


*МЕХАНИЗМЫ
РЕАКЦИЙ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ*



О.А.РЕУТОВ
И.П.БЕЛЕЦКАЯ
В.И.СОКОЛОВ

О. А. РЕУТОВ,
И. П. БЕЛЕЦКАЯ,
В. И. СОКОЛОВ

*МЕХАНИЗМЫ
РЕАКЦИЙ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ*



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1972

Реутов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И.

Механизмы реакций металлоорганических соединений. М., «Химия», 1972.

368 с.; 43 табл.; 37 рис.; список литературы 1230 ссылок.

Книга является монографией, с наибольшей полнотой рассматривающей стереохимию и кинетику реакций металлоорганических соединений. На примерах металлоорганических соединений разбираются основные закономерности электрофильного замещения у атома углерода в различных валентных состояниях. Значительное внимание уделено химии карбанонов.

Книга рассчитана на химиков-органиков, но представляет интерес и для неоргаников, интересующихся вопросами координационной химии. Она может быть использована как справочное и учебное пособие для аспирантов и преподавателей химических вузов и факультетов, знакомящее с современными методами изучения тонких особенностей органических реакций.

2-5-3

28-72

Редактор *Р. С. Ромм*
Технический редактор *А. С. Кочетова*
Художник *А. Я. Михайлов*
Корректор *Г. Н. Сидорова*

Т 11997. Сдано в набор 12/V 1972 г. Подп. в печ. 29/VIII 1972 г.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 2. Усл. печ. л. 23. Уч.-изд. л. 25,26.
Тираж 4000 экз. Зак. 377. Ц. 2 р. 74 к.

Издательство «Химия». 107076, Москва Б-76, ул. Стромынка, 23, корп. 4.

Типография № 11 Главполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 88, Угрешская. 12.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие</i>	5
Глава 1. Реакции замены металла на металл и обмена радикалами в металлоорганических соединениях	7
Обмен радикалами между соединениями одного металла. Ртутноорганические соединения	8
Одноалкильный обмен	9
Двухалкильный обмен	31
Трехалкильный обмен	44
Четырехалкильный обмен	48
Обмен радикалами между соединениями других металлов, кроме ртути	50
Обмен радикалами между соединениями разных металлов	57
<i>Литература</i>	70
Глава 2. Протодеметаллирование	79
Протодемеркурирование	79
Протолиз полных ртутноорганических соединений	79
Протолиз ртутноорганических солей	97
Протолиз соединений других металлов II группы	110
Протодеборирование	113
Протодеметаллирование соединений элементов IV группы	121
Протолиз связи переходный металл — углерод	143
<i>Литература</i>	146
Глава 3. Галонддеметаллирование	152
Галонддемеркурирование	152
Замещение ртути при алифатическом атоме углерода	152
Замещение ртути при олефиновом атоме углерода	178
Замещение ртути при ароматическом атоме углерода	182
Галонддеборирование	192
Галонддеметаллирование производных элементов IV группы	198
Галонддеметаллирование производных переходных металлов	217
<i>Литература</i>	218
Глава 4. Сопряженное металлизирование кратных связей	222
Реакции ртутных солей с олефинами	223
Оксимеркурирование: кинетика, стереохимия, механизм	223
Участие в реакции различных нуклеофилов: сопряженное меркурирование	246
Прямое замещение винильного протона на ртуть	252
Реакции ртутных солей с циклопропанами	253
Взаимодействие кратных связей по типу сопряженного металлизирования с другими металлами ($\pi \rightleftharpoons \sigma$ -превращения)	256
<i>Литература</i>	265

Глава 5. Разные реакции ртутьорганических соединений	274
Алкилдемеркурирование	274
Ацилдемеркурирование	286
Реакции с азотсодержащими электрофилами	289
Перемеркурирование	293
Реакции с участием карбенов и карбеноидов	295
Реакции с участием соединений переходных металлов	300
Демеркурирование	301
Литература	310
Глава 6. Некоторые аспекты механизмов реакций электрофильного замещения в ряду металлоорганических соединений	315
Нуклеофильный катализ и нуклеофильное содействие	315
Реакции S_E1	321
Стабильность карбанионов	323
Примеры кинетически изученных реакций S_E1	325
Предполагаемые реакции S_E1	334
Щелочное расщепление связи углерод — элемент в производных элементов IV группы	338
Прото- и галодемеркурирование ртутьорганических соединений, содержащих электроакцепторные группы	343
Реакции S_E1-N в чисто углеродных системах	347
Литература	352
Заключение	356
Предметный указатель	358

ПРЕДИСЛОВИЕ

В течение последних 15—20 лет металлоорганическая химия переживает период бурного развития. Было бы лишь небольшим преувеличением утверждать, что она изменилась за это время почти до неузнаваемости. В первую очередь это обусловлено открытием новых типов металлоорганических соединений переходных металлов, начиная с ферроцена и дибензолхрома, и исключительно интенсивной разработкой химии π -комплексных соединений. С другой стороны, весьма широкое развитие получили исследования методов синтеза органических производных непереходных металлов, открывающие пути к их использованию в элементоорганическом и органическом синтезе, а также к промышленному применению. Наконец, металлоорганические соединения оказались удобными объектами для решения некоторых важных проблем теории органической химии.

Исследования этого рода ведутся широким фронтом, но эта сторона современной металлоорганической химии еще не получила достаточного освещения в монографической литературе.

Настоящая книга возникла в результате глубокой переработки и перепланировки более раннего издания, вышедшего на английском языке (O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, *Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968). Основное внимание в ней сосредоточено на реакционной способности σ -связи углерод—металл в существенно ковалентных соединениях. Поэтому фактический материал взят преимущественно из химии производных непереходных металлов, а также некоторых элементов пограничного характера (кремний, бор). Именно в этих областях за последние годы в ряде стран были выполнены наиболее важные для развития общетеоретических представлений работы, касающиеся, главным образом, реакций электрофильного замещения. Переходные металлы затронуты здесь настолько, поскольку они образуют соединения, содержащие σ -связь с углеродом. Химия производных щелочных металлов, магния, алюминия привлекалась в очень ограниченном объеме, только для сравнения с другими металлами. Ввиду того, что целью книги является рассмотрение реакционной способности, т. е. динамики молекул, было решено практически не включать физико-химических данных, относящихся к статическому состоянию, за исключением неразрывно связанных с контекстом.

Рассмотрение материала проводится на основе выделения некоторых наиболее общих (и более изученных) типов реакций, которые характерны для соединений многих металлов. Такой принцип построения принят в связи с тем, что экспериментальные факты являются первичной реальностью, а интерпретации механизма нередко оказываются спорными или преходящими, причем для ряда систем можно наблюдать непрерывный переход одного механизма в другой.

Как исследователи, более интересующиеся одними и менее — другими проблемами, мы, вероятно, не избежали некоторой неравномерности изложения материала. Любые замечания, которые могут помочь устранению дефектов, будут приняты нами с благодарностью.

АВТОРЫ

РЕАКЦИИ ЗАМЕНЫ МЕТАЛЛА НА МЕТАЛЛ
И ОБМЕНА РАДИКАЛАМИ
В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Реакции обмена в металлоорганических соединениях включают обширный круг процессов, многие из которых приобрели препаративное значение. Классификация этих довольно разнообразных реакций представляет значительную сложность ввиду недостаточного исследования их механизмов. В ряде случаев не сделан даже выбор между гетеролитическим и гомолитическим типом реакций. Поэтому целесообразно на первом этапе руководствоваться формальными признаками. Удобный формальный критерий — общее число органических радикалов в обеих частицах, принимающих участие в элементарном акте бимолекулярного обмена (условный порядок), — был введен Чарменом, Хьюзом и Инголд¹. В соответствии с этим различают одно-, двух-, трехалкильный и т. д. обмен.

Нетрудно видеть ряд недостатков этой классификации. С увеличением валентности металла возрастает максимальный «условный порядок» обмена (он вдвое больше, чем валентность). Почти в любой системе возможно, по крайней мере в принципе, осуществление обменов другого «порядка», если в процессе обмена возникают химически новые частицы. До тех пор, пока не доказан бимолекулярный характер обмена, нельзя отвергнуть вероятность того, что реакция может идти через ассоциаты более высокого порядка. Наконец, не существует абсолютной границы между радикалом R и анионом X в молекуле металлоорганического соединения R_nMX_m : некоторые группы занимают промежуточное положение (например, COOR, CN и др.).

Имея в виду сделанные замечания, мы будем рассматривать реакции обмена по мере возрастания «условного порядка», причем изменение его никоим образом не связано с характером механизма рассматриваемых реакций. В первую очередь будут рассмотрены реакции между производными одинаковых металлов (в том числе реакции изотопного обмена), а затем — системы с двумя различными металлами.

Большая часть материала посвящена органическим производным ртути по той причине, что для этого металла наиболее подробно изучены почти все типы реакций. Полученные закономерности могут сыграть роль ориентиров при распространении исследований на другие элементы.

В общем виде все реакции обмена (условного порядка $n + p$) при одинаковых радикалах R и анионах X могут быть выражены уравнением



где $n + p = u + t$; $m + q = v + z$

$n + m = u + v$; $p + q = t + z$

Наличие в системе различных радикалов или анионов сильно увеличивает число химически индивидуальных частиц, в общем близких по свойствам, но принципиально не может изменить картины. Для обмена любого условного порядка возможен предельный, вырожденный случай

$$p = q = 0$$

т. е. реакция со свободным металлом.

Для примера в табл. 1 представлены виды обменных реакций условных порядков 1 и 2 для частного случая двухвалентного металла $n + m = 2$. Эту таблицу нетрудно продолжить, распространив ее на условные порядки $n + p > 2$, а также на случаи разной валентности M и M'.

Таблица 1. Типы обменных реакций условных порядков $n + p = 1$ и $n + p = 2$ для производных ртути ($n + m = 2$)

n	m	p	q	$n+p$	Тип равновесной реакции
1	1	0	2	1	$RHgX + *HgX_2 \rightleftharpoons R*HgX + HgX_2$
1	1	0	0	1	$RHgX + *Hg \rightleftharpoons R*HgX + Hg$
1	1	1	1	2	$RHgX + R'*HgX \rightleftharpoons R*HgX + R'HgX$
2	0	0	0	2	$R_2Hg + *Hg \rightleftharpoons R_2*Hg + Hg$
2	0	0	2	2	$R_2Hg + HgX_2 \rightleftharpoons 2RHgX$
1	1	1	1	2	$2RHgX \rightleftharpoons R_2Hg + HgX_2$

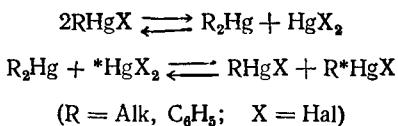
ОБМЕН РАДИКАЛАМИ МЕЖДУ СОЕДИНЕНИЯМИ ОДНОГО МЕТАЛЛА. РТУТНООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Реакции обмена радикалами в ртутноорганических соединениях, в частности реакции изотопного обмена, сыграли большую роль в выяснении закономерностей механизмов электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. Именно на примере этих реакций впервые были осуществлены детальные исследования кинетики и стереохимии бимолекулярного (S_E2) и мономолекулярного (S_E1) электрофильного замещения.

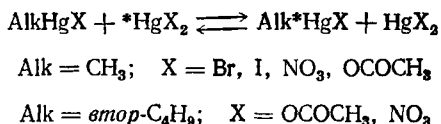
Одноалкильный обмен

Этот простейший тип обмена представлен двумя реакциями — изотопным обменом между ртутноорганическими солями и неорганическими солями ртути (в общем уравнении $n = m = 1$, $p = 0$, $q = 2$) и изотопным обменом между ртутноорганическими солями и металлической ртутью ($n = m = 1$, $p = q = 0$).

Изотопный обмен между ртутноорганическими солями и солями ртути. Впервые реакция одноалкильного типа была изучена Нефедовым и сотр.² на примере изотопного обмена бромной ртути, меченой изотопом ^{203}Hg , с алкилмеркургалогенидами в этаноле и с фенилмеркурбромидом в пиридине (в последнем случае при 100°C обмен проходил полностью за несколько минут). Авторы предложили двухстадийный механизм, включающий образование симметричного ртутноорганического соединения и его обмен с неорганической солью:

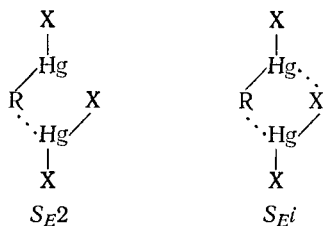


Однако дальнейшими исследованиями в лабораториях Реутова и Инголда было показано, что реакция протекает в результате непосредственного обмена между реагентами, без предварительной симметризации. Она была тщательно исследована Инголдом и Хьюзом с сотр.^{1, 3-6} на примере обмена различных алкилмеркурпроизводных с неорганическими солями ртути (в качестве растворителя использовался этанол):



Кинетическое изучение показало, что изотопный обмен всегда протекает в одну стадию путем непосредственного взаимодействия между реагентами. При суммарном втором порядке реакции порядок по каждому из обменивающихся веществ — первый. Стереохимическое изучение процесса, проведенное на оптически деятельном *втор*-бутилмеркурацетате с последующим превращением его в бромид, показало, что оптическая активность ртутноорганического соединения остается постоянной, т. е. конфигурация асимметрического центра в процессе реакции полностью сохраняется. Таким образом, кинетический и стереохимический результаты согласуются с представлением о бимолекулярном электрофильном замещении S_E2 , которое в отличие от бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 протекает с сохранением конфигурации посредством атаки со стороны уходящей группы (подробнее см. гл. 6).

Для того чтобы сделать выбор между открытой структурой переходного состояния (чистый S_E2 механизм) и замкнутой (циклический S_{Ei} механизм)



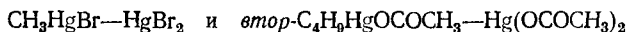
английские исследователи изучили зависимость скорости изотопного обмена от природы аниона X. Оказалось, что скорость изотопного обмена в системе $\text{CH}_3\text{HgX} - \text{HgX}_2$ в этаноле³ резко возрастает по мере увеличения ионности связи $\text{Hg}-\text{X}$:

X	Br	I	OCOCH_3	NO_3
Относительная скорость	1	7,9	1000	240 000
$k_2 \cdot 10^4$, л/(моль·сек)	0,05 (60 °C) 1,28 (100 °C)	10,1 (100 °C)	50 (60 °C)	16,9 (0 °C)

Примечание. В реакциях с участием галогенидов в ряде случаев образуются нерастворимые продукты, что, по мнению авторов, связано с побочным процессом полимеризации.

Для реакции метилртутибромида из этих данных определены параметры уравнения Аррениуса: $E = 19,8$ ккал/моль, $\lg A = 7,7$. На основании полученных результатов авторы склоняются в пользу открытой формы переходного состояния (механизм S_{E2}) и отвергают возможность дополнительной координации аниона по ртути. Однако более естественным представляется предположение, что для более нуклеофильных X (галогенид-ионов) такая координация все же осуществляется, в результате чего скорости обмена с галогенидами в действительности завышены по сравнению с теми, которых следовало бы ожидать для полностью открытого переходного состояния.

Наиболее интересные результаты были получены английскими авторами при изучении солевых эффектов на скорость реакции. Было найдено, что нитрат лития оказывает «нормальный» положительный солевой эффект, причем для двух систем



показана линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от концентрации добавляемого нитрата лития. Положительный солевой эффект показывает, что в обеих реакциях переходное состояние является более полярным, чем исходное, причем для ацетатов различие в их полярности меньше, чем для бромидов. С этим связано меньшее влияние, оказываемое добавленной солью.

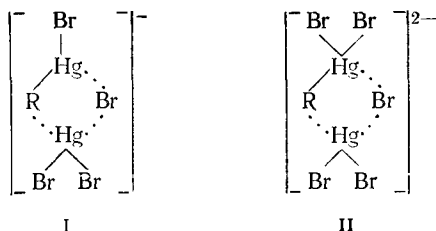
Авторы³⁻⁵ считают, что все эти факты легче объяснить, исходя из открытого, а не замкнутого переходного состояния. Однако в случае открытого переходного состояния можно было бы ожидать

значительно большего влияния добавок воды, чем наблюдалось (прибавление 10 объемн. % воды к этанолу ускорило реакцию изотопного обмена метилмеркуробромидом с бромной ртутью лишь в 1,8 раза).

Эффект, вызываемый добавлением бромид-ионов, принципиально отличается от обычного солевого эффекта и может рассматриваться как каталитический. Например, добавление эквимольного количества бромистого лития к системе $\text{CH}_3\text{HgBr} - \text{HgBr}_2$ в этаноле вызвало ускорение обмена приблизительно в 100 раз.

Специфическое действие галогенидов щелочных металлов, по-видимому, объясняется способностью галогенид-анионов координироваться с атомами ртути. Было предположено, что в реакции принимают участие комплексы двух типов H_2X_3^- и RHgX_2^- , и в образующемся переходном состоянии галогенид-анион выполняет роль связующего «мостика» между двумя атомами ртути. В зависимости от соотношения концентраций обменивающихся реагентов и природы аниона-катализатора в реакционной смеси образуется только анион HgX_3^- или оба аниона HgX_3^- и RHgX_2^- , и в переходное состояние включаются один или два галогенид-аниона. В соответствии с этим было введено представление об одноанионном и двуханионном катализе³⁻⁵. Дальнейшие исследования показали, что анионный катализ широко распространен в химии металлоорганических соединений; различные примеры его не раз будут приведены в книге. Анионный катализ является частным случаем нуклеофильного содействия в электрофильном замещении.

В условиях одноанионного катализа переходное состояние образуется молекулой ртутноорганического соединения и анионом HgX_3^- (структура I), причем X^- осуществляет связь между двумя атомами ртути. В условиях двуханионного катализа переходное состояние образуется двумя анионами HgX_3^- и RHgX_2^- (структура II) также с бромидным мостиком между двумя атомами ртути:



Таким образом, рассматривая механизмы реакции в условиях катализа, авторы предполагают, что в этом случае структура переходного состояния иная, чем при некаталитическом процессе.

Наиболее полно каталитический эффект изучен для системы $\text{CH}_3\text{HgBr} - \text{HgBr}_2 - \text{LiBr}$ в этаноле при 60 °С. Константа скорости второго порядка линейно возрастает с увеличением содержания

LiBr. При концентрации бромистого лития, равной концентрации бромной ртути, прямая зависимости

$$k_2 = f([\text{LiBr}])$$

претерпевает излом, после чего скорость реакции в еще большей степени возрастает с увеличением концентрации бромистого лития, оставаясь прямо пропорциональной его концентрации (рис. 1). Авторы считают, что на первом этапе происходит образование комплекса бромистого лития с бромной ртутью, и реакция метилмеркуробрида с HgBr_3^- протекает с меньшей энергией активации. На втором этапе образуется комплекс

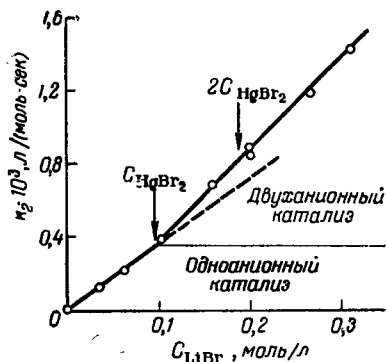


Рис. 1. Зависимость k_2 одноанионного обмена³ в системе $\text{CH}_3\text{HgBr} - \text{HgBr}_2$ — этанол от концентрации LiBr.

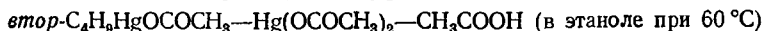
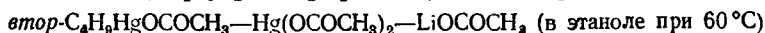
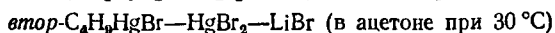
$\text{CH}_3\text{HgBr}_2^-$ между бромид-ионом и молекулой ртутьорганического соединения, что приводит к дальнейшему понижению свободной энергии. Поскольку при двукратном избытке LiBr прямая не претерпевает излома, предполагается, что при эквимольных соотношениях комплекс HgBr_3^- образуется полностью, а образование второго комплекса $\text{CH}_3\text{HgBr}_2^-$ при увеличении содержания Br^- происходит лишь частично. При избыточном содержании галогенид-ионов не исключена возможность образования также комплекса HgX_4^{2-} или обоих комплексов одновременно.

Известно, что среди комплексов HgX_2 более стабильным в кристалле и водном растворе является двухзарядный анион HgX_4^{2-} . Однако в неводных растворителях доминирующим комплексом является однозарядный HgX_3^- . Именно его образованием можно объяснить наличие только двух ветвей кривой и ее излом при эквимольных концентрациях HgBr_2 и LiBr.

Изучение каталитического действия других анионов показало, что оно находится в прямой зависимости от их способности координироваться с атомом ртути и уменьшается в ряду

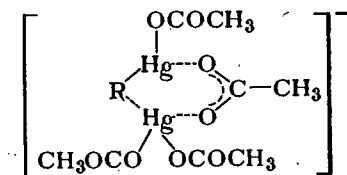


Исследования влияния добавок солей с одинаковым анионом были проведены для оптически активных втор-бутильных производных ртути в различных системах:



Наиболее сильный катализ обоих типов наблюдался в первой системе. В случае ацетата обнаружен только одноанионный катализ; при использовании вместо ацетата лития уксусной кислоты катализ не наблюдался. Это означает, что катализ осуществляется только анионами, а не недиссоциированными молекулами, содержащими те же остатки.

В случае катализа ацетат-анионом предполагается возможность образования циклического переходного состояния, в котором участвуют оба кислородных атома ацетата



Стереохимические исследования в условиях обоих типов катализа (одноанионного и двуханионного) показали³⁻⁵, что ртутноорганическая соль полностью сохраняет свою оптическую активность, т. е. реакция протекает с полным сохранением стереохимической конфигурации. Этим доказывается, что в условиях анионного катализа реализуется замкнутая структура переходного состояния (механизм S_Ei). В таком переходном состоянии галогенид-анион, по мнению авторов, связан прочнее, чем в исходных реагентах, поскольку он связан не с одним, а с двумя атомами ртути. В результате выигрыша энергии за счет образования циклического переходного состояния в каталитических условиях происходит резкое ускорение изотопного обмена. Однако, по-видимому, анионный катализ может в иных случаях осуществляться и по другому механизму — за счет большей поляризации связей C—Hg и Hg—X, без образования мостиковой связи (см. гл. 2).

Хьюз и Фольгер⁶ рассмотрели влияние структуры алкильной группы на скорость изотопного обмена в некаталитических и каталитических условиях, т. е. для S_E2 и S_Ei -механизмов бимолекулярного электрофильного замещения. Авторы выбрали в качестве основной модели реакцию неопентилмеркурбромид. Известно, что в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) в случае неопентильного радикала возникают значительные стерические препятствия, так как нуклеофильная атака атома углерода со стороны, обратной уходящей группе, затруднена. Поэтому представлялось интересным выяснить поведение этого радикала в реакции бимолекулярного электрофильного замещения с принципиально иной структурой переходного состояния (S_E2), а также в условиях анионного катализа с замкнутой структурой переходного состояния (S_Ei).

Ниже приведены полученные Хьюзом и Фольгером значения констант скоростей обмена различных ртутноорганических соединений в некаталитических условиях и относительные скорости:

R	$k_2 \cdot 10^5$, л/(моль·сек) для бромидов (при 100 °C)	$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль·сек) для ацетатов (при 60 °C)	Относительные скорости
Метил	12,8	500	1
Этил	5,4	—	0,42
Неопентил*	4,2	—	0,33
втор-Бутил	—	30,9	0,06

* В случае неопентилмеркурбромида реакцию в отсутствие бромистого лития изучить не удалось из за побочных реакций. Константа скорости некаталитической реакции найдена экстраполяцией значений констант скоростей обмена в каталитических условиях к нулевой концентрации бромистого лития.

Из этих данных видно, что в некаталитических условиях разветвление у α -углеродного атома существенно замедляет реакцию, а разветвление у β -углеродного атома не оказывает сильного влияния — при переходе от метильного к неопентильному радикалу скорость уменьшается всего в три раза. Это свидетельствует о значительном различии в стерических требованиях S_E2 и S_N2 -реакций.

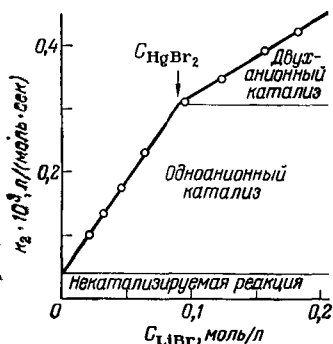


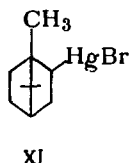
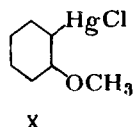
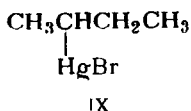
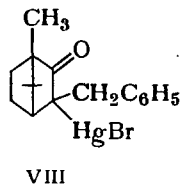
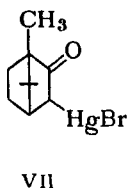
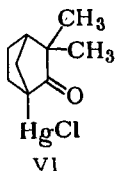
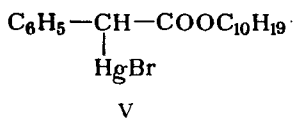
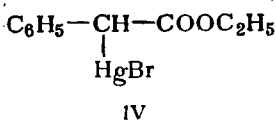
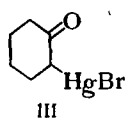
Рис. 2. Зависимость k_2 одноалкильного обмена в системе $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{HgBr} - \text{HgBr}_2$ — этанол от концентрации LiBr^a .

В условиях бромидного катализа различие в скоростях обмена метилмеркурбромида и неопентилмеркурбромида резко возрастает. Так, при переходе от метильного радикала к неопентильному в этаноле при 100 °C скорость при одноанионном катализе падает в 33 раза, а при двуханионном — в 108 раз, что связано со стерическими препятствиями в условиях реализации замкнутого переходного состояния.

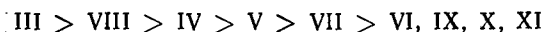
Всобщее каталитическое действие бромистого лития в реакции неопентилмеркурбромида значительно меньше, чем для метилмеркурбромида, причем в условиях двуханионного катализа оно меньше, чем при одноанионном катализе. Как видно из рис. 2, кривая зависимости $k_2 = f([\text{LiBr}])$ также состоит из двух ветвей с изломом при концентрации бромистого лития, равной концентрации бромной ртути, но угол наклона второй ветви значительно меньше, чем первой.

Влияние структуры органического радикала на скорость реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода было

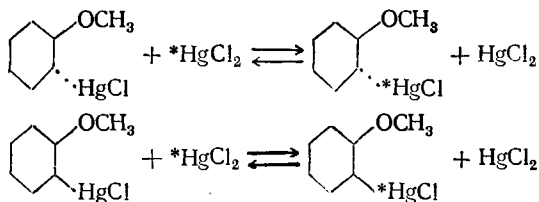
ранее изучено полуколичественно на примере изотопного обмена ряда ртутьорганических соединений III—XI с галогидной ртутью⁷⁻¹⁰.



α -Меркурированные оксосоединения, за исключением 1-хлор-меркуркамфенилона VI, вступают в изотопный обмен с $^{203}\text{HgX}_2$ в мягких условиях (комнатная температура). Реакционная способность уменьшается в ряду:

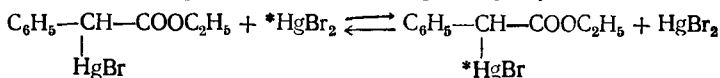


Изотопный обмен α -меркурированных оксосоединений ускоряется кислотами (что, вероятно, связано с протонированием карбонильного кислорода), а также основаниями. Стереохимия одноалкильного изотопного обмена была изучена на геометрических изомерах 2-метоксициклогексилмеркурхлорида X¹⁰. В диоксане, изобутаноле и ацетоне при обмене с сулемой наблюдалось сохранение исходной конфигурации:



Наиболее подробно одноалкильный изотопный обмен исследован на примере ртутьорганических солей бензильного типа, более реакционноспособных по сравнению с обычными алкилмеркургалогенидами. Изучались реакции этиловых эфиров α -броммеркурарил-

уксусных кислот^{3, 4, 11-18}, замещенных в ядре бензилмеркурбромидов¹⁹⁻²⁶ и пиридилметилмеркурхлорида^{27, 28}. Хронологически первым объектом был эфир α -броммеркурфенилуксусной кислоты



исследование которого оказалось весьма плодотворным.

Особенно важно, что при изучении влияния природы растворителя на ход реакции удалось впервые обнаружить примеры мономолекулярного электрофильного замещения (механизм S_E1).

В качестве среды применялись как сильно полярные или сольватирующие растворители, так и по возможности более инертные: пиридин, диметилформамид (ДМФ), нитрометан, диметилсульфоксид (ДМСО), водный диоксан, водный этанол, бензол. Наиболее индифферентные растворители — насыщенные углеводороды — не удалось применить из-за ничтожно малой растворяющей способности.

Для изучения кинетики реакции был разработан метод бумажной радиохроматографии²⁹. Степень изотопного обмена F вычислялась по формуле

$$F = \frac{a_{\text{RHgX}}}{a_{\text{RHgX}} + a_{\text{HgX}_2}} \cdot \frac{[\text{RHgX}] + [\text{HgX}_2]}{[\text{RHgX}]}$$

где a — активность, *имп/мин*.

В общем случае реакцию изотопного обмена можно изобразить так:



Период полуобмена $\tau_{1/2}$ определялся графически и из него рассчитывались¹⁴ константы скорости моно- и бимолекулярной реакций:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{A}] + [\text{B}]} \quad k_2 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{1}{[\text{A}] + [\text{B}]}$$

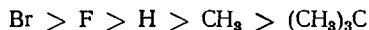
В пиридине, ДМФ, водном этаноле и бензоле реакция бимолекулярна. Во всех случаях обнаружена хорошая линейная зависимость периода полуобмена от величины, обратной сумме концентраций реагентов, что свидетельствует о суммарном втором порядке реакции. Константа реакции второго порядка остается постоянной при варьировании концентрации одного из компонентов и постоянстве концентрации другого.

Ниже приведены значения k_2 и параметров активации реакции изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью при 60 °С в разных растворителях:

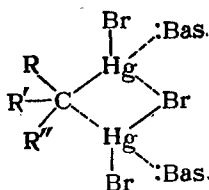
	$k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·мин)	E , ккал·моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Пиридин	6,00	16,3	-17,2
ДМФ	1,41	16,1	-21,0
Водный этанол, 80%-ный	4,05	25,1	+8,9
Бензол	0,79	—	—

(при 70 °С)

Изучено влияние заместителей в пара-положении бензольного кольца на скорость изотопного обмена в пиридине. Показано, что галогены ускоряют, а алкильные группы тормозят реакцию:



Высокая скорость реакции в пиридине объясняется, по-видимому, тем, что пиридин легко образует комплексные соединения с галогенидами металлов, в частности ртути, и в условиях реакции электрофильным агентом является, несомненно, пиридиновый комплекс бромной ртути. Ртутноорганическое соединение также, вероятно, сольватировано пиридином, что должно увеличивать нуклеофильность атакемого атома углерода и облегчать разрыв связи С—Hg. Активность пиридинового комплекса бромной ртути в реакции замещения выше, чем свободной соли (добавки пиридина к другим растворителям ускоряют обмен). Это можно объяснить усилением нуклеофильности брома в комплексе в результате поляризации связи Hg—Br, если переходное состояние имеет замкнутую структуру (S_E^i), т. е. необходимо нуклеофильное содействие (:Bas — сольватирующее основание, например пиридин):



Изображение переходного состояния является схематическим и не претендует на отражение стехиометрии относительно компонента :Bas. Если определенное число молекул :Bas в реакционном комплексе связано более тесно, чем остальные, то по :Bas должен существовать точный кинетический порядок. В противном случае можно ожидать, что при достаточно малых концентрациях :Bas скорость реакции будет монотонно возрастать по мере ее увеличения.

Вопрос о существовании определенного кинетического порядка по каталитической добавке (:Bas), как известно, явился предметом дискуссии между Инголдом и Хьюзом^{30, 31}, с одной стороны, и Свэнном³², с другой; в поддержку последнего выступил Уинстейн³³. Проблема пока остается неразрешенной*.

Особенно интересно, как влияют на скорость и механизм реакции добавки веществ, не принимающих видимого участия в реакции.

* Следует отметить, что развитие инструментальной техники эксперимента в последние годы позволило подойти к изучению «ближнего порядка» в растворах. В ряде случаев удалось определить координационное число ионов металлов на основании отличия в ЯМР-спектрах молекул, более жестко связанных в координационной сфере, от «свободных» молекул растворителя³⁴⁻³⁶. Гораздо сложнее обстоит дело, когда речь идет не о химически покоящейся системе, а о переходном состоянии.

Решение этого вопроса стало казаться возможным, когда реакции начали изучать в инертном растворителе — бензоле — при эквимольных соотношениях реагентов. Было найдено, что реакции типа S_N1 (сольволиз и обмен Финкельштейна) и типа S_N2 (реакция Меншуткина) в бензоле ускоряются различными полярными добавками, например, спиртом, нитрометаном и др. Однако кинетический порядок по добавке установить не удалось. Причину наблюдаемого ускорения Инголд и Свэн приписывали разным явлениям. Инголд считал, что полярная добавка оказывает ко-сольватирующее действие, не участвуя в переходном состоянии реакции. Свэн, напротив, полагал, что добавленное вещество принимает участие как катализатор в переходном состоянии, что приводит к тримолекулярному механизму. В отсутствие же добавки ее роль играют молекулы растворителя.

В связи с этой проблемой было изучено^{17, 18} влияние инертных полярных добавок на скорость изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с меченой бромной ртутью в бензоле. В самом бензоле реакция изотопного обмена идет довольно медленно. Из-за ограниченности доступных интервалов концентраций и температур полное кинетическое исследование не проводилось, был установлен только общий второй порядок реакции.

