

УДК 547:541

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

О. А. Реутов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	414
2. Бимолекулярное электрофильное замещение (S_E2) у насыщенного атома углерода	415
3. Симметризация ртутьорганических соединений с помощью дифенилртути	418
4. Стереохимия S_E2 -реакций	419
5. Мономолекулярное электрофильное замещение у насыщенного атома углерода	420
6. Анионный катализ одноалкильного изотопного обмена	423
7. Реакции галодемеркурирования	426
8. Протодемеркурирование	428
9. «Внутренний катализ» в S_E -реакциях ртутьорганических соединений	430
10. О реакционной способности ртутьорганических соединений олефинового 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.

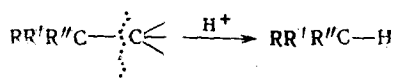
Причина этого, помимо самостоятельного интереса, который представляют S_E -реакции, связана, по-видимому, с тем, что в результате дискуссии между Ингольдом и Свэном* представления о механизме реакций нуклеофильного замещения, и в особенности S_N1 -реакций, сильно усложнились. В связи с этим представляется 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.

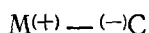
* Обзор проблемы см. 1, 2.

С 1955 г. по настоящее время Крам (обзор работ см.³) 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 реакции.

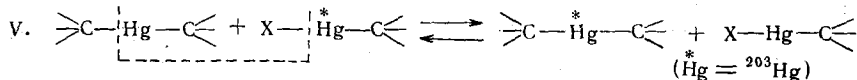
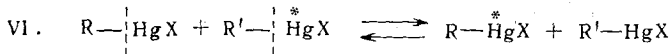
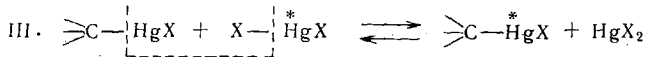
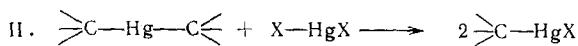
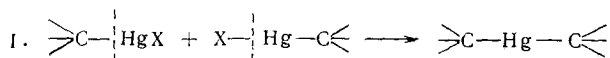
По-видимому, наиболее подходящими объектами для изучения механизма реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода должны быть металлоорганические соединения вследствие определенного характера поляризации связи металл — углерод:



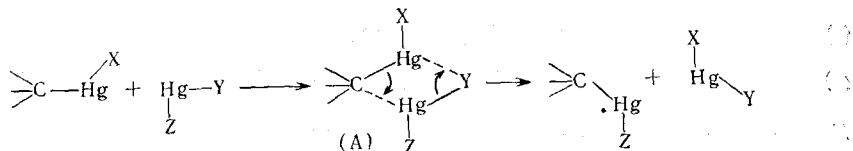
Среди всех металлоорганических соединений наиболее удобны ртутьорганические соединения: они устойчивы при обычных условиях, но достаточно реакционноспособны, они легко синтезируются, очищаются и идентифицируются. Поэтому в последние годы наиболее существенные успехи достигнуты при изучении S_E -реакцией 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:

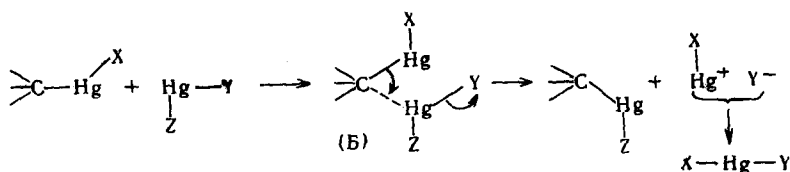


был сделан вывод о том, что в неполярных и малополярных растворителях указанные реакции протекают через стадию образования циклического четырехзвенного переходного состояния типа (A)^{4-7*}:

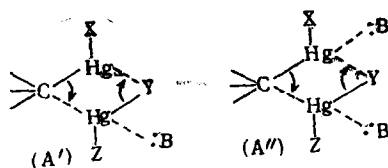


* S_E2 -реакции, протекающие через стадию циклического переходного состояния, часто обозначают символом S_{Ei} .

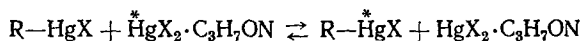
(I) $X=Y=Hal$; $Z=Alk$. (II) $X=Alk$; $Y=Z=Hal$. (III) $X=Y=Z=Hal$. (IV) $Z=Alk$; $X=Y=Hal$. (V) $X=Z=Alk$; $Y=Hal$. Основания для принятия такой структуры переходного состояния следующие: реакции бимолекулярны (общий второй кинетический порядок и первый по каждому из компонентов), протекают со строгим сохранением стереохимической конфигурации, т. е. вновь вступающий атом металла становится строго на место уходящего⁸⁻¹¹; наконец, открытое переходное состояние типа (Б) маловероятно в неполярных и малополярных растворителях, ибо оно привело бы к промежуточному образованию ионов HgX^+ и Y^- :



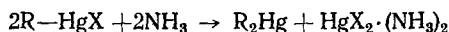
Естественно, что в случае растворителей, в молекулах которых имеются атомы с неподеленными электронными парами (пиридин, диметилформамид, аммиак), один или оба атома ртути в переходном состоянии должны быть сольватированы или даже связаны координационной связью с молекулами растворителя [переходные состояния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



Для реакций одноалкильного изотопного обмена (III) и симметризации (I) такая координация доказана экспериментально. Так, изотопный обмен этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью в диметилформамиде — фактическая реакция $R-Hg-X$ и комплекса HgX_2 с диметилформамидом¹⁴:

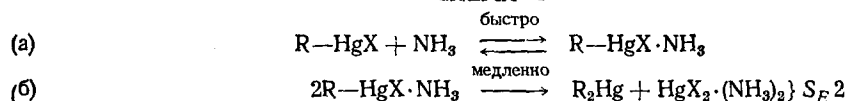


Несомненно, что при проведении реакции в пиридине^{6, 15} активным реагентом является $HgX_2 \cdot C_5H_5N$, а не свободная HgX_2 . Реакция симметризации этого же вещества под действием аммиака в хлороформе:



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

СХЕМА 1



S_{E2} -реакция идет в этом случае через переходное состояние типа (A'').

