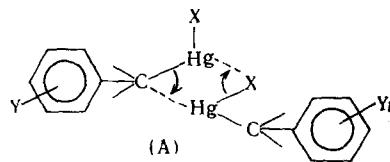
\* Протекание  $S_E 2$ -реакций через переходное состояние (Б) вполне вероятно в полярных растворителях<sup>12, 13</sup>.

\*\* Обоснование схемы и дискуссию см. в работах<sup>16-20</sup>.

Легко видеть, однако, что общие заключения о механизме  $S_E2$ -реакций у насыщенного атома углерода, сделанные при рассмотрении переходного состояния (A) как без учета сольватации или координации атомов ртути, так и с их учетом, будут идентичными\* в связи с тем, что переходное состояние (A) ничем принципиально не отличается от переходного состояния (A'').

Главная особенность всех этих переходных состояний — четырехзвенный цикл (A). Именно это и роднит реакцию симметризации с реакциями (II)–(V) и обуславливает совпадающие теоретические заключения, сделанные на основании независимого изучения  $S_E2$ -реакций всех пяти типов. Поэтому в дальнейшем при обсуждении характерных особенностей реакции симметризации мы для наглядности будем рассматривать четырехзвенное циклическое переходное состояние (A), так сказать, «в чистом виде», имея, конечно, в виду, что в действительности либо один, либо оба атома ртути координированы молекулами аммиака.

При изучении влияния структурных факторов на скорость реакции симметризации серии замещенных этиловых эфиров  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты был сделан вывод о том, что в переходном состоянии (A) более важную роль играет разрыв старой связи C—Hg, а не образование новой<sup>5, 6</sup>:



Значения констант скоростей реакций второго порядка  $k_2$  приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

$Y$	$p\text{-NO}_2$	$p\text{-I}$	$p\text{-Br}$	$m\text{-Br}$	$o\text{-Br}$	$p\text{-Cl}$	$p\text{-F}$	$H$	$p\text{-CH}_3$	$m\text{-CH}_3$	$o\text{-CH}_3$	$p\text{-C}_2H_5$	$p\text{-}(CH_3)_2CH$	$p\text{-}(CH_3)_3C$
$k_2$ , мл/моль·сек	17 730	670	540	1445	426	470	148	110	34	71	32	41	42	28

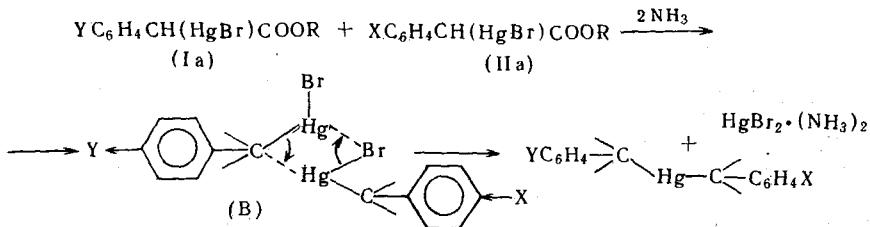
\* Константа  $k_2$  вычислена из условия, что к данному ряду применимо уравнение Гамметта ( $\rho=2,85$ ).

Влияние заместителей Y на рассматриваемую реакцию подчиняется уравнению Гамметта. Как видно, порядок влияния заместителей оказывается обращенным по сравнению с типичными  $S_E2$ -реакциями\*\*. Это обстоятельство может быть истолковано таким образом, что вследствие специфики данных ртутьорганических объектов (высокая лабильность связи C—Hg), изучаемая  $S_E2$ -реакция находится в пограничной области, близкой к области неизвестных до последнего времени  $S_{E1}$ -реакций (см. стр. 420).

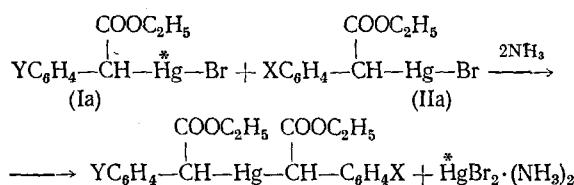
\* Точка зрения по этому вопросу, высказанная в работах<sup>20, 21</sup>, основана на недоразумении и является ошибочной (см.<sup>22</sup>).

\*\* Следует отметить, что такое же «аномальное» влияние заместителей наблюдается при реакции эфиров  $\alpha$ -броммеркуриарилуксусных кислот с  $I_2/CdI_2$  в среде толуола<sup>23</sup>.

Так как в переходном состоянии (A) разрывается не только старая связь C—Hg, но и старая связь Hg—Br, естественно сделать предположение, что такого рода переходное состояние будет легче достигнуто в случае реакции между разнородными молекулами (Ia) и (IIa):



Электроотрицательный заместитель Y должен облегчать разрыв старой связи C—Hg в переходном состоянии (B), а электроположительный X — разрыв старой связи Hg—Br. Поэтому такого рода «сосимметризация» должна идти быстрее симметризации любого из двух индивидуальных веществ. Эксперимент полностью подтвердил такое предположение. Наконец, при помощи радиоактивной ртути  $^{203}\text{Hg}$  было доказано<sup>24</sup>, что атом ртути из исходной молекулы Ia с заместителем Y преимущественно переходит в комплекс  $\text{HgBr}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ , а атом ртути из молекулы (IIa) с заместителем X — в образующееся ртутьорганическое соединение, как это и может быть предсказано, исходя из переходного состояния (B):



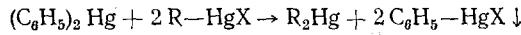
где  $Y = Br$ ,  $X = H$ ;  $Y = H$ ,  $X = CH_3$ ;  $Y = Br$ ,  $X = CH_3$ .

Таким образом, рассмотренное выше циклическое переходное состояние в  $S_2$ -реакциях ртутьорганических соединений в настоящее время можно считать достаточно обоснованным \*.

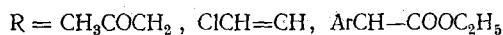
Следует отметить, что из работы Десси и сотрудников<sup>28</sup> вытекал вывод о возможности более сложного переходного состояния в  $S_{\text{E}2}$ -реакциях у насыщенного атома углерода, чем это предполагают Реутов<sup>4-7</sup> и Ингольд<sup>29</sup>. Однако работа Десси при проверке не подтвердилась<sup>30</sup>.

### 3. Симметризация ртутьорганических соединений с помощью дифенилртути

Дифенилртуть была предложена<sup>31</sup> в качестве симметризующего агента для ртутьорганических соединений с лабильной C—Hg связью:



где



\* Область изученных реакций металлоорганических соединений, протекающих через аналогичное циклическое переходное состояние, включает в себя также некоторые реакции бимолекулярного электрофильного замещения металла на водород, галоид и металл у насыщенного, этиленового и ароматического атомов углерода<sup>18, 25-27</sup>.

Обсуждались три возможные схемы реакции:

СХЕМА 1

- a)  $2R-HgX \rightleftharpoons R_2Hg + HgX_2$   
 б)  $(C_6H_5)_2Hg + HgX_2 \rightarrow 2C_6H_5-HgX \downarrow$

СХЕМА 2

- a)  $R-HgX + (C_6H_5)_2Hg \rightarrow C_6H_5-Hg-R + C_6H_5HgX \downarrow$   
 б)  $C_6H_5-Hg-R + R-HgX \rightarrow R_2Hg + C_6H_5HgX \downarrow$

СХЕМА 3

- a)  $R-HgX + (C_6H_5)_2Hg \rightarrow C_6H_5-Hg-R + C_6H_5HgX \downarrow$   
 б)  $2C_6H_5-Hg-R \rightleftharpoons (C_6H_5)_2Hg + R_2Hg$ .

В работе<sup>32</sup> последние две схемы рассматривались как равновероятные. Однако при использовании эфиров  $\alpha$ -броннеркурилуксусных кислот ( $R = Ar-CH-COOOC_2H_5$ ), меченные радиоактивной ртутью  $^{203}Hg$  было доказано<sup>33</sup>, что механизм реакции соответствует схеме 2 (но не 1 или 3).