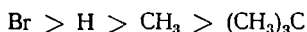
К сожалению, оказалось невозможным использовать в качестве добавки наиболее близкое структурно бензолу соединение с сильно полярной группой — нитробензол, так как даже малые его добавки ($\sim 0,1$ моль/л) при температуре эксперимента (60—70 °C) вызвали быстрое разложение ртутноорганического соединения. Поэтому в качестве добавки использовался нитрометан. В чистом нитрометане обмен уже при 0 °C проходит с неизмеримо высокой скоростью. Добавка нитрометана к бензолу в количестве 10 объемн. % также приводила к мгновенному обмену. Естественно, что наибольший интерес представляет область низких концентраций добавок, близких к концентрациям реагентов (к сожалению, в работах Инголда и Свэна концентрации добавок всегда значительно превышали концентрацию реагентов). Оказалось^{17, 18}, что даже малая добавка нитрометана (порядка 0,02 моль/л при эквимольных концентрациях $RHgX$ и HgX_2 , равных 0,02 моль/л) вызывает ускорение реакции; затем скорость в пределах ошибки опыта остается постоянной вплоть до десятикратного увеличения концентрации. После этого в узком интервале концентраций нитрометана 0,25—0,30 моль/л происходит дальнейшее резкое увеличение скорости реакции примерно в 6—7 раз:

$C_{CH_3NO_2}$, моль/л	0,00	0,02	0,06	0,15	0,30	0,50	0,60	1,00
$\tau_{1/2}$, мин	2250	1750	1800	1800	270	110	65	40

Из этих данных видно, что добавки нитрометана по-разному действуют в интервале сравнительно малых и больших концентраций. Однако картина является сложной и не объясняется ни одной

из существующих гипотез. Ясно, что влияние нитрометана связано не только с изменением диэлектрической проницаемости среды, так как в этом случае должно было бы происходить плавное возрастание скорости реакции с увеличением его концентрации. С другой стороны, не наблюдается и кинетического порядка по нитрометану. Скачкообразная зависимость скорее наводит на мысль о существовании пороговой концентрации, которая должна обеспечить какое-то определенное количество молекул нитрометана. Этот вопрос требует дальнейшего изучения на других примерах.

Бимолекулярным оказался изотопный обмен этиловых эфиров α -броммеркураилуксусных кислот в 80%-ном водном этаноле и диметилформамиде, причем в первом растворителе влияние заместителей в фенильном кольце такое же, как в пиридине:

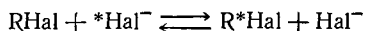


Замедление реакции по мере увеличения электронодонорных свойств заместителя является «аномальным» для механизма S_E2 . Однако такое же явление наблюдается и для некоторых других реакций ртутноорганических соединений бензильного типа; по-видимому, оно отражает известное сближение механизмов S_E2 и S_E1 (см. гл. 6).

При изучении обмена в диметилформамиде¹⁵ получен довод в пользу образования комплекса HgBr_2 с растворителем, более реакционноспособного, чем сама бромная ртуть. В отличие от комплекса с пиридином (см. стр. 16), этот комплекс образуется во времени, после чего обмен идет несколько медленнее, чем в пиридине, за счет энтропийного фактора, при равенстве энергий активации. Электронодонорные свойства диметилформамида за счет атома кислорода хорошо известны^{37, 38}.

Принципиально иная кинетика наблюдалась при изучении той же реакции в высокоионизирующем растворителе — диметилсульфоксиде¹⁶, обладающем ярко выраженными комплексобразующими свойствами: суммарный кинетический порядок реакции оказался равным единице.

Для нуклеофильного изотопного обмена известно довольно много случаев мономолекулярного механизма, например³⁹⁻⁴². Уравнение кинетики изотопного обмена первого порядка было получено Нейманом и сотр.^{41, 42} в связи с изучением реакции



При выводе они опирались на активности ионов и, в зависимости от механизма обмена, получали в результате выражения, содержащие или не содержащие коэффициент активности. В случае практически неионизированных галогенидов ртути активность равна концентрации.

Уравнение для мономолекулярного изотопного обмена можно получить из общего уравнения кинетики изотопного обмена. Несложный анализ частных случаев приводит к практически важным результатам^{13, 17}.

Проанализируем основное уравнение кинетики изотопного обмена

$$vt = -\frac{\ln(1-F)}{[A] + [B]} [A] \cdot [B] \quad (1)$$

в предположении, что реакция имеет первый порядок по компоненту А и нулевой — по компоненту В (суммарный первый порядок).

Подставляя в (1) $v = k_1 [A]$, получаем:

$$k_1 t = -\frac{\ln(1-F)}{[A] + [B]} [B] \quad (2)$$

Отсюда для периода полуобмена $\tau_{1/2}$ — реально наблюдаемой в ходе эксперимента величины — получаем выражение:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \cdot \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad (3)$$

Поскольку уравнения (2) и (3) не инвариантны относительно $[A]$ и $[B]^*$, изменение концентрации одного компонента при постоян-

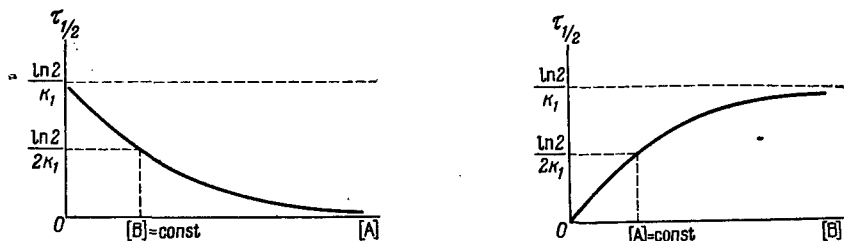


Рис. 3. Зависимость $\tau_{1/2}$ от $[A]$ при $[B]=const$ и $\tau_{1/2}$ от $[B]$ при $[A]=const$ для реакций мономолекулярного изотопного обмена.

ной концентрации другого будет по-разному влиять на величину $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = f([A]); \quad [B] = const$$

$$\tau_{1/2} = f([B]); \quad [A] = const$$

$$\lim_{\substack{[A] \rightarrow \infty \\ [B] = const}} \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$\lim_{\substack{[B] \rightarrow 0 \\ [A] = const}} \tau_{1/2} = 0$$

$$\lim_{\substack{[A] \rightarrow 0 \\ [B] = const}} \tau_{1/2} = 0$$

$$\lim_{\substack{[B] \rightarrow \infty \\ [A] = const}} \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Из графиков этих зависимостей (рис. 3) видно, что если концентрация компонента А, по которому реакция имеет первый поряд-

* В отличие от основного уравнения (1) и уравнения для бимолекулярного обмена.

док, остается неизменной, то увеличение концентрации другого компонента (B), по которому реакция имеет нулевой порядок, приводит к замедлению, а уменьшение этой концентрации — к ускорению обмена. Эта особенность является критерием определения кинетической функции компонентов в случае общей мономолекулярности реакции, если только частные порядки реакции не являются дробными, что обычно исключает возможность какой-либо надежной интерпретации.

При варьировании эквимольных концентраций реагентов в диметилсульфоксиде¹⁶ период полуобмена оставался постоянным, но при постоянной концентрации ртутноорганического соединения увеличение концентрации бромной ртути вызывало возрастание периода полуобмена (замедление реакции). Следовательно, реакция имеет нулевой порядок по бромной ртути и первый — по ртутноорганическому соединению.

В табл. 2 приведены для сравнения константы и первого и второго порядка.

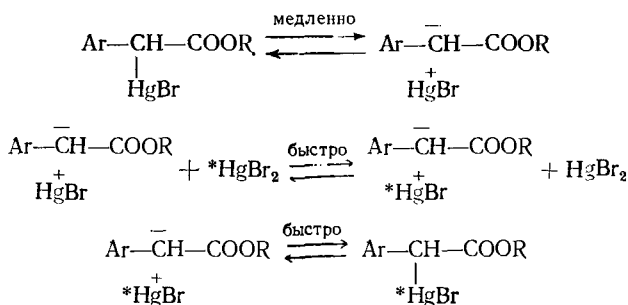
Таблица 2. Изотопный обмен этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с *HgBr_2 в диметилсульфоксиде при 30 °C

$[RHgBr]$, моль/л	$[^*HgBr_2]$, моль/л	$\tau_{1/2}$, мин	$k_1 \cdot 10^4$, сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$, л/(моль·сек)
0,02	0,02	105	0,55	1,10
0,03	0,03	107	0,54	1,62
0,04	0,04	104	0,56	2,24
0,03	0,02	82	0,56	1,69
0,04	0,02	59	0,65	2,61
0,02	0,03	112	0,62	1,24
0,02	0,04	143	0,54	1,08

Данные Хьюза, Инголда и Робертса⁴³ подтверждают мономолекулярность изотопного обмена в диметилсульфоксиде, причем даже численные значения константы скорости, определенные обеими группами исследователей, оказались близкими, например: $0,52 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ при 29,5 °C⁴³ и $0,55 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ при 30 °C¹⁶.

На примере реакции изотопного обмена в диметилсульфоксиде впервые был обнаружен случай кинетического первого порядка в реакции электрофильного замещения — мономолекулярное электрофильное замещение типа S_E1 . Найденный прием (применение сильно сольватирующего растворителя) не раз был с успехом использован в поисках других случаев механизма S_E1 .

Медленной стадией процесса S_E1 является ионизация ртутно-органического соединения с образованием ионной пары, которая быстро обменивается с молекулой $*HgBr_2$:



Влияние заместителей в пара-положении бензольного кольца¹⁶ и природы аниона при ртути⁴³ на скорость обмена согласуется с ожидаемым для механизма S_E1 : электроноакцепторные группы, способствующие ионизации связи $C-Hg$, ускоряют обмен, а электронодонорные замедляют его. Однако влияние заместителей довольно слабое:

X	$(CH_3)_3C$	H	I	NO_2
$k_1 \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	0,39	0,55	0,72	2,22

Замена бромидов на хлориды привела к уменьшению скорости обмена примерно вдвое, как и следовало ожидать на основании различия в электроотрицательности галогенов.

Важная информация была получена⁴³ при изучении изотопного обмена в диметилсульфоксиде оптически активного этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты. Этот субстрат имеет значительное преимущество перед ранее применявшимися диастереомерными *L*-ментиловыми эфирами той же кислоты⁴⁴, поскольку содержит единственный центр асимметрии, у которого и происходит замещение в процессе изотопного обмена. Мономолекулярный изотопный обмен происходит с рацемизацией. Более того, даже в отсутствие бромной ртути энантиомер рацемизуется в диметилсульфоксиде, причем поляриметрическая константа всего на 10% меньше, чем радиохимическая. Это, по-видимому, означает, что ионная пара является достаточно «рыхлой», и скрытый карбанион сразу же рацемизуется. Вероятно, важную роль играет рассредоточение отрицательного заряда за счет эффектов замещающих групп. Таким образом, при механизме S_E1 происходит рацемизация, а при механизме S_E2 — полное сохранение конфигурации (см. также гл. 6).

Стереохимия обмена позволяет сделать вывод о механизме реакции в тех случаях, когда скорость ее слишком велика и кинетические измерения невозможны. Так, в ацетоне и сухом диоксане обмен, очевидно, бимолекулярен (S_E2), поскольку величина оптического

вращения не изменяется, тогда как в ацетонитриле* вещество рацемизуется мгновенно (S_E1). Рацемизация в ацетоне при действии бромид-ионов с большой вероятностью указывает на двуханионный каталитический механизм**.

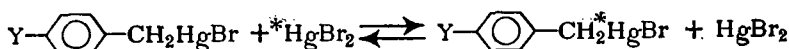
Английские исследователи⁴³ на основании изучения кинетики катализируемой рацемизации указывают на преобладающую роль двуханионного катализа, хотя кажется вероятным, что может иметь значение и одноанионный катализ.

Единственное противоречие возникло при изучении обмена в 70%-ном диоксане. Московская группа исследователей¹² обнаружила для реакции этиловых эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот с *HgBr_2 в этом растворителе при 60 °С мономолекулярный обмен, более медленный, чем в диметилсульфоксиде, с аналогичным, но более ярко выраженным влиянием заместителей (энергия активации 26,7 ккал/моль для незамещенного соединения):

X	H	F	Cl	Br	I	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
$\tau_{1/2}$, мин	620	520	330	360	340	1900	3000
$k_1 \cdot 10^5$, сек ⁻¹	0,93	1,15	1,75	1,61	1,70	0,30	0,20

Лондонская группа⁴³ нашла, что в водном диоксане происходит мономолекулярный обмен с сохранением конфигурации. Однако при добавлении бромид-иона обмен сопровождается рацемизацией и сольволизом⁴⁶. С учетом сольволиза катализируемый обмен следует первому порядку (механизм $S_{E1} - 2Br^-$). Это проливает свет на возможную причину противоречия. Наиболее вероятно, что различие экспериментальных данных объясняется тем, что в случае¹² наблюдался катализируемый вариант мономолекулярной реакции $S_{E1} - Z$ (где Z — нуклеофильная примесь неизвестной природы)***.

Детально изучен также изотопный обмен бензилмеркуробромидов с бромной ртутью



в пиридине, хинолине и диметилсульфоксиде¹⁹⁻²⁵. В других обычных растворителях обмен практически не идет, но заметно ускоряется при добавлении аминов. Реакция имеет суммарный второй поряд-

* В нитрометане, весьма близком по свойствам к ацетонитрилу, обмен также происходит мгновенно¹⁷, возможно, по механизму S_{E1} .

** Для такого катализируемого электрофильного замещения может быть принято обозначение $S_{E1} - 2Br^-$, аналогично принятому⁴⁷ для катализируемого нуклеофильного замещения символу $S_{N1} - Ag^+$.

*** Это, по-видимому, связано с исключительной трудностью приготовления диоксановых растворов, идентичных в кинетическом отношении. Даже непродолжительное стояние растворителя вызывает увеличение скорости изотопного обмена. Не исключено, что среди образующихся примесей могут быть катализаторы мономолекулярного обмена.

дение сложноэфирной группы непосредственно к углеродному атому, при котором происходит замещение.

Существенное влияние на скорость реакции оказывает природа аниона в реагирующих молекулах. Влияние аниона X в реакциях S_E2 -типа может определяться двумя факторами: электроотрицательностью и способностью к координации со ртутью. Из определения энергии образования и разрыва связи C—Hg для ряда алкилмеркургалогенидов известно, что прочность связи углерод—ртуть уменьшается с уменьшением электроотрицательности галоида⁴⁸. Следовательно, уменьшение электроотрицательности при переходе от Cl и I должно облегчать гетеролитический разрыв связи >C—HgX , но одновременно при этом должно происходить ослабление электрофильных свойств HgX_2 . Однако, если реакция осуществляется через замкнутое переходное состояние, этот фактор может компенсироваться увеличением способности аниона к координации с атомом ртути бензилмеркургалогенида при переходе от хлорида к иодиду. Полученный ряд влияния анионов



в реакции S_E2 , по-видимому, свидетельствует о значительном вкладе нуклеофильной координации в реакционную способность системы. Сравнение величин k_2 и k_1 для различных галоидных соединений показывает, что скорость изотопного обмена возрастает при переходе от хлорида к иодиду как при S_E2 , так и при S_E1 -механизме реакции.

Казалось бы, в реакции S_E1 -типа влияние характера аниона X должно быть более ярко выраженным. Однако наблюдаемое влияние анионов не только по характеру, но и по величине практически совпадает. Это можно объяснить, допустив, что усиление способности галоидов к координации с RNgX в ряду



является более существенным, чем ослабление электрофильных свойств, которое происходит в такой же последовательности.

В условиях бимолекулярного и мономолекулярного механизмов изучен бромидный катализ в реакции изотопного обмена пара-замещенных бензилмеркуробромидов с бромной ртутью в диметилсульфоксиде^{23, 25}. Относительно небольшие количества бромистого калия, соизмеримые с концентрациями обменивающихся реагентов, ускоряли обмен в десятки раз, причем реакция оставалась бимолекулярной.

На рис. 4 приведена зависимость константы скорости второго порядка от концентрации KBr для эквимольных концентраций реагентов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgX}$ и HgX_2 , равных 0,06 моль/л. Общий вид полученной зависимости $k_2 = f([\text{KBr}])$ напоминает аналогичную зависимость для реакции изотопного обмена CH_3HgBr с HgBr_2 в этаноле

в присутствии бромистого лития³. При $[KBr] = [HgBr_2]$ кривая претерпевает излом, и при более высоких концентрациях KBr скорость реакции резко возрастает. Однако строгая линейная зависимость k_2 от $[KBr]$ соблюдается лишь при $[KBr] > [HgBr_2]$, а при $[KBr] < [HgBr_2]$ происходит отклонение от линейности, особенно заметное при концентрациях KBr , близких к концентрациям $HgBr_2$. Как уже указывалось, Инголд с сотр.^{3, 5} наблюдали строгую линейность на обоих участках — до и после $[KBr] = [HgBr_2]$. В этом случае, по-видимому, также можно считать, что до точки перегиба образуется комплекс бромной ртути с бром-анионом состава 1:1, а отклонение от линейности связано с одновременным образованием комплекса бромид-иона с бензилмеркуробромидом (что не реализуется для метилмеркуробромидов). Однако при

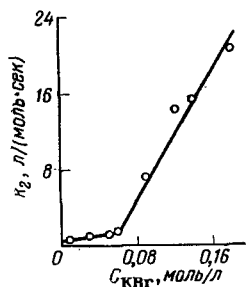
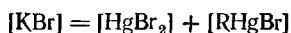
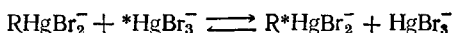
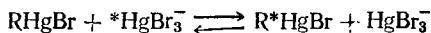


Рис. 4. Зависимость k_2 реакции обмена между бензилмеркуробромидом и $*HgBr_2$ от концентрации KBr .



перегиба на кривой не наблюдается (см. рис. 4), так как для полного комплексообразования R^*HgBr с KBr требуется большой избыток последнего.

Таким образом, в присутствии Br^- возможны следующие реакции:



При избытке бромид-иона можно предполагать также образование комплекса $HgBr_4^{2-}$. Однако в пользу образования R^*HgBr_2 (а не $HgBr_4^{2-}$) свидетельствуют данные о влиянии бромид-анионов на обмен замещенных бензилмеркуробромидов. Оказалось, что при увеличении концентрации бромид-иона в реакционной смеси не только возрастает скорость обмена, но и изменяется характер влияния заместителей (табл. 3).

Таблица 3. Влияние концентрации KBr на полярный эффект заместителей при $[R^*HgBr] = [HgBr_2] = 0,06$ моль/л

Концентрация KBr , моль/л	$\tau_{1/2}$, мин				
	Cl	F	H	CH_3	$(CH_3)_2CH$
0,00	1140	1140	1020	780	780
0,05	360	360	342	300	342
0,09	24	35	45	45	50
0,12	10	18	25	25	30

Заместители (хлор, фтор), при малых концентрациях КВг замедляющие изотопный обмен по сравнению с водородом, при повышенных концентрациях КВг ускоряют обмен. Этот результат был интерпретирован как свидетельство о комплексеобразовании ртутноорганической соли с бромид-анионами. При $[КВг] < [HgBr_2]$ решающую роль в процессе обмена играет образование $HgBr_3^-$, и характер влияния заместителей остается таким же, как в некаталитической реакции. С повышением концентрации КВг начинается также образование комплекса $RHgBr_2^-$, чему способствуют электроноакцепторные заместители в ядре и препятствуют электронодонорные. Очевидно, этим и объясняется изменение характера влияния заместителей.

Изучение температурной зависимости скорости обмена показало²³, что анионный катализ связан с увеличением энтропии активации (от -8 э. ед. до -1 э. ед.), при неизменной энергии активации ($18,6$ ккал/моль).

В реакции обмена *n*-нитробензилмеркуробрида с бромной ртутью в диметилсульфоксиде, протекающей по мономолекулярному механизму, введение КВг также приводит к ускорению процесса (например, при $[RHgBr_2] = 0,03$ моль/л и $[HgBr_2] = 0,06$ моль/л):

[КВг], моль/л	Относительная скорость	[КВг], моль/л	Относительная скорость
0,00	1	0,05	8
0,01	1,6	0,06	174
0,02	2,2	0,07	4 700*
0,03	3,2	0,09	47 000*
0,04	4,8		

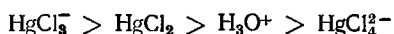
* Точность определения невелика из-за очень большой скорости реакции.

Поскольку процесс остается мономолекулярным, данный эффект можно отнести исключительно за счет образования комплексов с ртутноорганическим соединением.

Экспериментальные данные показывают, что скорость мономолекулярного изотопного обмена существенно меняется с изменением концентрации КВг даже при $[КВг] < [HgBr_2]$. Это означает, что *n*-нитробензилмеркуробрида успешно конкурирует с бромной ртутью в равновесном комплексеобразовании с бромид-ионом даже при недостатке последнего. Из приведенных данных видно, что при $[КВг] > [HgBr_2]$ происходит резкое увеличение скорости обмена. Весьма высокая чувствительность *n*-нитробензилмеркуробрида к анионному катализу объясняется повышенной электрофильностью атома ртути в *n*-нитросоединении.

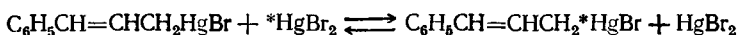
На примере 4-пиридилметилмеркурхлорида было показано^{27, 28} одновременное протекание в водной среде реакций S_E1 и S_E2 — изотопного обмена и ацидолиза (см. также стр. 330). Протонирование пиридинового азота создает благоприятные условия для стабилизации карбаниона в α -положении боковой цепи. Оказалось, что

скорость изотопного обмена с *HgCl_2 значительно больше, чем скорость ацидолиза. Исследование кинетики реакции в условиях катализа хлорид-ионом позволило Додду и Джонсону оценить относительную эффективность электрофилов в этой реакции:



Оказалось, что даже в воде карбанионный центр ионной пары может быть преимущественно атакован такими электрофилами, как соли ртути или их комплексные анионы.

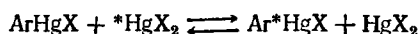
Аллилмеркургалогениды проявляют гораздо более высокую реакционную способность, чем бензилмеркургалогениды^{24, 25, 45}. Равновесие в ацетоне, толуоле или октане при 20 °C устанавливается мгновенно. Введение фенильного радикала сильно замедляет изотопный обмен: для циннамилмеркуробрида



равновесие устанавливается за 5 ч.

На примере изотопного обмена *цис*- и *транс*- β -хлорвинилмеркурхлоридов с *HgCl_2 в ацетоне⁵⁰ изучена стереохимия одноалкильного замещения у олефинового атома углерода. Геометрическая конфигурация при этом полностью сохраняется. Высокая скорость реакции даже при комнатной температуре не позволила провести кинетическое исследование.

Более подробно изучен одноалкильный обмен ароматических производных ртути:



Результаты работ раннего периода противоречивы. Кросс и Пинайян⁵¹ обнаружили мгновенный изотопный обмен между $C_6H_5HgOCOSCH_3$ и $^*Hg(OCOSCH_3)_2$ в спирте, бензоле, уксусной кислоте и воде и несколько более медленный—между C_6H_5HgCl и *HgCl_2 . Они предположили, что реакция идет по мономолекулярному механизму. Кинетическое исследование последней реакции в бензоле, насыщенном водой⁵², дало первый порядок по сулеме и дробный (1,7) по C_6H_5HgCl ; энергия активации крайне мала: $E = 3,5$ ккал/моль. Авторы выдвинули предположение об одновременном протекании двух реакций: обмена по механизму типа S_E1 и симметризации C_6H_5HgCl , что представляется маловероятным. Серфонтейн и ван Акен⁵³ нашли для изотопного обмена *p*-карбоксифенилмеркурхлорида с *HgCl_2 в воде общий второй порядок (первый по каждому из реагентов) и $E = 12,0$ ккал/моль. Аналогичная кинетика наблюдалась для обмена C_6H_5HgCl с сулемой в толуоле⁵⁵, $E^\ddagger = 6,1$ ккал/моль.

В систематическом исследовании изотопного обмена фенолмеркуробрида и его аналогов с бромной ртутью⁵⁶⁻⁵⁹ весь «кинетический комплект» (бимолекулярный и мономолекулярный обмен, влияние

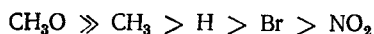
заместителей и растворителей, анионный катализ) был воспроизведен на ароматических субстратах.

Фенилмеркуробромид проявляет более высокую реакционную способность, чем алкильные и даже бензильные производные. Характеристики бимолекулярного обмена фенилмеркуробромидом с бромной ртутью⁵⁶ при $[C_6H_5HgBr] = [^*HgBr_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в трех растворителях при 20 °С приведены ниже:

	k_2 , л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
В бензоле	0,023	11,9	—28
В метаноле	0,11	12,8	—22
В диметилформамиде	0,42	10,5	—25

Опыты, проведенные в бинарных смесях бензол — метанол и бензол — ДМФ, подтверждают важность специфической сольватации реагентов. Интересно, что уже малое количество полярного ДМФ в бензоле (5%) вызывает резкое ускорение обмена, по-видимому, вследствие нуклесфильного катализа.

Заместители в пара-положении фенильного кольца в любом из этих растворителей образуют ряд



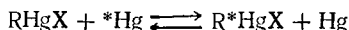
Такой характер влияния согласуется с представлениями о бимолекулярной электрофильной реакции. Эффект заместителей заключается в содействии электрофильной атаке *HgBr_2 на ароматический углерод. Следовательно, более существенную роль играет образование новой связи C—Hg, а не разрыв старой, как в случае эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот, где в бимолекулярном обмене наблюдается обратный порядок влияния заместителей (стр. 17).

Введение пяти атомов фтора в фенильное кольцо резко замедляет бимолекулярный обмен: в бензоле при 50 °С его наблюдать не удалось в течение 6 ч. В диметилсульфоксиде удалось осуществить мономолекулярный обмен ($E = 16$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -31,5$ э. ед.):



Нуклесфильный катализ бромид-ионом в метаноле или ДМФ в случае C_6H_5HgBr выражен значительно слабее, чем для $AlkHgBr$. Наоборот, в бензоле Br^- (в виде бромида тетрабутиламмония) чрезвычайно сильно ускоряет обмен как C_6H_5HgBr , так и C_6F_5HgBr . В последнем случае, вероятно, реализуется каталитический мономолекулярный механизм $S_E1 - Br^-$.

Изотопный обмен между ртутьорганическими солями и металлической ртутью. Вторая разновидность одноалкильного обмена получается из общего уравнения (см. стр. 8) при условии $n = m = 1$, $p = q = 0$. Это передача радикала свободному металлу, в частном случае — изотопный обмен вида



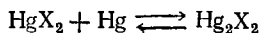
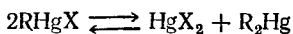
Сравнительно недавно было установлено, что многие ртутьорганические соединения, находясь в контакте с мелкоизмельченной металлической ртутью, способны обменивать атомы ртути в довольно мягких условиях. Изучены некоторые закономерности этой реакции⁶⁰⁻⁶⁴. Особенно легко реагируют α -меркурированные карбонильные соединения (в толуоле, при комнатной температуре), затем — ароматические и олефиновые производные. Алкилмеркургалогениды без активирующих электроноакцепторных групп реагируют с большим трудом. Электронодонорные заместители (OCN_3 , CH_3) в пара-положении фенильного кольца арилртутных соединений ускоряют, а электроноакцепторные (NO_2 , Cl , $COOC_2H_5$) замедляют реакцию (при проведении ее в пиридине при 60 °C). Все арилмеркурхлориды реагируют быстрее, чем соответствующие диарилртутные соединения (см. стр. 32).

Стереохимия данной реакции была изучена на примере диастереомеров *L*-ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты, а также *цис*- и *транс*-изомеров β -хлорвинилмеркурхлорида. Во всех случаях наблюдалось полное сохранение конфигурации. Это делает весьма вероятным предположение, что механизм обмена является гомолитическим, но не свободнорадикальным, а включает образование четырехцентрового переходного состояния

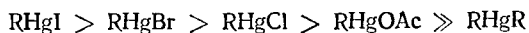


Существенную роль играет гетерогенный характер реакции. Механизм реакции, вероятно, имеет большое сходство с соответствующим двухалкильным обменом металлической ртути с диарилртутью (см. стр. 32).

Тщательное исследование провели Кривой и Уолтерс⁶⁵, изучавшие обмен между солями *n*-метоксифенилртути с металлической ртутью. В гомогенных условиях — в бензольном растворе (растворимость ртути в бензоле $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 25 °C) период полубомена составлял около 2 дней и воспроизводимость была низкой. Гетерогенный обмен намного быстрее, его удалось провести в стандартных условиях и установить по $RHgX$ кинетический порядок, близкий к первому. Тщательный анализ кинетики позволил с определенностью исключить двухстадийный механизм:



Все полученные данные объясняются на основании предположения, что стадией, определяющей скорость процесса, является хемосорбция. Реакционная способность ртутноорганических соединений по отношению к данной реакции падает в ряду:



Более медленный обмен дифенилртутных соединений, по-видимому, противоречит предположению о сходстве этой реакции с электрофильным замещением.

Наименьшая скорость обмена наблюдается в метаноле, хотя в общем кинетика мало зависит от растворителя.

Углубленная трактовка механизма основывается на том, что лимитирующей стадией является перенос электрона от субстрата к ртути, происходящий при адсорбции субстрата на ее поверхности:



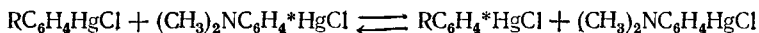
Двухалкильный обмен

Изотопный обмен между ртутноорганическими солями



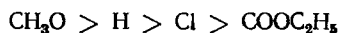
изучен на немногих примерах.

Обмен фенолмеркуробромида и этилсвого эфира α -броммеркуробензойной кислоты в пиридине⁶⁶ является реакцией второго порядка, первого по каждому из реагентов; $E = 12$ ккал/моль. Кинетически более сложна реакция между фенолмеркуробромидом и *n*-диметиламинофенолмеркуробромидом в толуоле⁶⁷:



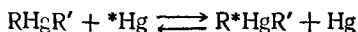
Здесь общий порядок — второй, но частные порядки — дробные. Возможно, это связано с неустойчивостью аминоксидного.

Ацетаты обмениваются несравненно быстрее, чем хлориды. Обмен замедляется при усилении электроноакцепторного характера заместителей R в ряду:

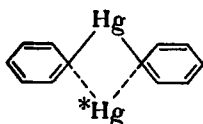


При переходе от $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ к аллилмеркуробромиду изотопное равновесие устанавливается мгновенно.

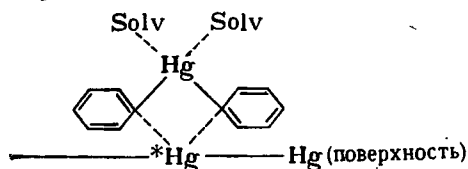
Реакция полных ртутьорганических соединений с металлической ртутью формально представляет собой один из типов двухалкильного изотопного обмена:



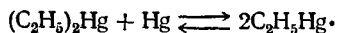
Эта реакция была открыта одновременно с аналогичным одноалкильным обменом⁶⁰⁻⁶⁴ и обнаружила весьма сходные качественные закономерности при большей трудности протекания. Наиболее интересным было наблюдение, что несимметричное полное ртутьорганическое соединение — фенил-*n*-нитрофенилртуть — в результате изотопного обмена сохраняется химически неизменной; не образуется ни дифенилртуть, ни ди-*n*-нитрофенилртуть⁶². На этом основании было предложено переходное состояние циклического типа



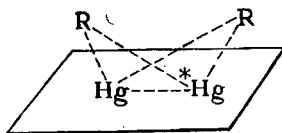
Впоследствии Поллард и Вествуд⁶⁷⁻⁶⁹ провели подробное кинетическое исследование этой гетерогенной реакции. Прежде всего, они подтвердили более ранние данные на примере *n*-толилфенилртути. Применение метода бумажной хроматографии, заведомо способного различить все три соединения⁷⁰, показало, что после обмена присутствует только исходное соединение и нет следов дифенили и ди-*n*-толилртути. Проводя реакцию в стандартных условиях, авторы смогли добиться примерно одинаковой степени дробления металлической ртути (постоянства поверхности) и хорошей воспроизводимости кинетических данных. Для изотопного обмена 10 соединений типа $R_2\text{Hg}$ с металлической ртутью в бензоле были определены термодинамические параметры активации. Скорость реакции хорошо коррелируется с гамметтовской константой заместителя σ . Для всей серии (включая дибензилртуть) соблюдается изокинетическое соотношение⁷¹ (см. стр. 161) — изокинетическая температура 384 °К. Это можно рассматривать как доказательство общности механизма. Обнаруженное влияние заместителей в ароматическом кольце характерно для реакции типа S_E2 . Однако в сочетании с изложенными выше данными следует предпочесть циклический механизм типа S_Ei . Переходное состояние, учитывая изменение гибридизации при сольватации субстрата, а также то, что реакция осуществляется на границе раздела двух фаз, предложено изобразить следующим образом:



Другая точка зрения на природу переходного состояния в реакции обмена ртути была высказана в⁴⁹. С помощью импульсного электрохимического метода было обнаружено, что при контакте диэтилртути с поверхностью металлической ртути образуются радикалы этилртути:

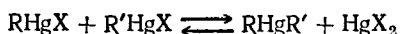


Время жизни ртутноорганических радикалов зависит от природы R и равно $\sim 10^{-2}$ сек для алкилов, $\sim 10^{-3}$ сек для арилов и $\ll 10^{-4}$ сек для бензила⁵⁰. Анализ имеющихся данных по скоростям изотопного обмена ртути в совокупности с электрохимическими данными позволил предложить следующую структуру переходного состояния:



Авторы отмечают, что важной стадией реакции является адсорбция ртутноорганического соединения на поверхности металла.

При «условном порядке» обменной реакции, равном 2, появляется возможность изменения химического состава в ходе процесса, отсутствовавшая при одноалкильном обмене (см. стр. 8). Химическая реакция осуществляется, если два атома металла обмениваются разнородными лигандами (R и X):

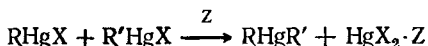


Ввиду того что левая и правая части уравнения не тождественны, оно представляет собой две различные реакции, вообще говоря, обратимые, причем равновесие может быть сдвинуто, в зависимости от природы групп, в ту или другую сторону*. Реакцию, читаемую слева направо, называют реакцией симметризации (особенно, если $R = R'$), а справа налево — диспропорционированием**.