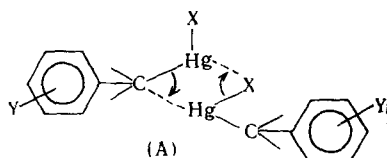
* Протекание S_{E2} -реакций через переходное состояние (Б) вполне вероятно в полярных растворителях^{12, 13}.

** Обоснование схемы и дискуссию см. в работах¹⁶⁻²⁰.

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

Главная особенность всех этих переходных состояний — четырехзвенный цикл (А). 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 (А), 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 α -броммеркурфенилуксусной кислоты был сделан вывод о том, что в переходном состоянии (А) более важную роль играет разрыв старой связи C—Hg, а не образование новой^{5,6}:



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	$p\text{-CH}_3$	$m\text{-CH}_3$	$o\text{-CH}_3$	$p\text{-C}_6\text{H}_5$	$p\text{-(CH}_3)_2\text{CH}$	$p\text{-(CH}_3)_3\text{C}$
k_2 , мл/моль·сек	17 730	670	540	1445	426	470	148	110	34	71	32	41	42	28

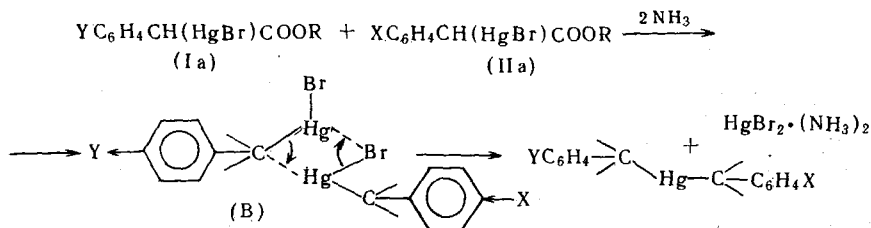
* Константа k_2 вычислена из условия, что к данному ряду применимо уравнение Гамметта ($\rho=2,85$).

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).

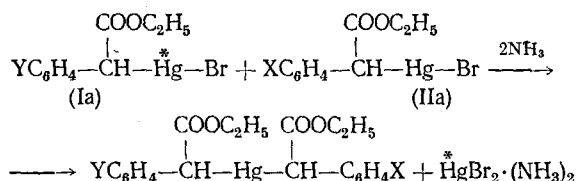
* Точка зрения по этому вопросу, высказанная в работах^{20, 21}, основана на недоумении и является ошибочной (см.²²).

** Следует отметить, что такое же «аномальное» влияние заместителей наблюдается при реакции эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот с I_2/CdI_2 в среде толуола²³.

Так как в переходном состоянии (А) разрывается не только старая связь С—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 С—Hg в переходном состоянии (В), 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}Hg было доказано²⁴, 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 (В):



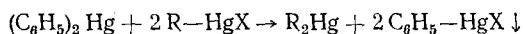
где Y=Br, X=H; Y=H, X=CH₃; Y=Br, X=CH₃.

Таким образом, рассмотренное выше циклическое переходное состояние в S_E2 -реакциях ртутьорганических соединений в настоящее время можно считать достаточно обоснованным*.

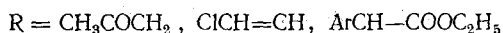
Следует отметить, что из работы Десси и сотрудников²⁸ вытекал вывод о возможности более сложного переходного состояния в S_E2 -реакциях у насыщенного атома углерода, чем это предполагают Реутов⁴⁻⁷ и Ингольд²⁹. Однако работа Десси при проверке не подтвердилась³⁰.

3. Симметризация ртутьорганических соединений с помощью дифенилртути

Дифенилртуть была предложена³¹ в качестве симметризирующего агента для ртутьорганических соединений с лабильной С—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, галоген и металл у насыщенного, этиленового и ароматического атомов углерода^{18, 25-27}.

Обсуждались три возможные схемы реакции:

СХЕМА 1

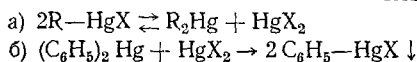


СХЕМА 2

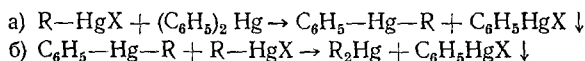
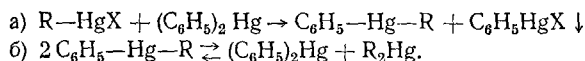


СХЕМА 3



В работе³² последние две схемы рассматривались как равновероятные. Однако при использовании эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот ($\text{R} = \text{Ar}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$), меченных радиоактивной ртутью ^{203}Hg было доказано³³, 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^{10,11,34}.

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.

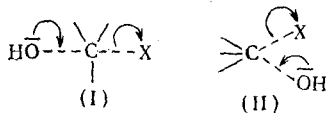
Такова, например, рассмотренная выше реакция симметризации^{8,9}, реакция трехалкильного изотопного обмена (стр. 415, реакция типа V), открытая Реутовым и сотрудниками^{10,11} и несколько позднее независимо Ингольдом и сотрудниками³⁴.

Такова реакция симметричных ртутьорганических соединений с галоидной ртутью (стр. 415, реакция II), изученная Ингольдом с сотрудниками³⁵, и некоторые другие.

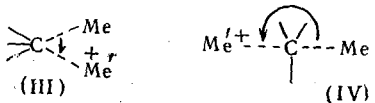
Сформулировано S_E2 -правило⁶, согласно которому реакции бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода протекают с сохранением конфигурации.