Легко видеть (схема 2), что обе стадии реакции вполне аналогичны открытому ранее трехалкильному изотопному обмену ртутьорганических соединений<sup>10,11,34</sup>.

#### 4. Стереохимия $S_E2$ -реакций

Все изученные до настоящего времени  $S_E2$ -реакции у насыщенного атома углерода на примере ртутьорганических соединений идут со строгим сохранением стереохимической конфигурации.

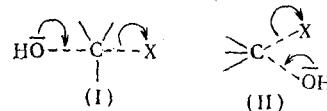
Такова, например, рассмотренная выше реакция симметризации<sup>8,9</sup>, реакция трехалкильного изотопного обмена (стр. 415, реакция типа V), открытая Реутовым и сотрудниками<sup>10,11</sup> и несколько позднее независимо Ингольдом и сотрудниками<sup>34</sup>.

Такова реакция симметричных ртутьорганических соединений с галоидной ртутью (стр. 415, реакция II), изученная Ингольдом с сотрудниками<sup>35</sup>, и некоторые другие.

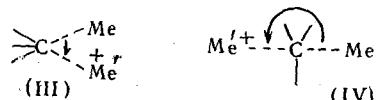
Сформулировано  $S_E2$ -правило<sup>6</sup>, согласно которому реакции бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода протекают с сохранением конфигурации.

Важно попытаться ответить на следующий естественный вопрос: имеет ли выведенное на основании изучения реакционной способности только ртутьорганических соединений  $S_E2$ -правило общий характер?

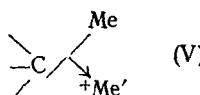
Как известно, обращение конфигурации при  $S_N2$ -реакциях у насыщенного атома углерода обусловлено тем, что из двух возможных переходных состояний (I) и (II) первое энергетически более выгодно:



Аналогичным образом из двух возможных переходных состояний (III) и (IV) в  $S_E2$ -реакциях состояние (III), по-видимому, должно быть более предпочтительным и в энергетическом отношении (не говоря уже о часто возможной стабилизации за счет образования цикла типа (A); см. стр. 416):



По аналогии с  $\pi$ -комплексами можно было бы предполагать, что переходное состояние (III) возникает из предварительно образующегося  $\sigma$ -комплекса (V):



Однако, в отличие от  $\pi$ -комплексов, пока нет никаких экспериментальных доказательств существования таких  $\sigma$ -комплексов. С другой стороны, трудно возразить против предположения, что образованию переходного состояния (III) предшествует атака катионом связи C—Me в смысле гипотетического  $\sigma$ -комплекса (V).

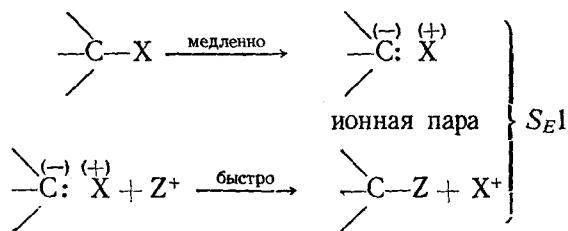
Что же касается пространственных факторов, то они мало благоприятны для сохранения конфигурации в случае ртутьорганических соединений в связи с большим ковалентным и ван-дер-ваальсовым радиусом атома ртути. Таким образом, пространственный фактор, затрудняющий достижение переходного состояния (III), вероятно не может изменить стереохимического результата даже в случае весьма объемистых Me и Me'.

На основании вышеизложенного можно предположить, что правило о сохранении конфигурации в  $S_{E2}$ -реакциях может иметь довольно общий характер \*.

### 5. Мономолекулярное электрофильное замещение у насыщенного атома углерода

Из четырех возможных механизмов гетеролитического замещения у насыщенного атома углерода ( $S_{N2}$ ,  $S_{N1}$ ,  $S_{E2}$ ,  $S_{E1}$ )  $S_{E1}$ -тип оставался неоткрытым до самого последнего времени.

В общем виде  $S_{E1}$ -механизм может быть изображен следующим образом:



В первую, медленную стадию реакции происходит ионизация связи C—X с образованием карбаниона (в составе ионной пары). Во вторую, быструю стадию реакции ионная пара реагирует с электрофильным реагентом ( $Z^+$ ), образуя конечное соединение.

Надежда осуществить  $S_{E1}$ -механизм появилась в связи с результатами изучения стереохимии и кинетики симметризации эфиров  $\alpha$ -броммеркур-арилуксусных кислот под действием аммиака.

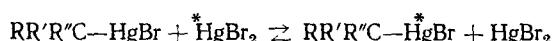
Как отмечалось выше, характер влияния структурных факторов на скорость рассматриваемой  $S_{E2}$ -реакции указывал на то, что в переходном состоянии (A) более важную роль играет разрыв старой связи C—Hg, чем образование новой<sup>4,6</sup>.

\* Известный случай обращения конфигурации при  $S_{E2}$ -реакции 5-норборнен-2-борной кислоты с  $\text{HgCl}_2$  объясняется тем, что обмен остатка борной кислоты на остаток  $\text{HgCl}$  есть реакция трансаннулярного (а не обычного) электрофильного замещения<sup>36</sup>. Аналогичный пример описан Уинстейном<sup>37</sup>.

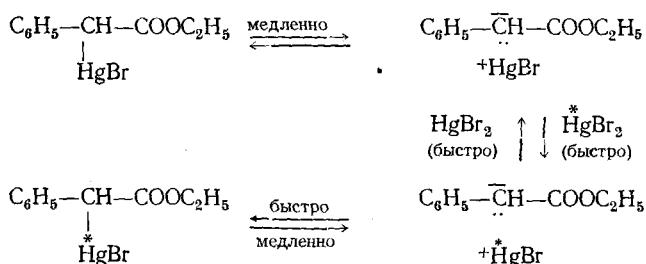
Этот необычный для бимолекулярных реакций вывод свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция близка к пограничной области между  $S_{E2}$ - и  $S_{E1}$ -реакциями (для последних, как указывалось ранее, наиболее важной является стадия ионизации старой связи)\*.

Можно было надеяться, что при проведении реакций (для тех же эфиров  $\alpha$ -броммеркуриарилуксусных кислот) в растворителе, обладающем высокой ионизирующей способностью, удастся осуществить  $S_{E1}$ -механизм.

Такая попытка, увенчавшаяся успехом, была сделана для реакции изотопного обмена:



Изотопный обмен в пиридине, диметилформамиде и этаноле представляет собой  $S_{E2}$ -реакцию<sup>15,16</sup>. Однако при применении в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО), обладающего высокой ионизирующей способностью, кинетика и механизм реакции сразу же меняются. Реакция имеет первый порядок по  $\alpha$ -броммеркуриарилуксусному эфиру и нулевой — по бромной ртути. Таким образом, впервые был открыт  $S_{E1}$ -тип реакций замещения<sup>38</sup>.



Было изучено влияние заместителей X в пара-положении бензольного кольца на скорость изотопного обмена. Экспериментальные данные для замещенных этиловых эфиров  $\alpha$ -брому меркур фенилуксусных кислот при 30° приведены в табл. 2.

Электронодонорные заместители (*трет*.-бутил) уменьшают, а электроноакцепторные заместители (I,  $NO_2$ ) увеличивают скорость реакции.