Диспропорционирование ртутноорганических соединений. Реакция диспропорционирования была изучена стереохимически в замечательной работе Уинстейна, Трейлора и Гарнера⁷², где впер-

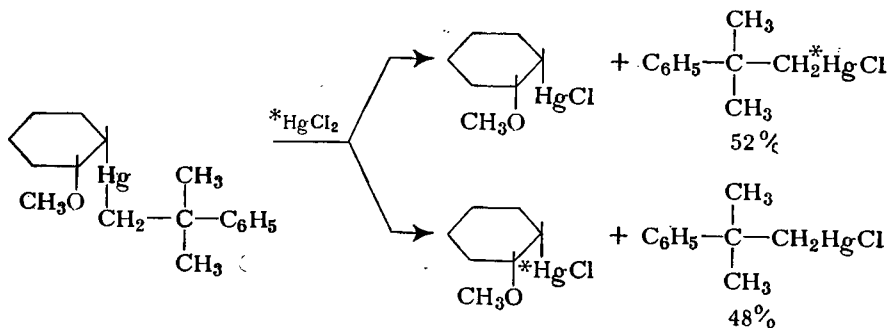
* Эта же реакция для магнийорганических соединений давно известна как равновесие Шленка. Двухалкильный обмен для соединений разных металлов имеет много общих черт, и данный материал следует рассматривать в совокупности с последующим (стр. 52 и далее).

** Реакциями симметризации в общем виде называют реакции типа

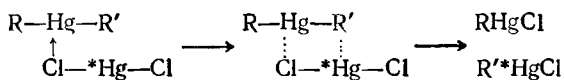


где R и R' — одинаковые или разные органические радикалы, а Z — симметризирующий агент. Частный случай при $R \neq R'$ можно назвать реакцией сосимметризации. Превращения, соответствующие обратному направлению стрелки в уравнении, называют реакциями диспропорционирования или рассимметризации.

вые был отчетливо поставлен вопрос о специфике реакций электрофильного замещения и даны экспериментальные методы, получившие в дальнейшем широкое распространение. Было установлено, что бимолекулярное электрофильное замещение у насыщенного атома углерода происходит с полным сохранением конфигурации:



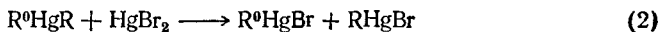
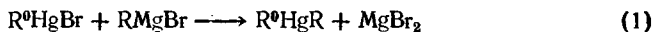
Для исследования было взято несимметричное ртутноорганическое соединение, производное *цис*-2-метоксициклогексилртути, термодинамически менее устойчивое, чем его *транс*-изомер. Поскольку связь Hg—C в этой структуре инертна к электрофильному замещению, в качестве второго радикала был выбран неофил (β -фенил- β,β -диметилэтил), также прочно связанный со ртутью. Чтобы судить о том, какая связь C—Hg разрывается при диспропорционировании, использовали радиоактивную сулему. Оказалось, что получается весьма чистый *цис*-2-метоксициклогексилмеркурхлорид. Насколько могли оценить авторы в то время, он содержал меньше 1% *транс*-изомера. Равномерное распределение радиоактивности в продуктах, вероятно, обязано близкой электроотрицательности обоих радикалов. Среди нескольких вариантов механизма, предложенных в то время авторами, современным данным (в первую очередь кинетическим) отвечает замкнутая структура переходного состояния типа $S_E i$ с предварительной координацией ртути и хлора:



Сохранение конфигурации при диспропорционировании R_2Hg казалось вероятным и в ранее изученном цикле превращений диастереомерных *L*-ментоловых эфиров α -броммеркурфенилуксусной кислоты⁴⁴ (см. стр. 38). Однако применение диастереомеров, а не энантиомеров, вводило дополнительную возможность побочного внутримолекулярного воздействия и нарушало строгость эксперимента.

Однозначный результат был достигнут практически одновременно тремя группами исследователей^{1, 73-76} при использовании опти-

чески активных ртутноорганических соединений, в которых единственный асимметрический атом углерода был связан с ртутью. В двух лабораториях работали с ди-*втор*-бутилртутью, в третьей — с ди-(2-метилгексил-5)-ртутью. В полном ртутноорганическом соединении, которое получали по реакции Гриньяра, содержался только один оптически активный радикал R⁰:



Оптическая активность образующегося при диспропорционировании алкилмеркурбромиды составляла ровно половину от вращения исходного R⁰HgBr, т. е. реакция (2) протекала с полным сохранением конфигурации. Аналогичный результат получен при проведении реакции в присутствии LiBr, а также при использовании ацетата и нитрата ртути.

Одновременно реакция диспропорционирования была изучена кинетически. Оказалось, что в ацетоне и этаноле она бимолекулярна. Введение LiBr уменьшает скорость реакции в такой мере, что это можно объяснить просто уменьшением реальной концентрации бромной ртути и полной инертностью аниона HgBr₃⁻. Это, по-видимому, означает, что более слабая электрофильность HgBr₃⁻ в данной реакции не компенсируется образованием замкнутого переходного состояния, как при одноалкильном обмене, вследствие меньшей способности атома ртути в Alk₂Hg к нуклеофильной координации с бромид-ионом. На основании характера влияния LiBr и возрастания скорости реакции при увеличении ионности связи Hg—X авторы¹ делают выбор между механизмами S_Ei и S_E2 в пользу последнего.

Кинетику диспропорционирования некоторых симметричных ртутноорганических соединений алифатического и ароматического ряда под действием HgCl₂ (эквимольная смесь хлорной и иодной ртути) изучили Десси и Ли⁷⁷. В этаноле, метаноле и диоксане реакция бимолекулярна. Порядок реакционной способности соединений определяется энтропийным фактором, энергия активации остается постоянной (12,0—12,8 ккал/моль).

При диспропорционировании соединений типа (n-УС₆H₄)₂Hg под действием HgI₂ в диоксане влияние заместителей, находящихся в пара-положении бензольного кольца, обычное для бимолекулярного замещения:

У	k ₂ , л/(моль·сек)	E, ккал/моль	ΔS [‡] , э. ед.
CH ₃ O	71,5	—	—
CH ₃	13,1	10,6	—20
C ₆ H ₅	2,25	12,0	—19
H	1,97	12,8	—16
F	0,42	12,9	—19
Cl	0,09	14,5	—17

Поведение заместителей удовлетворяет уравнению Гамметта с высоким значением ρ ($\rho = -5,78$, при протоллизе $\rho = -2,8$; ср. стр. 87). Тот факт, что хорошая корреляция получается с использованием констант σ , а не σ^+ , возможно, связан со слабой электрофильностью атакующего агента или с механизмом $S_E i$. Реакционная способность галогенидов ртути падает по мере уменьшения ионности связи Hg—X:



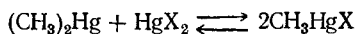
Интересно, что по данным⁷⁸, добавка LiI не оказывает влияния на скорость реакции*. На этом основании авторы⁷⁸ полагают, что при диспропорционировании реализуется замкнутое переходное состояние типа $S_E i$.

Природа растворителя⁷⁸ сложным образом влияет на параметры реакции (табл. 4). Не видно корреляции ни с диэлектрической проницаемостью, ни с сольватирующей способностью растворителя. Возможно, что наблюдаемый результат является следствием наложения этих двух эффектов.

Таблица 4. Влияние растворителя на реакцию дифенилртути с HgI_2

Растворитель	ν	k_2 , л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
Диоксан	2,3	2,0	12,8	-16
Этанол	25	62,8	11,7	-13
Бензол	2,3	29,2	7,6	-28
Циклогексан	2,0	15,9	7,6	-31

Обмен радикалами между диметилртутью и галоидной ртутью недавно изучен методом ЯМР⁷⁹. Оказалось, что в метаноле и диоксане равновесие

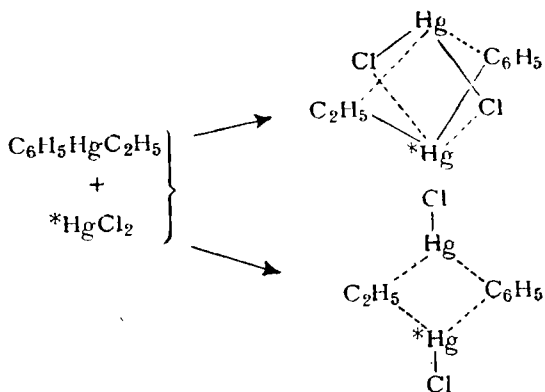


устанавливается медленно, но оно полностью смещено вправо. Константы скорости близки к наблюдавшимся ранее⁷⁷. Некоторые эффекты в ЯМР-спектрах⁸⁰ соединений типа RHgX , которые не будут здесь подробнее обсуждаться (уширение сигналов или исчезновение спутников за счет спин-спинового взаимодействия ^1H — ^{199}Hg), возможно, связаны с быстрым обменом анионами.

Кинетическое исследование диспропорционирования полных несимметричных ртутьорганических соединений RHgR' показало⁷⁸, что для них скорость реакции значительно выше, чем для родствен-

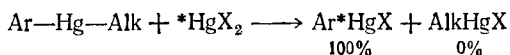
* Эти данные расходятся с данными Инголда¹. Однако указанные два случая различаются по природе анионов. Иодид-ион, с которым работал Десси⁷⁸, более нуклеофилен по отношению к ртути, чем бромид, примененный Инголдом¹, и, естественно, более склонен к образованию циклических переходных состояний.

ных им по строению симметричных R_2Hg . Так, например, константы скорости реакции $C_6H_5HgC_2H_5$, $(C_6H_5)_2Hg$ и $(C_2H_5)_2Hg$ относятся как 29 : 1 : 0,008, причем это различие определяется исключительно энтропийным фактором. Однако к данному наблюдению следует относиться с осторожностью, так как в той же работе с применением радиоактивной сулемы авторы нашли, что изотоп ^{203}Hg распределился поровну между C_6H_5HgCl и C_2H_5HgCl . Для объяснения этого результата (странного по причине большой разницы в электроотрицательности фенильной и этильной групп) было предположено протекание реакции через одно из двух переходных состояний с двумя эквивалентными атомами ртути — в виде плоского квадрата или октаэдра, причем предпочтение отдавалось последнему:



Бродерсен и Шленкер⁸¹ сообщили, что при реакции фенилбутилртути с $*HgBr_2$ вся радиоактивность переходит в бутилмеркурбромид, что также противоречит электрофильному характеру реакции и свойствам алкильной и арильной групп.

Повторное исследование диспропорционирования фенилэтилртути⁸² показало, что вся активность обнаруживается в арилмеркургалогениде

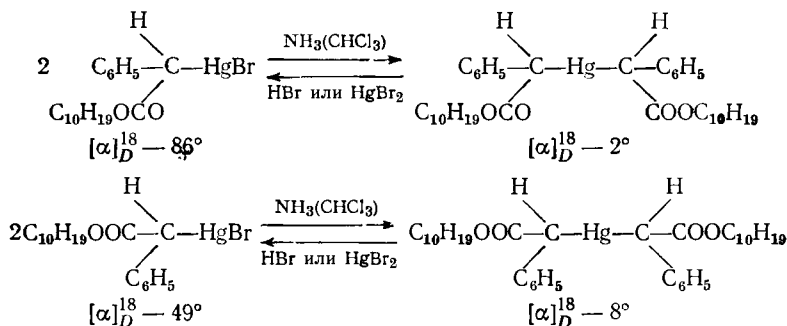


как и следовало ожидать на основании теоретических соображений, а выводы работ^{78, 81}, по-видимому, основаны на экспериментальных ошибках. Таким образом, для введения переходного состояния октаэдрической геометрии не было основания.

Симметризация ртутьорганических соединений. На примере симметризации ртутьорганических солей под действием аммиака впервые были одновременно изучены кинетика и стереохимия бимолекулярного электрофильного замещения^{44, 88-86}:



При симметризации каждого из диастереомеров *L*-ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты под действием аммиака в хлороформе образуется единственный диастереомер симметричного ртутноорганического соединения, который при действии эквивалентного количества бромистого водорода или бромной ртути превращается в исходный диастереомер $RHgX$:



Отсюда можно сделать вывод, что обе реакции электрофильного замещения — симметризация и диспропорционирование — протекают с сохранением конфигурации. Кинетическое исследование симметризации аммиаком в хлороформе показало второй порядок реакции как по NH_3 , так и по $RHgX$. При этом оказалось, что реакция доходит до конца лишь при большом избытке аммиака.

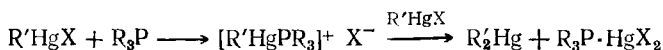
Механизм реакции симметризации, основанный на установлении в растворе равновесия



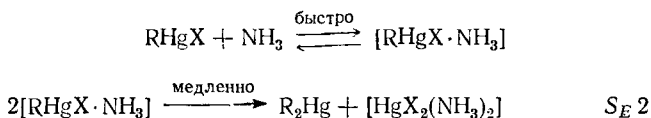
был предложен Уитмором⁸⁷. Согласно этой точке зрения, любой агент, выводящий галоидную ртуть из сферы реакции (например, в осадок), должен смещать равновесие и оказывать симметризирующее действие. Для некоторых случаев смещение равновесия в присутствии иодистого калия было давно доказано экспериментально⁸⁸⁻⁹⁰ (см. также далее).

Наблюдавшаяся кинетика⁸⁶, однако, не согласуется с этим механизмом. Второй порядок по аммиаку и зависимость глубины протекания реакции от концентрации NH_3 можно объяснить, если в предкинетической стадии образуется комплекс ртутноорганического соединения с аммиаком. Это вполне вероятно, так как образование комплексов с молекулами — донорами электронов — характерно для ртутноорганических соединений. Характер связи в этих комплексах и их устойчивость существенно меняются в зависимости от структуры обоих компонентов (по этому вопросу в настоящее время существует уже довольно большая литература, например⁹¹⁻⁹⁶). Образование комплексов эфиров α -броммеркурфенилуксусной кислоты и других $RHgX$ с аминами и аммиаком зафиксировано кондуктометрически^{97, 98}. Весьма сходная симметризация под действием

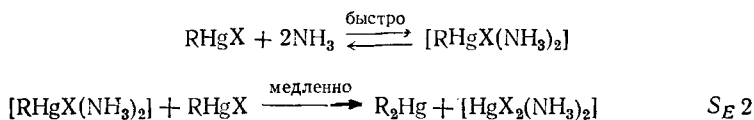
третичных фосфинов⁹⁹ также происходит с предварительным образованием комплексов — своеобразных фосфониевых солей, которые в ряде случаев были выделены в чистом виде и превращены затем в симметричные ртутноорганические соединения:



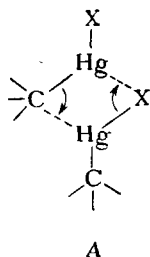
Остается открытым лишь вопрос о составе реагирующего аммиака. В том единственном случае, когда удалось выделить и изучить такой комплекс⁹⁷, его состав оказался 1 : 1. В связи с этим механизм реакции было предложено изобразить следующей схемой¹⁰¹⁻¹⁰⁵:



Однако второй порядок по аммиаку согласуется и с иной схемой¹⁰⁰:

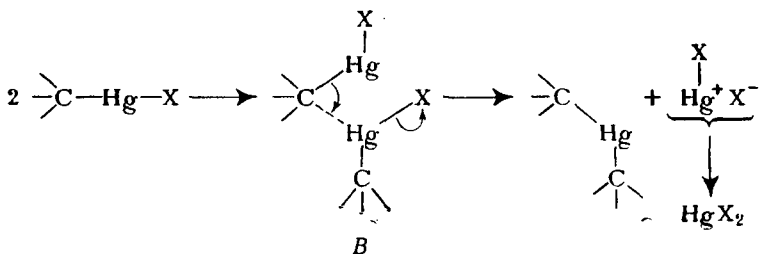


В настоящее время еще нет экспериментальных оснований для выбора между двумя схемами. Не исключено даже, что осуществляются оба направления реакции. Легко, однако, прийти к выводу, что переходные состояния в реакции симметризации по двум схемам должны обладать принципиальным сходством; общим для них является четырехзвенный цикл типа *A*:

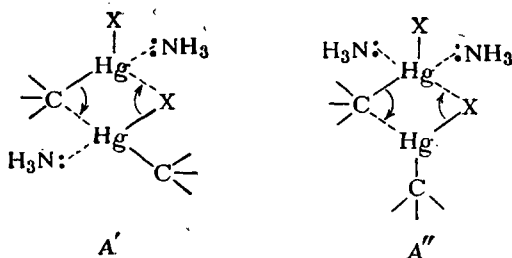


Основания для принятия такого переходного состояния следующие: реакция бимолекулярная (общий второй кинетический порядок и первый по каждому из компонентов), протекает со строгим сохранением стереохимической конфигурации, т. е. вновь вступающий атом металла становится на место уходящего. Открытое переходное состояние типа *B* в малополярном растворителе (хлороформе) мало-

вероятно, ибо оно привело бы к промежуточному образованию ионов HgX^+ и X^- (точнее $[(\text{NH}_3)_2\text{HgX}]^+$ и X^- или $[(\text{NH}_3)_2\text{HgX}]^+$ и X^-):



Отличия в структуре переходных состояний реакций, протекающих по двум приведенным выше схемам, заключаются в том, что в первом случае (A') оба атома ртути координационно связаны с молекулами аммиака, а во втором (A'') один из атомов ртути координационно связан с двумя молекулами аммиака:



Ясно, что общие заключения о механизме реакций бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, сделанные при рассмотрении переходного состояния A без учета сольватации или координации атомов ртути и с их учетом, будут идентичными в связи с тем, что переходные состояния A' и A'' ничем принципиально не отличаются¹⁰¹ от переходного состояния A . Поэтому в дальнейшем при обсуждении характерных особенностей реакции симметризации рассматривается для наглядности четырехзвенное циклическое переходное состояние A , так сказать, «в чистом виде»; конечно, при этом необходимо иметь в виду, что либо один, либо оба атома ртути сольватированы молекулами аммиака.

Исследование большой серии замещенных в бензольном кольце этиловых эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот¹⁰²⁻¹⁰⁵ позволило проследить влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в различных положениях бензольного кольца с целью разделения их полярного влияния на составляющие (индукционный эффект и эффект сопряжения), а также выяснить возможность гиперконъюгации в данной системе. Полученные значения кон-

стант скоростей второго порядка для реакции симметризации $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{HgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5$ под действием аммиака в CHCl_3 при 20°C суммированы ниже:

X	$k_2, \text{ л/(моль-сек)}$
NO_2	177,3*
I	6,7
Br	5,4 (для м-14,45; для о-4,3)
Cl	4,7
F	1,5
H	1,1
CH_3	0,34 (для м-0,71; для о-0,32)
C_6H_5	0,41
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	0,41
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	0,28

* Вычислена на основании применимости к данной серии реакций уравнения Гамметта.

Как видно из приведенных данных, природа заместителя X существенно влияет на скорость симметризации, причем электроноакцепторные заместители (NO_2 , Hal) ускоряют, а электронодонорные (Alk) тормозят реакцию. При $X = \text{NO}_2$ реакция идет настолько быстро, что не удастся измерить ее скорость. Влияние заместителей подчиняется уравнению Гамметта (рис. 5) с $\rho = 2,85^{10^4, 10^5}$.

Интересно рассмотреть влияние заместителей более подробно. Из сопоставления полученных данных видно, что влияние галогенов на скорость реакции не может быть объяснено только на основании их индукционных эффектов, так как наибольшее влияние на скорость оказывал бы фтор и наименьшее иод. В действительности порядок обратный, что связано, по-видимому, с сильным T-эффектом, т. е. со способностью галогенов отдавать электроны по системе сопряженных связей в момент реакции. Характер влияния заместителей X указывает, что в переходном состоянии более важную роль играет процесс разрыва старой связи C—Hg, чем образования новой. Это подтверждается и сравнением реакционной способности изомерных соединений $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{HgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5$ (орто-, мета-, пара-). Влияние заместителя (Br или CH_3) уменьшается в ряду: мета- \gg пара- $>$ орто-.

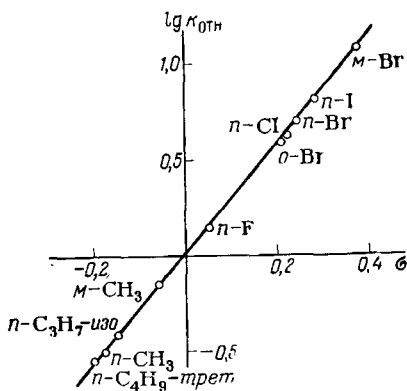
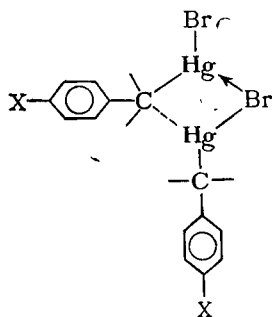


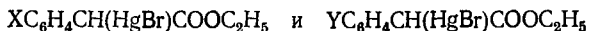
Рис. 5. Зависимость $\lg k_{\text{отн}} = f(\sigma)$ в реакции симметризации $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{HgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5$ аммиаком.

Бром оказывает максимальное ускоряющее действие из мета-положения, когда он только оттягивает электроны от реакционного центра по индукционному механизму. В случае орто- и пара-положений в противоположном направлении действует эффект сопряжения. Метильная группа из мета-положения подает электроны только за счет индукционного эффекта, а из двух других (различие между которыми очень мало) — также и за счет гиперконъюгации. Последний эффект, вероятно, следует привлечь и для объяснения порядка влияния алкильных групп.

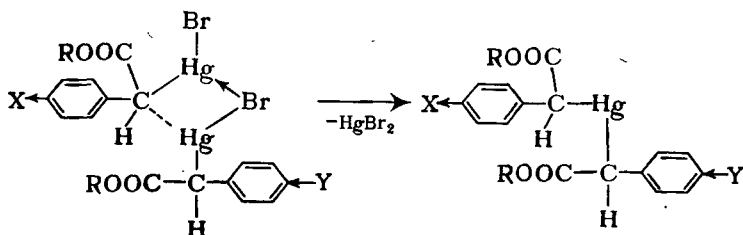
Таким образом, в рассматриваемой бимолекулярной реакции влияние заместителей соответствует ожидаемому для механизма S_E1 (см. гл. 6). Если эта бимолекулярная реакция протекает через замкнутое переходное состояние S_{E1}^{\ddagger} , то важна и координация галлоида со ртутью:



Очевидно, что в связи с такой структурой переходного состояния влияние заместителей в этой реакции неоднозначно. Так, если заместитель способствует разрыву связи $C-Hg$, то он одновременно затрудняет разрыв связи $Hg-Br$, т. е. препятствует координации брома второй реагирующей молекулы со ртутью, и наоборот. Поэтому оптимальным вариантом является симметризация смеси меркурированных эфиров с разными заместителями X и Y

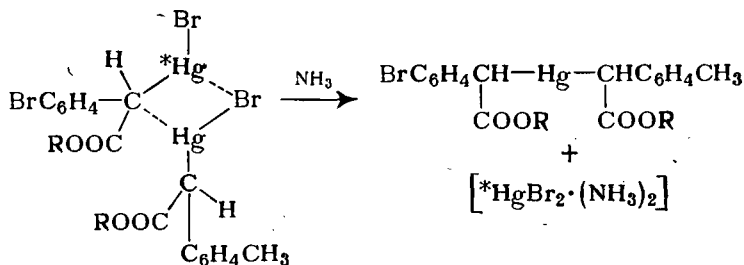


оказывающими резко отличное полярное влияние, так как при этом каждый из заместителей может выполнять наиболее благоприятную для реакции функцию. Действительно, оказалось, что скорость такой реакции всегда превышает скорость симметризации даже наиболее быстро реагирующего компонента.

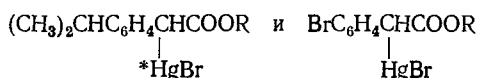


Совместная симметризация рассматриваемого типа была проведена для соединений, в которых заместители X и Y представляли собой Br и H; H и CH₃; Br и CH₃¹⁰⁶. Предварительно рефрактометрическими измерениями было показано наличие в реакционной смеси наряду с R₂Hg и R₂Hg несимметричного полнозамещенного соединения RHgR'. Как показал расчет, начальные скорости процессов совместной симметризации больше суммы начальных скоростей реакций для каждого из компонентов, взятого в той же концентрации, на величину Δv₀, которую можно назвать эффектом совместной симметризации. Такой «избыток» скорости особенно велик для различных по электронному эффекту заместителей (например, Br и CH₃), что согласуется с предложенным переходным состоянием типа А. Подтверждением того, что при совместной симметризации разрыв связи С—Hg происходит в молекуле с электроноакцепторным заместителем, являются опыты с двумя разномещенными ртутноорганическими соединениями, одно из которых мечено ²⁰³Hg.

Если реакция совместной симметризации действительно протекает через переходное состояние А, то в случае двух солей, одна из которых содержит меченую ртуть, следует ожидать отсутствия статистического распределения радиоактивности между образующимися RHgR' и HgBr₂(NH₃)₂. Действительно, при совместной симметризации этиловых эфиров *n*-бром- и *n*-метилзамещенных α-броммеркурфенилуксусных кислот, первый из которых мечен ²⁰³Hg, основная радиоактивность (~80%) оказалась в осадке* HgBr₂(NH₃)₂. Наличие активности в осадке может быть только результатом разрыва связи С—Hg в молекуле этилового эфира α-броммеркур-*n*-бромфенилуксусной кислоты, т. е. результатом протекания реакции по схеме:



С другой стороны, если метка содержалась в молекуле с электронодонорным заместителем, как в случае совместной симметризации

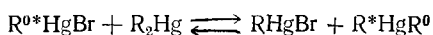


* Наличие небольшой активности в растворе объясняется, по-видимому, частичным протеканием реакций симметризации между одинаково замещенными соединениями RHgX или R'HgX с образованием R₂Hg и R'₂Hg или обменом трехалкильного типа между RHgR' и R'*HgX.

то основная активность (70,5%) оставалась в растворе (R^*HgR'). Таким образом, разрыв связи $C-Hg$ или $Hg-Br$ в переходном состоянии A в зависимости от электронного характера заместителей X и Y можно считать доказанным.

Трехалкильный обмен

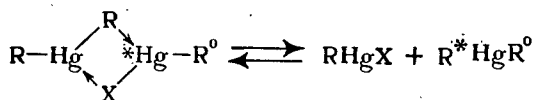
К этому классу относятся реакции полных ртутноорганических соединений с ртутноорганическими солями, которые могут приводить или не приводить к химическому изменению системы. Механизм реакции был выяснен¹⁰⁷ с применением двойной метки (стереохимической и радиохимической) на примере изотопного обмена в этаноле оптически активного 2-метилгексил-5-меркуробрида с рацемическим симметричным соединением — ди-(2-метилгексил)-ртутью:



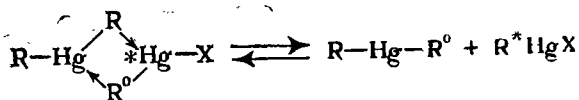
В результате проведенного исследования было показано, что рассматриваемая реакция протекает со строгим сохранением конфигурации и распределением оптической активности между $RHgX$ и R_2Hg , причем скорость обмена оптически активного радикала на неактивный (v') равна скорости обмена радиоактивного атома ртути на нерадиоактивный (v).

Было рассмотрено пять возможных вариантов механизма реакции:

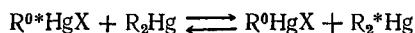
- 1) обмен R на X



- 2) Обмен R на R^0



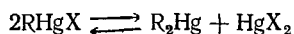
- 3) обмен Hg на $*Hg$



В этом случае оба радикала из R_2Hg «соскальзывают» со своего атома ртути на радиоактивный, а R^0 и X одновременно переходят с радиоактивного атома ртути на нерадиоактивный.

- 4)^{*}Свободнорадикальный механизм.

- 5)^{*}Изотопный обмен, усложненный установлением равновесия



С экспериментальными данными согласуется только механизм (1), при котором обмен ртутью и радикалами происходит в одном акте, т. е. $v' = v$. При осуществлении реакции по схеме (2) изотопный обмен должен отсутствовать ($v = 0$), а по схеме (3) не должно происходить перераспределение оптической активности ($v' = 0$). Свободнорадикальный механизм (4) противоречит наблюдаемому полному сохранению конфигурации. При осложнении реакции равновесием (5) скорость обмена радикалами должна была бы превышать скорость изотопного обмена ($v' > v$).

Принимая, что $v' = v$, авторы¹⁰⁷ вывели уравнение, связывающее степень изотопного обмена F со степенью обмена радикалами F' :

$$\ln(1 - F') = \frac{2[A] + [B]}{2([A] + [B])} \ln(1 - F)$$

где $[A]$ и $[B]$ — исходные концентрации R_2Hg и $RHgX$.

Кинетическое изучение рассматриваемой реакции показало¹⁰⁸, что она имеет общий второй порядок и первые порядки по каждому из реагентов ($k_2 = 3,7 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·сек) при 60 °С; $E = 15,3$ ккал/моль; $\Delta S^\ddagger = -31,6$ э. ед.).

Аналогичная реакция, также с применением двойной метки, была изучена Хьюзом и Инголдом с сотр.¹⁰⁹ на примере *втор-*-бутильных производных. Кинетическое и стереохимическое изучение реакции в этаноле привело к тем же самым результатам. Скорости обмена ртутью и алкильной группой при разных концентрациях исходных реагентов практически совпадают:

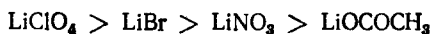
$$k_2^{Hg} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль·сек)}; \quad k_2^{Alk} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль·сек)}$$

Сtereохимическое исследование показало, что после полного установления равновесия оптическая активность *втор-*-C₄H₉HgBr составляет 1/3 начальной, т. е. подтверждается факт сохранения конфигурации в данной реакции.

Таким образом, обмен осуществляется в одну стадию по бимолекулярному механизму, и экспериментальным данным удовлетворяет только схема (1) (см. стр. 44). Однако, как для одно- и двухалкильного обмена, авторы¹⁰⁹ предлагают для переходного состояния реакции открытую структуру. В пользу такой структуры, по их мнению, свидетельствует увеличение скорости изотопного обмена при увеличении ионности связи Hg—X:

$RHgBr$	$RHgOCOCH_3$	$RHgNO_3$
$k_2 = 4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·сек)

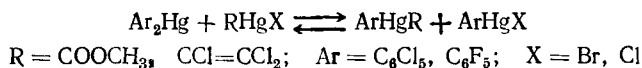
Изучение солевых эффектов в реакции трехалкильного обмена показало¹⁰⁹, что добавки солей лития приводят к ускорению реакции, причем для различных солей лития этот эффект падает в ряду



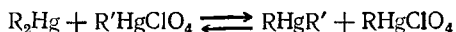
Зависимость скорости обмена от концентрации бромистого лития линейна, наблюдаемый порядок по LiBr лежит между 1/2 и 1. Из данных работы следует, что бромистый литий оказывает солевой, а не каталитический эффект. Однако вызывает удивление, что этот эффект оказался сильнее, чем у ацетата и даже нитрата. Сопоставляя полученные результаты с влиянием бромистого лития в реакции диспропорционирования, следует отметить существенное различие, оказываемое этой солью в реакциях двух- и трехалкильного обмена. Можно предположить, что и в этом случае образование комплекса между LiBr и R₂HgX приводит к торможению процесса из-за ослабления электрофильности реагента, как это имело место в реакции диспропорционирования при образовании комплекса HgBr₃⁻. Однако уменьшение способности реагента к комплексообразованию приводит к тому, что тормозящий эффект, оказываемый комплексообразованием, довольно мал и легко перекрывается солевым эффектом, так что результирующий эффект добавок бромистого лития оказывается положительным. Более того, отсюда следует, что истинная величина солевого эффекта превышает наблюдаемую.

Наличие большого положительного солевого эффекта говорит в пользу открытой структуры переходного состояния, свидетельствуя о его высокой полярности.

Реакции трехалкильного обмена были в некоторых случаях использованы в синтетических целях, например^{110-112, 268}:



Смещение равновесия вправо происходит в результате выпадения в осадок труднорастворимого ArHgX. Применение наиболее электрофильных солей — перхлоратов позволило расширить сферу применения этой реакции¹¹³:

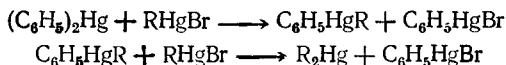


При R = Alk, R' = Ar равновесие смещается вправо из-за быстрого демеркурирования алкилмеркурперхлората.

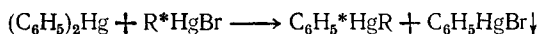
Обмен радикалами между дифенилртутью* и фенолмеркурбромидом¹¹⁴ (наблюдавшийся в пиридине и диоксане с помощью метки изотопом ¹⁴C), для которого без изучения кинетики был предложен двухстадийный механизм с предварительной симметризацией C₆H₅HgBr, также определенно относится к реакциям трехалкильного типа. Дальнейшие исследования этой реакции^{116, 117} с учетом общих закономерностей обменных процессов в ряду ртутьорганических

* Дифенилртуть была предложена в качестве своеобразного симметризирующего агента¹¹⁵ для ртутьорганических солей с «лабильной связью» C—Hg (α-меркурированные сложные эфиры и карбонильные соединения, соединения Бигинелли).

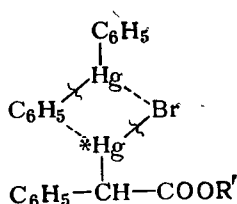
соединений позволяют рассматривать ее как двухстадийный процесс, каждая стадия которого представляет собой трехалкильный обмен:



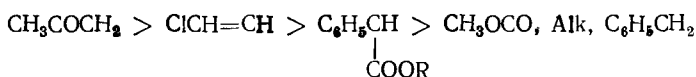
При взаимодействии эквимольных количеств реагентов мгновенно выпадает в осадок 1 экв $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$; добавление второго эквивалента RHgX вызывает гораздо более медленное протекание второй стадии. Применение меченого соединения R^*HgX показало, что почти вся активность (93%) остается в растворе на первой стадии процесса:



Это соответствует циклическому переходному состоянию для реакции трехалкильного обмена



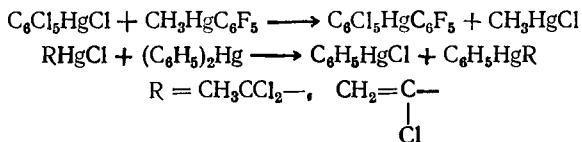
Реакционная способность изученных RHgX по отношению к второй стадии оказалась весьма различной:



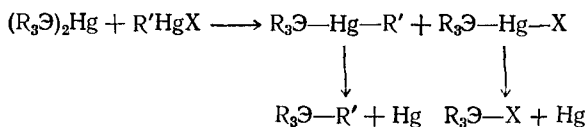
Для бензильной группы вторая стадия вообще не осуществляется, и реакция останавливается после образования полного несимметричного соединения.