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

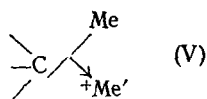
Как известно, обращение конфигурации при S_N2 -реакциях у насыщенного атома углерода обусловлено тем, что из двух возможных переходных состояний (I) и (II) первое энергетически более выгодно:



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 π -комплексами можно было бы предполагать, что переходное состояние (III) возникает из предварительно образующегося σ -комплекса (V):



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

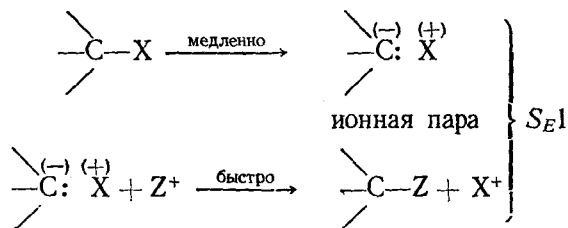
Что же касается пространственных факторов, то они мало благоприятны для сохранения конфигурации в случае ртутиорганических соединений в связи с большим ковалентным и ван-дер-ваальсовым радиусом атома ртути. Таким образом, пространственный фактор, затрудняющий достижение переходного состояния (III), вероятно 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 α -броммеркур-арилуксусных кислот под действием аммиака.

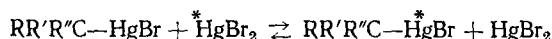
Как отмечалось выше, характер влияния структурных факторов на скорость рассматриваемой S_E2 -реакции указывал на то, что в переходном состоянии (A) более важную роль играет разрыв старой связи C—Hg, чем образование новой^{4,6}.

* Известный случай обращения конфигурации при S_E2 -реакции 5-норборнен-2-борной кислоты с HgCl_2 объясняется тем, что обмен остатка борной кислоты на остаток HgCl есть реакция трансаннулярного (а не обычного) электрофильного замещения³⁶. Аналогичный пример описан Уинстейном³⁷.

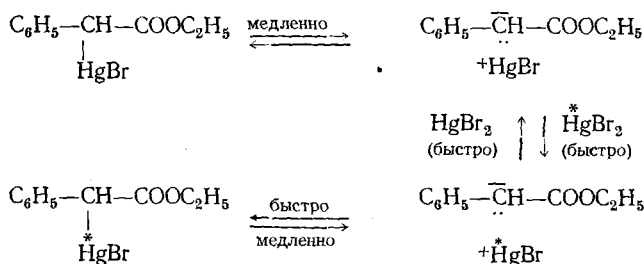
Этот необычный для бимолекулярных реакций вывод свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция близка к пограничной области между S_E2 - и S_E1 -реакциями (для последних, как указывалось ранее, наиболее важной является стадия ионизации старой связи)*.

Можно было надеяться, что при проведении реакций (для тех же эфиров α -броммеркурарилуксусных 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^{15,16}. Однако при применении в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО), обладающего высокой ионизирующей способностью, кинетика и механизм реакции сразу же меняются. Реакция имеет первый порядок по α -броммеркурарилуксусному эфиру и нулевой — по бромной ртути. Таким образом, впервые был открыт S_E1 -тип реакций замещения³⁸.



Было изучено влияние заместителей X в пара-положении бензольного кольца на скорость изотопного обмена. Экспериментальные данные для замещенных этиловых эфиров α -броммеркурфенилуксусных кислот при 30° приведены в табл. 2.

Электронодонорные заместители (*трет.*-бутил) уменьшают, а электроноакцепторные заместители (I, NO₂) 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:

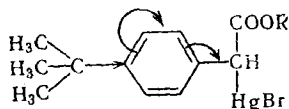


* Следует отметить, что эфиры α -броммеркурарилуксусных кислот, подобно другим α -меркурированным оксоединениям, обладают чрезвычайно лабильной связью C—Hg, склонной к ионизации в большей мере, чем обычные алкильные и арильные ртутьорганические соединения.

ТАБЛИЦА 2

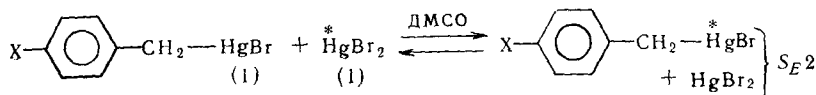
Соединение $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-CH-COOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{HgBr}$	X		
	(CH ₃) ₃ C	I	NO ₂
$\frac{k_X}{k_H}$ (ДМСО, 30°)	0,71	1,31	4,04

Действие же электроположительных заместителей будет противоположным:



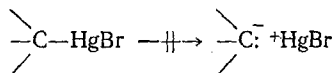
(отсюда замедление скорости ионизации, а следовательно, и всей реакции в целом) *.

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

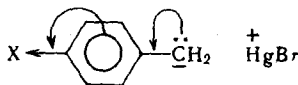


где $\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, CH_3 , H , Cl , F , т. е. так же, как и при использовании хинолина в качестве растворителя ⁴⁵ **.

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:



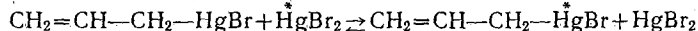
Естественно предположить, что вероятность осуществления S_{E1} -механизма рассматриваемой реакции в ДМСО должна возрастать в том случае, когда образующийся в результате ионизации карбанион будет обладать большой устойчивостью за счет делокализации отрицательного заряда, например за счет структурных факторов:



* Ингольд с сотрудниками ³⁹ повторил работы ^{38, 40} и полностью подтвердил результаты по S_{E1} -механизму в реакции изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с $^{203}\text{HgBr}_2$ в среде ДМСО. Вместе с тем он не смог воспроизвести результаты работы ⁴⁰ 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 ^{40, 41}. 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 ^{42, 43} «качественно и количественно согласны в главном: S_{E1} -механизм открыт при изучении реакции изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с HgBr_2 в ДМСО».