Такой порядок влияния согласуется с представлениями об  $S_{E1}$ -механизме: электроотрицательные заместители должны облегчать разрыв связи углерод — ртуть и стабилизировать карбанион, образующийся (в составе ионной пары) в результате медленной стадии ионизации ртутьорганического соединения:

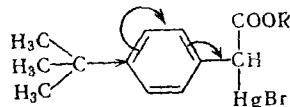
ТАБЛИЦА 2

Соединение $p$ - $X$ $C_6H_4-CH-COOC_2H_5$ HgBr	X		
	$(CH_3)_3C$	I	$NO_2$
$\frac{k_X}{k_H}$ (ДМСО, 30°)	0,71	1,31	4,04



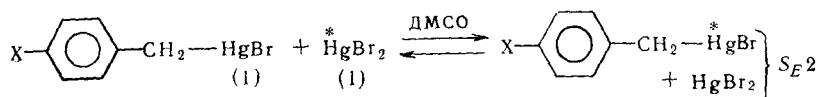
\* Следует отметить, что эфиры  $\alpha$ -брому меркурарилуксусных кислот, подобно другим  $\alpha$ -меркурированным оксосоединениям, обладают чрезвычайно лабильной связью C—Hg, склонной к ионизации в большей мере, чем обычные алкильные и арильные ртутьорганические соединения.

Действие же электроположительных заместителей будет противоположным:



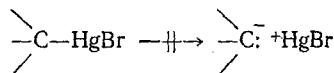
(отсюда замедление скорости ионизации, а следовательно, и всей реакции в целом) \*.

При изучении изотопного обмена в ДМСО бензильных ртутьорганических соединений (менее реакционноспособных в  $S_E$ -реакциях, чем эфиры  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты) было найдено<sup>44</sup>, что реакция протекает не по мономолекулярному, а по бимолекулярному механизму:

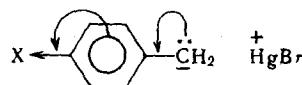


где  $\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ , т. е. так же, как и при использовании хинолина в качестве растворителя<sup>45 \*\*</sup>.

Очевидно, что, несмотря на высокую ионизирующую способность ДМСО, она в данном случае оказывается недостаточной для того, чтобы ионизировать прочную  $\text{C}-\text{Hg}$ -связь с образованием ионной пары:



Естественно предположить, что вероятность осуществления  $S_{E1}$ -механизма рассматриваемой реакции в ДМСО должна возрастать в том случае, когда образующийся в результате ионизации карбанион будет обладать большой устойчивостью за счет делокализации отрицательного заряда, например за счет структурных факторов:



\* Ингольд с. сотрудниками<sup>39</sup> повторил работы<sup>38, 40</sup> и полностью подтвердил результаты по  $S_{E1}$ -механизму в реакции изотопного обмена этилового эфира  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты с  $^{203}\text{HgBr}_2$  в среде ДМСО. Вместе с тем он не смог воспроизвести результаты работы<sup>40</sup> в 70%-ном водном диоксане, где наблюдался также первый кинетический порядок по ртутьорганическому соединению и нулевой по  $^{203}\text{HgBr}_2$  (а, следовательно, также  $S_{E1}$ -механизм). По данным Ингольда, которые он сам считает предварительными, наблюдается общий второй порядок (первый по  $\text{R}-\text{HgX}$  и первый по  $^{203}\text{HgX}_2$ ).

Недавно Реутов и Соколов вновь повторили работу в 70%-ном водном диоксане и воспроизвели свои ранее опубликованные экспериментальные результаты<sup>40, 41</sup>. Причина указанных расхождений при работе с диоксаном пока не вполне ясна для обеих групп исследователей. Вопрос этот, однако, уже не имеет сколь-нибудь принципиального значения, так как и Реутов и Ингольд<sup>42, 43</sup> «качественно и количественно согласны в основном:  $S_{E1}$ -механизм открыт при изучении реакции изотопного обмена этилового эфира  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты с  $\text{HgBr}_2$  в ДМСО».

\*\* Интересно, что аллилмеркурбромид чрезвычайно быстро реагирует с  $\text{HgBr}_2$ :  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HgBr} + {}^*\text{HgBr}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-{}^*\text{HgBr} + \text{HgBr}_2$   
 Изотопное равновесие устанавливается практически мгновенно при комнатной температуре в различных растворителях: ДМСО, хинолин, ацетон, толуол.

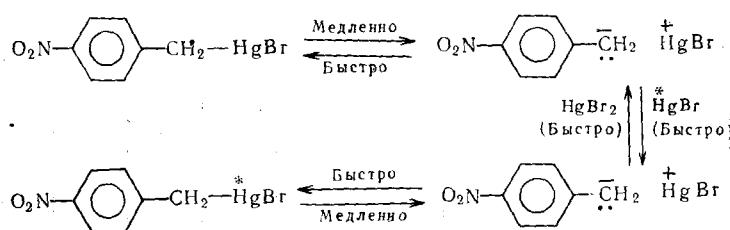
Наиболее подходящим объектом для осуществления  $S_E1$ -механизма должны быть замещенные бензилмеркургалогениды с сильными электроотрицательными заместителями в бензольном кольце.

Экспериментальная проверка подтвердила это предположение.

Была изучена кинетика изотопного обмена *p*-нитробензилмеркубромида с радиоактивной бромной ртутью в ДМСО. Как и ожидалось, реакция имеет общий первый порядок (первый — по ртутьорганическому соединению и нулевой — по бромной ртути).

Таким образом удалось осуществить  $S_E1$ -реакцию рассматриваемого типа и для бензильных систем, целенаправленно используя структурные факторы и ионизирующую способность растворителя<sup>46</sup>.

Механизм реакции может быть выражен следующей схемой:



Было изучено влияние природы галоида X в соединениях  $YC_6H_4-CH_2-Hg-X$  на скорость  $S_E1$ - и  $S_E2$ -реакций изотопного обмена. Оказалось, что влияние природы X в обоих случаях одинаково. Скорость изотопного обмена возрастает в ряду:

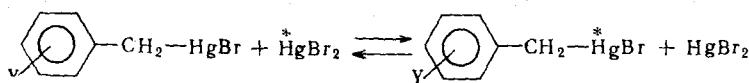


Такая закономерность понятна, ибо более электроотрицательный галоид путем индукционного влияния должен уменьшать эффективный отрицательный заряд на атоме углерода и тем самым тормозить  $S_E2$ -реакцию. С другой стороны, более электроотрицательный галоид должен затруднять гетеролитический разрыв связи C—Hg с образованием карбаниона (торможение  $S_E1$ -реакций).

Ингольд с сотрудниками<sup>47</sup> описал еще один пример  $S_E1$ -реакции: взаимодействие ди-втор.-бутилртути с бромистым диэтилталлием в диметилформамиде, протекающее с рацемизацией. Однако вывод об  $S_E1$ -механизме этой реакции оказался ошибочным, так как в работе не было учтено окисление ртутьорганического соединения, происходящего под действием кислорода воздуха<sup>78</sup>.

## 6. Анионный катализ одноалкильного изотопного обмена

Реакция изотопного обмена бензилмеркургалогенидов с  $^{203}HgX_2$  оказалась удобным объектом для изучения характерных особенностей анионного катализа, открытого Ингольдом с сотрудниками<sup>48</sup> для одноалкильного изотопного обмена:



Как указано выше, этот изотопный обмен протекает в хинолине и диметилсульфоксиде (за исключением случая, когда  $Y=NO_2$ ) как  $S_E2$ -реакция:

Все эти факты свидетельствуют о том, что в механизме  $S_E1$ -реакций участвует карбанион.

$$k_2(\text{хинолин}) = 0,13 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}; \quad k_2(\text{ДМСО}) = 0,37 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$$

Изотопный обмен в присутствии КBr протекает значительно быстрее. Так, например, при концентрациях  $[\text{HgBr}_2] = [\text{R}-\text{HgBr}] = 0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  константа скорости реакции \* возрастает следующим образом по мере увеличения  $[\text{KBr}]^{44}$ :

$[\text{KBr}], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0	0,06	0,12	0,18
$10^3 k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$	37	148	1444	2139

Влияние природы заместителей Y, находящихся в пара-положении бензольного кольца, имеет противоположный характер для некатализитической реакции и реакции, катализируемой добавками КBr<sup>44</sup>. В табл. 3 приведены периоды полуобмена  $\tau^{1/2}$  в минутах для различных  $\text{YC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{HgBr}$  при  $[\text{KBr}] = 0; 0,09; 0,12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (в ДМСО при 70°).