Трехалкильный обмен между дидиплопентадиенилртутью и циклопентадиенилртутихлоридом наблюдался методом ПМР, наряду с четырехалкильным гомообменом²⁶⁷. Порядок влияния растворителей следующий: диметилсульфоксид > диметилформамид > пиридин > эфир > хлороформ > четыреххлористый углерод > бензол.

Описаны примеры синтеза стабильных несимметричных полных ртутноорганических соединений по реакции трехалкильного обмена^{264, 265}:



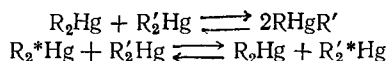
Сейферт и сотр.²⁶⁶ изучали участие в реакциях обмена соединений, содержащих связь ртуть — элемент IV группы, и наблюдали трех- и четырехалкильный обмен:



Неустойчивость несимметричных соединений, содержащих цепочки ЭHgX, кажется, еще не получила удовлетворительного объяснения.

Четырехалкильный обмен

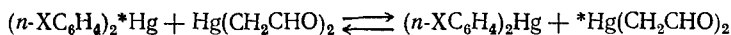
Возможность протекания реакций прямого обмена между двумя полными ртутноорганическими соединениями



долгое время казалась проблематичной.

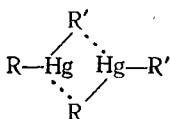
Первую разновидность четырехалкильного обмена изучил Калинингер¹¹⁸, но он проводил реакцию в присутствии AlCl_3 как катализатора, а это, естественно, делает более вероятным участие в обменном процессе $R\text{HgX}$. Высказывалось мнение⁶, что все наблюдавшиеся случаи четырехалкильного обмена обязаны присутствию в реагирующей системе такого рода примесей, вследствие чего осуществлялся только трехалкильный обмен. В настоящее время, однако, применение точных инструментальных методов анализа не оставляет сомнений в реальном существовании четырехалкильного обмена.

Изотопный обмен между ртутью-бисацетальдегидом и дифенилртутью или ди-*n*-анизилртутью



достигает равновесия в ацетоне при комнатной температуре практически мгновенно. Зафиксирован также обмен между дифенилртутью и ди-(*n*-хлорфенил)-ртутью в пиридине при 60 °С. Никаких сведений о механизме этих реакций не имеется.‡

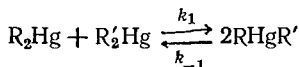
В ходе общего исследования обмена в системах $R_2M - R_2M'$ Десси и сотр.¹²⁰ нашли, что при длительном нагревании до 65 °С системы $(\text{CH}_3)_2\text{Hg} - (\text{CD}_3)_2\text{Hg}$ происходит обмен, причем масс-спектрометрически установлено образование несимметричного соединения CD_3HgCH_3 . На этом основании отдается предпочтение переходному состоянию типа



по сравнению с октаэдрическим (ср. стр. 37).

В уже упоминавшейся работе¹¹⁸ описан термический синтез метилэтилртути из $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ в присутствии AlCl_3 . Рауш и Ван Везер⁷⁹ установили, что аналогичным образом получается метилфенилртуть, причем в толуоле при 100°C равновесие устанавливалось уже за 30 мин. Присутствие галогенидов или алкильных производных алюминия необязательно для перераспределения радикалов, но существенно ускоряет его (время установления равновесия 10 мин при 40°C). Обнаружен также обмен между дифенилртутью и $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Hg}$ ¹¹¹, диметилртутью и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ ¹²¹, диметилртутью и дибаренилртутью¹²².

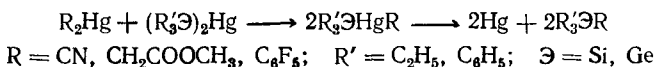
Положение равновесия может быть достигнуто также, исходя из RHgR' . Как показали Рейнолдс и Даниэл¹²³, положение равновесия



сильно зависит от природы радикалов:

	$K_p = k_1/k_{-1}$
CH_3 и C_2H_5	1,8
C_2H_5 и <i>n</i> - C_3H_7	4,5
C_2H_5 и C_6H_5	5,0
$\text{CH}_2=\text{CH}$ и C_6H_5	15
C_2H_5 и $\text{CH}_2=\text{CH}$	86
C_2H_5 и <i>цикло</i> - C_3H_5	130
<i>n</i> - C_3H_7 и <i>n</i> - C_3F_7	$> 2 \cdot 10^3$

Интересно, что обмена между дивинилртутью и дициклопропилртутью не наблюдалось по крайней мере в течение двух недель при 90°C . При наличии одного сильно электроноакцепторного радикала равновесие особенно смещено в сторону образования RHgR' . Эта закономерность наблюдалась и в последующих работах*. В мягких условиях происходит следующий обмен¹²⁵:



Образующиеся несимметричные соединения легко разлагаются с выделением металлической ртути; сравнительно устойчивы пентафторфенильные производные.

Методом ПМР изучен гомообмен в бис-триметилсилильных, -гермилльных и -станнильных производных ртути²⁷⁹. Показано, что скорость обмена убывает в ряду:

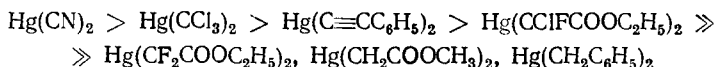


Гомообмен в $(\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si})_2\text{Hg}$ медленный, но в смеси с $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ обмен происходит быстро.

* Так, длительное кипячение в пиридине не вызывает диспропорционирования фенилмеркуриметилфенилсульфона¹²⁴.

Смешанное соединение $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgC}\equiv\text{CCH}_3$, в отличие от метил-ацетиленда ртути, быстро обменивает органический радикал.

Ряд реакций четырехалкильного обмена изучен с применением полярографического метода, с помощью которого удобно определять концентрацию каждого компонента в растворе¹²⁶. Таким образом удастся рассчитать положение равновесия, а при благоприятных условиях — скорости прямой и обратной реакций. Найдено, что по отношению к дифенилртути R_2Hg располагаются по уменьшению скорости обмена в диметилформамиде в следующий ряд:



Последние три соединения совершенно не реагировали с дифенилртутью в течение нескольких дней. Для первых членов ряда равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования RHgR' ; константы скорости реакции между дифенилртутью и $\text{R}'_2\text{Hg}$ в диметилформамиде при 25 °С в присутствии 1М $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ составляют:

R'	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	CCl_3	CN
$k_2, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{сек})$	0,30	0,61	0,89

Предполагается¹²⁶, что в переходном состоянии атом ртути соединения $\text{R}'_2\text{Hg}$ атакует более нуклеофильный углеродный атом дифенилртути, причем не исключена одновременная координация R' с атомом ртути $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$.

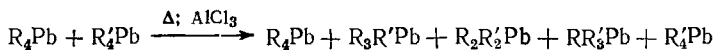
Ранее некоторые авторы^{258, 259} критиковали механизм обмена радикалами между ртутноорганическими соединениями, принятый Инголдом — Хьюзом и Реутовым с сотр., считая, что он якобы противоречит принципу микроскопической обратимости. В работе²⁶⁰ английские и американские исследователи специально рассмотрели эту проблему и показали, что при анализе трехмерной поверхности потенциальной энергии (а не двухмерной потенциальной кривой) никакого противоречия не возникает. Таким образом, выдвинутые «теоретические» возражения^{258, 259} безосновательны*.

ОБМЕН РАДИКАЛАМИ МЕЖДУ СОЕДИНЕНИЯМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ, КРОМЕ РТУТИ

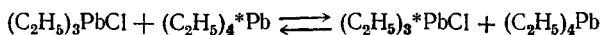
Пионером в исследовании обмена радикалами между металлоорганическими соединениями был Калингерт, который в большой серии работ^{118, 127–134} систематически изучил «реакцию перераспределения» (*redistribution reaction*) в ряду производных ртути, свинца, оло-

* Критики считали, что переходные состояния в реакциях обмена должны быть симметричны, если реагенты и продукты идентичны. Однако в симметричной системе возможны несимметричные пути реакции, представляющие зеркальное отображение друг друга²⁶¹.

ва, кремния, цинка*. Реакция проводилась при нагревании в инертном растворителе или без него, обычно в присутствии катализатора. При этом наблюдалось статистическое распределение радикалов между тождественными атомами металлов или преимущественная тенденция к связыванию металла с одинаковыми радикалами:

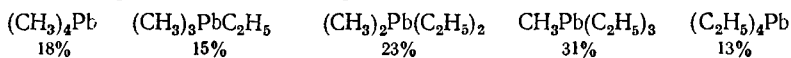


В качестве катализатора наиболее часто применялся хлористый алюминий, но активны и другие кислоты Льюиса, а также $R_{n-1}MNaI$. Анализ смесей проводился методом количественной фракционной перегонки с точностью до 1%. Из исследованных полнозамещенных алкильных производных только для цинкорганических соединений¹¹⁸ не наблюдалось перераспределения радикалов (хотя имеются более старые данные¹³⁴ о термическом диспропорционировании смешанных производных цинка $RZnR'$). Роль катализатора в «реакции перераспределения», по-видимому, заключается в образовании промежуточных соединений типа $R_{n-1}MNaI$, которые легко обменивают галоид на радикал. Легкость такого обмена была показана для свинецорганических соединений¹²⁹:



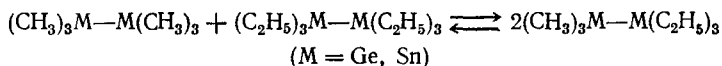
Эта серия работ была проведена исключительно на алкильных производных, но еще раньше было найдено, что при сплавлении трифенилвисмута с три- α -нафтилвисмутом без катализатора главным продуктом является дифенил- α -нафтилвисмут¹³⁵.

Перераспределение алкильных радикалов без катализатора происходит при термическом диспропорционировании** смеси двух соединений типа R_6Pb_2 , причем при 100°C образуются все 5 возможных комбинаций метильного и этильного радикалов при практическом отсутствии побочных реакций. Мольное соотношение продуктов перераспределения при 100°C:



* Перераспределение радикалов в тех же условиях происходило также между галоидными алкилами и между сложными эфирами.

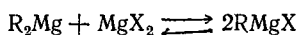
** Аналогичные стабильные производные олова и германия $R_3M - MR'_3$ не претерпевают обмена радикалами при нагревании¹³⁷. Интересно, что в сольватирующих растворителях (тетрагидрофуране, ацетонитриле, гексаметаполе) уже при комнатной температуре происходит обмен группами R_3M , причем довольно быстро достигается статистическое распределение^{138,139}:



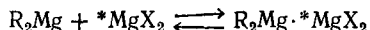
Катализаторы основного типа (алкоголяты) облегчают реакцию.

Вопросы, связанные с равновесным перераспределением радикалов в металлоорганических соединениях, подробно обсуждаются в несколько ином аспекте в большом обзоре Модритцера¹⁴⁰, где большое внимание уделено интерпретации спектров ЯМР и математической обработке кинетических данных.

Исторически проблема обмена радикалами в металлоорганических соединениях тесно связана с вопросом о строении реактива Гриньяра и о состоянии магниорганических соединений в растворе. Как известно, чистый диалкил(арил)магний без примеси галоида можно получить действием металлического магния на R_2Hg . С другой стороны, реакция Гриньяра заключается во взаимодействии галоидного алкила (арила) с эквивалентным количеством магния в среде эфира. Из полученного раствора, в котором содержание магния и радикала соответствует формуле $RMgHal$, можно с достаточной полнотой удалить галогенид магния, осадив его в виде комплекса с диоксаном. Тогда вещество, остающееся в растворе, по составу отвечает формуле R_2Mg . Естественным объяснением этого факта явилось предложенное Шленком²⁷⁴ равновесие, которое представляет собой частный случай двухалкильного обмена:



Немало попыток было предпринято для того, чтобы доказать или опровергнуть существование равновесия Шленка. Убедительными казались результаты Десси и сотр.^{141, 142}, которые применили радиоактивный изотоп ^{28}Mg и нашли, что изотопный обмен между $^{28}MgBr_2$ и диэтилмагнием или дифенилмагнием в эфире практически отсутствует*. Из этого следовало, что атомы магния не становятся эквивалентными, и равновесие следует изображать с участием комплекса



а не по Шленку. Однако данные, полученные с помощью других методов, противоречили этому наблюдению. Особенно важным было установление^{143, 144} структуры кристаллов, выделенных из эфирного раствора реактива Гриньяра. Метод рентгеноструктурного анализа показал, что эти кристаллы состоят из сольвата истинного фенилмагнийбромида $C_6H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$, в котором атом магния имеет тетраэдрическую координацию. В повторном исследовании изотопного обмена Десси, Грин и Сэлинджер¹⁴⁵ установили, что обмен магнием в указанных системах происходит всегда, за исключением того единственного случая, когда использовался магний из одного определенного источника, который и применялся в первых работах**. Ввиду высокой чувствительности изотопного обмена к особенностям препарата металла возникли сомнения и в отсутствии обмена между дифенилбериллием и $^{7}BeBr_2$ ¹⁴⁶.

На основании ранних результатов Десси^{141, 142} в течение некоторого времени высказывались сомнения в самом существовании

* В единственном опыте со стабильным изотопом ^{25}Mg наблюдался статистический обмен.

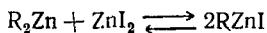
** Этот пример ярко показывает, какие непредвиденные и не зависящие от исследователя опасности могут подстергать его, если важное заключение делается на основании только одного рода аргументов.

соединений типа $RBeX$, $RCdX$ и даже $RHgX$ с некоторыми радикалами. Новое исследование^{146a} показало наличие двухалкильного обмена для бериллия и выявило экспериментальные просчеты, допущенные в предыдущей работе. Недавно был получен^{146b} двумя методами (диспропорционированием и из реактивов Гриньяра) ряд индивидуальных кадмиевых производных $RCdX$ с алкильными и арильными радикалами.

В работах²⁵²⁻²⁵⁷ изучалось состояние магниорганических соединений в растворителях, обладающих электронодонорными свойствами: эфире, тетрагидрофуране, гексаметаполе. В двух последних растворителях R_2Mg и $RMgX$ мономерны при любых концентрациях, тогда как в эфире степень ассоциации возрастает с увеличением концентрации. Для обычных алкилов и арилов равновесие резко сдвинуто в сторону $RMgX$. Эшби²⁵⁷ детализировал равновесие Шленка с учетом ассоциации.

Эквимольные количества $ZnCl_2$ и $(C_2H_5)_2Zn$ в эфире приходят к равновесному состоянию за 120 ч²⁷⁵. Для удаления $ZnCl_2$ добавлялся дипиридил (однако ясно, что при этом равновесие смещается). Высказано предположение, что обмен происходит через октаэдрическое переходное состояние.

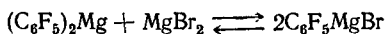
Абрагам²⁷⁶ показал, что C_2H_5ZnI существует в тетрагидрофуране и эфире в виде мономера. Равновесие



сдвинуто вправо.

Однако при добавлении этилендиамина из тетрагидрофуранового раствора через несколько дней выделяется твердый комплекс диамин· ZnX_2 , т. е. равновесие подвижно, что естественно.

Методом ЯМР долгое время не удавалось различить R_2Mg и $RMgNaI$ по химическим сдвигам протонов. Используя резонанс на ядрах ^{19}F , Эванс и Хан¹⁴⁷ смогли показать, что в эфире устанавливается равновесие:

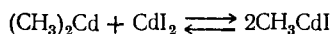


Температурная зависимость спектров указывает на обмен трехалкильного типа радикалами C_6F_5 (а возможно, Br и C_6F_5 , ввиду их близкого характера). Трехалкильный обмен между R_2Mg и $RMgNaI$, не изменяющий химического состава системы, естественно, всегда может накладываться на равновесие Шленка и, вообще говоря, может быть обнаружен, если применять меченые радикалы.

Наконец, в 1969 г. Эшби, Паррис и Уокер¹⁴⁸ при низких температурах наблюдали в спектре системы $(CH_3)_2Mg - CH_3MgBr$ — эфир разделенные сигналы, соответствующие диметилмагнию и метилмагнийбромиду. Зависимость спектра от температуры и соотношения компонентов не оставляет сомнений в существовании равновесия Шленка. Хотя определить его константу не удалось из-за выпадения осадка, равновесие определенно смещено в сторону CH_3MgBr . Те же

исследователи изучили влияние комплексообразования и других факторов на положение равновесия^{149, 150}. Определена также структура кристаллического комплекса этилмагнийбромид с триэтил-амином¹⁵¹.

По данным ИК- и КР-спектроскопии равновесие для алкильных производных цинка¹⁵² и кадмия¹⁵³



в тетрагидрофуране сильно сдвинуто вправо ($K \geq 110$ для $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$). В более сильно сольватирующих растворителях (диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметапол), в которых иодистые алкилы прямо реагируют с металлическим кадмием¹⁵³, также преобладает RCdI , но возможна и частичная ионизация до RCd^+ . Диспропорционирование диметилкадмия в тетрагидрофуране протекает быстро и сопровождается трехалкильным обменом¹⁵⁵. Сильное ускоряющее влияние на обмен в кадмийорганических соединениях оказывают следы кислорода¹⁵⁶. В результате окисления образуются $\text{CH}_3\text{OOCdCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{OCdCH}_3$, которые вступают в трехалкильный обмен.

Исследование с помощью ЯМР цинкорганических соединений пока не дало определенных результатов^{157, 158}, но их можно ожидать в ближайшее время.

С проникновением в химию изотопных методов исследования, в особенности радиохимических, появилась возможность обнаружения обмена радикалами без изменения химического состава смеси. Впервые попытка провести изотопный обмен для металлоорганического соединения была предпринята фон Хевеши и Цехмейстером¹⁵⁹ на примере взаимодействия тетрафенилсвинца или нитрата дифенилсвинца с хлористым и азотнокислым свинцом, содержащим ²¹⁰Pb. В кипящем этаноле и пиридине при 35 °С обмен не наблюдался, и авторы предположили, что он вообще невозможен при наличии ковалентной связи углерод — металл. О последующем наблюдении довольно быстрого обмена между двумя свинецорганическими соединениями уже упоминалось (см. стр. 50)¹²⁷.

Исследования изотопного обмена долгое время тормозились трудной доступностью радиоактивных изотопов, к тому же не все металлы имеют изотопы, удобные для работы по своим радиохимическим характеристикам*. Не было обнаружено изотопного обмена для систем $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ — $^*\text{SbCl}_3$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ — $^*\text{GeCl}_4$ в этаноле при 100 °С^{160, 161}. Обмен R_3Sb с металлической сурьмой происходит гетерогенно при температуре выше 100 °С¹⁶².

Можно упомянуть еще несколько работ, в которых с помощью ¹⁴C изучался изотопный обмен между металлоорганическими соединениями и галоидными алкилами или арилами^{163–167}. Не относясь,

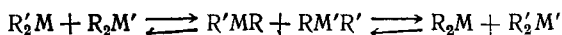
* Поэтому для производных других металлов, кроме ртути, имеются только довольно скудные, отрывочные сведения.

строго говоря, к обсуждаемой проблеме, эти работы до известной степени могут дать представление о сравнительной реакционной способности производных различных металлов в обменных реакциях недостаточно ясной природы.

Масс-спектрометрический метод до настоящего времени не получил применения в исследованиях обменных реакций в металлоорганической химии, за исключением производных ртути (см. стр. 48).

В последние годы для изучения реакций обмена радикалами между различными металлоорганическими соединениями широко используется метод ЯМР. Благодаря этому методу стало возможным изучать чрезвычайно быстрые процессы (динамику равновесных состояний), в частности такие процессы, которые вообще едва ли возможно обнаружить другими методами, например «гомообмен» (обмен радикалами между двумя химически тождественными молекулами, который, в принципе, можно наблюдать при помощи двойной метки).

Аллерханд, Гутовский и др.¹⁶⁸ критически рассмотрели возможности применения метода ЯМР к этой проблеме:

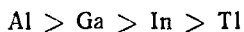


Реакции гомообмена ($R = R'$, $M = M'$) представляют частный случай указанного процесса.

Обнаружение факта обмена и его количественное изучение основаны на наблюдении константы спин-спинового взаимодействия J_{H-C-M} для ядер изотопов, спин которых равен единице или половине (например, ^{199}Hg , ^{117}Sn , ^{119}Sn , ^{207}Te и т. д.). Поскольку природная смесь изотопов почти для любого металла содержит ядра с разными спинами, между ними может происходить обмен радикалами, что приводит к уширению и последующему исчезновению соответствующих спутников. Так, протонный спектр диметилкадмия¹⁶⁶ в толуоле при 40 °С состоит из острого синглета (протоны метильных групп, связанных с ядрами изотопов кадмия, имеющих нулевой спин) и двух спутников, обусловленных спин-спиновым взаимодействием метильных протонов с ядрами ^{112}Cd и ^{113}Cd (спин равен половине) с константой $J_{H-C-Cd} = 51$ гц (при благоприятных условиях эти спутники наблюдаются в виде дублетов). При исследовании спектра в интервале температур от -40 до +120 °С наблюдалась вышеупомянутая картина.

Комплексообразующие растворители оказывают сильное влияние на скорость гомообмена. Добавки пиридина или тетрагидрофурана ускоряют гомообмен в диметилкадмии. Известны, однако, случаи, когда образование прочных комплексов с аминами замедляет обмен R_2Zn и R_2Mg ¹⁶⁹.

В ряду органических производных элементов III группы способность к обмену радикалами изменяется в порядке



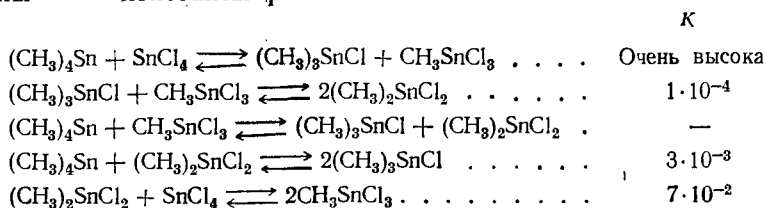
Полноалкильные производные алюминия, как давно известно, существуют в виде устойчивых димеров и в кристалле, и в растворе¹⁷⁰⁻¹⁷². Недавнее уточнение структуры¹⁷⁴⁻¹⁷⁵ показало, что в $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$ четвертое координационное место у каждого атома алюминия занимает атом водорода одной из метильных групп. Это положение, вероятно, еще предстоит согласовать с предложенной ранее¹⁷⁶ схемой внутримолекулярного обмена алкильными группами без промежуточного образования мономерного $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$. В газовой фазе мономерный триметилалюминий имеет плоскую конфигурацию¹⁷⁷.

Обмен алкилами между различными R_6Al_2 происходит чрезвычайно быстро, и для смешанных производных имеет место диспропорционирование. В положении равновесия отклонения от статистического распределения реализуются только в случае арильных радикалов. Некоторые новые результаты относительно обмена радикалами в производных алюминия можно найти в работах¹⁷⁹⁻¹⁸¹. Весьма быстро протекают обменные реакции с участием $\text{R}_2\text{AlOR}'$ и R_2AlNaI . Растворители, способные к координации, замедляют обмен.

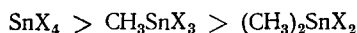
Обмен радикалами в алкильных производных таллия^{182, 183} следует второму порядку и тормозится добавками растворителей основного характера. Это явилось основанием для предположения, что стадий, определяющей скорость процесса, является образование мостиковой структуры.

В ряде работ^{184, 185, 271-273} изучался обмен радикалами в оловоорганических соединениях.

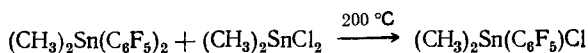
Для обмена в системе $(\text{CH}_3)_4\text{Sn} - \text{SnCl}_4$ методом ЯМР были определены^{184, 185} константы равновесия:



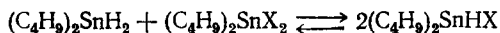
Легкость обмена галоида (хлора или брома) на метильную группу уменьшается в ряду:



К. А. Кочешков и сотр.²⁷³ исследовали термическое перераспределение радикалов в ряду несимметричных производных, например:



В системе



равновесие смещено вправо.

Обмен с участием связей углерод — германий происходит очень медленно: в системе $(\text{CH}_3)_4\text{Ge} - \text{GeCl}_4$ равновесие устанавливается в присутствии AlCl_3 при 300°C за несколько дней; порядок реакционной способности тот же, что и для аналогичных производных олова.

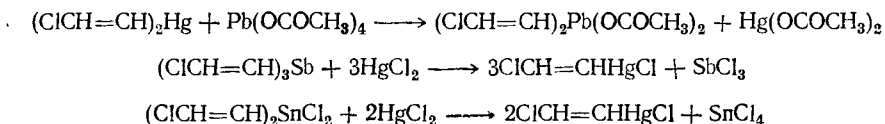
Сходные реакции обмена кремнийорганических соединений неизменно требуют присутствия катализаторов типа кислот Льюиса и протекают медленно. Обмен в системе $\text{SiH}_4 - \text{Alk}_4\text{Si}$, по-видимому, происходит по радикальному механизму.

Подробнее обмен в гомо- и гетерометаллических системах для производных элементов IV группы рассмотрен в работах Модрицера^{140, 186}.

ОБМЕН РАДИКАЛАМИ МЕЖДУ СОЕДИНЕНИЯМИ РАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ

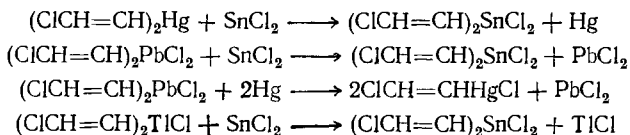
Передача органических радикалов от одного металла к другому известна почти с самого возникновения металлоорганической химии. К этому типу относятся многочисленные синтезы металлоорганических соединений на основе соединений лития, магния, ртути, олова и др. Как обычно, исследования механизмов реакций начинались значительно позже, и до сих пор носят довольно фрагментарный характер, не достигнув того уровня, как исследования обмена в гомометаллических системах. Принципиальных различий в реакциях гомо- и гетерометаллических систем не наблюдается, но на положение равновесия в обратимых реакциях, естественно, влияет различное сродство разных металлов к разным радикалам. Это и определяет синтетическую значимость таких обменов, поскольку при подходящих комбинациях реагентов степень превращения может быть довольно велика.

Одной из первых закономерностей, установленных для обмена радикалами между производными разных металлов, было правило о сохранении геометрической конфигурации в реакциях электрофильного и гомолитического замещения у ненасыщенного атома углерода, сформулированное в 1948 г. А. Н. Несмеяновым и А. Е. Борисовым^{187, 188} в результате обширных исследований, проведенных на β -хлорвинильных производных ртути, олова, свинца, сурьмы, таллия. Ряд подобных обменных реакций, протекающих по электрофильному*



* Применение современных более чувствительных методов анализа показало, что в индивидуальном состоянии ранее был получен только *транс*- β -хлорвинилртутихлорид, а менее стабильный *цис*-изомер содержал около 25% *транс*-изомера; однако это не изменяет сделанных ранее выводов¹⁸⁹⁻¹⁹¹.

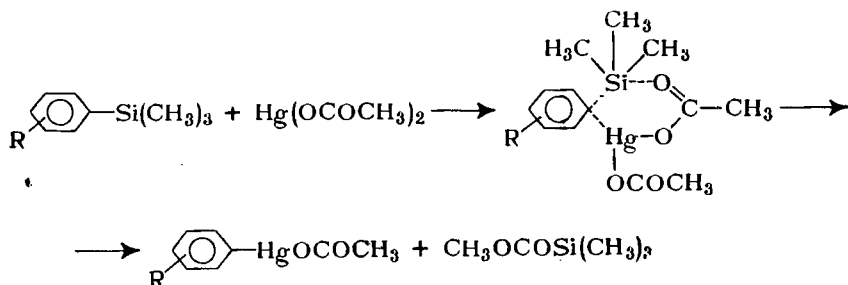
или гомолитическому механизму



был изучен ранее в работах А. Н. Несмеянова и сотр.^{192, 193}.

Обмен с сохранением геометрической конфигурации наблюдался также в реакциях экзо- и эндо-изомеров норборнилмагнийбромида с бромной ртутью¹⁷⁸.

Перенос органических радикалов от элементов IV группы к ртути изучался, начиная с работ А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова^{192, 193}. Механизм разрыва связи кремний — углерод под действием солей ртути был исследован на примере ароматических производных, в особенности Бенкесером и Иборном²¹¹⁻²¹⁴.



Изучено влияние заместителей в различных положениях бензольного кольца на скорость расщепления связи С—Si (табл. 5).

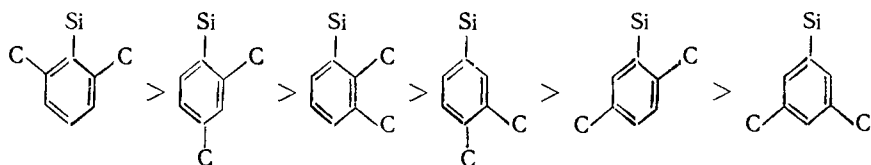
Таблица 5. Факторы парциальных скоростей для меркурдсэлилирования в уксусной кислоте при избытке $\text{Hg(OCOCH}_3)_2$

R	орто-	мета-	пара-	Уксусная кислота
CH_3	10,8	1,99 (2,51)	11,5 (10,6)	Безв. ²¹¹
CH_3	11,0	2,5	17,5	Водн. ²¹⁴
C_2H_5	11,5	Безв.
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$...	3,96	12,0	Безв. ²¹⁴
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$...	5,50	14,0	Безв.
C_6H_5	...	0,68	2,73	Безв.
C_6H_5	2,5	3,58	3,3	Водн. ²¹⁴

Из сравнений данных Бенкесера с данными Иборна можно видеть, что фактор селективности возрастает в водной уксусной кислоте.

Природа алкильной группы при атоме кремния оказывает довольно слабое влияние на скорость рассматриваемой реакции, а сам порядок влияния алкильных групп не соответствует ряду Бекера — Натана. При использовании значений σ -констант Гамметта удается получить довольно удовлетворительную корреляцию.

В ряду ксилильных производных кремния ряд реакционной способности полностью аналогичен наблюдаемому в реакциях протодесилилирования^{211, 212}.

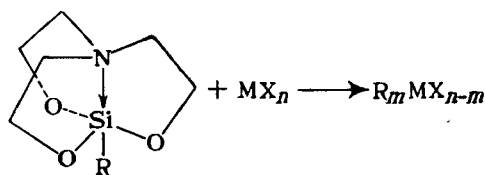


Своеобразная реакция переноса органического радикала от кремния к ряду металлов была открыта Мюллером и Дате^{215, 216}. До норм радикала является комплексный полифторид-анион с шестикординционным атомом кремния:



Ртутноорганические соединения RHgX или R_2Hg с алкильными, арильными или винильными радикалами получаются в водной среде с очень высокими выходами. В дальнейшем этот метод был распространен на синтез производных других металлов^{217, 218}, в частности, имеются указания на промежуточное образование неустойчивых соединений серебра.

Хорошими алкилирующими и арилирующими средствами для солей металлов оказались производные триптих-силоксанолидинов (силатранов)²¹⁹



в присутствии фторид-иона. Из них получены R_3PbF , R_2PbF_2 , R_2SbF , R_3Bi и RHgX . Механизмы этих интересных реакций не исследованы.

В последнее время Абрахам с сотр.^{220–224} проводят систематическое исследование кинетики и механизма электрофильного замещения олова на ртуть при алифатическом атоме углерода:



В применяемом растворителе (водном метаноле) в случае изученной первоначально реакции иодной ртути кинетика осложняется быстрым равновесным образованием сольватированного катиона R_3Sn^+ :

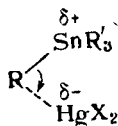


Эта последующая реакция практически отсутствует в случае хлорида и ацетата ртути.

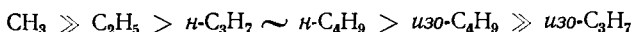
Реакционная способность ртутных солей по отношению к тетраэтилолову падает в ряду:



Анион HgI_3^- вовсе не реагирует, что является одним из доводов авторов в пользу открытого переходного состояния S_E2 -типа для этой реакции

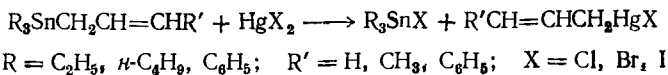


Реакционная способность R_4Sn по отношению к реакции обмена в ряду гомологичных алкильных радикалов уменьшается следующим образом:



От несимметричного $CH_3Sn(n-C_4H_9)_3$ отщепляется исключительно метильная группа, причем k_2 лишь немного меньше, чем для реакции с $(CH_3)_4Sn$. Для всех изученных соединений были определены параметры активации. Оказалось, что относительно высокая реакционная способность $CH_3Sn(n-C_4H_9)_3$ обязана более положительной энтропии активации. Авторы связывают наблюдаемую «стерическую» последовательность уменьшения реакционной способности (аналогично⁶ для одноалкильного обмена) с открытым характером переходного состояния (чисто S_E2 -типа), в котором имеет место значительное разделение заряда. Существенную роль в нем играет несвязанное взаимодействие между замещаемой алкильной группой, R_3Sn и HgX_2 . Изучение солевых эффектов, а также роли сольватации исходных реагентов и переходного состояния при переменном составе растворителя соответствует предлагаемой открытой структуре S_E2 -типа.