** Интересно, что аллилмеркуробромид чрезвычайно быстро реагирует с HgBr_2 :



Изотопное равновесие устанавливается практически мгновенно при комнатной температуре в различных растворителях: ДМСО, хинолин, ацетон, толуол.

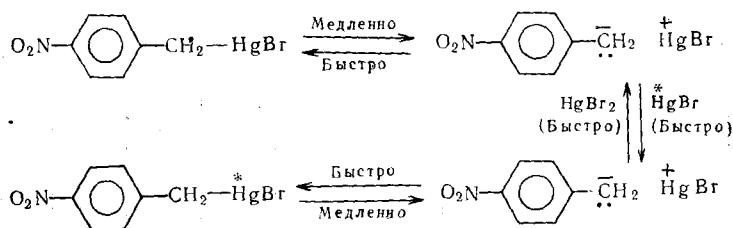
Наиболее подходящим объектом для осуществления S_E1 -механизма должны быть замещенные бензилмеркургалогениды с сильными электроотрицательными заместителями в бензольном кольце.

Экспериментальная проверка подтвердила это предположение.

Была изучена кинетика изотопного обмена *p*-нитробензилмеркурбромида 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 растворителя⁴⁶.

Механизм реакции может быть выражен следующей схемой:



Было изучено влияние природы галоида X в соединениях $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{X}$ 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:

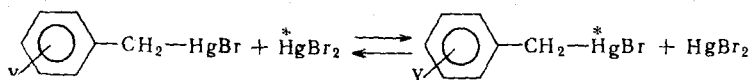


Такая закономерность понятна, ибо более электроотрицательный галоген путем индукционного влияния должен уменьшать эффективный отрицательный заряд на атоме углерода и тем самым тормозить S_E2 -реакцию. С другой стороны, более электроотрицательный галоген должен затруднять гетеролитический разрыв связи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

Ингольд с сотрудниками⁴⁷ 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 воздуха⁷⁸.

6. Анионный катализ одноалкильного изотопного обмена

Реакция изотопного обмена бензилмеркургалогенидов с $^{203}\text{HgX}_2$ оказалась удобным объектом для изучения характерных особенностей анионного катализа, открытого Ингольдом с сотрудниками⁴⁸ для одноалкильного изотопного обмена:



Как указано выше, этот изотопный обмен протекает в хинолине и диметилсульфоксиде (за исключением случая, когда $\text{Y}=\text{NO}_2$) как S_E2 -реакция:

k_2 (хинолин) = 0,13 л·моль⁻¹·час⁻¹: k_2 (ДМСО) = 0,37 л·моль⁻¹·час⁻¹

Изотопный обмен в присутствии КВг протекает значительно быстрее. Так, например, при концентрациях $[HgBr_2] = [R-HgBr] = 0,06$ мол·л⁻¹ константа скорости реакции* возрастает следующим образом по мере увеличения $[KBr]$ ⁴⁴:

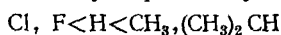
$[KBr]$, моль·л⁻¹ 0 0,06 0,12 0,18
 $10^2 k_2$, л·моль⁻¹·час⁻¹ 37 148 1444 2139

Влияние природы заместителей Y, находящихся в пара-положении бензольного кольца, имеет противоположный характер для некаталитической реакции и реакции, катализируемой добавками КВг⁴⁴. В табл. 3 приведены периоды полуобмена $\tau^{1/2}$ в минутах для различных $YC_6H_4-CH_2-HgBr$ при $[KBr] = 0; 0,09; 0,12$ моль·л⁻¹ (в ДМСО при 70°).

ТАБЛИЦА 3

$[KBr]$, моль·л ⁻¹	$[HgBr_2]$, моль·л ⁻¹	$[YC_6H_4CH_2HgBr]$, моль·л ⁻¹	Y	Cl	F	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH
0,00	0,06	0,06	$\tau^{1/2}$, 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 некаталитической S_E2 -реакции заместители располагаются в следующий ряд по ускоряющему влиянию:

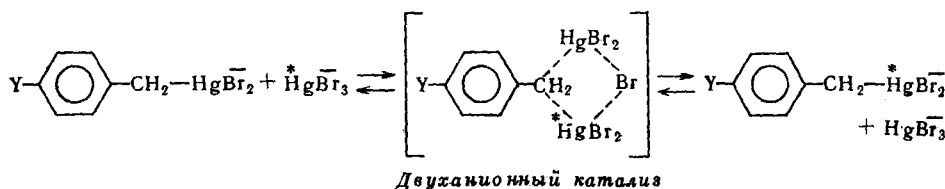
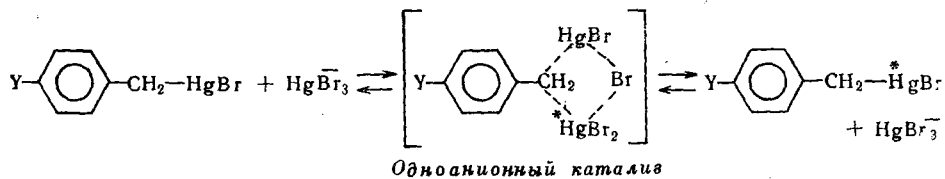


В случае изотопного обмена в присутствии КВг картина резко меняется. Наряду с сильным ускорением реакции происходит изменение влияния заместителей на противоположное⁴⁴:



Влияние добавок КВг можно объяснить тем, что в системе образуются комплексы $HgBr_3^-$ и $R-HgBr_2^-$ [(a) $HgBr_2 + Br^- \rightleftharpoons HgBr_3^-$; (б) $RHgBr + Br^- \rightleftharpoons RHgBr_2^-$], способствующие протеканию изотопного обмена. Очевидно, что второй комплекс должен образовываться труднее (т. е. при более высоких концентрациях КВг).