ТАБЛИЦА 3

$[\text{KBr}], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[\text{HgBr}_2], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[\text{YC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Y	Cl	F	H	$\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
0,00	0,06	0,06	$\tau^{1/2}, \text{мин}$	1140	1140	1020	780	780
0,09	0,06	0,06	то же	24	35	45	45	50
0,12	0,06	0,06	» »	10	18	25	25	30

Из табл. 3 видно, что в некатализируемой  $S_E2$ -реакции заместители располагаются в следующий ряд по ускоряющему влиянию:

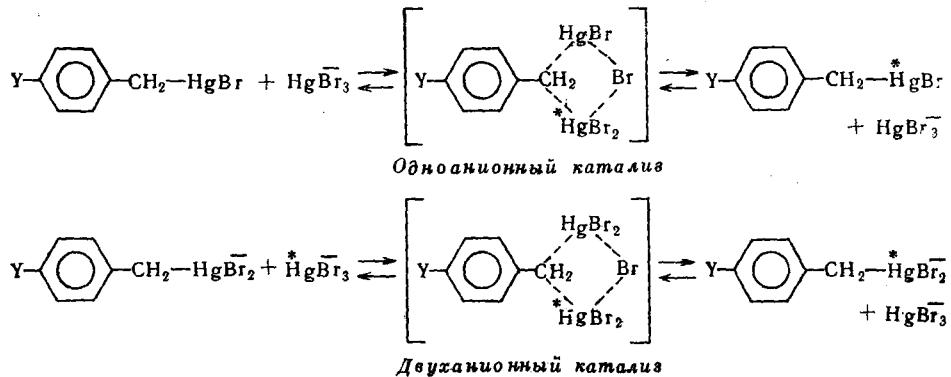


В случае изотопного обмена в присутствии КBr картина резко меняется. Наряду с сильным ускорением реакции происходит изменение влияния заместителей на противоположное<sup>44</sup>:



Влияние добавок КBr можно объяснить тем, что в системе образуются комплексы  $\text{HgBr}_3^-$  и  $\text{R}-\text{HgBr}_2^-$  [(a)  $\text{HgBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_3^-$ ; (б)  $\text{RHgBr} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{RHgBr}_2^-$ ], способствующие протеканию изотопного обмена. Очевидно, что второй комплекс должен образовываться труднее (т. е. при более высоких концентрациях КBr).

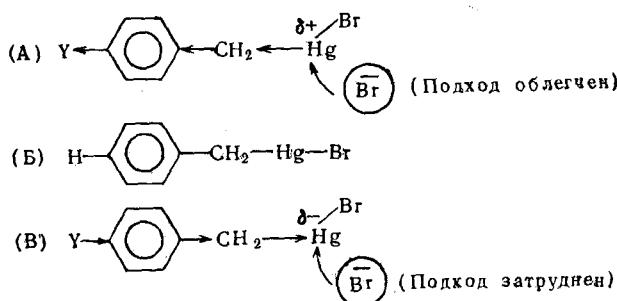
Таким образом, для рассматриваемого изотопного обмена, по-видимому, необходимо учитывать протекание двух параллельных реакций:



\* При высоких концентрациях бромистого калия (например,  $[\text{KBr}]/[\text{HgBr}_2]$ , равное 2 и более)  $k_2$  не выдерживается достаточно удовлетворительно. Это может быть объяснено либо солевым эффектом, либо тем, что при относительно высоких концентрациях КBr реакция может протекать параллельно по механизмам  $S_E2$  и  $S_E1$ .

Если двухионный катализ сильнее одноионного, то скорость реакции должна быть в прямой зависимости от концентрации комплекса  $R - HgBr_2^-$ . Очевидно, что заместители Y должны влиять на легкость образования, а, следовательно, и на концентрацию этого комплекса.

С этой точки зрения понятно, почему при изотопном обмене, катализируемом КВг, наблюдается обратный порядок влияния заместителей по сравнению с некаталитической реакцией. Естественно, что электротриципательные заместители, оттягивая электронную плотность от атома ртути, должны облегчать образование комплекса с анионом брома (в сравнении с незамещенным бензилмеркурбромидом) (см. А):



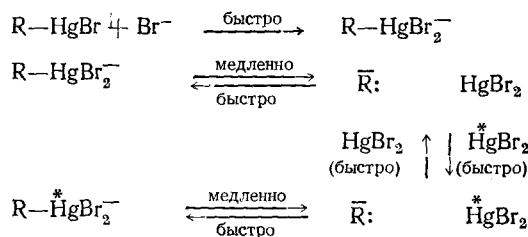
Наоборот, в случае электронодонорных заместителей образование ковалентной связи аниона брома с атомом ртути должно затрудняться (см. В) \*.

В случае реакции изотопного обмена по механизму *S* I присутствии КВг следует ожидать, что из двух процессов комплексобразования (а) и (б):



только второй (б) будет влиять на скорость реакции вследствие того, что ионизация связи C—Hg в  $R-\text{HgBr}_2^-$  должна происходить легче, чем в  $R-\text{HgBr}$ .

$S_{E1}$ -механизм реакции, катализируемой КВг, можно представить следующим образом:



\* В принципе следует учитывать возможность участия в двухханионном катализе и аниона  $\text{HgBr}_4^-$  (вместо  $\text{R}-\text{HgBr}_2^-$ ). Результаты работы<sup>44</sup> по влиянию заместителей Y на скорость реакции свидетельствуют в пользу аниона  $\text{R}-\text{HgBr}_2^-$ , по крайней мере, для вышеперечисленных бензилмеркурбромидов.

Эксперимент подтверждает<sup>49</sup> изложенное предположение о влиянии на скорость реакции только процесса комплексообразования  $RHgBr_2^-$ .

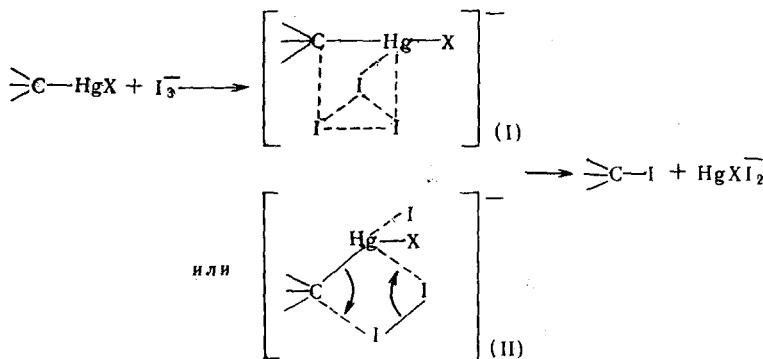
Изучалась  $S_{E1}$ -реакция изотопного обмена *p*-нитробензилмеркуромида с  $HgBr_2^*$  в ДМСО. Было найдено, что скорость реакции существенно меняется с изменением концентрации KBr. Скорость обмена заметно возрастает уже при концентрациях KBr, несколько меньших, чем концентрация  $HgBr_2^*$ . Так, при  $[KBr] = 0,05$  моль/л ( $[HgBr_2^*] = 0,06$  моль/л,  $[RHgBr] = 0,03$  моль/л) скорость обмена возрастает в 8 раз. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что даже при концентрациях KBr, меньших чем концентрация  $HgBr_2^*$ , в системе наряду с образованием  $HgBr_3^-$  происходит в некоторой степени и образование  $RHgBr_2^-$ . Естественно, что по мере дальнейшего повышения концентрации KBr быстро возрастает концентрация  $RHgBr_2^-$ , что должно приводить к резкому ускорению реакции. При  $[KBr] = 0,09$  моль/л начальная скорость изотопного обмена в 47 000 раз выше, чем в отсутствие KBr.