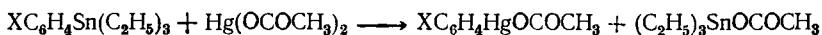
Недавно начато изучение обмена между аллильными производными олова и неорганическими солями ртути^{224a}:



Найденный порядок влияния X хорошо согласуется с данными Абрахама:



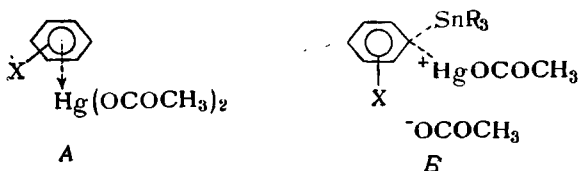
В ароматическом ряду изучена реакция обмена между триэтил-арилстаннанами и ацетатом ртути в тетрагидрофуране^{224б}:



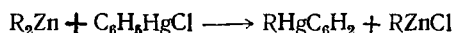
Методом конкурирующих реакций определены относительные скорости при 20 °С:

X	$k_{\text{отн}}$	X	$k_{\text{отн}}$
<i>n</i> -CH ₃ O	8,30	<i>m</i> -CH ₃ O	0,72
<i>n</i> -CH ₃	1,76	<i>n</i> -Cl	0,25
<i>m</i> -CH ₃	1,21	<i>m</i> -Cl	0,029
H	1		

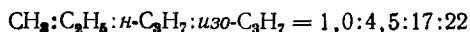
На основании корреляции по уравнению Гамметта ($\rho = -3,5$) сделан вывод, что переходное состояние данной реакции не соответствует σ -комплексу, а имеет структуру А (π -комплекс) или Б:



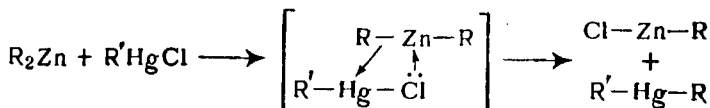
Обменную реакцию между диалкилцинком и фенилмеркурхлоридом изучали Абрахам и Ролф²²⁵. Реакция проходит согласно уравнению:



Скорость обмена в эфире или тетрагидрофуране очень высока и потому точность определения кинетических констант, по-видимому, невелика; выдерживается общий второй кинетический порядок. По влиянию на скорость реакции алкильные радикалы в R_2Zn располагаются в последовательности, указывающей на преобладающую роль полярного фактора, аналогично^{1, 5, 6}:

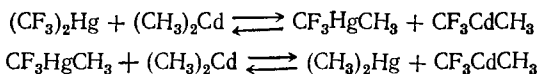


Это является доводом в пользу замкнутого переходного состояния типа S_Ei :



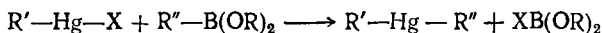
Ранее, анализируя имеющиеся данные по различным реакциям электрофильного замещения, Абрахам и Хилл²²⁶ предложили подчеркнуть особо важную роль предварительной нуклеофильной координации по атому металла, специально обозначив механизм символом $S_E C$. Таким образом, для указанной реакции условное обозначение переходного состояния будет $S_E C_i$.

Изучался обмен радикалами между бис-(трифторметил)-ртутью и диметилкадмием в координирующих растворителях — пиридине и диглиме²⁴⁷. Равновесие включает все возможные комбинации радикалов, но может быть сдвинуто в одну из сторон. При избытке диметилкадмия образуются только $(CH_3)_2Hg$ и CH_3CdCF_3 , а при избытке бис-(трифторметил)-ртути — только CH_3CdCF_3 и CF_3HgCH_3 , по-видимому, вследствие последовательных процессов четырехалкильного обмена:

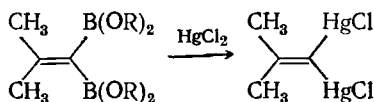


Таким образом, связь трифторметильной группы со ртутью в этой реакции гораздо лабильнее, чем метильной, а подвижность метильной группы в $(CH_3)_2Cd$ значительно выше, чем в смешанном соединении CF_3CdCH_3 .

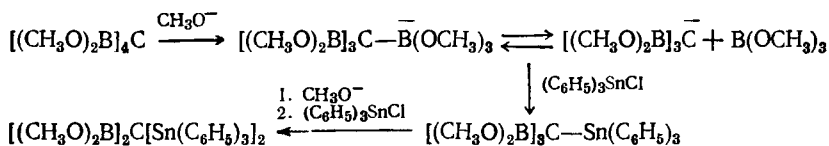
Давно известно алкилирование и арилирование ртути производными бора. Связь углерод — бор, особенно в борных кислотах, легко разрывается при действии неорганических и органических солей ртути, а также других металлов, что нашло довольно широкое применение в синтезе²²⁷. Практически важно, что реакцию можно проводить в водном растворе.



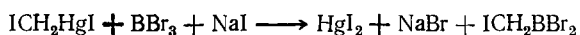
Из новейших примеров применения этого метода следует отметить получение бис-ртутных олефиновых производных²²⁸:



Весьма интересные работы проводятся Маттисоном и сотр.²²⁸⁻²³³, впервые получившими эфиры метантетраборной кислоты. В ходе их систематического исследования синтезирован ряд смешанных «тетраметаллометанов», содержащих одновременно бор и какой-либо другой элемент:

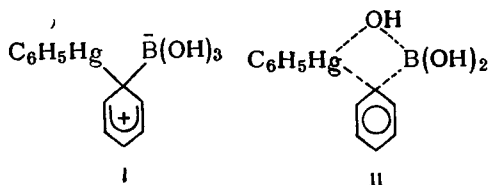


Реакция полного эфира метантетраборной кислоты с ацетатом ртути приводит к получению тетра-(ацетоксимеркур)-метана²³³, который оказался довольно устойчивым соединением, несколько растворимым в воде. Свойства этого замечательного соединения опровергают существовавшее длительное время представление о полимеркурированных углеводородах (так, тетрамеркурированный метан дает со щелочью белый осадок гидроокиси, а не окись или закись ртути). Четыре атома ртути легко располагаются в пространстве вокруг атома углерода, но углерод существенно экранирован, что, по-видимому, и поясняет повышенную стабильность связи C—Hg. Интересно, что введение трех атомов ртути не мешает осуществлению переходного состояния, в котором происходит замена бора на четвертый атом ртути. Если этот процесс синхронен, то следовательно, стерические препятствия не могут помешать осуществлению даже сильно «напряженной» конфигурации с координационным числом пять. В препаративном варианте была осуществлена и обратная реакция — замена ртути на бор, использованная для синтеза борных кислот, содержащих функциональные группы у атома углерода²³¹:



Резкое повышение выхода продукта реакции при добавке иодида натрия объясняется комплексообразованием по атому ртути, что облегчает разрыв связи углерод — ртуть.

Кинетика замены бора на ртуть изучалась Куивила и Мюллером²³⁴ на примере реакции между фенолборной кислотой и фенолмеркурперхлоратом. В водном спирте реакция бимолекулярна, важную роль играет основной катализ (координация по атому бора). Стадией, определяющей кинетику всего процесса, является взаимодействие $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}_2^+$ (или с кинетически неотличимым $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$), однако для выбора между открытой I и замкнутой II структурами переходного состояния требуется изучение влияния заместителей.

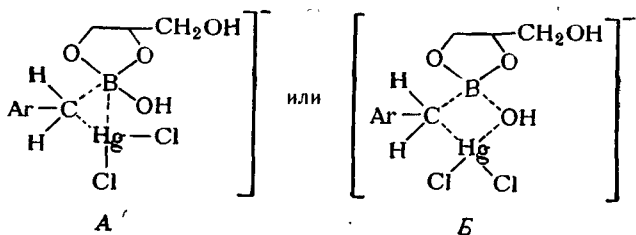


Примерно такие же результаты были получены Маттисоном для бензильных производных. Кинетика взаимодействия эфира бензилборной кислоты с сулемой изучалась методом комплексометрии

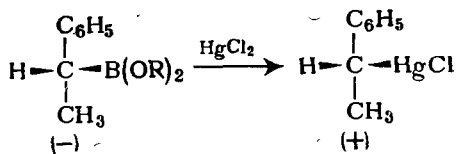
ческого титрования в среде этанол — вода — глицерин²³⁵. В буферных системах кинетика реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{ArCH}_2\text{B(OR)}_2] [\text{HgCl}_2] [\text{OH}^-]$$

что подчеркивает важную роль нуклеофильной координации при замещении бора. Результаты исследований были интерпретированы как фронтальное замещение бора на ртуть с сохранением конфигурации — переходное состояние *A* или *B* типа $S_E i$, в котором, возможно, существенную роль играет прямое взаимодействие электрофил — электрофил*.



Стереохимия данной реакции была изучена на примере α -фенилэтильных производных²³⁷, причем было найдено, что происходит сохранение конфигурации

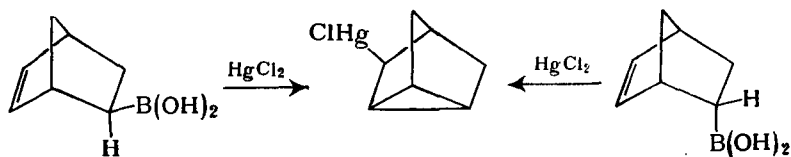


о степени которого, впрочем, трудно судить, поскольку в условиях реакции α -фенилэтилмеркургалогениды оптически нестабильны.

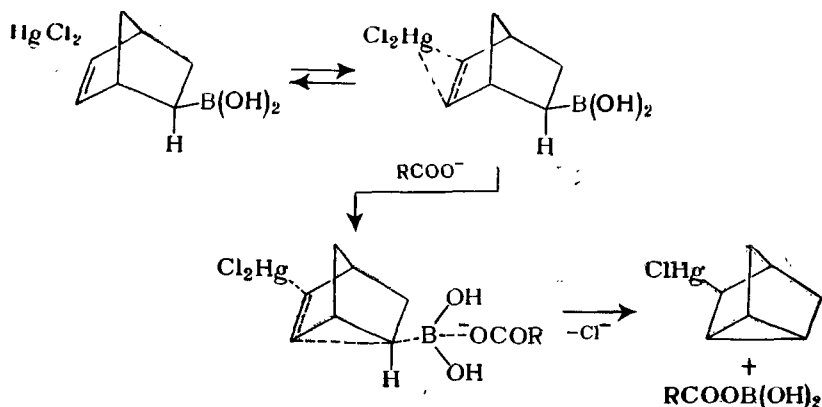
Реакция α -фенилэтилборной кислоты с солями Ag (I) и Tl (III) приводит к полностью рацемическим продуктам вторичных реакций явно радикального характера; не исключено, что промежуточно образуются соответствующие нестабильные металлоорганические соединения. Факт сохранения конфигурации особенно важен, поскольку раньше на примере меркурдеборирования было обнаружено, что замещение типа $S_E 2$ может происходить с обращением конфигу-

* На основании изучения кинетики меркурдеборирования нескольких соединений авторы делают выбор в пользу переходного состояния *A*²³⁶.

рации. Инверсия наблюдалась на системе бицикло[2.2.1]гептена, где *эндо*- или *экзо*-норборненилборные кислоты давали один и тот же трициклический продукт²³⁸:



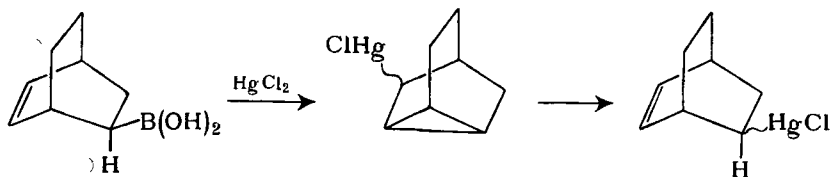
Здесь происходит внутримолекулярное замещение, при котором углерод, связанный с бором, атакуется двойной связью, что весьма сходно с изомеризацией *экзо*-норборненилртутных соединений в трициклические производные (см. гл. 4). С использованием изящного метода определения изотопного эффекта бора было показано²³⁹, что характер связи атома бора изменяется на стадии, определяющей скорость реакции, поскольку имеется значительный изотопный эффект*. Кинетическое исследование в присутствии избытка хлорида иона во фталатном водно-ацетоновом буфере дало величины $k_{экзо}/k_{эндо}$, равные 400 при 25 °С и 270 при 45 °С. Согласно предложенному механизму, сначала образуется π -комплекс соли ртути (нейтральный или заряженный), а затем происходит синхронный процесс, в котором разрыв связи углерод — бор облегчается нуклеофильной атакой по бору. Понятна разница в скоростях, поскольку стереоэлектронный фактор благоприятствует гомоаллильному взаимодействию в случае *экзо*-конфигурации.



Аналогичное исследование борных кислот — производных бицикло[2.2.2]октена²⁴⁰ подчеркнуло важность стереоэлектронного фак-

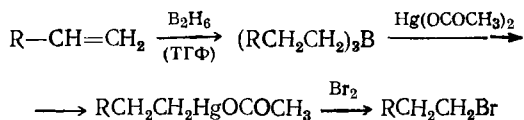
* Изотопный эффект k_{B10}/k_{B11} для *экзо*-изомера равен 1,033, для *эндо*-изомера 1,027.

тора: *экзо*-изомер реагирует значительно быстрее, чем *эндо*-изомер (хотя и медленнее, чем *эндо*-производное норборнена). В результате согласованной реакции в присутствии хлорид-ионов образуется продукт гомоаллильного участия— трициклическое соединение с неустановленной конфигурацией связи С—Hg, которое при действии HgCl_2 в растворе изомеризуется в непредельное соединение:

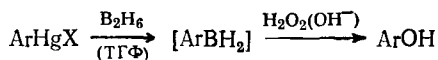


Таким образом, относительная стабильность циклопропановой и олефиновой структур здесь противоположна наблюдаемой в ряду бицикло[2.2.1]гептана. *эндо*-Изомер не реагирует с HgCl_2 в присутствии Cl^- , но при длительном кипячении без Cl^- дает *экзо*-бициклооктенилмеркурхлорид (вероятно, вторичный продукт).

Сочетание процедуры гидроборирования с последующим переносом алкильного радикала с бора на ртуть предложено как синтетический метод превращения олефинов в алкилртутные соединения²⁴⁹. С добавлением реакции бромдемеркурирования он превращается в метод избирательного гидробромирования двойной связи против правила Марковникова²⁴⁸:



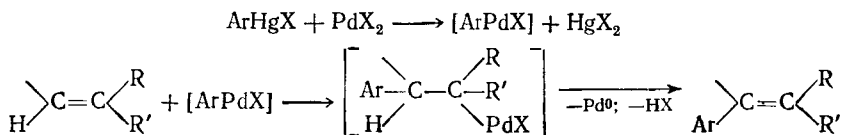
Передача арильного радикала в обратном направлении (от ртути к бору) при действии на арилртутные соединения диборана в тетрагидрофуране предложена недавно как первая стадия в новом методе синтеза фенолов²⁷⁷. Образующееся арилборное соединение окисляется щелочной перекисью водорода, что позволяет замещать ртуть в ароматическом ядре на гидроксильную группу:



Особенностью обменных гетерометаллических реакций является участие в них более широкого круга металлов, чем в гомометаллическом обмене. Металлы, для которых более характерно π -связывание (так называемые переходные), могут давать σ -производные различной устойчивости, химия которых развивается в самые последние годы¹⁹⁴. Для производных этих металлов найдены пока немногие обменные реакции, важные, однако, как в синтетическом, так и в теоретическом отношении.

Большое разнообразие природы σ -связи углерода с переходными металлами представляет интересные возможности для теоретических исследований, которые пока мало использованы.

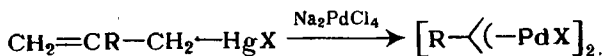
Значительный синтетический интерес представляет перенос органических радикалов с ртути на палладий в связи с высокой реакционной способностью образующихся *in situ* палладийорганических соединений. Основное применение этого пути — двухстадийная реакция Хека, развитая как препаративный метод арилирования олефинов с помощью арилртутных соединений^{281, 282}:



Строго говоря, к теме данной главы относится только первая половина процесса.

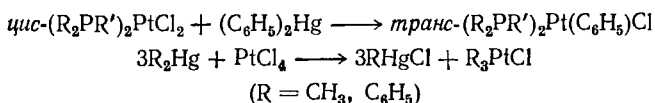
Глубокая аналогия, которая существует в поведении солей ртути и палладия относительно олефинов будет рассмотрена в гл. 5.

Осуществлен перенос от ртути к палладию и родию —аллильных групп, но в данном случае, естественно, получают π -аллильные производные переходных металлов²⁵¹:

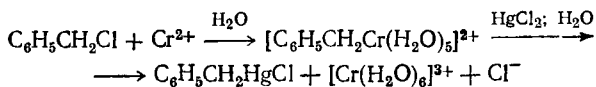


Возможно, что применимость этой реакции не ограничивается двумя указанными выше переходными металлами. Теми же авторами ранее была найдена любопытная обратная реакция переноса π -аллильного лиганда от палладия на металлическую ртуть с образованием σ -аллилртутных солей²⁵⁰. Механизм этого интересного превращения невыяснен.

Известны также примеры алкилирования ртутьорганическими соединениями двух- и четырехвалентной платины²⁷⁸⁻²⁸⁰:

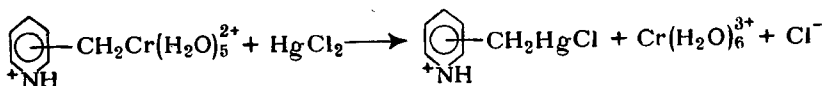


Простое хроморганическое соединение, содержащее σ -связь C—Cr, впервые получили в 1957 г. Анет и Леблан¹⁹⁵ восстановлением галондного бензила перхлоратом хрома (II) в водной среде. Они установили строение этого соединения как октаэдрического аквакомплекса трехвалентного хрома, в частности, на основании легкого переноса бензильной группы (1 экв) на ртуть:

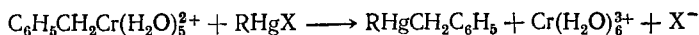


σ -Хроморганические соединения, как правило, легко окисляются кислородом воздуха. Более устойчивыми в этом отношении оказались пиридилметильные производные, полученные восстановлением изомерных бромметилпиридинов сульфатом хрома(II) в воде^{197, 198}.

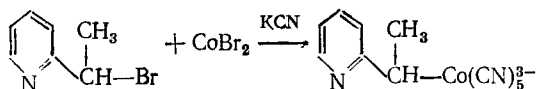
Ранее реакция с галоидной ртутью была использована в аналитических целях при исследовании σ -фенильных производных хрома¹⁹⁶. Кумбс и Джонсон изучили кинетику замены хрома на ртуть* и превратили эту реакцию в метод синтеза пиридилметилртутных соединений^{198, 199}:



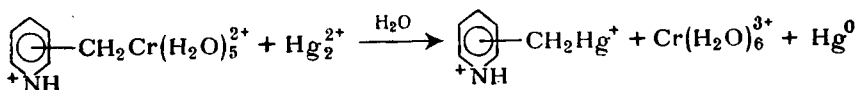
Реакция имеет первый порядок как по соли ртути, так и по хроморганическому соединению и, по-видимому, следует механизму S_E2 . Полное ртутноорганическое соединения типа R_2Hg не образуется, тогда как катион пентааквобензилхрома с бромной ртутью в отношении 2 : 1 дает дибензилртуть²⁰⁰. Это представляет определенный интерес для синтеза полных несимметричных ртутноорганических соединений, например:



На пиридилметильных производных Джонсон и сотр.²⁰¹ изучили также механизм передачи алкильного радикала от хрома к таллию. В этой связи следует упомянуть аналогичное образование σ -связанного кобальтоорганического соединения²⁰². Интересно, что из оптически активного α -(2-пиридил)-этилбромида было получено рацемическое металлоорганическое соединение, однако нельзя утверждать, является ли это следствием механизма реакции или последующей рацемизации

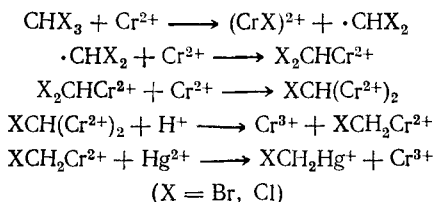


* Недавно впервые изучена кинетика обменного процесса с участием закисной соли ртути^{210a}:



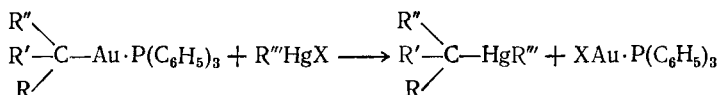
Эта бимолекулярная реакция протекает вдвое быстрее, чем с Hg^{2+} , и нет никаких данных в пользу промежуточного образования RHgI .

В дальнейшем было показано, что сравнительно стабильные σ -галлоидметильные производные хрома образуются при восстановлении полигаллоидметанов с помощью соединений Cr^{2+} , причем бромметильный или хлорметильный радикал легко может быть далее пересажан на ртуть²⁰³. Схематически (без учета сольватации) процесс можно представить следующим образом:

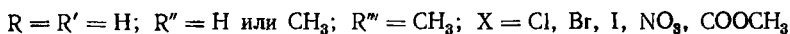


Иодметильное или дигаллоидное производные хрома дают с нитратом ртути не металлоорганические соединения, а только продукты окисления.

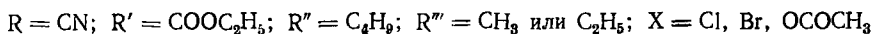
Грегори и Инголд²⁰⁴ изучили механизм разрыва σ -связи углерод—золото (I) в трифенилфосфиновых комплексах под действием солей ртути:



Кинетическое исследование в диоксане, ацетоне, диметилформамиде и диметилсульфоксиде показало, что при



реакция протекает по механизму S_E2 . Однако введение сильных электроноакцепторных групп привело к изменению механизма. Так, при

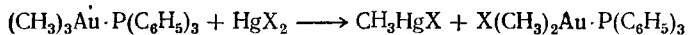


в смеси диметилсульфоксид — диоксан (1 : 9) наблюдался первый порядок по комплексу золота и нулевой — по ртутноорганическому соединению. Величина мономолекулярной константы оставалась существенно постоянной и при изменении структуры $\text{R}'''\text{HgX}$, что является дополнительным доводом в пользу механизма S_E1 , при котором лимитирующей стадией является гетеролиз связи углерод — золото.

Эта работа представила первый пример механизма S_E1 , кинетически подтвержденного за пределами чисто ртутноорганической химии. Наблюдавшаяся несколько ранее мономолекулярная кинетика обмена радикалами между диалкилртутью и диалкилтал-

лием^{5, 205}, как оказалось²⁰⁶, была следствием экспериментальной ошибки*.

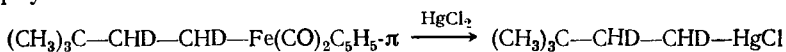
Трифенилфосфиновый комплекс триалкилзолота (III) реагирует с HgX_2 , отщепляя только одну алкильную группу:



В диоксане (также водном) и ацетоне реакция бимолекулярна, причем скорости этой S_E2 -реакции для всех реагентов и растворителей очень близки к скорости обмена трифенилфосфинового комплекса золота(I).

Описано несколько случаев расщепления сулемой σ -алкильных (арильных) производных других переходных металлов: железа²⁴³, молибдена²⁰⁹, титана²¹⁰.

Весьма интересные работы по стереохимии разрыва σ -связи переходный металл — углерод под действием различных электрофильных агентов будут рассмотрены в основном в других главах. Здесь следует указать, что перенос алкильного радикала с железа на ртуть



происходит на 90% с сохранением конфигурации²⁴³.

Недавно рядом исследователей^{241, 244-246} был установлен факт переноса алкильных групп от кобальта к ртути с образованием моно- и диалкилртутноорганических соединений. Кинетику этой реакции изучили Шрауцер и сотр.²⁴¹.

Большой интерес вызывают реакции переноса алкильной группы от атома кобальта(I), включенного в плоскую структуру кобаламинов и кобальксимов, ввиду той роли, которую эти соединения играют в биологических системах. Реакция с ацетатом ртути легко проходит при комнатной температуре; она имеет первый порядок и по соли ртути, и по алкилкобаламину (по-видимому, механизм S_E2). Для метильного производного кобаламина скорость на несколько порядков выше, чем в случае других алкилов. Весьма интересно было бы определить стерический ход реакции, поскольку плоская макроциклическая система должна препятствовать атаке атома углерода с сохранением конфигурации. Однако *втор*-алкильные производные кобаламинов оказались инертными по отношению к солям ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Чагмап, Е. Д. Хьюгес, С. К. Инголд, J. Chem. Soc., 1959, 2523, 2530.
- 2а. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова в «Сборнике работ по радиохимии», ЛГУ, 1955, стр. 110.

* Кинетически наблюдаемой стадией, вероятно, было окисление ди-*втор*-бутилртути кислородом воздуха. Этот случай вновь с особой силой привлек внимание исследователей к возможной роли кислорода в реакциях ртутноорганических соединений, которая, вообще говоря, была известна и ранее^{207, 208}.

26. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Н. Я. Фролов, ЖФХ, **30**, 2356 (1956).
3. E. D. Hughes, C. K. Ingold, F. G. Thorpe, H. C. Volger, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1133.
4. Н. В. Шарман, Е. Д. Hughes, С. К. Ingold, Н. С. Volger, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1142.
5. С. К. Ingold, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1191 (1964).
6. E. D. Hughes, H. C. Volger, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2359.
7. О. А. Реутов, П. Кнолль, У Ян-цей, ДАН СССР, **120**, 1052 (1958).
8. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, П. Кнолль, ДАН СССР, **118**, 99 (1958).
9. О. А. Реутов, Т. А. Смолина, У Ян-цей, Ю. Н. Бубнов, Научн. докл. высшей школы, **1**, 354 (1958).
10. О. А. Reutow, *Angew. Chem.*, **72**, 198 (1960).
11. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, ДАН СССР, **136**, 631 (1960).
12. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 1217, 1213.
13. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 1427.
14. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 1561.
15. О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, Ю. С. Рябкобылко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 965.
16. О. А. Реутов, Б. Прайснар, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 970.
17. В. И. Соколов, Диссертация, МГУ, 1962.
18. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Корреляционные уравнения в органической химии, т. I, стр. 354. Тарту, 1962.
19. О. А. Реутов, Т. А. Смолина, В. А. Калявин, ДАН СССР, **139**, 389 (1961).
20. О. А. Реутов, Т. А. Смолина, В. А. Калявин, ЖФХ, **36**, 119 (1962).
21. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН СССР, **155**, 596 (1964).
22. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН СССР, **156**, 95 (1964).
23. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН СССР, **157**, 919 (1964).
24. Т. А. Смолина, В. А. Калявин, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2235.
25. В. А. Калявин, Диссертация, МГУ, 1964.
26. О. А. Реутов, Усп. хим., **36**, 414 (1967).
27. D. Dodd, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1969(B)**, 1071.
28. D. Dodd, C. K. Ingold, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1969(B)**, 1076.
29. О. А. Реутов, В. И. Соколов, ДАН СССР, **136**, 366 (1960).
30. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, S. Patai, Y. Rosker, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1220, 1238, 1265.
31. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Patai, Y. Rosker, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1230, 1256.
32. C. G. Swain et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1119, 2989 (1948); **72**, 2794 (1950); **77**, 1122, 3727, 3731, 3737 (1955).
33. S. Winstein, P. E. Klinedinst, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 885 (1961).
34. R. E. Schuster, A. Fratiello, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1554 (1967).
35. D. N. Fiat, R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 608 (1968).
36. A. Fratiello, R. E. Lee, R. E. Schuster, *Inorg. Chem.*, **9**, 82 (1970).

37. H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1653 (1959).
38. M. Schulbach, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4480 (1960).
39. S. Winstein, J. S. Gall, M. Hajo, S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1010 (1960).
40. A. Сессон, I. Парз, А. Фава, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4643 (1966).
41. Б. М. Нейман, Г. М. Максимова, Ю. М. Шаповалов, *ДАН СССР*, **85**, 1289 (1959).
42. Б. М. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер, *ЖФХ*, **28**, 1243 (1958); **29**, 1042 (1959).
43. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. M. G. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3900.
44. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, *ДАН СССР*, **88**, 479 (1953).
- [45. W. Kitching, M. L. Bullpitt, *J. Organomet. Chem.*, **34**, 233 (1972).
46. C. R. Hart, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4372.
47. К. К. Ингольд, *Механизм реакций и строение органических соединений*, Издательство, 1959.
48. T. Colin, T. Mortimer, *J. Chem. Educ.*, **35**, 881 (1958).
49. K. P. Bulin, A. N. Kashin, A. B. Ershler, V. V. Strelets, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **00**, 000 (1972).
50. A. N. Kashin, A. B. Ershler, V. V. Strelets, K. P. Bulin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **00**, 000 (1972).
51. J. M. Cross, J. J. Pinajian, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **40**, 95 (1951).
52. A. Ansaloni, G. Belmonti, U. Croatto, *Ricerca Scient.*, **26**, 3315 (1956).
53. H. Serfontain, J. M. F. A. Van Aken, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2094 (1956).
55. Т. А. Смолина, Чжоу Мэ-чу, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 413.
56. И. И. Захарычева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **5**, 793, 798 (1969).
57. И. И. Захарычева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **5**, 2081 (1969).
58. И. И. Захарычева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **5**, 2087 (1969).
59. И. П. Захарычева, *Диссертация*, МГУ, 1969.
60. О. А. Реутов, У Ян-цей, *ДАН СССР*, **117**, 1003 (1957).
61. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, П. Кнолль, *ДАН СССР*, **118**, 99 (1958).
62. О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, *ДАН СССР*, **117**, 826 (1957).
63. О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, *ЖОХ*, **29**, 1614 (1959).
64. О. А. Реутов, П. Кнолль, У Ян-цей, *ДАН СССР*, **120**, 1052 (1958).
65. M. M. Creevooy, E. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2986 (1967).
66. О. А. Реутов, Ху Хун Вен, Т. А. Смолина, И. П. Белецкая, *ЖФХ*, **35**, 2424 (1961).
67. R. A. G. Marshall, D. R. Pollard, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 287 (1970).
68. D. R. Pollard, J. V. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2809 (1965).
69. D. R. Pollard, J. V. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1404 (1966).
70. J. N. Bartlett, G. W. Curtis, *Anal. Chem.*, **34**, 80 (1962).
71. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).
72. S. Winstein, T. G. Traylor, C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3741 (1955).

73. F. R. Jensen, L. D. Whipple, D. K. Wedegaertner, J. D. Landgrebe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1262 (1959); **82**, 2466 (1960).
74. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1517.
75. F. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2469 (1960).
76. О. А. Реутов, Э. В. Углова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1959**, 757, 1691.
77. R. E. Dessy, P. K. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 689 (1960).
78. R. E. Dessy, I. K. Lee, I. Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1163 (1961).
79. M. D. Rausch, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, **3**, 761 (1964).
80. J. V. Hatton, W. G. Schneider, W. Siebrand, *J. Chem. Soc.*, **39**, 1330 (1963).
81. K. Brodersen, U. Schlenker, *Chem. Ber.*, **94**, 3304 (1961).
82. Nic. A. Nesmeyanov, O. A. Reutov, *Tetrahedron*, **20**, 2803. (1964).
83. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, *АН СССР*, **131**, 853 (1960).
84. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, *ЖФХ*, **33**, 152 (1959).
85. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, *ЖФХ*, **33**, 1952 (1959).
86. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, *АН СССР*, **116**, 617 (1957).
87. F. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1841 (1919).
88. F. Whitmore, E. Hausen, F. Carpanat, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 844 (1929).
89. F. Whitmore, R. Sobatzki, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1128 (1933).
90. I. Johus, R. Nixon, *J. Phys. Chem.*, **34**, 2226 (1930).
91. G. Spengler, A. Weber, *Brennstoff-Chemie*, **43**, 234 (1962).
92. B. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1454.
93. G. V. Deacon, J. H. S. Green, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 1182.
94. I. Kawai, R. Nakajima, T. Naga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 749 (1970).
95. А. Н. Рябцев, *Диссертация, МГУ*, 1969.
96. R. C. Wade, D. Seyferth, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 265 (1970).
97. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, *ЖОХ*, **34**, 2817 (1964).
98. И. П. Белецкая, *Докт. дисс., МГУ*, 1963.
99. G. E. Coates, A. Lauder, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1857.
100. F. R. Jensen, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3784 (1964).
101. О. А. Реутов, *АН СССР*, **163**, 909 (1965).
102. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Г. А. Артамкина, *ЖОХ*, **32**, 241 (1962).
103. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, Е. А. Шевлягина, О. А. Реутов, *ЖОХ*, **74**, 321 (1964).
104. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, *ЖФХ*, **36**, 2582 (1962).
105. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1737.
106. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, *АН СССР*, **149**, 90 (1963).
107. О. А. Реутов, Т. П. Карпов, Э. В. Углова, В. А. Малянов, *АН СССР*, **134**, 360 (1960).
108. Т. П. Карпов, В. А. Малянов, Э. В. Углова, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1580.
109. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold, F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1121.
110. F. E. Paulik, R. E. Dessy, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1650.
111. F. E. Paulik, S. G. E. Green, R. E. Dessy, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 229 (1965).

112. T. Sakakibara, J. Odaira, S. Tsutsumi, *Tetr. Letters*, **1968**, 503.
113. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, О. А. Реутов, ДАН СССР, **186**, 327 (1969).
114. Е. Н. Синотова, М. Ф. Вобецкий, Ю. М. Логинов, Л. Н. Евтихеев, *Радиохимия*, **1**, 687 (1959).
115. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Л. Р. Филиппенко, *Научные доклады высшей школы*, № 4, 754 (1958).
116. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, ДАН СССР, **166**, 1347 (1966).
117. F. R. Jensen, J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4735 (1964).
118. G. Calingaert, H. Soroos, V. Hnizda, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1107 (1940).
119. О. А. Реутов, Т. А. Смолина, Ху Хун-вен, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1959**, 559.
120. R. E. Dessy, F. Kaplan, G. R. Сое, R. M. Salinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1191 (1963).
121. R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4367.
122. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, *ЖОХ*, **36**, 761 (1966).
123. G. F. Reynolds, S. R. Daniel, *Inorg., Chem.*, **6**, 480 (1967).
124. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, Б. А. Файнгор, Л. И. Петровская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 534.
125. О. А. Круглая, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, *ЖОХ*, **39**, 2365 (1969).
126. I. P. Beletskaya, K. P. Butin, V. N. Shishkin, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 31 (1970).
127. G. Calingaert, H. A. Beatty, H. R. Neal, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2748, 2755 (1939).
128. G. Calingaert, H. Soroos, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2758 (1939).
129. G. Calingaert, H. A. Beatty, L. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3300 (1939).
130. G. Calingaert, H. A. Beatty, H. Soroos, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1099 (1940).
131. G. Calingaert, H. Soroos, H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1104 (1940).
132. G. Calingaert, H. Soroos, G. W. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1542 (1940).
133. G. Calingaert, H. Soroos, H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 947 (1941).
134. G. Calingaert, H. A. Beatty, in «Organic Chemistry-An Advanced Treatise», H. Gilman (ed.), v. 2, 2-nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1944, p. 1806.
135. E. Krause, W. Fromm, *Ber.*, **59**, 931 (1926).
136. F. Challenger, L. Ridgway, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 104.
137. W. P. Neumann, E. Petersen, P. Sommer, *Angew. Chem.*, **77**, 622 (1965).
138. Bulten E. J., J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **11**, P19 (1968).
139. E. J. Bulten, H. A. Budding, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **22**, C5 (1970).
140. K. Moedritzer, *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 171 (1968).
141. R. E. Dessy, G. S. Handler, J. H. Wotiz, C. A. Hollingworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3476 (1957).
142. R. E. Dessy, G. S. Handler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5824 (1958).
143. G. D. Stucky, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1002 (1963).
144. G. D. Stucky, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4825 (1964).
145. R. E. Dessy, S. E. I. Green, R. M. Salinger, *Tetr. Letters*, **1964**, 1369.
146. R. E. Dessy, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1580 (1960).