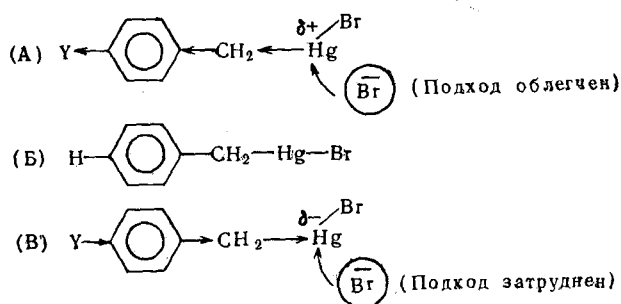
Таким образом, для рассматриваемого изотопного обмена, по-видимому, необходимо учитывать протекание двух параллельных реакций:



* При высоких концентрациях бромистого калия (например, $[KBr]/[HgBr_2]$, равное 2 и более) k_2 не выдерживается достаточно удовлетворительно. Это может быть объяснено либо солевым эффектом, либо тем, что при относительно высоких концентрациях КВг реакция может протекать параллельно по механизмам S_E2 и S_E1 .

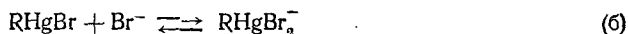
Если двуханионный катализ сильнее одноанионного, то скорость реакции должна быть в прямой зависимости от концентрации комплекса $R-HgBr_2^-$. Очевидно, что заместители Y должны влиять на легкость образования, а, следовательно, и на концентрацию этого комплекса.

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



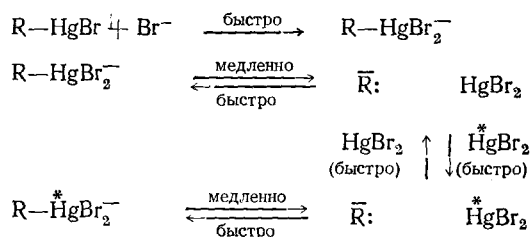
Наоборот, в случае электронодонорных заместителей образование ковалентной связи аниона брома с атомом ртути должно затрудняться (см. В) *.

В случае реакции изотопного обмена по механизму S_1 в присутствии KBr следует ожидать, что из двух процессов комплексообразования (а) и (б):



только второй (б) будет влиять на скорость реакции вследствие того, что ионизация связи $C-Hg$ в $R-HgBr_2^-$ должна происходить легче, чем в $R-HgBr$.

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



* В принципе следует учитывать возможность участия в двуханонном катализе и аниона HgBr_4^- (вместо R—HgBr_2^-). Результаты работы⁴⁴ по влиянию заместителей Y на скорость реакции свидетельствуют в пользу аниона R—HgBr_2^- , по крайней мере, для вышеперечисленных бензилмеркуробромидов.

Эксперимент подтверждает⁴⁹ изложенное предположение о влиянии на скорость реакции только процесса комплексообразования RHgBr_2^- .

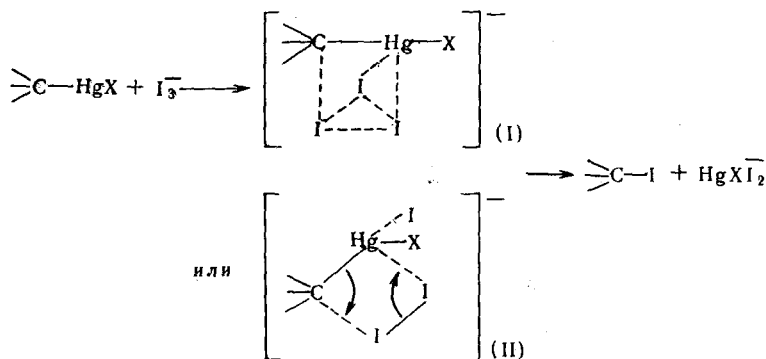
Изучалась S_E1 -реакция изотопного обмена p -нитробензилмеркуробромидом с $^*\text{HgBr}_2$ в ДМСО. Было найдено, что скорость реакции существенно меняется с изменением концентрации KBr . Скорость обмена заметно возрастает уже при концентрациях KBr , несколько меньших, чем концентрация $^*\text{HgBr}_2$. Так, при $[\text{KBr}] = 0,05$ моль/л ($[\text{HgBr}_2] = 0,06$ моль/л, $[\text{RHgBr}] = 0,03$ 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 $[\text{KBr}] = 0,09$ 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, диметилсульфоксиде⁵⁰⁻⁵². Получены доказательства, что в реакции участвует I_3^- (сравни⁵³):



Эта S_E2 -реакция, по-видимому, протекает через переходное состояние типа (I) или (II)⁵²:



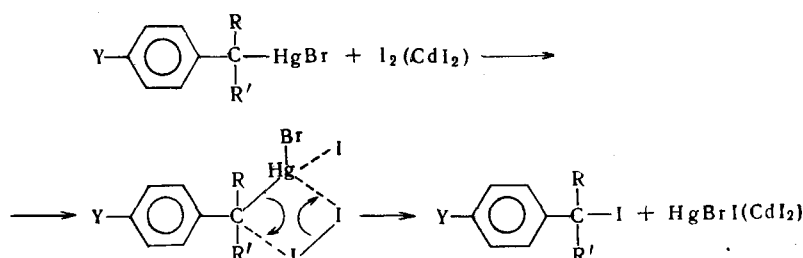
Влияние заместителей Y в бензольном кольце приведено в табл. 4 (k_2 л/моль · сек в абсолютном метаноле при 19°).

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

ТАБЛИЦА 4

Y	H	CH ₃ O	CH ₃	F	Cl	Br	NO ₂
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 -броммеркурарилюксовых эфиров с I_2 в присутствии CdI_2 ²³. Реакцию изучали в абсолютном толуоле с добавкой 1,5 об. % метанола:



где $R = COOC_2H_5$; $R' = H$.