### 7. Реакции галодемеркурирования

Реакция бензилмеркургалогенидов с  $I_2$  в присутствии избытка  $CdI_2$  имеет общий второй кинетический порядок (первый по каждому из компонентов) в метиловом, этиловом и бутиловом спиртах, 70%-ном водном диоксане, ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксида<sup>50-52</sup>. Получены доказательства, что в реакции участвует  $I_3^-$  (сравни<sup>53</sup>):



Эта  $S_{E2}$ -реакция, по-видимому, протекает через переходное состояние типа (I) или (II)<sup>52</sup>:



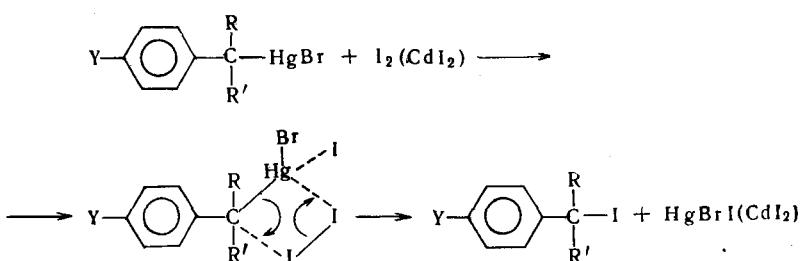
Влияние заместителей Y в бензольном кольце приведено в табл. 4 ( $k_2$  л/моль · сек в абсолютном метаноле при 19°).

Ранее отмечалось, что характер влияния структурных факторов на скорость реакции симметризации *a*-броммеркуриарилуксусных эфиров указывает на то, что в циклическом четырехзвленном переходном состоянии типа (A) определяющим является разрыв старой связи C—Hg. Этот

ТАБЛИЦА 4

Y	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	F	Cl	Br	NO <sub>2</sub>
Пара	—	8,33	1,93	0,84	0,71	—	Мгновенно
Мета	0,75	—	0,83	0,42	—	0,46	—
Орто	—	—	1,75	0,22	0,23	—	—

вывод подтверждается и в случае реакции *α*-броммеркуриарилуксусных эфиров с I<sub>2</sub> в присутствии CdI<sub>2</sub><sup>23</sup>. Реакцию изучали в абсолютном толуоле с добавкой 1,5 об. % метанола:



где R=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R'=H.

Значения констант скорости реакции второго порядка, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что ряд влияния заместителей здесь аналогичен ряду влияния для реакции симметризации.

ТАБЛИЦА 5

Y	p-NO <sub>2</sub>	p-Br	p-I	p-Cl	p-F	H	m-CH <sub>3</sub>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
k <sub>2</sub> л/моль·сек	615*	79,3	43,6	33,4	14,1	10,1	7,1	4,5	3,5

\* При Y = NO<sub>2</sub> реакция идет очень быстро. Поэтому в этом случае константа вычислена из условия, что к данному ряду применимо уравнение Гамметта.

Реакция галодемеркурирования несколько менее чувствительна к влиянию заместителей ( $\rho=2,3$ ) по сравнению с реакцией симметризации.

Таким образом, S<sub>E</sub>2-механизм реакции иодирования рассматриваемых соединений также находится в пограничной области, примыкающей к области реакций, протекающих по механизму S<sub>E</sub>1. Этот пример еще раз свидетельствует об известной условности деления механизмов реакций замещения на два крайних типа.

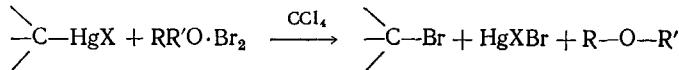
Реакции Ar—CH<sub>2</sub>—HgX с галоидами в присутствии CdX<sub>2</sub> или NH<sub>4</sub>X также являются S<sub>E</sub>2-реакциями<sup>54-58</sup>.

Реакции бензилмеркурагалогенидов с I<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub> в отсутствие CdX<sub>2</sub> в среде неполярных растворителей (например, в CCl<sub>4</sub>) имеют фотохимический характер \* и протекают по радикально-цепному механизму<sup>59, 60</sup>.

\* Кинетика, стереохимия и механизм гомолитического замещения атома ртути (связанного с насыщенным атомом углерода) на галоид изучена на примере реакции CH<sub>3</sub>CH(HgBr)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> с Br<sub>2</sub> в среде CCl<sub>4</sub><sup>61</sup>.

Однако небольшие добавки  $H_2O$ ,  $ROH$  или  $R_2O$  в реакционную смесь (0,25 об. %) изменяют кинетику реакции ртутьорганических соединений с бромом (но не с иодом), а, следовательно, и сам механизм<sup>62</sup>. Так, например, освещение уже не влияет на скорость реакции. Суммарный кинетический порядок становится вторым (первым по каждому из реагентов).

Естественно предположить, что этот результат обусловлен образованием комплекса брома с кислородсодержащими молекулами и последующим участием этого комплекса в  $S_{E2}$ -реакции в качестве донора электрофильного брома \*:



где  $R=R'=H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ;  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $(CH_3)_2CH$ ,  $(CH_3)_3C$ ;  $R'=H$ .

Значения констант скоростей некоторых реакций в присутствии добавок приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

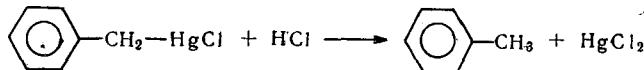
Добавка	$H_2O$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$i-C_3H_7OH$	$t\text{-}C_4H_9OH$
$k_2$ , л/моль·сек	9,46	3,43	2,78	1,46	1,17
Добавка $(CH_3)_2O$	$(CH_3)_2O$	$(C_2H_5)_2O$		$(C_3H_7)_2O$	$(C_4H_9)_2O$
$k_2$ , л/моль·сек	2,44	1,68		0,94	0,87

Из табл. 6 видно, что влияние кислородсодержащих соединений на скорость реакции может быть сопоставлено с «координационной способностью» и электронодонорными свойствами этих соединений.

### 8. Протодемеркурирование

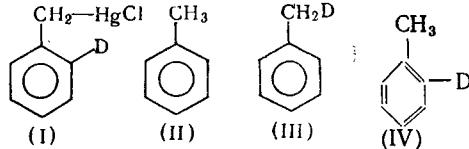
Некоторые особенности протодемеркурирования были изучены на примере бензильных ртутьорганических соединений.

Показано<sup>63</sup>, что в спирте и диоксане реакция бензилмеркурхлорида (БМХ) с  $HCl$ :



протекает по  $S_{E2}$ -механизму.

При изучении реакции с  $DCl$  в диоксане в условиях псевдомономолекулярности —  $[БМХ]_0 = 0,25$  моль/л,  $[DCl] = 2,5$  моль/л — было показано<sup>64</sup>, что по мере протекания реакции в реакционной смеси появляются вещества (I), (II), (III) и (IV) \*\*:



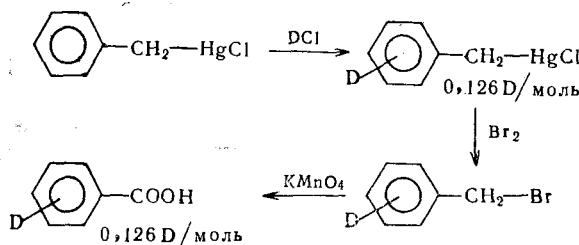
\* Причина более высокой реакционной способности комплексов  $R_2O \cdot Br_2$  в  $S_{E2}$ -реакции, сравнительно с  $Br_2$ , изложена в разделе «Внутренний катализ» (стр. 433).

\*\* Специальными опытами показано, что образующийся толуол в условиях реакции в изотопный обмен с  $DCl$  не вступает.

В реакционной смеси после окончания реакции присутствуют, естественно, только соединения (II), (III) и (IV).

Из приведенных данных прежде всего следует, что БМХ вступает в реакцию изотопного обмена с DCl. Это, по-видимому, первый случай дейтерообмена в ряду металлоорганических соединений непереходных металлов.