- 146a. J. R. Sanders, E. C. Ashby, J. H. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6385 (1968).
- 146b. М. Е. Палеева, Н. И. Шевердина, А. К. Кочетков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 1263.
147. D. F. Evans, M. S. Khan, *Chem. Comm.*, **1966**, 67.
148. E. C. Ashby, G. Parris, F. Walker, *Chem. Comm.*, **1969**, 1464.
149. E. C. Ashby, F. Walker, *J. Org. Chem.*, **33**, 3821 (1968).
150. E. C. Ashby, *Quart. Revs.*, **21**, 259 (1967).
151. J. Torey, G. D. Stucky, *Chem. Comm.*, **1967**, 1168.
152. D. F. Evans, I. Whart, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 783.
153. K. Cavanagh, D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1969** (A), 2890.
154. J. Chénault, F. Tatibouet, *C. r.*, **262**, 499 (1966).
155. N. S. Ham, E. A. Jeffery, T. Mole, *Progress in NMR*, **4**, 150 (1968).
156. N. S. Ham, E. A. Jeffery, T. Mole, J. K. Saunders, *J. Organomet. Chem.*, **8**, P7 (1967).
157. D. F. Evans, J. P. Maher, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5125.
158. J. Boersma, J. C. Noltes, *Tetr. Letters*, **1966**, 1521; *J. Organomet. Chem.*, **8**, 551 (1967).
159. G. von Hevesy, L. Zechmeister, *Ber.*, **53**, 410 [1920].
160. В. Д. Нефедов, Р. А. Огородников, З. К. Симонян, *Сборник работ по радиохимии*, Изд. ЛГУ, 1955, стр. 100.
161. А. И. Муриц, В. Д. Нефёдов, Е. И. Ефимов, *Сборник работ по радиохимии*, Изд. ЛГУ, 1955, стр. 155.
162. О. А. Реутов, О. А. Птицына, Т. П. Карпов, Т. А. Смолина, *Научн. докл. высшей школы*, **1**, 115 (1958).
163. И. А. Коршунов, А. П. Баталов, *ЖОХ*, **29**, 4048 (1959).
164. И. А. Коршунов, А. П. Баталов, *Труды хим. и хим. техн., Горький*, **1960**, 495, 765.
165. И. А. Коршунов, А. П. Баталов, Л. А. Орлова, *Радиохимия*, **1**, 679 (1958).
166. Л. А. Назарова, *ЖОХ*, **31**, 1119 (1961).
167. А. П. Баталов, Г. А. Ростокин, И. А. Коршунов, *ЖОХ*, **35**, 2146 (1965).
168. A. Allershand, H. S. Gutowsky, J. Jones, R. A. Meinzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3185 (1966).
169. D. F. Evans, G. V. Frazier, *J. Chem. Soc.*, **1971** (A), 182, 184.
170. K. C. Ramey, J. F. O'Brien, I. Hasegawa, A. E. Borchert, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3418 (1965).
171. R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 312 (1967).
172. F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **9**, 2804 (1970).
174. J. F. Malone, W. S. McDonald, *Chem. Comm.*, **1967**, 444.
175. S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, *Chem. Comm.*, **1970**, 16.
176. K. C. Williams, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5430 (1966).
177. A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Naaland, *Chem. Comm.*, **1969**, 644.
178. F. R. Jensen, K. L. Nakamae, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3437 (1966).
179. T. Mole, in «*Organomet. Reactions*», v. 1, E. I. Becker, M. Tsutsui (eds), New York, 1970, p. 1.
180. H. Lehmkuhl, *Chimia*, **24**, 182 (1970).
181. G. Bähr, P. Burba, H. Lehmkuhl, K. Ziegler, in Houben-Weyl, «*Methoden der Organischen Chemie*», Bd. 13/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
182. J. P. Maher, D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5534.
183. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 41 (1970).
184. D. Grant, J. R. Van Wazer, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 229 (1965).

185. A. E. Sawyer, J. E. Brown, E. H. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 464 (1965).
186. K. Moedritzer, *Organomet. Chem. Revs.*, **1**, 179 (1966).
187. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, *ДАН СССР*, **60**, 67 (1948).
188. A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, *Tetrahedron*, **1**, 158 (1957).
189. М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*; **1968**, 448.
190. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Э. И. Федин, *ДАН СССР*, **183**, 118 (1968); *J. Organomet. Chem.*, **15**, 279 (1968).
191. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Э. И. Федин, В. С. Петросян, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **178**, 1094 (1968).
192. A. N. Nesmeyanov, K. A. Kocheshkov, *Ber.*, **67**, 317 (1934).
193. К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский, Н. И. Швердина, Е. М. Панов, *Методы элементоорганической химии, Германий, олово, свинец*, Изд. «Наука», М., 1968.
194. G. M. Parshall, A. Mrowka, *Adv. Organomet. Chem.*, **7**, (1969).
195. F. A. L. Aret, E. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2649 (1957).
196. W. Herwig, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4798 (1959).
197. R. G. Coombes, M. D. Johnson, M. L. Tobe, N. Winterton, L. I. Wong, *Chem. Comm.*, **1965**, 251.
198. R. G. Coombes, M. D. Johnson, N. Winterton, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 7029.
199. R. G. Coombes, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1966** (A), 1805.
200. R. J. Ouellette, B. G. van Leuwen, *J. Org. Chem.*, **30**, 3967 (1965).
201. R. G. Coombes, M. D. Johnson, D. Vamplew, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 2297.
202. M. D. Johnson, M. L. Tobe, L. I. Wong, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 929.
203. D. Dodd, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 34.
204. B. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1969** (B), 276.
205. C. R. Hart, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4372.
206. F. R. Jensen, D. Heyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3438 (1966).
207. М. М. Креевой, R. L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 626 (1961).
208. Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев, *ЖОХ*, **35**, 1440 (1965).
209. A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Charovsky, I. B. Polovyanuk, L. G. Makarova, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 329 (1967).
210. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Г. А. Килькова, Г. Я. Малькова, *ДАН СССР*, **191**, 620 (1970).
- 210a. D. Dodd, M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, **1970**, 460.
211. R. A. Benkeser, D. I. Loke, R. A. Hickner, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5294 (1958).
212. R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6353 (1954).
213. R. A. Benkeser, L. V. Listen, G. M. Stanton, *Tetr. Letters*, **1960**, 1.
214. C. Eaborn, Z. Lasocki, F. B. Deans, D. E. Webeter, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3031, 3034.
215. R. Müller, Ch. Dathe, *J. prakt. Chem.*, (4), **22**, 232 (1963).
216. R. Müller, Ch. Dathe, *Chem. Ber.*, **98**, 235 (1965); **99**, 1609 (1966).
217. R. Müller, *Organomet. Chem. Revs.*, **1**, 359 (1966).
218. R. Müller, S. Reichel, Ch. Dathe, *Chem. Ber.*, **101**, 783 (1968).
219. R. Müller, H. J. Frey, *Z. anorg. all. Chem.*, **368**, 113 (1969).
220. М. Н. Абрахам, T. R. Spalding, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 2530.
221. М. Н. Абрахам, T. R. Spalding, *J. Chem. Soc.*, **1969** (A), 399, 784.

222. M. H. Abraham, G. F. Johnston, *J. Chem. Soc.*, **1970 (A)**, 188, 193.
223. M. H. Abraham, R. J. Irving, G. F. Johnston, *J. Chem. Soc.*, **1970 (A)**, 199.
224. M. H. Abraham, J. F. C. Oliver, J. A. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1970 (A)**, 203.
225. M. H. Abraham, P. H. Rolfe, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 35; **8**, 395 (1967).
226. M. H. Abraham, J. A. Hill, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 11 (1967).
227. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, *Методы элементоорганической химии, Бор, алюминий и т. д.*, Изд. «Наука», 1964.
228. D. S. Matteson, D. B. Tripethy, *J. Organomet. Chem.*, **21**, P6 (1970).
229. R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2194 (1968).
230. R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 19 (1969).
231. D. S. Matteson, T. Cheng, *J. Org. Chem.*, **33**, 3055 (1968).
232. D. S. Matteson, G. L. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6541 (1969).
233. D. S. Matteson, R. B. Castle, G. L. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 231 (1970).
234. H. G. Kuivila, T. C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 377 (1962).
235. D. S. Matteson, E. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7261 (1968).
236. D. S. Matteson, P. G. Allies, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1801 (1970).
237. D. S. Matteson, R. A. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2587 (1965).
238. D. S. Matteson, J. O. Waldbillig, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1019 (1963); **86**, 3778 (1964).
239. D. S. Matteson, J. O. Waldbillig, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3781 (1964).
240. D. S. Matteson, M. L. Talbot, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1119, 1123 (1967).
241. G. N. Schrauzer, J. H. Weber, T. M. Beckham, R. K. Y. Ho, *Tetr. Letters*, **1971**, 275.
243. G. M. Whitesides, D. J. Boschetto, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1529 (1971).
244. A. Adin, J. H. Espenson, *Chem. Comm.*, **1971**, 653.
245. H. A. O. Hill, J. M. Pratt, S. Ridsdale, R. F. Williams, R. J. P. Williams, *Chem. Comm.*, **1970**, 341.
246. J. Y. Kim, N. Imura, T. Ukita, T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 300 (1971).
247. B. L. Dyatkin, B. I. Martynov, I. L. Kmunyants, S. R. Sterlin, L. A. Fedorov, *Tetr. Letters*, **1971**, 1345.
248. R. C. Larock, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **26**, 35 (1971).
249. J. J. Tufariello, M. M. Hovey, *Chem. Comm.*, **1970**, 372; *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3221 (1970).
250. A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, L. A. Leites, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 187 (1968).
251. А. Н. Несмеянов, А. Э. Рубежов, С. П. Губин, А. С. Иванов, Л. И. Ворончихина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 2359.
252. J. Ducom, *Bull. Soc. chim. France*, **1971**, 3518, 3523, 3529.
253. M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetr. Letters*, **1965**, 3843.
254. M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron*, **22**, 3027 (1966); **23**, 4215 (1967).
255. F. W. Walker, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3845 (1969).
256. R. A. Bell, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **1969 (A)**, 1069.
257. E. C. Ashby, *Organomet. Chem. Revs.*, **1**, 131 (1966).
258. F. R. Jensen, B. Rickborn, *Electrophilic Substitution of Organomercurials*, McGraw—Hill, New York, 1968.
259. D. S. Matteson, *Organomet. Chem. Revs.*, **4**, 263 (1969).
260. M. N. Abraham, D. Dodd, M. D. Johnson, E. S. Lewis, R. S. More, O'Ferrall, *J. Chem. Soc.*, **1971 (b)**, 762.

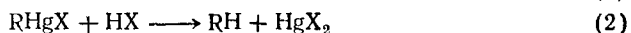
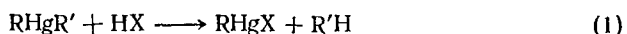
261. R. L. Burwell, R. G. Pearson, J. Phys. Chem., **70**, 300 (1966).
262. G. F. Reynolds, Ann. N. Y. Acad. Sci., **159**, 143 (1969).
263. S. W. Bennett, H. J. Clase, C. Eaborn, R. A. Jackson, J. Organomet. Chem., **23**, 403 (1970).
264. D. Seyferth, D. C. Mueller, J. Organomet. Chem., **28**, 325 (1971).
265. R. D. Chambers, D. J. Spring, J. Organomet. Chem., **31**, C13 (1971).
266. D. Seyferth, E. M. Hanson, B. Prokai, R. J. Cross, J. Organomet. Chem., **24**, 33 (1970).
267. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Л. А. Федоров, Р. Б. Материкова, ДАН СССР, **199**, 361 (1971).
268. D. Seyferth, S. P. Horner, J. Organomet. Chem., **26**, C62 (1971).
269. T. F. Schaaf, J. P. Oliver, J. Organomet. Chem., **32**, 307 (1971).
270. R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem., **32**, 323 (1971).
271. A. G. Massey, E. W. Randall, D. Shaw, Chem. a. Ind., **1963**, 1244.
272. H. G. Kuivila, R. Sommer, D. C. Green, J. Org. Chem., **33**, 1119 (1968).
273. Л. С. Мельниченко, Н. Н. Землянский, Н. Д. Колосова, И. В. Каранди, К. А. Кочешков, ДАН СССР, **98**, 1094 (1971).
274. W. Schlenk, W. Schlenk, Ber., **62**, 920 (1929).
275. R. E. Dessy, G. R. Coe, J. Org. Chem., **28**, 3592 (1963).
276. M. H. Abraham, J. Organomet. Chem., **7**, 35 (1967).
277. S. W. Breuer, M. J. Leatham, F. G. Thorpe, Chem. Comm., **1971**, 1475.
278. S. F. A. Kettle, J. Chem. Soc., **1965**, 5737.
279. R. J. Cross, R. Wardle, J. Chem. Soc., **1970** (A), 840.
280. Н. Ф. Гольдшлегер, И. И. Моисеев, М. Л. Хидекель, А. А. Штейнман, ДАН СССР (в печати).
281. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3116 (1963).
282. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5518, 5526, 5531, 5538, 5542 (1968).

Кислотное расщепление связи углерод—металл (протодеметаллирование), приводящее к замене атома элемента на водород, по современным представлениям, является типичной реакцией электрофильного замещения у атома углерода. Водород — простейшая замещающая группа, этим и объясняется то, что реакции с его участием (например, изотопный обмен) широко изучены в органической химии.

Протолиз, или ацидолиз, — одна из наиболее исследованных реакций и для многих элементоорганических соединений. Дополнительное преимущество ее по сравнению с заменой водорода на водород заключается в том, что связь С—Э обычно (хотя и не всегда) оказывается наиболее лабильной, и скорости других процессов в условиях реакции пренебрежимо малы.

ПРОТОДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

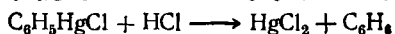
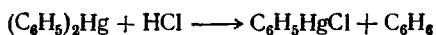
Реакция протолиза, подобно большинству других реакций, рассматриваемых в данной книге, с точки зрения механизма более всего изучена на ртутноорганических соединениях, что объясняется их сравнительной стабильностью при достаточно высокой степени поляризации связи углерод—ртуть. Протолизу могут быть подвергнуты как полные ртутноорганические соединения типа RHgR' , так и ртутноорганические соли RHgX :



Реакции типа (2) обычно протекают гораздо труднее и в соответствующих условиях не осложняют изучение реакций типа (1).

Протолиз полных ртутноорганических соединений

Одними из первых протолиз ртутноорганических соединений осуществили Дреер и Отто^{1, 2}, изучавшие свойства дифенилртути. Эти авторы установили, что при действии на $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ газообразного HCl или концентрированной соляной кислоты образуются бензол и хлорная ртуть, т. е. реализуется двухстадийная реакция:



Аналогичные результаты получены с HI , H_2SO_4 и HNO_3 . Однако при кипячении дифенилртути с карбоновыми кислотами (уксусной, муравьиной и пропионовой) удалось осуществить только первую стадию протолиза. При этом были получены бензол и ртутноорганические соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOR}$.

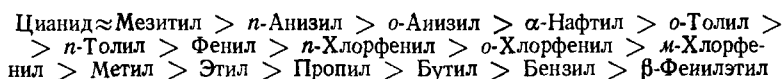
Вскоре после этого Каур³ сообщил о разложении дипропилртути уксусной кислотой при нагревании в запаянной ампуле с образованием пропилртутиацетата и пропана. Список пригодных для этой цели кислот был расширен другими авторами⁴⁻⁶.

Впервые оценку реакционной способности ртутноорганических соединений в реакциях протолиза дали Марвел и Келвери⁷, осуществившие разложение ряда симметричных ртутноорганических соединений концентрированной HCl . Было обнаружено, что скорость протолиза возрастает при переходе от $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Hg}$ к $(\text{втор-C}_4\text{H}_9)_2\text{Hg}$ и затем к $(\text{трет-C}_4\text{H}_9)_2\text{Hg}$. Однако сколько-нибудь серьезных кинетических исследований при этом проведено не было. Поэтому выводы о причине влияния характера алкильной группы в R_2Hg сделать было нельзя.

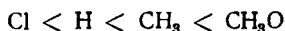
Обширное исследование протолиза несимметричных ртутноорганических соединений хлористым водородом в эфирно-спиртовом растворе провел Хараш^{8, 9}. Он предположил, что реакции протолиза



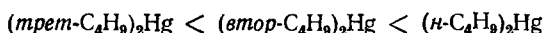
предшествует диссоциация RHgR' на RHg^+ и R'^- . После этого отрицательный ион R'^- соединяется с протоном кислоты, а положительный ион RHg^+ — с анионом кислоты. Таким образом, по составу продуктов реакции можно было заключить о направлении диссоциации RHgR' , что легло в основу предложенного Харашем ряда сравнительной электроотрицательности органических радикалов:



Принятие диссоциативного механизма (в современной терминологии — механизма $\text{S}_{\text{E}1}$) приводило к заключению, что электроноакцепторные свойства заместителей увеличиваются, например, в ряду



что явно неверно. Согласно Харашу, скорость протолиза должна бы возрастать в ряду



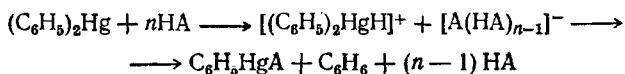
что противоречит экспериментальным результатам⁷.

Причиной неверной трактовки механизма протолиза было отсутствие кинетических исследований. В современном понимании ряда Хараша¹⁰ «электроотрицательность» рассматривается как способность подвергаться бимолекулярной электрофильной атаке.

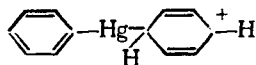
Однако обязательным условием соблюдения закономерностей, соответствующих ряду Хараша, является сохранение тонких особенностей механизма реакции. Изменение электрофильного агента, природы металла или характера заместителей вполне может изменить порядок реакционной способности ртутноорганических соединений. Одним из главных факторов, влияющих на реакционную способность, является нуклеофильная координация электрофильного агента по атому металла, которая будет подробно обсуждена далее (см. гл. 6). Основной вывод, который можно сделать¹⁰: отщепление радикала в системе RHgR' действительно характеризует его относительную электроотрицательность в данной реакции. Однако скорость отщепления не может служить мерой различия электроотрицательности вообще. Наблюдаемая реакционная способность в любом случае является сложной функцией нескольких параметров, относящихся как к обоим реагентам, так и к среде. Она не может быть адекватно описана только одним параметром радикала.

С учетом сделанных замечаний ряд Хараша сохраняет определенное значение в пределах узких реакционных серий. В свое время он явился крупным вкладом в теоретическую органическую химию — первой найденной закономерностью для реакций электрофильного замещения — и проложил верный путь для последующих количественных исследований.

В конце 40-х годов появляются кинетические исследования. Корвин и Нейлор¹¹, используя дилатометрический метод, изучили кинетику протолиза дифенилртути уксусной и муравьиной кислотами, а также хлористым водородом в водном диоксане. Полученные ими первые частные порядки по ртутноорганическому соединению и кислоте привели к выводу, что разрыв связи $\text{C}-\text{Hg}$ в дифенилртути происходит лишь в результате атаки кислоты. Это подтверждается гораздо большей реакционной способностью HCl по сравнению с HCOOH , которая в свою очередь более реакционноспособна, чем CH_3COOH , что нельзя было бы объяснить, допустив предварительную диссоциацию $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$. Увеличение начальной концентрации HCOOH вызывало быстрое ускорение протолиза с дополнительным порядком по кислоте 2,85, который выдерживался при 50—100-кратном избытке HCOOH по отношению к $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$. Была предложена следующая схема реакции:



В качестве переходного состояния авторы предложили протонированную резонирующую систему



Из температурной зависимости скорости реакции, полученной в крайне узком интервале температур (10—15 °С), вычислены параметры уравнения Аррениуса для реакции протолиза в различных системах:

	<i>E</i> , ккал/моль	lg <i>A</i>
CH ₃ COOH (диоксан)	18,5	9,11
HClO ₄ (95%-ный этанол)	20,6	12,08
HClO ₄ (97,23%-ный диоксан)	23,7	14,61

Интересно, что в наиболее «быстром» растворителе энергия активации не только не уменьшается, но даже возрастает, и ускорение реакции, следовательно, обязано исключительно энтропийному члену.

Циммер и Маковер¹⁴, изучавшие протолиз дифенилртути в водном метаноле при 50—60 °С, обнаружили, что при концентрации кислот 0,01 моль/л реакция идет лишь с HCl и HBr, в то время как H₂SO₄, HClO₄, HNO₃, HF, уксусная и хлоруксусные кислоты практически не реагируют. Основываясь на этих фактах, авторы заключили, что решающую роль при протолизе играет анион кислоты. При больших концентрациях кислоты процесс осложняется протолизом образующегося фенилмеркургалогенида.

Кинетику протолиза полных ртутноорганических соединений хлористым водородом в диоксане и тетрагидрофуране изучали Нердель и Маковер¹⁵, которые определили для этой реакции общий второй порядок. Ими обнаружено возрастание скорости протолиза соединений типа [C₆H₅(CH₂)_{*n*}]₂Hg при увеличении *n* от 1 до 3, т. е. по мере удаления реакционного центра от бензольного ядра.

В серии работ по изучению механизма реакций ртутноорганических соединений Уинстейн и Трейлор^{16, 17} осуществили ацетолиз соединений типа R₂Hg в уксусной кислоте с добавками CH₃COONa и HClO₄ и без добавок. В зависимости от реагента авторы интерпретировали проводимую реакцию как «основной», «кислый» и «нейтральный» ацетолиз. О скорости реакции они судили по концентрации образующегося RHgOCOCH₃, определяемой титрованием HBr. Во всех случаях в отсутствие HClO₄ хорошо выдерживалось постоянство константы скорости реакции первого порядка. Найдены следующие относительные скорости реакции:

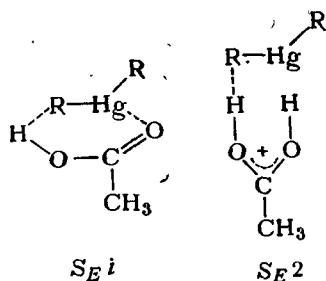
Фенил	втор-Бутил	н-Бутил	Камфил	Неофил
<i>k</i> _{отн} =14 000	640	65	14	1

К сожалению, неизвестно, связано ли изменение скорости реакции с изменением энергии или энтропии активации.

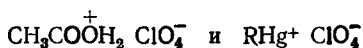
Добавка ацетат-иона практически не влияла на скорость реакции. Это дало право исключить из рассмотрения механизм с участием AcOH при одновременной нуклеофильной атаке ионом AcO⁻, а также участие AcOH₂⁺ (кислотный катализ), так как в первом случае добавка ацетат-иона должна приводить к увеличению, а во

втором — к уменьшению скорости реакции. Полагают, что наиболее вероятным переходным состоянием для «нейтрального» ацетоллиза является циклическое (четырёх- или шестичленное) переходное состояние типа $S_E i$, включающее электрофильную атаку на атом углерода и одновременную нуклеофильную атаку на атом ртути.

Введение в реакционную смесь небольшого количества HClO_4 ускоряло реакцию примерно в 100 раз, причем в этом случае реакция имела первый частный порядок как по ртутноорганическому соединению, так и по HClO_4 . Для «кислого» ацетоллиза наиболее вероятным представляется переходное состояние типа $S_E 2$, хотя и в этом случае не исключено, что нуклеофильная атака по атому ртути способствует протеканию реакции.



В присутствии HClO_4 активным кислотным агентом является протонированная уксусная кислота. Однако, учитывая, что в уксусной кислоте HClO_4 полностью ионизована, но слабо диссоциирована, не исключена возможность участия в реакции ионных пар



Авторы считают, что реакционная способность зависит от того, является ли более важным разрыв старой связи $\text{R}-\text{Hg}$ или образование новой связи R — электрофил. Обобщая результаты различных исследований, они высказывают мысль, что все реакции электрофильного замещения у атома углерода имеют тенденцию к замедлению при переходе от атома углерода, несущего свободную пару электронов, к ароматическому или винильному углероду и затем к насыщенному атому углерода.

Изучение протолиза дикамфилртути позволило сделать вывод о том, что электрофильное замещение протекает с сохранением конфигурации. В этом смысле особый интерес представляет «кислый» ацетоллиз, где реализуется открытое переходное состояние типа $S_E 2$. Правда, жесткая геометрия модели оставляла неясным вопрос, насколько общим является этот вывод.

Тщательное исследование протолиза ртутноорганических соединений типа R_2Hg осуществлено Десси и сотр.¹⁸⁻²⁰, в работах которых представлен широкий набор протолизуемых соединений и предпри-

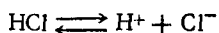
нято глубокое исследование механизмов реакций. В качестве кислотного реагента применялся хлористый водород в смеси диоксан — диметилсульфоксид (1 : 10 по объему); для измерения кинетики был использован кондуктометрический метод определения концентрации HCl. В табл. 6 приведены результаты этих кинетических исследований.

Таблица 6. Значения констант скорости реакции и параметров активации реакции протодемеркурирования ряда ртутиорганических соединений

R в R ₂ Hg	$k_2 \cdot 10^4$ (при 40 °C), л/(моль·сек)	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
Циклопропил	2500	16,5	—11
Винил	420	13,6	—23
Фенил	250	12,2	—29
Этил	3,8	15,5	—27
Изопропил	2,6	15,4	—28
Пропил	2,3	16,5	—25
Метил	Очень медленно	—	—

Изученные соединения по реакционной способности довольно четко разделяются на две группы: быстро реагирующие—первые три соединения — и медленно реагирующие диалкилртутные производные. Сравнение результатов, полученных для быстро реагирующих соединений, показывает, что скорость протолиза возрастает не за счет понижения энергии активации (которая, напротив, заметно возрастает), а за счет увеличения энтропийного фактора. Этот факт пока не нашел объяснения; более того, авторы отмечают, что очевидных причин для увеличения энтропии нет.

В работах¹⁸⁻²⁰ были получены веские доказательства в пользу того, что атакующим агентом является не сольватированный протон, а недиссоциированная молекула галоидоводорода (вероятно, в виде ионной пары). Небольшие добавки NaCl или H₂SO₄, которые способствуют сдвигу равновесия



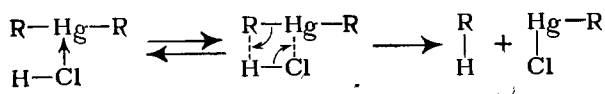
в сторону молекулярной формы (эффект общего иона), ускоряют протолиз, в то время, как добавление Na₂SO₄ не влияет на скорость реакции. Наоборот, добавки воды, увеличивая степень диссоциации HCl, замедляют реакцию:

[H ₂ O]:[HCl]	0	19,8	79,3	397	793	1590
$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль·сек)	11,5	11,1	10,6	8,88	6,90	4,76

Кинетический изотопный эффект при замене HCl на DCl в реакции с (C₆H₅)₂Hg и (C₂H₅)₂Hg мал (~1,2), что указывает на незначительное ослабление связи в переходном состоянии. Наконец, при

переходе в реакции с $(C_6H_5)_2Hg$ от HCl к HBr сильно изменяется энергия активации (от 12,2 до 17,4 ккал/моль), чего нельзя было бы ожидать, если бы кислоты реагировали в диссоциированной форме.

В результате Десси и сотр. пришли к выводу, что в этой реакции происходит согласованная атака аниона кислоты на ртуть и протона кислоты на углерод, связанный со ртутью. Таким образом, для формирования переходного состояния важна и электрофильная, и нуклеофильная атака. Полученные низкие значения энтропии активации подтверждают образование переходного состояния замкнутой структуры:



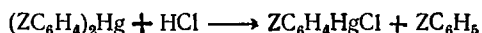
Представление о роли ионных пар в гетеролитических реакциях, особенно широко применяемое в теоретической органической химии за последние 10 лет, позволяет более гибко подходить к трактовке механизмов реакции, избегая крайностей. В данном случае также, по-видимому, правильнее считать, что молекула хлористого водорода реагирует в виде ионной пары (отдавая себе отчет что разделение зарядов внутри нее может быть различным). С такими более тонкими различиями связано, вероятно, и наблюдавшееся ускорение реакции протодемеркурирования диэтил- и дифенилртути в смеси ДМСО — диоксан при увеличении содержания диоксана (табл. 7).

Таблица 7. Влияние содержания диоксана в смеси ДМСО—диоксан на скорость протодемеркурирования R_2Hg под действием HCl

R	Содержание диоксана, мольные доли	k_2 , л/(моль·сек)	Увеличение k_2 , %
C_6H_5 (при 32 °С)	0,0765	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0,0
	0,322	$1,78 \cdot 10^{-2}$	17,1
	0,500	$2,35 \cdot 10^{-2}$	54,6
	0,729	$3,76 \cdot 10^{-2}$	147,4
C_2H_5 (при 50 °С)	0,0765	$8,15 \cdot 10^{-4}$	0,0
	0,143	$10,6 \cdot 10^{-4}$	31,3

Экспериментальные данные не позволяют в этом случае определить параметры активации.

Измерение кинетики протолиза симметрично замещенных производных дифенилртути в смеси ДМСО — диоксан при 32 °С



привело к обнаружению линейной зависимости $\lg k$ от $1/2(\sigma + \sigma^+)$ (рис. 6), что соответствует уравнению*

$$\lg k/k_0 = \sigma\rho + \sigma^+\rho$$

Полученное при этом отрицательное значение $\rho = -2,8$ (электронодонорные заместители ускоряют, электроноакцепторные — замедляют реакцию) характеризует механизм, первой стадией которого является электрофильная атака на атом углерода с последующим разрывом связи С—Hg. Этот механизм не исключает одновременной нуклеофильной атаки на атом ртути, но подразумевает, что она менее существенна по сравнению с атакой протона на углерод.

Необходимость введения параметра σ^+ , наряду с σ , свидетельствует о том, что атом ртути препятствует передаче электронных влияний из одного бензольного

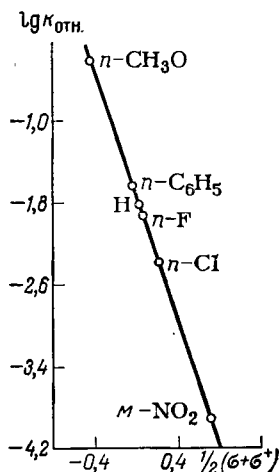
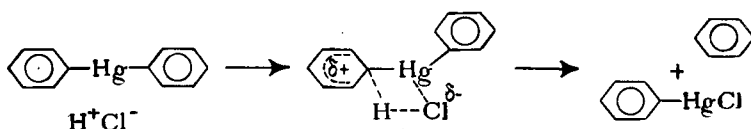


Рис. 6. Зависимость $\lg k_{\text{отн}}$ от $1/2(\sigma + \sigma^+)$ для реакции протодемеркурирования замещенных Ar_2Hg в смеси ДМСО — диоксан.

кольца в другое, так как в переходном состоянии бензольные кольца становятся неравноценными:



В табл. 8 наряду со значениями констант скоростей приведены величины энергий и энтропий активации.

Из табл. 8 видно закономерное увеличение энергии активации по мере усиления электроноакцепторных свойств заместителя. Одновременно увеличивается и энтропия активации. Значительное изменение последней является довольно удивительным фактом, если учесть большую удаленность заместителей от реакционного центра. Авторы связывают изменение энтропии активации с различной сольватацией ртутноорганического соединения в основном и переходном состоя-

* Это уравнение является частным случаем уравнения Юкава — Цуно²¹ ($r=0,5$).

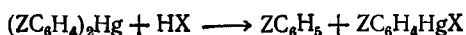
Таблица 8. Влияние заместителей на протодемеркурирование замещенных производных диарилртути $(ZC_6H_4)_2Hg$

Z	$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль·сек)	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
<i>n</i> -OCH ₃	460	9,2	-32
<i>n</i> -C ₆ H ₅	26,1	11,9	-30
H	16,2	12,2	-29
<i>n</i> -F	13,6	11,4	-31
<i>n</i> -Cl	4,78	15,0	-22
<i>m</i> -NO ₂	0,14	20,8	-10

нии*. В сильно полярном переходном состоянии сольватация, вероятно, не зависит от заместителя, но влияние заместителя должно заметно сказываться на сольватации в основном состоянии. Сольватация приводит к большому изменению угла C—Hg—C, что исключает возможность передачи мезомерного эффекта заместителя через атом ртути. Наибольшей сольватации подвергаются соединения с электроноакцепторными заместителями — в этом случае разница в сольватации основного и переходного состояний невелика (перераспределение энергии по связям в переходном состоянии незначительно). Это находит выражение в высоких значениях энтропийного фактора. Наименее сольватирована ртуть в соединениях с электронодонорными заместителями. В этом случае разница в количестве «замороженных» молекул растворителя в двух состояниях велика, что приводит к низким значениям энтропии активации.

Такое объяснение носит, правда, несколько искусственный характер.