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	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -I	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -F	H	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ C
k_2 л/моль·сек	615*	79,3	43,6	33,4	14,1	10,1	7,1	4,5	3,5

* При $Y = NO_2$ 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_E2 -механизм реакции иодирования рассматриваемых соединений также находится в пограничной области, примыкающей к области реакций, протекающих по механизму S_E1 . Этот пример еще раз свидетельствует об известной условности деления механизмов реакций замещения на два крайних типа.

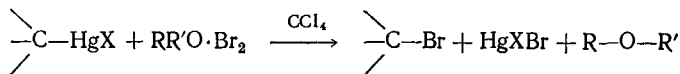
Реакции $Ar-CH_2-HgX$ с галоидами в присутствии CdX_2 или NH_4X также являются S_E2 -реакциями⁵⁴⁻⁵⁸.

Реакции бензилмеркургалогенидов с I_2 и Br_2 в отсутствие CdX_2 в среде неполярных растворителей (например, в CCl_4) имеют фотохимический характер* и протекают по радикально-цепному механизму^{59, 60}.

* Кинетика, стереохимия и механизм гомолитического замещения атома ртути (связанного с насыщенным атомом углерода) на галогид изучена на примере реакции $CH_3CH(HgBr)CH_2CH_3$ с Br_2 в среде CCl_4 ⁶¹.

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 механизм⁶². 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

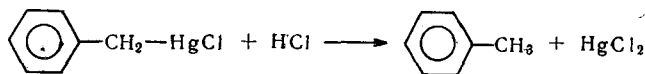
Добавка	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$i-C_3H_7OH$	$трест.-C_4H_9OH$
$k_2, л/моль \cdot сек$	9,46	3,43	2,78	1,46	1,17
Добавка	$(CH_3)_2O$	$(C_2H_5)_2O$	$(C_3H_7)_2O$		$(C_4H_9)_2O$
$k_2, л/моль \cdot сек$	2,44	1,68	0,94		0,87

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

8. Протодемеркурирование

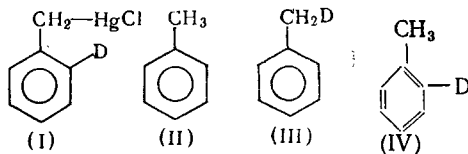
Некоторые особенности протодемеркурирования были изучены на примере бензильных ртутьорганических соединений.

Показано⁶³, 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 показано⁶⁴, что по мере протекания реакции в реакционной смеси появляются вещества (I), (II), (III) и (IV)**:



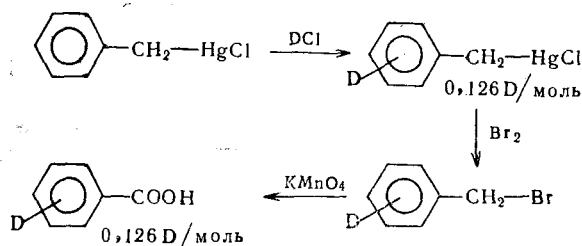
* Причина более высокой реакционной способности комплексов $R_2O \cdot Br_2$ в S_E2 -реакции, сравнительно с Br_2 , изложена в разделе «Внутренний катализ» (стр. 433).

** 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 DCI . Это, по-видимому, первый случай дейтерообмена в ряду металлоорганических соединений переходных металлов.

Наличие дейтерия только в ядре БМХ доказано следующим образом:

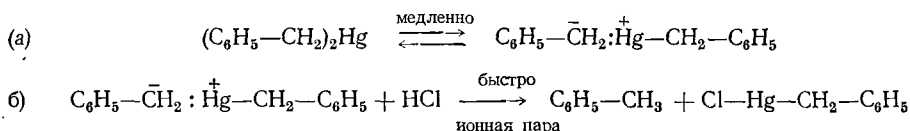


Действительно, оказалось, что в ДМСО реакция протекает по первому кинетическому порядку, причем при замене HCl на DCl кинетический изотопный эффект отсутствует⁶⁵. Это свидетельствует о том, что при суммарном первом порядке реакция имеет первый порядок по ДБР и нулевой по кислоте.

ТАБЛИЦА 7

Превраще- ния БМХ, %	Масс-спектр толуолов		
	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

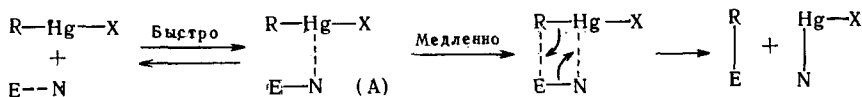
Упрощенно механизм может быть представлен схемой:



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

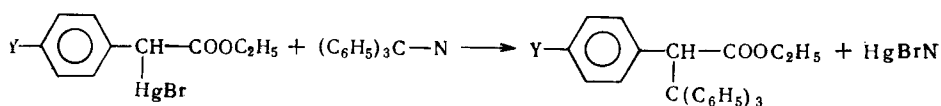
Во всех S_E -реакциях несимметричных ртутьорганических соединений наблюдается ускорение под действием нуклеофильных катализаторов. О нуклеофильном катализе, который можно определить как «внешний», уже упоминалось ранее (катализ изотопного обмена ртутьорганических соединений основаниями, анионный катализ и т. п.). Однако во многих случаях каталитическое 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 работах⁶⁶⁻⁶⁹.

Так, например, был изучен механизм реакции трифенилметилирования этилового эфира α -броммеркурарилуксусных кислот в дихлорэтано-

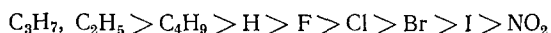
* E — электрофильная, N — нуклеофильная часть молекулы.



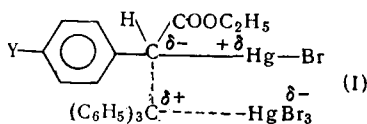
где $\text{N} = \text{Br}^-, \text{HgBr}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{SnHal}_6^-$.