Наличие дейтерия только в ядре БМХ доказано следующим образом:



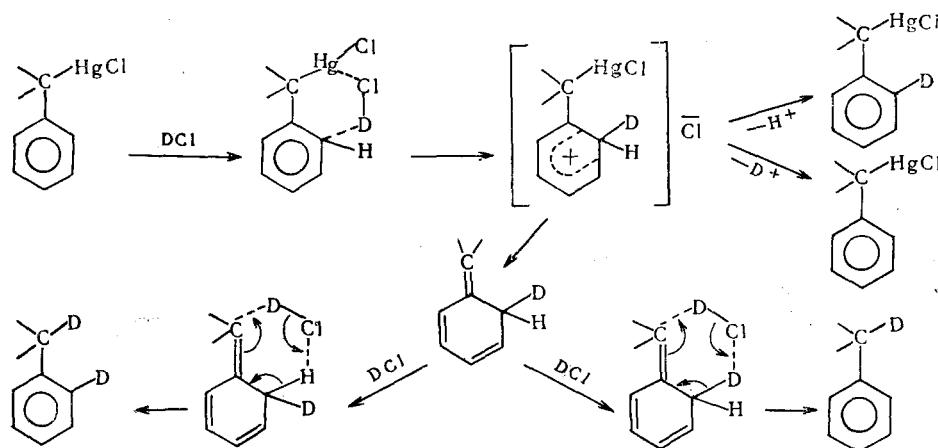
Для определения положения дейтерия в ядре БМХ восстанавливается  $LiAlH_4$  в толуоле:



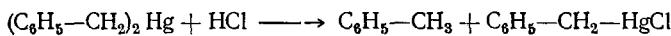
После этого методом ИК спектроскопии было показано, что дейтерий практически содержится только в орто-положении ( $k_o/k_p = 25 : 1$ ).

В табл. 7 приведены масс-спектры толуолов, выделенных на различных глубинах превращения БМХ.

Учитывая все вышеизложенное, механизм этой довольно сложной реакции БМХ с DCl может быть, по-видимому, достаточно удовлетворительно изображен следующей схемой<sup>64</sup>:



Имея в виду высокую лабильность связи C—Hg в молекуле дибензилрутин (ДБР), можно было рассчитывать получить первый пример  $S_E1$ -реакции у насыщенного атома углерода при протолизе металлоорганических соединений:



Действительно, оказалось, что в ДМСО реакция протекает по первому кинетическому порядку, причем при замене  $HCl$  на  $DCl$  кинетический изотопный эффект отсутствует<sup>65</sup>. Это свидетельствует о том, что при суммарном первом порядке реакция имеет первый порядок по ДБР и нулевой по кислоте.

ТАБЛИЦА 7

Превращения БМХ, %	Масс-спектр толуола		
	$d_2$	$d_1$	$d_0$
25	36,4	51,2	12,4
50	36,2	50,2	13,5
70	37,9	48,0	14,0

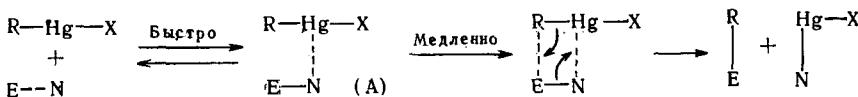
Упрощенно механизм может быть представлен схемой:



Интересно, что эта реакция протекает по первому порядку и в ряде других растворителей: диметилформамид, водный (5%) ацетонитрил, тетрагидрофуран, бутанол. Вероятная причина — высокая лабильность  $C-Hg$ -связи, а также образование при реакции достаточно стабильной ионной пары. Некоторые особенности реакции остаются пока непонятными, например возрастание константы скорости  $k_1$  с увеличением концентрации  $HCl$ .

### 9. «Внутренний катализ» в $S_E$ -реакциях ртутьорганических соединений

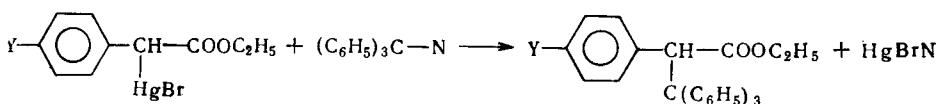
Во всех  $S_E$ -реакциях несимметричных ртутьорганических соединений наблюдается ускорение под действием нуклеофильных катализаторов. О нуклеофильном катализе, который можно определить как «внешний», уже упоминалось ранее (катализ изотопного обмена ртутьорганических соединений основаниями, анионный катализ и т. п.). Однако во многих случаях катализическое действие связано с предварительным образованием комплекса  $R-HgX$  с  $E-N^*$  типа (A), по-видимому, в предкинетической стадии реакции. Это можно назвать «внутренним нуклеофильным катализом» или «внутренним нуклеофильным содействием». Только после образования комплекса (A) протекает медленная стадия реакции — образование новой связи  $C-E$ :



Идея «внутреннего нуклеофильного катализа» в реакциях бимолекулярного электрофильного замещения развита в работах<sup>66-69</sup>.

Так, например, был изучен механизм реакции трифенилметилирования этилового эфира  $\alpha$ -броммеркуриарилуксусных кислот в дихлорэтане:

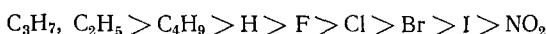
\*  $E$  — электрофильная,  $N$  — нуклеофильная часть молекулы.



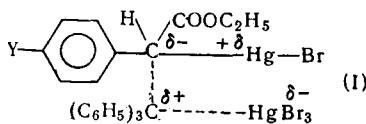
где  $\text{N} = \text{Br}^-$ ,  $\text{HgBr}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SnHal}_6^-$ .

В случае  $\text{N} = \text{ClO}_4^-$  реакция не идет, так как образование комплекса типа (A) невозможно. Не идет реакция и в случае сильного ионизированного соединения  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SnHal}_6^-$ . Использование более слабой льюисовой кислоты — бромной ртути — уже позволяет осуществить реакцию алкилирования (комплексом  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\delta+} \dots \text{HgBr}_3^{\delta-}$ ), хотя реакция идет медленнее, чем в случае самого  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Br}$ ; в последнем случае показано спектрофотометрически, что реакция происходит через промежуточное образование комплекса  $\text{RHgBr} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ .

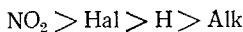
По-видимому, в перечисленных реакциях структуры переходных состояний отличны, что подтверждается различным влиянием заместителей Y в пара-положении бензольного кольца ртутьорганического соединения. Так, реакция меркурированного эфира с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot \text{HgBr}_2$  ускоряется электронодонорными и тормозится электроноакцепторными заместителями:



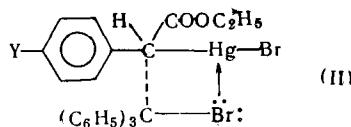
Это, по-видимому, связано с важностью электрофильной атаки на атом углерода (переходное состояние I):



В случае же реакции ртутьорганических соединений с самим тритилбромидом влияние заместителей Y обратное:

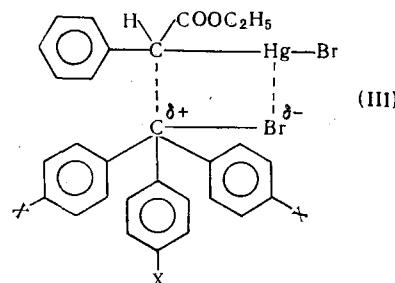


Инверсия влияния заместителей, по-видимому, обусловлена влиянием на скорость реакции прочности образующейся связи между бромом и атомом ртути (переходное состояние II). В этом случае возможно, что определяющим фактором становится разрыв старой связи углерод — ртуть, а не образование новой связи углерод — углерод, т. е. механизм реакции приближается к  $S_{E1}$ -типу.



Тот факт, что реакция не проходит при использовании полностью ионных соединений (например  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ ), показывает, что в любых реакциях алкилирования рассматриваемого типа вряд ли можно ожидать реализацию полностью открытой структуры переходного состояния (I) и что какая-то доля координации  $\text{HgBr}_3^{\delta-}$  с атомом ртути, хотя и меньшая чем в случае структуры (II), должна иметь место. То, что в

реакции важны оба фактора — электрофильная атака на атом углерода и нуклеофильная координация с атомом ртути — демонстрируется также влиянием заместителей  $X$  в молекуле электрофильного агента (переходное состояние III):

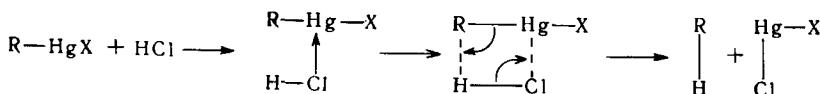


где  $X = \text{CH}_3, \text{H}, \text{NO}_2$ .