Протодемеркурирование диарильных производных ртути изучалось в ДМФ под действием HCl и HBr²²:



Хлорная кислота в этом растворителе не реагирует с дифенилртутью. Кислоты, способные лишь слабо координироваться с атомом ртути (CCl₃COOH, CF₃COOH, CH₂ClCOOH и т. д.), при эквимольных концентрациях также оказались нереакционноспособными. Это согласуется с предложенной Десси замкнутой структурой переходного состояния при протодемеркурировании дифенилртути (механизм *S_Ei*). Найдено, что HBr реагирует быстрее, чем HCl, причем, как и по данным^{9, 18}, увеличение скорости определяется энтропийным фактором:

	k_2 , (при 40 °C), л/(моль·сек)	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
HCl	0,11	16,5	-10,1
HBr	0,24	17,5	-5,1

* Эта распространенная интерпретация энтропии активации, однако, не является общепринятой.

Добавки галогенид-ионов приводят к увеличению скорости реакции, значительно превышающему солевой эффект. Так, при добавлении десятикратного избытка бромид-ионов скорость реакции возрастает приблизительно в десять раз, в то время как перхлорат тетраэтиламмония в таких же концентрациях вызывает ускорение менее, чем в два раза. Как видно из этих данных, хотя в реакции и наблюдается нуклеофильный катализ, он гораздо менее эффективен, чем при протоллизе фенолмеркуробромид в тех же условиях, когда константа скорости увеличивается на несколько порядков (см. стр. 103).

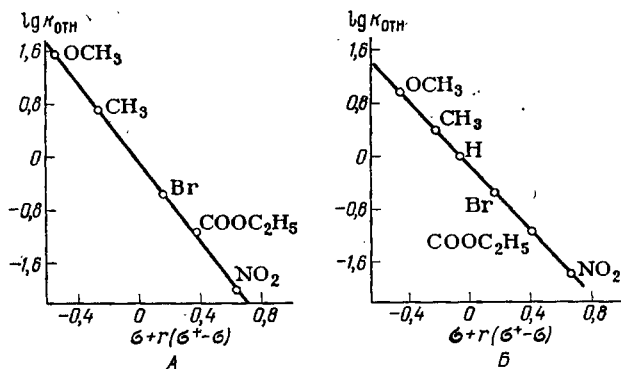


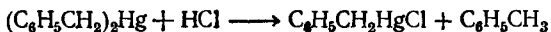
Рис. 7. Зависимость $\lg k_{отн}$ от $[\sigma + r(\sigma + \sigma^*)]$ для реакции протодемеркурирования замещенных Ar_2Hg под действием HCl (A) и HBr (B).

Влияние заместителей в фенильном кольце $(ZC_6H_4)_2Hg$ в разных растворителях соответствует представлениям об электрофильном бимолекулярном замещении:

k_2 , л/(моль·сек)	OCH ₃	CH ₃	H	Br	COOC ₂ H ₅	NO ₂
для HCl	3,12	0,45	0,11	0,024	0,0077	0,0011
для HBr	2,04	0,69	0,24	0,068	0,022	0,0043

Хорошая корреляция наблюдается только при использовании уравнения Юкава — Цуно (рис. 7): для HCl $\rho = -2,5$, $r = 0,6$, для HBr $\rho = -2,1$, $r = 0,4$. Различия в значениях ρ и r можно объяснить различной нуклеофильной активностью хлорида и бромид по отношению к атому ртути.

Протоллиз дибензилртути был изучен кинетически в разных растворителях под действием HCl²⁹:



При этом было обнаружено, что константа скорости сохраняет свое значение только при расчете по уравнению для реакции первого порядка по ртутноорганическому соединению. Кажалось бы, это го-

ворит в пользу ионизационного S_E1 -механизма. Однако такое предположение явно противоречит другим фактам. Так, очень большое влияние оказывает природа электрофильного агента: сильные кислоты (HClO_4 и CCl_3COOH), анион которых не способен к эффективному нуклеофильному содействию, не расщепляют дибензилртуть. Растворители располагаются в ряд, не соответствующий их ионизирующей способности:

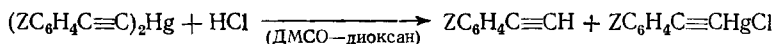


Добавки воды вызывают торможение протолиза.

Дальнейшие исследования³⁰ показали, что исключительно сильное влияние на ход реакции оказывает кислород. В атмосфере азота протолиз замедляется и кинетика реакции следует второму порядку. Поэтому данные предыдущей работы были подвергнуты критике и доказано, что кинетика, по-видимому, определялась каким-то окислительным процессом⁷⁰, который, возможно, катализируется молекулами HCl или образующимися из него ионами. Интересно, что в более ранней работе¹⁵ для протолиза дибензилртути под действием HCl в диоксане наблюдался общий второй порядок.

При протолизе дибензилртути под действием $\text{CF}_3\text{COOD}^{31}$ и DCI^{29} было найдено, что дейтерий одновременно появляется как в метильной группе образующегося толуола, так и в орто- и пара-положениях фенильного кольца. Оценены константы скорости этих реакций и указано на сходство с поведением $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl}$ в аналогичной реакции (см. стр. 102).

Десси²⁰ распространил исследования кинетики протолиза на соединения типа $(\text{ZC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$



что дало возможность оценить способность ацетиленовой группы передавать электронные эффекты от заместителя к реакционному центру молекулы. Как и следовало ожидать для реакции типа S_E2 , введение галоидных заместителей приводит к торможению реакции, а введение алкильных групп — к ее ускорению:

Z в $(\text{ZC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$	k_2 (при 25 °C), л/(моль·сек)	Z в $(\text{ZC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$	k_2 (при 25 °C), л/(моль·сек)
<i>m</i> -Cl	0,079	<i>m</i> -CH ₃	0,140
<i>n</i> -Cl	0,089	2,4-(CH ₃) ₂	0,475
<i>n</i> -F	0,117	2,6-(CH ₃) ₂ ; 4-(CH ₃) ₃ C	0,640
H	0,125		

Как и в случае протолиза диарилртутных соединений, $\lg k_2$ коррелировался наилучшим образом не с σ , а с $1/2(\sigma + \sigma^+)$; абсолютная величина ρ при этом была намного меньше ($-1,0$). Это характеризует слабую способность ацетиленовой группы к передаче электронных эффектов заместителей, что сближает в этом отношении группу $-\text{C}\equiv\text{C}-$ с группой $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Сравнение с другими типами реакций подтверждает обнаруженную закономерность.

Характерной чертой протолиза диарилацетиленилртутных соединений является отсутствие орто-эффекта, что, по-видимому, связано с удаленностью реакционного центра ртутноорганического соединения от бензольного ядра.

По мнению авторов²⁰, обе серии реакций — производных дифенилртути и ди-(фенилацетиленил)-ртути являются изокINETическими с β , равными 500 и 300 °К соответственно. Однако в отношении производных ди-(фенилацетиленил)-ртути этот вывод явно ошибочен, так как из приведенных в работе констант скорости, полученных при температурах выше и ниже указанной, видно, что влияние заместителей не изменяется. На ошибочность этого заключения Десси было уже указано в обзоре Ритчи и Сэджера²³.

Десси указал также на наличие определенной зависимости константы скорости, энергии и энтропии активации от валентного состояния атома углерода, связанного с ртутью. По данным табл. 9, разрыв связи C—Hg облегчается по мере усиления s-характера углеродного атома, подвергающегося электрофильной атаке.

Таблица 9. Влияние s-характера углеродного атома на скорость и параметры активации реакции протодемеркурирования R_2Hg

R в R_2Hg	$k_2 \cdot 10^3$ (при 25 °C), л/(моль·сек)	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
C_3H_7	0,051	16,5	—24
C_6H_5	9,3	12,2	—29
$CH_2=CH$	14	13,6	—23
$C_6H_5C\equiv C$	125	5,3	—46
$C_4H_9C\equiv C$	209	2,4	—56

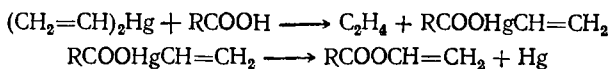
А. Н. Несмеянов и сотр.^{24–26} изучили кинетику протолиза различных R_2Hg под действием HCl в 90%-ном водном диоксане и 96,4%-ном водном ТГФ и определили для ряда соединений параметров уравнения Аррениуса. Они, как и Десси¹⁹, наблюдали наилучшую корреляцию k_2 с величиной $1/2(\sigma^- + \sigma^+)$. Введение электроноакцепторных заместителей в фенильное ядро дифенилртути или к β -углеродному атому дивинилртути замедляет протолиз, а введение алкильных групп ускоряет его. Наиболее реакционноспособным из всех исследованных ароматических ртутноорганических соединений оказалась димезитилртуть.

В случае протолиза дипропенилртути, ди-(1-метил-2-ацетоксипропенил)-ртути и ди- β -хлорвинилртути *транс*-изомеры оказались более реакционноспособными, чем *цис*-изомеры. Протолиз ди- α -нафтилртути протекает в 2 раза быстрее, чем дифенилртути, протолиз ди- α -тиенилртути — в 19 раз, а диферроценилртути — в 415 раз.

Изучение влияния заместителей в несвязанном с ртутью циклопентадиенильном кольце ферроцена на скорость протолиза

$(\text{XC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Hg}$ позволило сделать вывод об индуктивном механизме передачи электронных эффектов ферроценовой системой^{27, 28}.

Диалкилртутные соединения обычно с большим трудом реагируют с карбоновыми кислотами, однако дивинилртуть, как показали Фостер и Тоблер³², легко расщепляется по схеме:



Винилртутную соль удается выделить только в присутствии растворителя.

Легче, чем диалкилртутные соединения, реагируют с карбоновыми кислотами диарилртутные производные. Изучено³³ влияние природы карбоновой кислоты на скорость протодемеркурирования дифенилртути. Исследования проводились как в избытке кислот, так и при эквимольном соотношении компонентов. Ниже приведены данные, полученные при протодемеркурировании дифенилртути в избытке кислот (8,8 моль/л кислоты при концентрации $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, равной 0,02 моль/л):

	$k_2 \cdot 10^5$ (при 25 °C), л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
НСООН	61	17,2	-17,3
СlСН ₂ СООН	6,55*		-19,0
<i>n</i> -С ₃ Н ₇ СООН	0,93		-21,6
<i>изо</i> -С ₃ Н ₇ СООН	0,81		-21,8
С ₆ Н ₅ СООН	0,66		-22,4
СН ₃ СООН	0,63		-22,4

* Концентрация кислоты 4,08 моль/л.

Энергия активации не меняется, а различия в скоростях определяются исключительно изменениями энтропии активации*.

Как видно из приведенных данных, влияние ацила карбоновой кислоты не однозначно по отношению к ее силе.

Более строгим является сравнение значений k_2 , полученных при эквимольных соотношениях реагентов (хотя скорость реакции очень мала, что затрудняет ее измерение и определение термодинамических параметров). Значения констант скорости протодемеркурирования дифенилртути разными карбоновыми кислотами в диоксане при эквимольных соотношениях реагентов сопоставлены ниже:

	$k_2 \cdot 10^5$ (при 60 °C), л/(моль·сек)		$k_2 \cdot 10^5$ (при 60 °C), л/(моль·сек)
СН ₃ СООН	1,66	BrСН ₂ СООН]	41,2
С ₆ Н ₅ СН ₂ СООН	3,90	Cl ₂ СНСООН	52,8
НСООН	7,10	Cl ₃ ССООН	508
С ₆ Н ₅ СООН	7,84		

* Подобный случай, когда скорость реакции в реакционной серии изменялась лишь за счет энтропийного фактора, описан также Тальвиком и Пальмом³⁴ для иодирования ацетона, катализируемого карбоновыми кислотами.

Как видно из этих данных, влияние кислоты связано прежде всего с ее силой как электрофильного агента. Таким образом, в отличие от протолиза триэтилбора под действием карбоновых кислот (см. стр. 120) определяющим фактором в данной реакции является электрофильная атака на атом углерода, а не нуклеофильная координация с атомом ртути. Влияние заместителей в этой серии подчиняется уравнению Тафта³⁵ с $\rho = 1,28$. Не исключено, что малая чувствительность реакции к природе заместителей объясняется их противоположным влиянием на эти два фактора, хотя первый более важен*.

На примере протолиза дифенил- и дитолилртути под действием HCl изучено влияние растворителей. Для выяснения роли химической природы растворителей последние были подобраны таким образом, чтобы их диэлектрические проницаемости ϵ были близки (~ 30). Сопоставляя некоторые из полученных результатов, можно сделать ряд выводов. Во-первых, четко видна тенденция ускорения протолиза при переходе к неполярному растворителю (диоксан). Во-вторых, неоспоримо специфическое тормозящее действие воды (95%-ный этанол):

	k_2 (при 32 °C), л/(моль·сек)
Этанол, 95%-ный ($\epsilon = 26$)	0,0036
DMF—диоксан 10:1 ($\epsilon = 33$)	0,014
DMCO—диоксан 10:1 ($\epsilon = 26$)	0,016
DMCO—DMF—диоксан 10:2,5:1	0,037
Этанол безводный ($\epsilon = 25$)	0,15
Бензол—метанол 4:1 ($\epsilon = 28$)	0,55
Диоксан ($\epsilon = 2$)	0,91

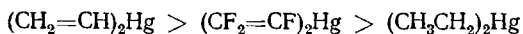
В различных растворителях были измерены функции кислотности для HCl, которые довольно хорошо коррелировались со скоростями реакций в соответствующих растворителях. Этот факт интерпретирован как довод в пользу того, что активным кислотным реагентом является разделенная растворителем ионная пара $H^+ Cl^-$. Однако для протолиза в диоксане обнаружено сильное отклонение от указанной зависимости. Это может быть следствием того, что в малополярных растворителях хлористый водород реагирует в молекулярной форме.

Применимость изокинетического соотношения (хотя и далеко не идеальная) для всех изученных систем, где варьировались не только растворители, но и кислоты, свидетельствует о том, что роль растворителя и функции различных кислот во всех реакциях одинаковы, хотя изменение скорости при замене кислоты в одном и том же растворителе указывает на определенную роль кислотного аниона.

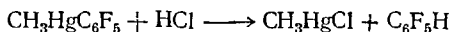
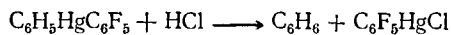
* Вообще говоря при выполнении изокинетического отношения это может указывать на близость изученного температурного интервала к изокинетической температуре, величина которой в действительности является сложной функцией ряда параметров.

Последний факт находится в соответствии с изложенной выше точкой зрения Десси на природу атакующего агента.

Среди ртутноорганических (и вообще металлоорганических) соединений по своим физическим и химическим свойствам резко выделяются перфторированные производные^{36, 37}, что обусловлено сильным индукционным эффектом фтора. Протолиз диперфторвинил-, дивинил- и диэтилртути избытком HCl в водном тетрагидрофуране³⁸ был использован для сравнения электроотрицательности соответствующих групп; скорость уменьшалась в ряду:

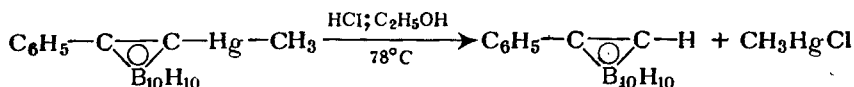


Электрофильная атака на углеродный атом перфторалкильного (арильного) радикала затруднена (хотя нуклеофильная атака на атом ртути сильно облегчена), с чем связана высокая устойчивость к бимолекулярному протолизу. Так, бис-(пентафторфенил)-ртуть без изменения кристаллизуется из концентрированной серной кислоты³⁹. Довольно стабильные несимметричные $\text{R}_\text{F}\text{HgR}$ реагируют с хлористым водородом различно³⁹:



Вероятно, это можно объяснить тем, что электронная плотность на углероде группы C_6F_5 меньше, чем для фенильной группы, но больше, чем для метильной. Впрочем, не исключено, что механизм протолиза этих двух соединений неодинаков (см. гл. 6).

Близки по реакционной способности к перфторированным ртутноорганическим производным карборановых систем⁴⁰⁻⁴³, которые обладают сильными электроакцепторными свойствами. При действии спиртового хлористого водорода происходит отщепление баренильного радикала от полного несимметричного ртутного соединения:



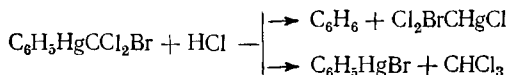
Бис-баренильные производные ртути инертны. Предполагается, что образование переходного состояния типа $S_{\text{E}}2$ или $S_{\text{E}}\text{i}$ затруднено также за счет пространственных препятствий, создаваемых икосаэдрическим бареновым ядром. По-видимому, металлоорганические производные барена должны быть склонны к реакциям типа $S_{\text{E}}1$.

Протолиз несимметричного полного ртутноорганического соединения — фенилэтилртути⁴⁴ изучен кинетически в тех же условиях, что и реакции диэтил- и дифенилртути. Обнаружено, что параметры уравнения Аррениуса для протолиза $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$ практически совпадают, в то время как значения E для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$ сильно различаются: 11,9 ккал/моль для $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$

и 15,5 ккал/моль для $(C_6H_5)_2Hg$. На этом основании был сделан вывод, что легкость разложения несимметричных ртутьорганических соединений является хорошей мерой электронной плотности у атакующего углерода (но не электроотрицательности уходящей группы, как в свое время считал Хараш). Некоторое ускорение реакции при переходе от $C_6H_5HgC_2H_5$ к $(C_6H_5)_2Hg$ указывает на существование определенной передачи электронных эффектов через атом ртути.

В работах А. Н. Несмеянова с сотр.⁴⁵ и Сейферта с сотр.⁴⁶ описано кислотное расщепление фенилтригалоидметилртути. Фенилтрихлорметилртуть реагирует с хлористым водородом в метаноле с количественным образованием фенилмеркурхлорида⁴⁵. Этот результат показывает, что введение заместителей в алкильный остаток может сделать связь ртуть — алифатический насыщенный углерод более лабильной (при протолизе), чем связь ртуть — ароматический углерод. Однако при пропускании сухого хлористого водорода через раствор фенилбромдихлорметилртути в толуоле⁴⁶ образуется смесь ртутьорганических солей, содержащая приблизительно 60—65% фенилмеркурхлорида. К сожалению, трудно сделать вывод, что именно является причиной различного протекания реакции: природа галоидных заместителей или условия проведения реакции.

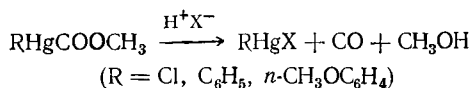
При взаимодействии $C_6H_5HgCCl_2Br$ с хлористым водородом помимо обычного протодемеркурирования, приводящего к бензолу и $Cl_2BrCHgCl$, происходит обмен галоидами, и расщепление приводит к образованию фенилмеркурбромиды и хлороформа:



В толуоле при 80 °С выход C_6H_5HgBr достигает 61%.

Аналогичная реакция $C_6H_5HgCBr_3$ в хлорбензоле при 80 °С дает бензол (83%), $CHCl_2Br$ (5,3%), $CHCl_2Br$ (4,5%) и $CHCl_3$ (7,2%). Специальными опытами было показано, что в условиях реакции обмен в системе $CHCl_2Br_2 - HCl$ не происходит.

Десси и Паулик⁴⁷ изучали кислотное расщепление полных несимметричных ртутьорганических соединений типа $RHgCOOCH_3$:



Указанные субстраты весьма чувствительны к наличию нуклеофильных агентов (в первую очередь, анионов кислот) и были исследованы с целью доказательства наличия нуклеофильного катализа при электрофильном замещении. В общем виде эти представления были развиты в работе⁴⁸.

В случае сильной трифторуксусной кислоты, анион которой слабо координируется с атомом ртути, реакция практически не идет. При добавлении более нуклеофильных анионов протолиз происходит,

причем выдерживается константа третьего порядка. По-видимому, здесь реализуется механизм S_E1-2X^- (см. стр. 326). По способности к нуклеофильному содействию агенты располагаются в ряд:



Хлористый водород и тиофенол выполняют одновременно функции донора протонов и содействующего нуклеофила; с их участием протолиз происходит неизмеримо быстро.

Двухстадийный протолиз бис-(*o*-фенилиденртути) протекал с довольно низкой энергией активации на обеих стадиях (11,3 ккал/моль). Продуктами реакции второй стадии были фенил-меркурхлорид, бензол и *o*-ди-(хлормеркур)-бензол, что указывает на слабые электронодонорные свойства группы $HgCl$. Эти результаты соответствуют данным, полученным при разложении бис-(*o*-фенилиденртути) иодной ртутью⁴⁴.

Несмотря на обширный материал, полученный в перечисленных работах, он касается в основном лишь кинетики протолиза. Несомненный интерес для изучения реакционного механизма представили бы стереохимические исследования. Однако до настоящего времени опубликована только одна работа Дженсена с сотр.⁴⁹, изучавших стереохимию протолиза в диоксане с использованием в качестве объектов оптически активной *ди-втор*-бутилртути и *цис-транс*-изомеров ди-(4-метилциклогексил)-ртути, а в качестве кислотных реагентов DCl , CH_3COOD и D_2SO_4 . Реакция протекала с частичным сохранением конфигурации, однако результаты сильно зависели от взятой кислоты, например, в случае *ди-втор*-бутилртути:

	% сохранения конфигурации
CH_3COOD	28,7
$HClO_4/CH_3COOD$	0
DCl (в диоксане)	45,6

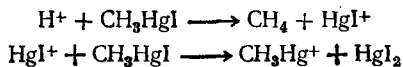
Сtereoхимические результаты завуалированы побочными процессами: рацемизацией и изомеризацией исходных ртутноорганических соединений, а также сольволизом, однако авторы полагают, что собственно протолиз протекает с полным сохранением конфигурации.

Полученные Дженсеном данные подтверждают сформулированное ранее (см. стр. 22) правило, согласно которому для реакций типа S_E2 характерным стереохимическим направлением является атака реагента со стороны уходящей группы. Не исключено, что стереохимический результат протолиза, как и большинства реакций ртутноорганических соединений, связан с реализацией замкнутой структуры переходного состояния в результате координации нуклеофильной части атакующего агента со ртутью, что и предопределяет электрофильную атаку со стороны уходящей группы.

Протолиз ртутноорганических солей

Ртутноорганические соли во много раз менее реакционноспособны в отношении протолиза, чем полные ртутноорганические соединения, и соответственно меньше изучены.

Дреер и Отто¹ описали реакцию фенилмеркурацетата с соляной кислотой и разбавленной H_2SO_4 , в результате которой были получены бензол и $HgCl_2$ или $HgSO_4$. Позднее Димроту⁵⁰ удалось осуществить разложение оксифенилмеркуригидроксида при кипячении с HCl до фенола и сулемы. Однако систематическое исследование механизма реакции протолиза ртутноорганических солей было осуществлено лишь много позднее Кривым. В первой работе⁵¹ он исследовал протолиз метилмеркуриодида под действием серной и хлорной кислот в водном растворе. В связи с чрезвычайной инертностью CH_3HgI опыты проводились в ампулах при высокой температуре ($110^\circ C$). В избытке кислоты был найден псевдопервый порядок по CH_3HgI , концентрация которого рассчитывалась на основании спектрофотометрически определяемой концентрации образующейся HgI_2 . Предполагалось, что реакция протекает в две стадии



из которых первая является медленной и определяет кинетику всего процесса. Константа скорости почти линейно зависела от концентрации $HClO_4$ в области от 1 до 5 моль/л. При концентрации $HClO_4$ сверх 5 моль/л наблюдалось резкое увеличение отношения $k/[HClO_4]$, которое автор объясняет изменением отношения коэффициентов активности $f^{\neq}/(f_s \cdot f_{H_3O^+})$.

При протолизе метилмеркуриодида уксусной кислотой в ацетатном буфере при $161^\circ C$ также обнаружена линейная зависимость скорости реакции от концентрации кислоты. В связи с этим сделано заключение о существовании общего кислотного катализа. Однако механизм реакции нельзя представить как перенос протона к атому углерода с последующим разрывом связи $C-Hg$, так как константа скорости оказалась непропорциональной функции кислотности H_0 , т. е. способности среды к отдаче протона. Необходимо допустить участие в переходном состоянии сопряженного кислоте основания, что подтверждается отсутствием заметного изотопного эффекта при проведении реакции в системе $D_2SO_4 - D_2O$. Таким образом, в переходном состоянии связь $O-H$ кислоты лишь слегка ослаблена, а связь $C-H$ только начинает зарождаться.

В случае протолиза под действием H_2SO_4 получены значения $\Delta H^{\neq} = 22,2$ ккал/моль и $\Delta S^{\neq} = -29$ э. ед. Столь низкое отрицательное значение энтропии активации объясняют тремя факторами: 1) потерей степеней свободы при переходе двух частиц (H_3O^+ и CH_3HgI) в одно общее переходное состояние; 2) «замораживанием» молекул воды вновь образовавшимися частичными рядами на ме-

тильной группе и атоме ртути; 3) возможной потерей свободного вращения метильной группы в переходном состоянии.

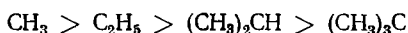
В аналогичных условиях была измерена скорость протолиза различных алкилмеркургалогенидов⁵² (для *изо*-C₃H₇HgI и *трет*-C₄H₉HgI опыты проводились в отсутствие кислорода, который влияет на скорость реакции). В табл. 10 приведены значения k_2 , полученные как частные при делении измеряемых констант первого порядка на концентрацию кислоты, а также термодинамические параметры реакции.

Таблица 10. Влияние природы алкильной группы в ртутноорганических солях на скорость и параметры активации реакции протодемеркурирования под действием H₂SO₄

R	Температура, °C	[H ₂ SO ₄], моль/л	k_2 , л/(моль·сек)	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
CH ₃	92—161	1,0	$1,72 \cdot 10^{-5}$	22,3	—23,3
C ₂ H ₅	92—147	2,0	$6,8 \cdot 10^{-6}$	22,8	—25
<i>н</i> -C ₃ H ₇	111—147	2,0	$3,8 \cdot 10^{-6}$	23	—23
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	100—156	0,14*	$2,2 \cdot 10^{-6}$	25,0	—21
цикло-C ₃ H ₅	40—101	0,014*	$1,3 \cdot 10^{-2}$	20,9	—11

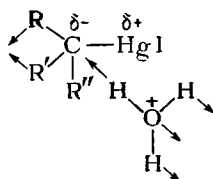
* Реакция проводилась с HClO₄.

По своему влиянию на скорость протолиза ртутноорганических солей под действием HClO₄ алифатические радикалы располагаются в следующий ряд:



Этот ряд соответствует результатам, полученным Харашем, но не индуктивным эффектам этих групп, в связи с чем Кривой считает, что в образующемся переходном состоянии разрыв старой связи C—Hg опережает завязывание новой связи C—H.

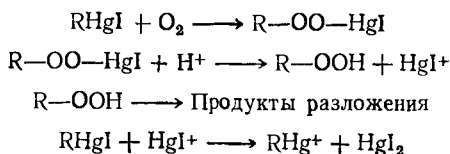
Для изученной реакции Кривой предлагает следующую схему (стрелки показывают приблизительное направление перемещения атомов и групп в ходе реакции):



Высокую скорость протолиза циклопропилмеркуриодида по сравнению с другими иодидами Кривой объясняет способностью циклопропил-аниона в большей степени рассредоточивать отрицательный

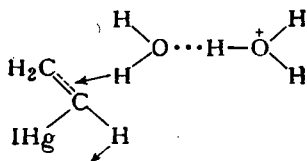
заряд по сравнению с ациклическими карбанионами. Приблизительно половина эффекта ускорения при переходе от открытой цепочки к замкнутой обусловлена повышением энтропии активации, которая во всех реакциях RHgI с открытой цепочкой примерно одинакова ($-21, -25$ э. ед.), как и в случае R_2Hg^{19} .

В работе⁵³ обнаружено, что присутствие кислорода* заметно ускоряет протолиз $(\text{CH}_3)_2\text{CHHgI}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CHgI}$ хлорной кислотой (в водном растворе при 110°C)**. Кинетика изучалась путем спектрофотометрического определения концентрации HgI_4^{2-} . В применяемых условиях реакция протекала лишь наполовину. Авторы предположили механизм, включающий в качестве первой стадии реакцию RHgI с O_2 с образованием ROOHgI :



Логарифмы констант скорости реакции (наблюдаемой и рассчитанной по формуле $k_1 = k_{\text{набл}}[\text{HClO}_4] + k_0$) не зависят линейно от $1/T$. Установлено также, что реакция протекает и без хлорной кислоты, но кинетика этой реакции не изучалась.

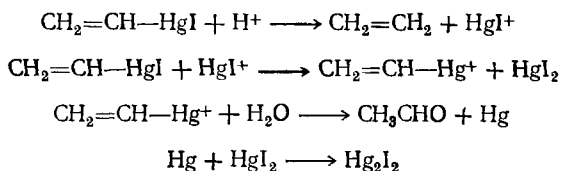
В работе⁵⁴ Кривой распространил изучение протолиза на область олефиновых соединений на примере винилртутидида. С большим избытком хлорной и серной кислот в воде с добавкой 2% метанола реакция протекает примерно в 1000 раз быстрее, чем протолиз алкилртутидидов. В связи с этим предполагается, что в лимитирующей стадии благодаря наличию π -связи, по которой происходит протонирование, облегчается перенос протона от H_3O^+ к ртутиорганической соли. Предлагается следующее переходное состояние:



* Окислительные реакции ртутиорганических соединений оказались в ряде случаев серьезным препятствием при кинетических исследованиях (см. стр. 70).

** При наличии системы связей $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Hg}-\text{X}$ не исключено, что молекулярный кислород может атаковать связь $\text{C}-\text{H}$ с первоначальным образованием $\text{HO}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{HgX}$.

Как полагает автор, переходное состояние сольватировано в несколько большей степени, чем основное состояние. Десольватация же H_2O^+ происходит уже после переноса протона. На 1 моль прореагировавшего винилмеркуриодида образуется 0,5 моль этилена; кроме того, в продуктах реакции обнаружен ацетальдегид, что объясняется следующей схемой превращений:



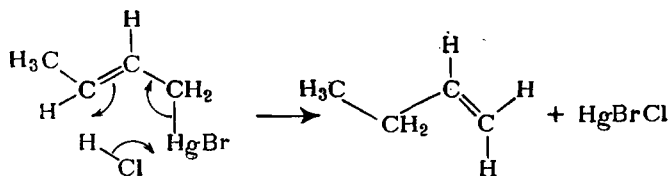
Как и в случае алкилмеркуриодидов⁵², скорость протолиза винилмеркуриодида линейно возрастает с увеличением концентрации HClO_4 до 5 моль/л, выше которой скорость реакции возрастает более резко. С серной кислотой протолиз протекает вдвое быстрее, чем с хлорной кислотой. Этот факт не соответствует предложенному протонному механизму реакции, но может быть истолкован как следствие различия основности хлорной и серной кислот. С другой стороны, протонный механизм реакции подтверждается значительным кинетическим изотопным эффектом (для HClO_4 $k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 2,96$, для H_2SO_4 — 2,17). Для реакции винилмеркуриодида с хлорной кислотой получены следующие термодинамические параметры: $\Delta H^\ddagger = 17,6$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -16,5$ э. ед.

Кинетика протолиза β -хлорвинилмеркурхлорида отвечает реакции первого или второго порядка, в зависимости от растворителя^{58, 59}. В случае *транс*-изомера протодемеркурирование сопровождается параллельным элиминированием ацетиленна.

Для реакции протолиза аллилмеркуриодида избытком хлорной кислоты в воде в присутствии эквивалентного количества (по отношению к RHgI) иодистого натрия определены⁵⁵ первичный и вторичный изотопные эффекты. Суммарный изотопный эффект $k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$, полученный при сравнении констант скоростей реакции в H_2O и в 99,7%-ной D_2O , равен 3,25. В качестве переходного состояния авторы предлагают протонированный (или дейтерированный) по γ -углеродному атому аллилмеркуриодид. Весьма высокая скорость протолиза аллилмеркуриодида в сочетании с сильным сдвигом максимума УФ-поглощения, наблюдаемым при протолизе, позволяют предположить существование некоторого взаимодействия атома ртути и двойной связи уже в основном состоянии⁵⁵.

При сравнительном изучении электрофильного и нуклеофильного замещения в аллильных производных ртути было найдено⁵⁷, что кротилмеркурбромид дает с HCl (в эфире или этилацетате) почти исключительно бутен-1, причем скорость протолиза примерно в 10^7 раз выше, чем для *n*-бутилмеркурбромид. Эти факты указы-

вают на осуществление циклического переходного состояния типа S_Ei :



Кислотное расщепление связи C—Hg у насыщенного атома углерода подробно изучено на примере бензилртутихлорида и его замещенных в ядре аналогов⁶⁰⁻⁶³. При этом были установлены интересные закономерности, касающиеся осуществления реакции с переносом реакционного центра, подобно уже рассмотренному случаю дибензилртути (см. стр. 90). Обнаружен также параллельно протекающий изотопный обмен водорода в ароматическом ядре. Реакция проводилась в водном диоксане под действием хлористого водорода при эквимольных концентрациях реагентов, а также в избытке кислоты; за скоростью превращения следили по изменению концентрации HCl или образующейся сулемы. Значения параметров активации составляют: $E = 21$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -10,2$ э. ед.

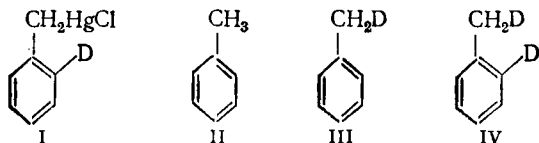
Как и в работах Десси, найдено, что увеличение содержания воды в растворителе приводит к торможению реакции:

$H_2O \uparrow [HCl]$	$k_2 \cdot 10^3, \text{ л/(моль} \cdot \text{сек)}$
1,70	10,0
7,55	6,9
20,04	5,0

При 50-кратном избытке воды по отношению к HCl реакция при 70°C практически останавливается.

Эти результаты согласуются с представлениями об участии хлористого водорода в реакции в молекулярной форме или в виде ионной пары.