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 $\text{R}^+\text{HgBr}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$.

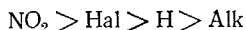
По-видимому, в перечисленных реакциях структуры переходных состояний отличны, что подтверждается различным влиянием заместителей Y в пара-положении бензольного кольца ртутиорганического соединения. Так, реакция меркурированного эфира с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot \text{HgBr}_2$ ускоряется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



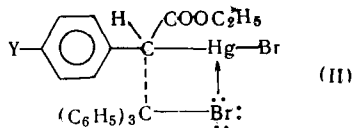
Это, по-видимому, связано с важностью электрофильной атаки на атом углерода (переходное состояние I):



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

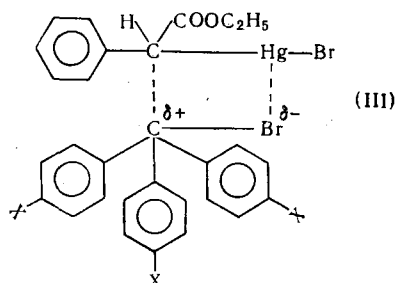


Инверсия влияния заместителей, по-видимому, обусловлена влиянием на скорость реакции прочности образующейся связи между бромом и атомом ртути (переходное состояние II). В этом случае возможно, что определяющим фактором становится разрыв старой связи углерод — ртуть, а не образование новой связи углерод — углерод, т. е. механизм реакции приближается к $S_{\text{E}}1$ -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):

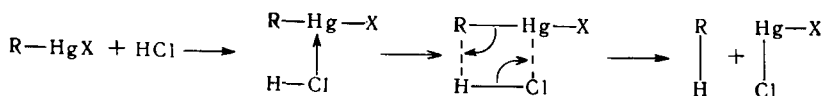


где $X = \text{CH}_3, \text{H}, \text{NO}_2$.

Так, например, скорость реакции алкилирования уменьшается при переходе от тритилбромиде к тритилилбромметану, т. е. при уменьшении положительного эффективного заряда на атоме углерода. Однако и уменьшение эффективного отрицательного заряда на атоме брома триарилбромметана также препятствует реакции. Оказалось, что три (*p*-нитрофенил)бромметан, в котором связь углерод—бром более ковалентна, чем в тритилбромиде, вообще не алкилирует ртутированный эфир. Отсюда следует, что в случае тритилбромида имеется оптимальное сочетание условий, обуславливающих хорошую алкилирующую способность этого вещества. Приведенные данные являются хорошей иллюстрацией необходимости нуклеофильной координации в реакциях ртутиорганических соединений*.

Аналогичная закономерность может быть продемонстрирована на примере протолиза ртутиорганических соединений.

Реутов с сотрудниками⁶³ и Десси с сотрудниками⁷¹ показали, что скорость протолиза ртутиорганических 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 HCl и его дезактивации, а при большем содержании воды происходит одновременно ионизация HCl , что также препятствует реакции. Наряду с другими аргументами (отсутствием реакции с сильными кислотами, не способными к координации со ртутью, например HClO_4), это наблюдение подтверждает предположение о том, что в реакцию вступает не сольватированный протон, а молекулярная форма 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:



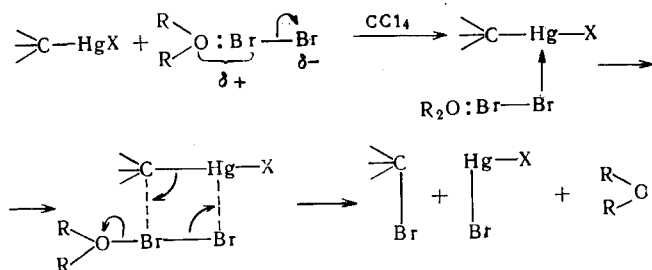
* Роль нуклеофильного содействия в реакциях ртутиорганических соединений ароматического ряда, по-видимому, менее значительна. Так, в реакциях трифенилметилирования арилмеркуробромидов как комплексом $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot \text{HgBr}_2$, так и свободным $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$, переходные состояния, вероятно, имеют открытую структуру⁷⁰.

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.

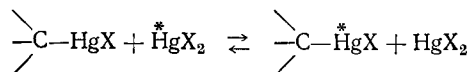
Так, например, ранее было непонятно, почему комплексы брома с эфирами $R_2O \cdot Br_2$ — более эффективные реагенты в S_E2 -реакции с ртутьорганическими соединениями, чем свободный бром ⁶² (см. стр. 428).

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:

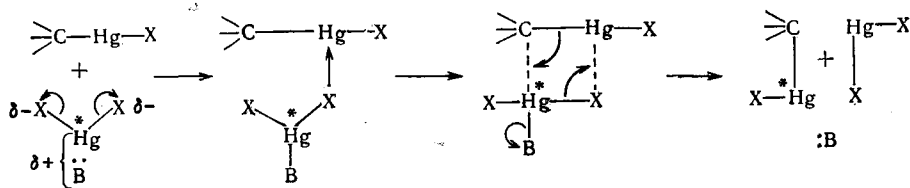


S_E2 -реакция становится настолько быстрой, что конкурирующий процесс — фотохимическая, свободно-радикальная реакция — подавляется.