Так, например, скорость реакции алкилирования уменьшается при переходе от тритилябромида к тритолиброму метану, т. е. при уменьшении положительного эффективного заряда на атоме углерода. Однако и уменьшение эффективного отрицательного заряда на атоме брома триарилброму метана также препятствует реакции. Оказалось, что три(*p*-нитрофенил)брому метан, в котором связь углерод—бром более ковалентна, чем в тритилябромиде, вообще не алкилирует меркурированный эфир. Отсюда следует, что в случае тритилябромида имеется оптимальное сочетание условий, обусловливающих хорошую алкилирующую способность этого вещества. Приведенные данные являются хорошей иллюстрацией необходимости нуклеофильной координации в реакциях ртутьорганических соединений\*.

Аналогичная закономерность может быть продемонстрирована на примере протолиза ртутьорганических соединений.

Реутов с сотрудниками<sup>63</sup> и Десси с сотрудниками<sup>71</sup> показали, что скорость протолиза ртутьорганических соединений хлористым водородом уменьшается при увеличении содержания воды в растворителе. Это явление связано с тем, что при малом содержании воды с возрастанием ее концентрации происходит увеличение сольватации  $\text{HCl}$  и его дезактивации, а при большем содержании воды происходит одновременно ионизация  $\text{HCl}$ , что также препятствует реакции. Наряду с другими аргументами (отсутствием реакции с сильными кислотами, не способными к координации со ртутью, например  $\text{HClO}_4$ ), это наблюдение подтверждает предположение о том, что в реакцию вступает не сольватированный протон, а молекулярная форма  $\text{HCl}$ , скорее всего его ионная пара. При этом возможно, что нуклеофильная координация хлора со ртутью происходит в предкинетической стадии, а затем сопровождается электрофильной атакой водорода на углерод:



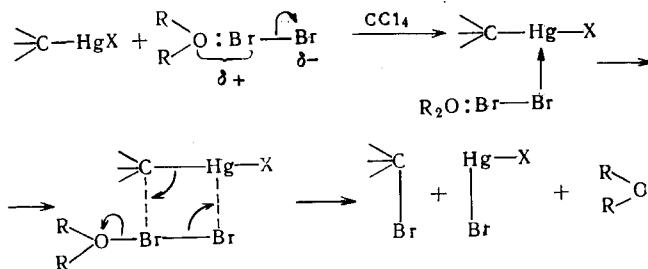
\* Роль нуклеофильного содействия в реакциях ртутьорганических соединений ароматического ряда, по-видимому, менее значительна. Так, в реакциях трифенилметилирования арилмеркурбромуидов как комплексом  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot \text{HgBr}_2$ , так и свободным  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ , переходные состояния, вероятно, имеют открытую структуру<sup>70</sup>.

Естественно, что в результате этого в реакции реализуется замкнутая структура переходного состояния. Возможно, что образование такой структуры переходного состояния является важным фактором, способствующим строгому сохранению стереохимической конфигурации в реакциях  $S_E2$ -типа.

Можно надеяться, что концепция внутреннего нуклеофильного содействия окажется весьма полезной для элементоорганической химии. Уже сейчас многое из того, что ранее было непонятным, получает простое и естественное объяснение \* с позиций этой концепции.

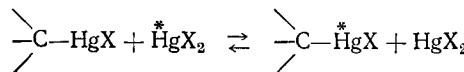
Так, например, ранее было непонятно, почему комплексы брома с эфирами  $R_2O \cdot Br_2$  — более эффективные реагенты в  $S_E2$ -реакции с ртутьорганическими соединениями, чем свободный бром<sup>62</sup> (см. стр. 428).

Учитывая необходимость внутреннего нуклеофильного содействия, это обстоятельство понять легко: в комплексе  $R_2O \cdot Br_2$  электронная плотность на одном из атомов брома выше, чем на атомах брома в молекуле  $Br_2$ . Отсюда — большая способность к координации с атомом ртути:

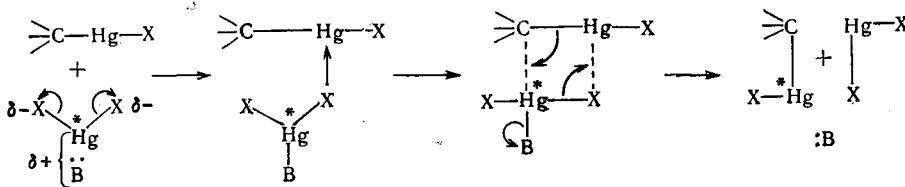


$S_E2$ -реакция становится настолько быстрой, что конкурирующий процесс — фотохимическая, свободно-радикальная реакция — подавляется.

В реакциях одноалкильного изотопного обмена:



катализитическое действие оснований может быть объяснено большей склонностью атомов галоида в комплексах  $B \cdot {}^{\ddagger}HgX_2$  к нуклеофильному содействию:

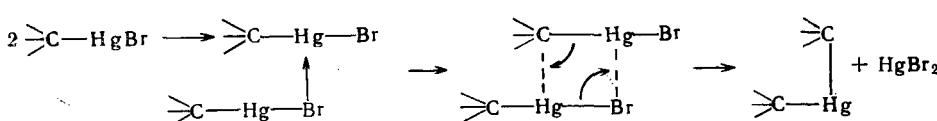


\* Пристального внимания заслуживает с этой точки зрения и «внешний нуклеофильный катализ» в  $S_E2$ -реакциях. Учитывая это явление, придется пересмотреть некоторые общепринятые положения. Так, например, общепринятое мнение, что симметричные ртутьорганические соединения  $R_2Hg$  реакционноспособнее ртутьорганических солей  $RHgX$ , справедливо только для некаталитических реакций. В каталитических условиях (когда фактически реагируют  $R_2HgX^-$  и  $RHgX_2^-$ ) реакции и полнозамещенных ртутьорганических соединений, и ртутьорганических солей ускоряются, однако для последних соединений ускорение значительно больше. В результате ртутьорганические соли в каталитических условиях реагируют быстрее симметричных ртутьорганических соединений.

Конечно, следует считаться с возможностью образования и комплексов типа  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{Hg}-\text{X} \\ \diagdown \\ \ddot{\text{B}} \end{array}$  при значительном избытке основания. В этом случае внутреннее нуклеофильное содействие будет затруднено, но одновременно облегчена реакция по  $S_E1$ -механизму.

Если принять во внимание необходимость нуклеофильного содействия, то не будет вызывать удивления и тот факт, что галогенмеркурирование (стр. 426) по механизму  $S_E2$  легко идет под действием нуклеофильного реагента  $\text{I}_3^-$ <sup>50-52</sup> и т. п.

Отметим, наконец, что в рассмотренной ранее реакции симметризации ртутьорганических соединений кажется вполне возможным, что образование четырехзвенного циклического переходного состояния также предшествует нуклеофильная координация атома брома со ртутью в предкинетической стадии:



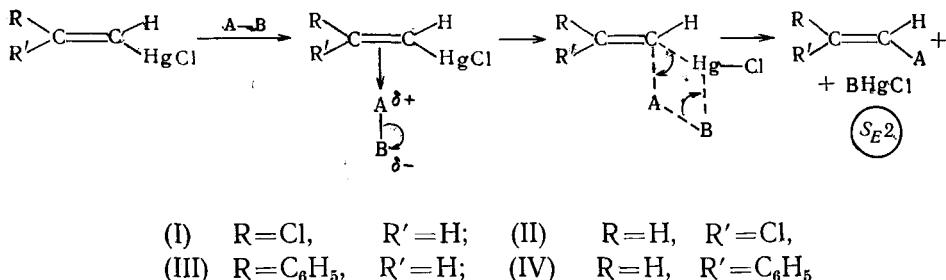
## 10. О реакционной способности ртутьорганических соединений олефинового и ароматического рядов

Как известно, в общем случае механизмы реакций замещения у насыщенного, олеинового и ароматического атомов углерода существенно отличаются друг от друга.

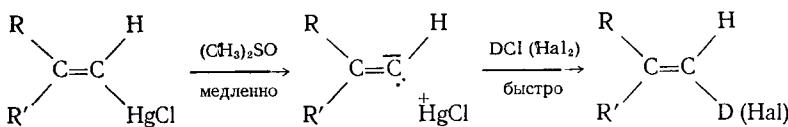
Однако в случае ртутьорганических соединений нельзя не заметить в  $S_E$ -реакциях известного сходства, обусловленного общей, весьма характерной замещаемой группой ( $\text{HgX}$ , иногда  $\text{HgR}$ ).

$S_E2$ -реакции этиленовых и ароматических ртутьорганических соединений в мало полярных растворителях, по-видимому, также протекают через циклическое четырехзвенное переходное состояние<sup>72-77</sup>.

Так, например,  $S_E2$ -реакции *цис*- и *транс*- $\beta$ -хлорвинилмеркурхлоридов и *цис*- и *транс*-изомеров стирилмеркургалогенидов протекают с сохранением конфигурации<sup>72-74, 77</sup>, их механизм может быть изображен схемой:



Интересно, что  $S_E1$ -реакции у олеинового атома углерода также протекают с сохранением геометрической конфигурации<sup>73, 74</sup>:



Механизм протолиза и галодемеркурирования ароматических ртуть-органических соединений также имеет ряд сходных черт<sup>75, 76</sup> с механизмом этих же реакций в жирном ряду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964, стр. 153—163.
2. O. A. Reutov. Fundamentals of Theoretical Organic Chemistry (2nd Edition). Appleton—Century—Crofts, N. Y., 1967, Chapter II.
3. D. J. Cram, Fundamentals of Carbaniion Chemistry, Academic Press, N. Y., 1965.
4. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, ДАН, 131, 853 (1960).
5. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, ЖФХ, 36, 2582 (1962).
6. O. A. Reutov, Record of Chem. Progr., 22, 1 (1961).
7. О. А. Реутов, в кн. Успехи неорганической и элементоорганической химии, ИЛ, М., 1963, стр. 7.
8. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, ДАН, 88, 479 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 880.
9. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, У Ян-цей и Лу Цзинь-чжу, Там же, 1958, 1328.
10. О. А. Реутов, Т. П. Карпов, Э. В. Углова, В. А. Малянов, ДАН, 134, 360 (1960); Tetrahedron Letters, 1960, № 19, 6.
11. Т. П. Карпов, В. А. Малянов, Э. В. Углова, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1580.
12. H. B. Charnap, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1959, 2530.
13. О. А. Реутов, Т. А. Смолина, В. А. Калявин, ДАН, 139, 389 (1961).
14. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1561.
15. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Там же, 1961, 1213.
16. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Ю. С. Рябокобылко, 1963, 965.
17. И. П. Белецкая, Докторск. диссерт., М., 1963.
18. О. А. Реутов, Вестн. АН СССР, 1964, 60.
19. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, ЖОХ, 34, 2817 (1964).
20. F. R. Jensen, B. Rickborg, J. Am. Chem. Soc., 86, 3784 (1964).
21. F. R. Jensen, B. Rickborg, J. Miller, Там же, 88, 340 (1966).
22. О. А. Реутов, ДАН, 163, 909 (1965).
23. Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН, 153, 588 (1963).
24. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, ДАН, 149, 90 (1963); Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 765.
25. И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 240.
26. О. А. Реутов, Ж. ВХО им. Менделеева, 7, 290 (1962).
27. И. П. Белецкая, Л. В. Эрмансон, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 231.
28. R. E. Dassy, Y. K. Lee, Jin-Yoing Kim, J. Am. Chem. Soc., 83, 1163 (1961).
29. C. K. Ingold и др., J. Chem. Soc., 1959, 2523, 2530; 1961 1124, 1133.
30. Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, 144, 126 (1963); Tetrahedron, 20, 2803 (1964).
31. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Л. Р. Филиппенко, Научные доклады высшей школы, 1958, № 4, 754.
32. F. Jensen, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 86, 4735 (1964).
33. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, ДАН, 166 (1966).
34. H. B. Charnap, E. D. Hughes, C. K. Ingold, F. G. Thorgre, J. Chem. Soc., 1961, 1121.
35. H. B. Charnap, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, 1959, 2530.
36. D. Matteson, J. Waldbillig, J. Am. Chem. Soc., 86, 3778, 3781 (1964).
37. S. Winstein, Tetrahedron Letters, 1964, 3393.
38. О. А. Реутов, Б. Прайнер, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 970.
39. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. Roberts, J. Chem. Soc., 1964, 3900.

40. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, ДАН, **136**, 631 (1961).
41. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1427.
42. С. К. Ingold, Лекция из цикла «Frontiers in Chemistry», «Электрофильное алифатическое замещение», 13 апреля 1964 г. в Уэйнском государственном университете (США); Record of Chemical Progress, **25**, 156 (1964).
43. С. К. Ingold, Helv. Chim. Acta, **47**, 1200 (1964).
44. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН, **155**, 596 (1964).
45. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН, **139**, 389 (1961); ЖФХ, **36**, 119 (1962).
46. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН, **156**, 95 (1964).
47. С. R. Hargt, С. К. Ingold, J. Chem. Soc., **1964**, 4372.
48. Н. В. Чагман, Е. Д. Hughes, С. К. Ingold, Н. С. Volger, Там же, **1961**, 1142.
49. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН, **157**, 919 (1964).
50. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. П. Гурьянова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1589, 1997.
51. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Труды по химии и химич. технол. (г. Горький), **2** (8), стр. 289 (1963).
52. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, ДАН, **166**, 861 (1966).
53. S. Winstein, T. G. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2597 (1956).
54. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. П. Гурьянова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1589.
55. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. П. Гурьянова, Там же, **1961**, 1997.
56. И. П. Белецкая, Т. А. Азизян, О. А. Реутов, Там же, **1962**, 424.
57. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, ДАН, **155**, 1095 (1964).
58. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, ДАН, **166**, 861 (1966).
59. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. П. Гурьянова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2178.
60. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. А. Азизян, Там же, **1962**, 223.
61. О. А. Реутов, Э. В. Углова, И. П. Белецкая, Т. Б. Светланова, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1383.
62. И. П. Белецкая, Т. А. Азизян, О. А. Реутов, Там же, **1963**, 1332.
63. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, М. Я. Алейникова, ЖФХ, **36**, 489 (1962).
64. Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, ДАН, **166**, 1103 (1966).
65. И. П. Белецкая, Л. А. Федоров, О. А. Реутов, ДАН, **163**, 1381 (1965).
66. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 955.
67. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, О. А. Реутов, ДАН, **168**, 333 (1966).
68. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, О. А. Реутов, ЖОРХ, **2**, 1129 (1966).
69. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, В. Б. Вольева, О. А. Реутов, ЖОРХ, **2**, 1132 (1966).
70. О. А. Максименко, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ЖОРХ, **2**, 1137 (1966).
71. R. Dussy, F. Paulic, J. Chem. Educ., **40**, 185 (1963).
72. И. П. Белецкая, В. Н. Карпов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2129.
73. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, ДАН, **161**, 586 (1965).
74. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, В. А. Москаленко, О. А. Реутов, ДАН, **162**, 86 (1965).
75. И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 240.
76. И. П. Белецкая, А. В. Эрмансон, О. А. Реутов, Там же, **1965**, 231.
77. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, В. И. Карпов, Там же, **1962**, 1962.
78. F. R. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3438 (1966).

Химический факультет МГУ  
им. М. В. Ломоносова  
Москва