В реакциях одноалкильного изотопного обмена:



каталитическое действие оснований может быть объяснено большей склонностью атомов галоида в комплексах $B \cdot HgX_2$ к нуклеофильному содействию:



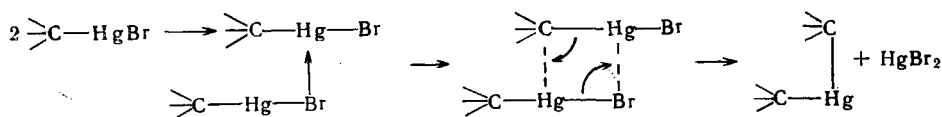
* Пристального внимания заслуживает с этой точки зрения и «внешний нуклеофильный катализ» в S_E -реакциях. Учитывая это явление, придется пересмотреть некоторые общепризнанные положения. Так, например, общепринятое мнение, что симметричные ртутьорганические соединения R_2Hg реакционноспособнее ртутьорганических 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 галодемеркурирование (стр. 426) по механизму S_E2 легко идет под действием нуклеофильного реагента I_3^- ⁵⁰⁻⁵² 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:



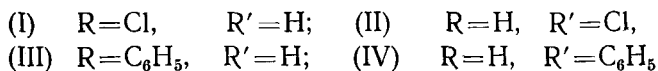
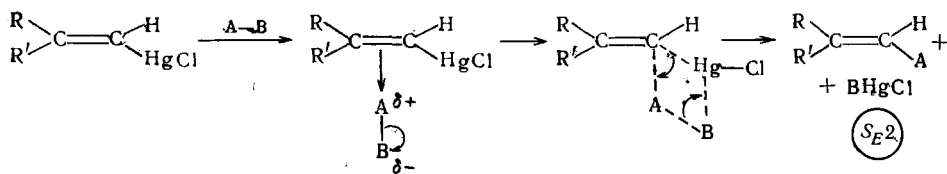
10. О реакционной способности ртутьорганических соединений олефинового и ароматического рядов

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

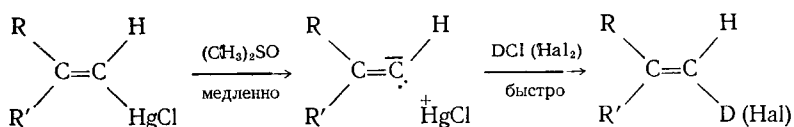
Однако в случае ртутьорганических соединений нельзя не заметить в S_E -реакциях известного сходства, обусловленного общей, весьма характерной замещаемой группой (HgX , иногда HgR).

S_E2 -реакции этиленовых и ароматических ртутьорганических соединений в мало полярных растворителях, по-видимому, также протекают через циклическое четырехзвенное переходное состояние⁷²⁻⁷⁷.

Так, например, S_E2 -реакции *цис*- и *транс*- β -хлорвинилмеркурхлоридов и *цис*- и *транс*-изомеров стирилмеркургалогенидов протекают с сохранением конфигурации^{72-74, 77}; их механизм может быть изображен схемой:



Интересно, что S_E1 -реакции у олефинового атома углерода также протекают с сохранением геометрической конфигурации^{73, 74}.



Механизм протолиза и галодемеркурирования ароматических ртути-органических соединений также имеет ряд сходных черт^{75, 76} с механизмом этих же реакций в жирном ряду.

ЛИТЕРАТУРА

- О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964, стр. 153—163.
- O. A. Reutov, Fundamentals of Theoretical Organic Chemistry (2nd Edition). Appleton—Century—Crofts, N. Y., 1967, Chapter II.
- D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, N. Y., 1965.
- О. А. Реутов, И. П. Белецкая, ДАН, **131**, 853 (1960).
- О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, ЖФХ, **36**, 2582 (1962).
- O. A. Reutov, Record of Chem. Progr., **22**, 1 (1961).
- О. А. Реутов, в кн. Успехи неорганической и элементорганической химии, ИЛ, М., 1963, стр. 7.
- А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, ДАН, **88**, 479 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 880.
- А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, У Ян-цей и Лу Цзинь-чжу, Там же, **1958**, 1328.
- О. А. Реутов, Т. П. Карпов, Э. В. Углова, В. А. Малянов, ДАН, **134**, 360 (1960); Tetrahedron Letters, **1960**, № 19, 6.
- Т. П. Карпов, В. А. Малянов, Э. В. Углова, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1580.
- Н. В. Шарман, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1959**, 2530.
- О. А. Реутов, Т. А. Смолина, В. А. Калявин, ДАН, **139**, 389 (1961).
- О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1561.
- О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Там же, **1961**, 1213.
- О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Ю. С. Рябокобылко, **1963**, 965.
- И. П. Белецкая, Докторск. диссерт., М., 1963.
- О. А. Реутов, Вестн. АН СССР, **1964**, 60.
- О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, ЖОХ, **34**, 2817 (1964).
- F. R. Jensen, B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3784 (1964).
- F. R. Jensen, B. Rickborn, J. Miller, Там же, **88**, 340 (1966).
- О. А. Реутов, ДАН, **163**, 909 (1965).
- Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН, **153**, 588 (1963).
- И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, ДАН, **149**, 90 (1963); Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 765.
- И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 240.
- О. А. Реутов, Ж. ВХО им. Менделеева, **7**, 290 (1962).
- И. П. Белецкая, Л. В. Эрмансон, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 231.
- R. E. Dessy, Y. K. Lee, Jin-Yoring Kim, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1163 (1961).
- C. K. Ingold и др., J. Chem. Soc., **1959**, 2523, 2530; **1961** 1124, 1133.
- Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, **144**, 126 (1963); Tetrahedron, **20**, 2803 (1964).
- О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Л. Р. Филиппенко, Научные доклады высшей школы, **1958**, № 4, 754.
- F. Jensen, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4735 (1964).
- И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, ДАН, **166** (1966).
- Н. В. Шарман, E. D. Hughes, C. K. Ingold, F. G. Thorpe, J. Chem. Soc., **1961**, 1121.
- Н. В. Шарман, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, **1959**, 2530.
- D. Matteson, J. Waldbillig, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3778, 3781 (1964).
- S. Winstein, Tetrahedron Letters, **1964**, 3393.
- О. А. Реутов, Б. Прайснер, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 970.
- 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. Hart, С. К. Ingold, J. Chem. Soc., **1964**, 4372.
48. Н. В. Charnan, E. D. 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. Trautlor, 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. Dessy, 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