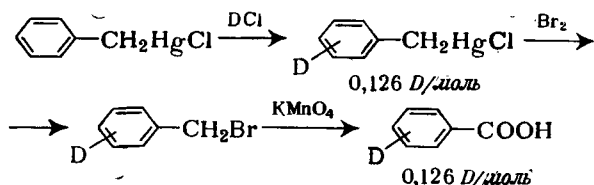
При изучении реакции с DCl в абсолютном диоксане при $[C_6H_5CH_2HgCl] = 0,25$ моль/л и $[HCl] = 2,5$ моль/л в условиях псевдомолекулярности было показано⁶¹, что по мере протекания реакции появляются вещества I, II*, III и IV:



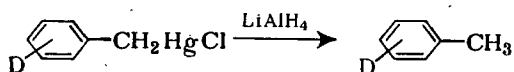
После окончания реакции в реакционной смеси присутствуют, естественно, только соединения II, III и IV.

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

Из приведенных данных прежде всего следует, что бензилмеркурхлорид вступает в реакцию изотопного обмена с DCl. Это, по-видимому, первый случай дейтерообмена в ряду металлоорганических соединений непереходных металлов. Наличие дейтерия только в ядре было доказано следующим образом:

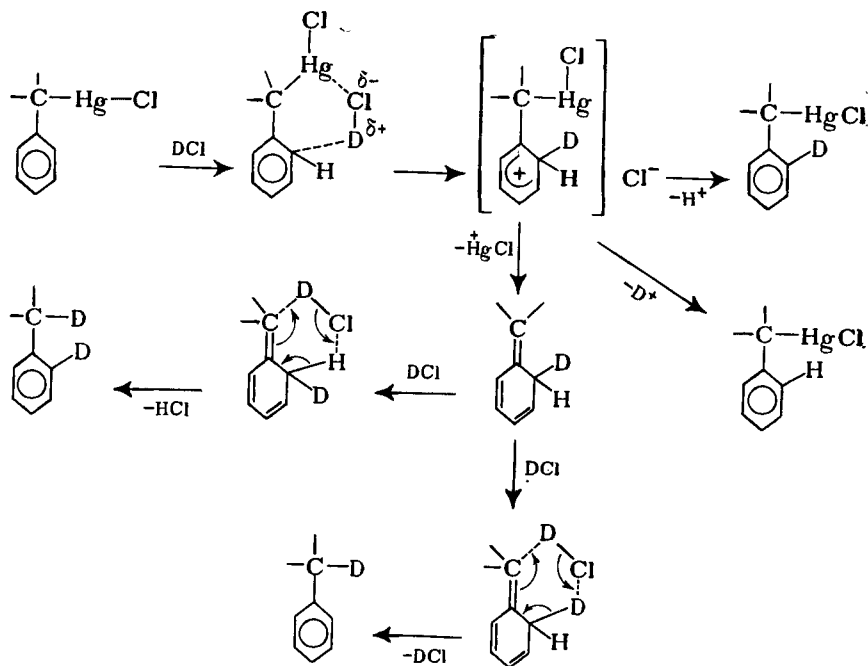


Для определения положения дейтерия в ядре бензилмеркурхлорид восстанавливали LiAlH_4 в толуол:



Методом ИК-спектроскопии было показано, что дейтерий практически содержится только в орто-положении.

С учетом всего изложенного механизм этой довольно сложной реакции бензилмеркурхлорида с DCl может быть, по-видимому, достаточно удовлетворительно изображен схемой:



Данному механизму не противоречат и полученные позднее данные^{62, 63} по дейтеролизу многочисленных замещенных по ядру бензилртутихлоридов.

В ароматическом ряду наиболее подробно изучен протолиз простейшего субстрата — фенилртутибромид хлористым и бромистым водородом ($X = \text{Cl}$ или Br)⁶⁴⁻⁶⁹:



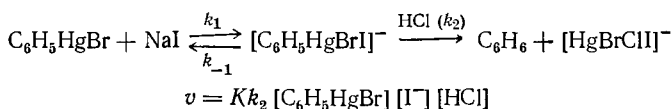
В водном диоксиде образующаяся хлорбромная ртуть оказывает тормозящее влияние на протолиз. Для устранения этого эффекта в систему добавлялся иодистый натрий. При этом оказалось, что хорошо выдерживается постоянство константы скорости второго порядка, но скорость возрастает примерно в 1000 раз. Показательно, что k_2 определяется не абсолютными величинами концентрации NaI и не отношением $[\text{NaI}] : [\text{HCl}]$, а отношением $[\text{NaI}] : [\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}]$ (табл. 11).

Таблица 11. Скорость протолиза фенилртутибромид действием HCl в 90%-ном водном диоксиде как функция отношения $[\text{NaI}] : [\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}]$

$[\text{HCl}]$, моль/л	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}]$, моль/л	$[\text{NaI}]$, моль/л	$\frac{[\text{NaI}]}{[\text{HCl}]}$	$\frac{[\text{NaI}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}]}$	$k \cdot 10^2$, л/(моль·сек)
0,0100	0,009	0,0630	6,3	7,0	27,2
0,0208	0,009	0,0630	3,0	7,0	27,2
0,0100	0,018	0,0630	6,3	3,5	19,7
0,0100	0,009	0,0315	3,15	3,5	19,6

Таким образом, кинетические данные свидетельствуют о специфическом взаимодействии между фенилртутибромидом и NaI , которое, однако, не заключается в образовании дифенилртути или фенилртутидида.

С помощью УФ-спектроскопии было получено прямое доказательство образования комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBrI}^-$, которое происходит практически мгновенно при концентрациях, применявшихся в кинетических измерениях (порядка 10^{-3} моль/л), но с измеримой скоростью при меньших концентрациях. Константа скорости k_2 линейно зависит от оптической плотности, характеризующей концентрацию указанного комплекса. Это является прямым указанием на то, что именно комплекс подвергается протолизу:



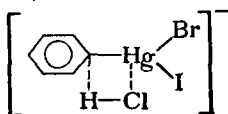
Равновесная концентрация комплекса может меняться в зависимости от температуры при недостаточно большом избытке NaI , но при

$$[\text{NaI}] : [\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}] > 5$$

весь фенилмеркуробромид в исследованном температурном интервале присутствует в виде комплекса, что позволило с достаточной точностью определить параметры уравнения Аррениуса:

$$E = 18,1 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^\ddagger = -5,6 \text{ э. ед.}$$

Рассмотренный случай нуклеофильного катализа в электрофильном замещении связан, очевидно, с повышением реакционной способности связи С—Hg вследствие ее дополнительной поляризации и с усилением нуклеофильности углерода:



В этом заключается отличие данного механизма от анионного катализа при галоиддемеркурировании (см. стр. 164) или изотопном обмене (см. стр. 12), когда анион усиливает способность электрофильного агента к нуклеофильному содействию и обеспечивает осуществление более выгодной замкнутой структуры переходного состояния.

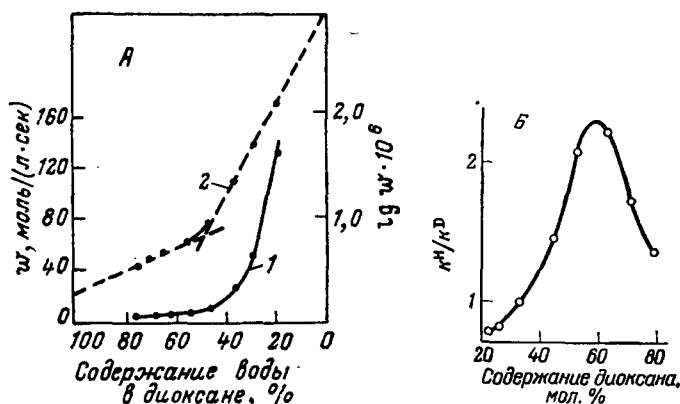


Рис. 8. Зависимость скорости протодемеркурирования C_6H_5HgBr (А) и изотопного эффекта k_H/k_D (Б) от состава смеси диоксан — вода.

Изменение концентрации воды в диоксане приводит к изменению кинетических закономерностей⁶⁵. При этом скорость реакции зависит от концентрации HCl , но не зависит от концентрации кислоты (при ацидолизе CCl_3COOH). Логарифм константы скорости протолиза под действием HCl линейно зависит от концентрации воды, причем в точке, соответствующей 85% диоксана и 15% воды имеется перегиб. В этой области изменяется кинетический порядок реакции (рис. 8, А, табл. 12) и далее наблюдаемые закономерности формально описываются уравнением первого порядка.

Таблица 12. Влияние концентрации водного диоксана на скорость и параметры активации протолиза феилмеркурбромид под действием HCl

Содержание воды в диоксане, объемн. %	$k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·сек)	$k_1 \cdot 10^4$, сек ⁻¹	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
5	129		17,1	-2,4
10	27,2		18,1	-5,6
20		6,5	18,5	-15,5
25		5,2	18,6	-16,1
30		4,3	19,6	-13,3
35		3,7	19,5	-10,5
40		2,6	21,7	-7,6

Увеличение содержания воды, как и при протолизе других ртутноорганических соединений^{12, 18, 71}, понижает скорость реакции, но этот эффект не коррелируется ни с константой кислотности H_0 , ни с активностью HCl в водном диоксане. В условиях реакции хлористый водород, по-видимому, находится частично в диссоциированном состоянии и, главным образом, в виде ионных пар, характер которых непрерывно меняется с изменением состава растворителя.

Природа кислоты оказывает значительное влияние на ход протолиза. Так, по хлористому водороду имеется определенный порядок 0,7. Показано, что катализ связан не с ионами H^+ или Cl^- , а с молекулами HCl в виде ионных пар. Монохлоруксусная, фосфорная и трихлоруксусная кислоты в водном диоксане, содержащем от 10 до 35% воды, дают кинетику первого порядка с весьма близкими величинами k_1 , причем для трихлоруксусной кислотного катализа не наблюдается. Зависимость скорости реакции от содержания воды в диоксане сложна и неодинакова для разных кислот.

Протолиз феилмеркурбромид изучен также в смесях диоксана или диметилформаида с другими гидроксилсодержащими растворителями, кроме воды⁶⁷ (табл. 13).

Таблица 13. Константы скорости реакции протодемеркурирования C_6H_5HgBr под действием HCl в присутствии NaI в различных растворителях⁶⁷ ($40^\circ C$) $[NaI]:[C_6H_5HgBr] = 7$

Растворитель	ϵ	Кинетика определялась в системе	$k_1 \cdot 10^4$, сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·сек)
Вода	81	Вода—диоксан	1,8	
Этиленгликоль	40	Этиленгликоль—диоксан	25	
Диметилсульфоксид	49	В присутствии NaBr при $50^\circ C$		12
Диметилформаид	37	Диметилформаид—этиленгликоль		50
Диоксан	2,2	Диоксан—вода		1150
	2,3	Диоксан—этиленгликоль		1200
Бензол		Бензол—метанол		2700

Постепенное увеличение содержания спирта всегда вызывает сначала уменьшение скорости реакции, а затем изменение кинетических закономерностей. Добавка метанола к неполярному растворителю (бензолу) также вызывает уменьшение скорости бимолекулярного протолиза. Экстраполяцией вычислены значения скоростей реакции в индивидуальных растворителях.

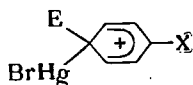
Как видно из данных табл. 13, скорость протолиза резко возрастает при переходе от полярных растворителей к неполярным, что согласуется с ион-дипольным характером взаимодействия. Интересно, что протонный характер растворителя способствует изменению механизма реакции.

Изотопный эффект протодемеркурирования C_6H_5HgBr в системе диоксан—DCI— D_2O достигает максимального значения ($k^H/k^D = 2,3$) в пограничной точке между двумя механизмами (см. рис. 8, Б). Наблюдаемый изотопный эффект является сложным, он отражает как замену HCl на DCI, так и вторичный изотопный эффект растворителя, связанный с тем, что D_2O , по-видимому, образует более прочные сольватные оболочки вокруг ионных пар HCl, чем H_2O . Полученные данные, несомненно, свидетельствуют о существовании двух типов механизмов протодемеркурирования фенилмеркурбромидов, которые реализуются в различных системах растворителей. Однако природа второго механизма, описываемого формально кинетическими закономерностями первого порядка, пока неясна.

Влияние структурных факторов на скорость протолиза пара-замещенных фенилмеркурбромидов $n-XC_6H_4HgBr$ под действием HCl изучено⁶⁷ в ДМФ с использованием в качестве катализатора бромистого натрия при $[NaBr] : [XC_6H_4HgBr] = 7$. Получены следующие значения k_2 :

	$k_2 \cdot 10^2$ (при 17 °C), л/(моль·сек)		$k_2 \cdot 10^2$ (при 17 °C), л/(моль·сек)
OCN_3	220	I	4,9
$NHCO_2CH_3$	10,1	Br	3,1
OC_6H_5	64	$COOC_2H_5$	1,2
CH_3	28,8	NO_2	0,37
H	8		

Влияние заместителей (как и в случае галогенирования арилмеркурбромидов) обычное для ароматического электрофильного замещения. Это означает, что определяющей скоростью стадией реакции является электрофильная атака протона на ароматический атом углерода. Влияние заместителей описывается уравнением Гамметта при использовании σ^+ с $\rho = -1,77$ (рис. 9). Возможность корреляции только при использовании констант σ^+ , по-видимому, свидетельствует о прямом сопряжении заместителя с реакционным центром, т. е. переходное состояние реакции должно быть ближе к σ -комплексу (E — электрофил):



Естественно, что наличие координации между нуклеофильной частью электрофильного агента и атомом ртути приводит к уменьшению значения ρ по сравнению с другими реакциями электрофильного ароматического замещения.

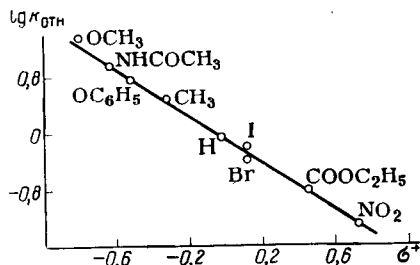


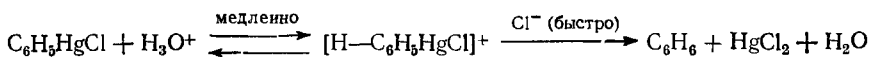
Рис. 9. Зависимость $k_{отн}$ от σ^+ для реакции протодемеркурирования HCl в ДМФ в присутствии NaBr.

Изучалось также влияние заместителей на скорость протодемеркурирования фенолмеркурхлоридов хлористым водородом в водно-спиртовой среде⁷². Константы скорости и параметры активации этой реакции в зависимости от заместителей приведены ниже:

X	$k_2 \cdot 10^5$ (при 60 °C), л/(моль·сек)	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
<i>p</i> -CH ₃	31,6	24	-5
<i>m</i> -CH ₃	8,81	25	-3
<i>p</i> -OCH ₃	8,22	19	-14
H	5,76	23	-12
<i>m</i> -OCH ₃	3,24	21	-18
<i>p</i> -Cl	2,96	23	-14
<i>m</i> -Cl	1,45	23	-16

Как и в работе⁶⁷, показано, что влияние заместителей подчиняется уравнению Гамметта при использовании σ^+ . Однако селективность реакции в этом растворителе значительно больше ($\rho = -2,44$).

По мнению авторов⁷², механизм реакции состоит в медленном протонировании фенолмеркурхлорида с последующей быстрой атакой образующегося комплекса хлорид-ионом



Если анион кислоты обладает малым сродством к атому ртути, лимитирующей становится вторая стадия реакции. По этой причине с такими кислотами, как HClO₄, H₂SO₄ и HF, реакция не идет. Для HCl изменение лимитирующей стадии могло бы произойти при малых концентрациях хлорид-ионов и высокой кислотности, т. е. при условии, когда все вещество находится в протонированной форме. Однако из-за низкой основности фенолмеркурхлорида такое положение, по мнению авторов, никогда не достигается.

В тех же условиях скорость протолиза 2-фурил- и 2-тиенилмеркурхлоридов возрастает с увеличением концентрации хлорид-ионов.

Исходя из этого, было высказано предположение⁷², что при достаточном количестве ионов хлора в реакционной смеси в реакции могут принимать участие комплексы $RHgCl_2^-$ и $RHgCl_3^{2-}$.

В работе⁷² сопоставлены относительные скорости и параметры активации протолиза хлормеркувропроизводных различных гетероциклов $RHgCl$:

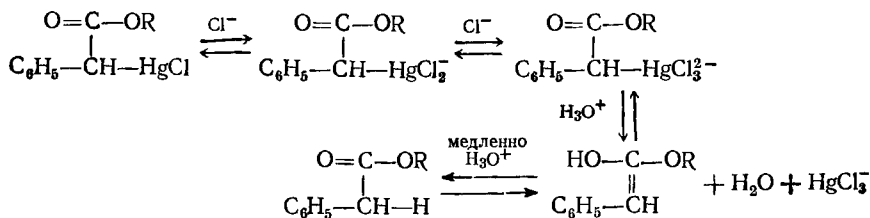
R в $RHgCl$	$k_{отн}^{70^\circ C}$ (при $70^\circ C$)	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Фенил	1	23	-12
3-Фурил	150	16	-21
2-Тиенил	1700	15	-20
3-Селененил	3800	14	-18
2-Фурил	4000	18	-9

А. Н. Несмеянов и сотр.²⁶⁻²⁸ исследовали ацидолиз ряда замещенных ферроценилмеркурхлоридов $XC_5H_4FeC_5H_4HgCl$ хлористым водородом в 90%-ном водном диоксане; кинетика реакции следовала второму порядку. Полученные результаты авторы рассматривают как доказательство способности ферроценовой системы проводить электронное влияние заместителей по индуктивному механизму.

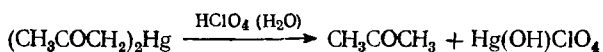
Интересно сравнить реакционную способность соединений типа R_2Hg и $RHgX$ по отношению к протолизу. Естественно ожидать, что при переходе от фенилмеркурбромида к дифенилртути резко уменьшится способность атома ртути к координации и комплексообразованию, но углерод станет более доступным для электрофильной атаки. Последнее обстоятельство оказывается столь существенным, что для дифенилртути удастся осуществить протолиз под действием кислот, анион которых неспособен к координации (например, под действием хлорной кислоты в среде уксусной кислоты), т. е. реализовать открытую структуру переходного состояния (механизм S_E2)¹⁷, а также в определенных условиях осуществить протолиз под действием карбоновых кислот^{12, 73}.

Выше рассматривалось много примеров ускорения протолиза рутноорганических соединений под действием галогенид-ионов или других нуклеофильных агентов. Кинетические исследования отчетливо доказывают существование явления нуклеофильного катализа в электрофильном замещении^{48, 73}, которое имеет общее значение, особенно для химии металлоорганических соединений. В тех случаях, когда структура металлоорганического соединения обеспечивает достаточную стабилизацию карбаниона, образующегося при гетеролизе связи углерод — металл, нуклеофильный катализ приводит к осуществлению мономолекулярного механизма S_E1 (см. гл. 6). Этим объясняются ранее казавшиеся непонятными случаи, когда довольно устойчивые соединения претерпевают быстрый гидролиз в водном растворе в присутствии, например, галогенид-ионов. Так, в этих условиях подвергаются гидролизу перфторалкильные и перфторарильные производные ртути⁷⁴. В отсутствие кислот, при нейтральном pH происходит разрыв связи углерод — ртуть в α -меркурированных эфирах фенилуксусной кислоты. Кинетическое ис-

следование⁷⁵ позволило предложить для этого случая механизм с промежуточным образованием енольной формы фенилуксусного эфира:



Изучена кинетика расщепления диацетонилртути водной хлорной кислотой²²²:

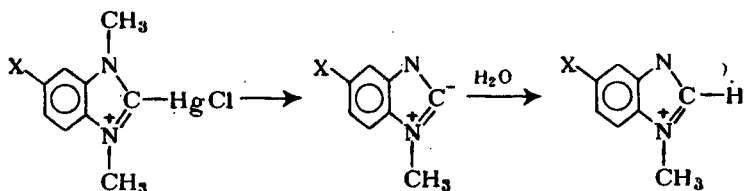


Лимитирующая стадия сложного процесса — протонирование енольной формы ацетона с изомеризацией.

Подробное исследование ацидолиза 4-пиридилметилмеркургалогенида в каталитических условиях⁷⁶⁻⁷⁸ привело к заключению, что происходит катализируемый хлорид-ионами мономолекулярный гетеролиз связи ртуть — углерод, причем преобладающим направлением реакции ионной пары является ее возврат к исходному соединению. Исследование сложной системы, в которой протекают одновременно протолиз и обмен с меченой сулемой (см. стр. 27), позволило составить ряд активности электрофилов в данной реакции, причем в этом ряду сольватированный протон заметно уступает сулеме и аниону HgCl_3^- :

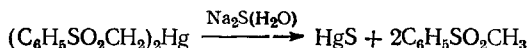


Мономолекулярный протолиз по механизму S_E1 был обнаружен для 2-хлормеркур-1,3-диметилбензимидазолиевого иона²²³:



Этот ртутьорганический катион стабилен в водном растворе HClO_4 при 65°C , но быстро разлагается при добавлении хлорид-ионов. Для всех заместителей в ароматическом ядре преобладает одноанионный катализ, $\rho = 1,4$.

Интересно поведение α -меркурированных сульфонов⁷⁹. Разложение симметричного соединения соляной кислотой (реакция S_E2) происходит только при длительном кипячении, тогда как в водно-спиртовой среде легкий гидролиз вызывают уже KI или Na_2S :



Соответственно в α -фенилмеркурметилфенилсульфоне при бимолекулярной электрофильной атаке HCl или нуклеофильной атаке на ртуть протолизу подвергаются разные связи C—Hg:



Протолиз диарилртутных соединений был осуществлен также действием арилсульфоновых и арилсульфиновых кислот в эфире и хлороформе, причем отщепляется только один органический радикал²²⁵.

ПРОТОЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ

Замена магния, цинка или кадмия на водород, является простейшим примером электрофильного замещения, однако механизм этой реакции значительно менее изучен, чем, например, обмен радикалами (см. гл. 1).

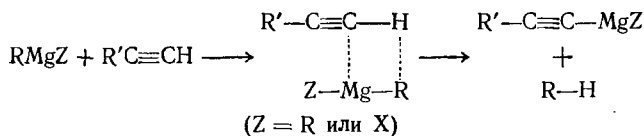
В работах американских авторов⁸⁰⁻⁸⁵ исследован протолиз магнийорганических соединений R_2Mg и $RMgX$ под действием CN -кислоты (обычно гексина-1) в различных растворителях. В диэтиловом эфире реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов, и выполняется зависимость $\lg k_2$ от σ Гамметта, $\rho = -2,5$. Ряды реакционной способности CN -кислот типа $AlkC\equiv CH$ для R_2Mg и $RMgX$ совпадают:



С увеличением основности растворителя (в ряду эфиров) обнаружено падение скорости реакции⁸⁴. Хасимото и сотр.⁸⁷ исследовали влияние природы растворителя на кинетику реакции. В диэтиловом и дибутиловом эфире, где реактив Гриньяра (судя по эбуллиоскопическим данным) является димером, реакция имеет общий второй порядок, в тетрагидрофуране, где реактив Гриньяра мономерен, — третий (первый по гексину-1 и второй по C_2H_5MgBr), а в диэтиловом эфире диэтиленгликоля — промежуточный (2,5). Это позволило авторам предположить, что в процессе реакции образуется комплекс между ацетиленовым соединением и $RMgX$, который затем атакуется второй молекулой $RMgX$.

Отсутствие прямой корреляции между скоростью протолиза магнийорганических соединений и кислотностью алкина⁸² подтверж-

дает замкнутую четырехцентровую структуру переходного состояния^{80, 86}:



Однако большой изотопный эффект, наблюдавшийся в реакции бутина-1 с диэтилмагнием и этилмагнийбромидом⁸⁰ ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 2,8$ и $4,35$ соответственно), по мнению авторов, указывает на то, что в этом циклическом переходном состоянии разрыв связи С—Н важнее, чем образование связи С—Mg (т. е. механизм приближается к карбанионному по отношению к СН-кислоте).

Более подробное исследование кинетических изотопных эффектов в реакции фенольных и бензильных производных магния (а также лития и натрия) с различными донорами протонов, проведенное Поккером и Экснером⁸⁸, выявило существенное различие между ОН- и СН-кислотами. В эфирных растворителях для ОН-кислот (вода и спирты) изотопный эффект мал ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 1,0-1,5$), что, по мнению авторов, свидетельствует о предварительной координации гидроксильного соединения с металлом с вытеснением молекулы растворителя. Напротив, при реакциях с СН-кислотами наблюдаются очень большие изотопные эффекты (до 8,2 для реакции флуорена с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$).

Ниже приведены кинетические изотопные эффекты при реакции металлоорганических соединений с фенилацетиленом:

	$k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ в ТГФ
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$	6,2	3,4
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$	5,4	3,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	5,2	3,0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$	4,6	3,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$	2,2	2,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	2,4	1,4

Таким образом подтверждается, что в случае протолиза СН-кислотами в стадии, определяющей скорость реакции, происходит разрыв связи углерод—водород. При этом величина изотопного эффекта зависит от скорости реакции, что было объяснено на основе теории кинетических изотопных эффектов.

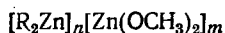
Протолиз аллильных магнийорганических соединений в значительной мере происходит с переносом реакционного центра. Так, кротилмагнийгалогениды⁸⁹ дают смесь бутена-1 и изомерных *цис*-, *транс*-бутенов-2, причем соотношение продуктов сложным образом зависит от природы растворителя и донора протона (табл. 14).

Протолиз диалкильных производных цинка изучался с применением в качестве донора протона спиртов⁹⁰⁻⁹⁴, тиолов⁹⁴, а также

Таблица 14. Зависимость состава продуктов протолиза кротилмагнийбромида от условий реакции⁸⁹

Растворитель	Донор протона	Выход продуктов, %		
		бутен-1	цис-бутен-2	транс-бутен-2
Диэтиловый эфир	Вода	75	14	11
Тетрагидрофуран	Вода	55	25	20
Диэтиловый эфир—метанол	Вода	40	47	13
Диэтиловый эфир	Этанол	80	9	11
Диэтиловый эфир	Фенилацетилен	95	4	1
Без растворителя	Фенилацетилен	36	50	14

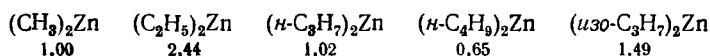
аминов и фосфинов⁹⁴⁻⁹⁶. Реакция со спиртами осложняется склонностью R_2Zn и продуктов частичного протолиза к образованию ассоциатов. Показано, что при метанолизе диметил- и дифенилцинка образуются агрегаты различного состава общей формулы



Из раствора удалось выделить в кристаллической форме индивидуальные соединения^{93, 97}



Абрахам и Хилл⁹⁶ исследовали кинетику расщепления диалкилцинка *n*-толуидином в эфирных средах. По относительным скоростям бимолекулярной реакции гомологичные соединения располагаются в ряд:



Авторы рассматривают как возможные механизмы S_E2 , S_{Ei} и предложенный ими механизм S_{ECi} , характерной чертой которого является нуклеофильная атака по атому элемента, предшествующая разрыву связи элемент — углерод*. Слабое влияние растворителей и эффект заместителей, по-видимому, согласуются с замкнутой структурой переходного состояния.

Изучена также кинетика реакции диалкилцинка с дифениламином и влияние на нее нуклеофильных добавок²⁰¹.

Реакционная способность кадмийорганических соединений по отношению к донорам протонов изучены очень мало. Найдено, что

* Такие механизмы обсуждаются в литературе на протяжении ряда лет. Указанные авторы впервые предложили для них специальное обозначение (буква *S* означает Coordination).

Реакция изучалась в муравьиной кислоте с малыми добавками диметоксиэтана и воды. В этих условиях также наблюдался общий кислотный катализ. Однако при применении буфера, когда концентрация муравьиной кислоты постоянна, а варьируется лишь концентрация HCOONa , при изменении содержания соли от 0,05 до 0,2 моль/л, что соответствует изменению кислотности среды в 10 раз, скорость реакции остается практически постоянной ($k_1 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$). Этот факт может быть объяснен, если предположить, что катализ осуществляется молекулами HCOOH . При $H_0 = 0,2$ наблюдается увеличение скорости реакции, т. е. каталитическое действие начинают проявлять ионы H_3O^+ и HCOOH_2^+ .

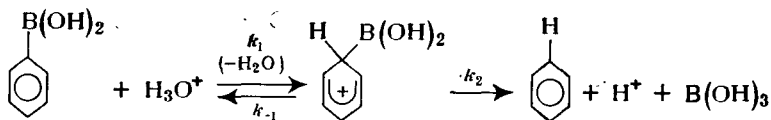
По Гамметту наличие линейной зависимости $\lg k$ от H_0 трактуется как механизм $A-1^{105}$, при котором происходит мономолекулярная обратимая передача протона к субстрату с дальнейшим превращением сопряженной кислоты, образовавшейся из реагента, в продукт реакции. Однако было показано¹⁰⁴, что возможны кислотно-катализируемые реакции с линейной зависимостью такого же типа, где в определяющей скорости стадии происходит протонирование веществ, т. е. возможен механизм $A-S_E2$ и корреляция скорости реакции с функцией кислотности. Таким образом, наличие линейной зависимости $\lg k$ от H_0 не может быть критерием выбора между механизмами $A-1$ и $A-S_E2$. Однако результаты, полученные при применении фосфатного и ацетатного буферов, легко интерпретируются только с позиций общего кислотного катализа, что позволяет исключить механизм $A-1$. Остается сделать выбор между механизмом, где медленной стадией является передача протона от кислоты к веществу (механизм $A-S_E2$) и механизмом, при котором происходит равновесная передача протона в быстрой стадии и медленная атака образующегося промежуточного соединения сопряженной кислоте основанием (механизм $A-2$). В качестве критерия для выбора механизма использованы результаты изучения изотопного эффекта среды. Для реакции *n*-анизилборной кислоты с 6,3 М H_2SO_4 в воде $k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 3,7$. Установлена линейная зависимость между константой скорости реакции и содержанием дейтерия в растворителе:

$$\lg k = f(n), \quad \text{где } n = \frac{[\text{D}]}{[\text{H}] + [\text{D}]}$$

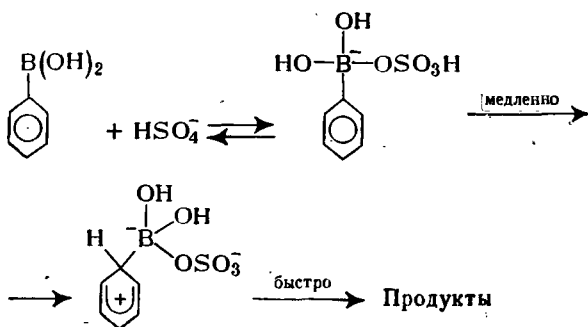
Для реакции 2,6-диметоксифенилборной кислоты с HClO_4 обнаружен более слабый изотопный эффект: $k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 1,65$. В этом случае зависимость константы скорости от содержания дейтерия оказалась нелинейной.

Полученные результаты можно объяснить, приняв во внимание тот факт, что в D_2O при одинаковой концентрации кислоты вещество превращается в сопряженную кислоту быстрее, чем в воде¹⁰⁴. Вследствие этого реакция, протекающая по механизму $A-2$, имеет большую скорость в D_2O . Если же передача протона является медленной

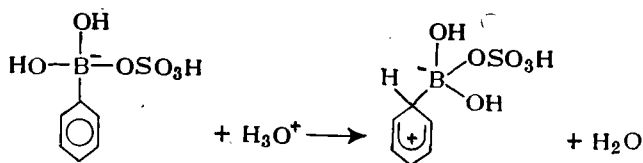
стадий, реакция будет протекать медленнее в D_2O . Таким образом, экспериментальные данные соответствуют механизму $A - S_E2$:



Возможное объяснение различия в изотопных эффектах для серной кислоты и разбавленной хлорной кислоты состоит в том, что в хлорной кислоте реагентом является только ион гидроксония, а в серной кислоте (6,3 M) это H_2SO_4 и HSO_4^- , причем известно, что более слабой кислоте соответствует больший изотопный эффект. Участие бисульфат-иона может быть интерпретировано следующим образом:



Однако в медленной стадии наряду с приведенным внутримолекулярным протонированием (механизм $A - S_E2$) возможно также участие иона гидроксония:



При изучении влияния заместителей в реакциях с водными H_2SO_4 и HClO_4 в избытке кислот во всех случаях был получен хороший первый порядок (за исключением реакции с CF_3 -заместителем, который подвергается гидролизу). Константы скорости, как и в предыдущих случаях, линейно зависели от функции кислотности. Однако, для *m*-фтор-, *m*-хлор- и *m*-бромпроизводных в области $H_0 = 5,5$ происходил перегиб кривых таким образом, что большим кислотностям соответствовали большие наклоны кривых. Этот факт заставил предположить существование двух различных механизмов

реакции в средах с малой и большой кислотностью. В пользу этого предположения говорит также тот факт, что при $H_0 < 5$ температура не влияет на наклоны указанных кривых, а при $H_0 > 5-5,5$

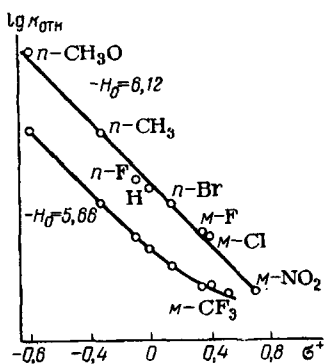


Рис. 10. Зависимость $\lg k_{отн}$ от σ^+ для реакции протодоборирования $AgB(OH)_2$ при $-H_0 = 6,12$ и $5,66$.

с ростом температуры наклон уменьшается. Наличие двух механизмов подтверждается также различием параметров активации, найденных для соединений с разными заместителями в различных средах. Одним из возможных объяснений двойственности механизма может быть химическое изменение субстрата в зависимости от кислотности среды. Можно предположить, что увеличение концентрации кислоты и вследствие этого увеличение дегидратирующей способности растворителя способствует превращению фенолборной кислоты в ее ангидрид, причем это превращение достигает максимума при $H_0 = 5-5,5$ (в 66-70%-ной серной кислоте). Другое возможное объяснение — изменение характера сольватации протона, соответствующее переходу от $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ к $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Заместители по своему влиянию на скорость данной реакции располагаются в следующий ряд:

	$k_{отн}$		$k_{отн}$
<i>p</i> -OCH ₃	22 400	<i>p</i> -Br	0,3
<i>p</i> -CH ₃	66	<i>m</i> -F	0,032
<i>p</i> -F	2,1	<i>m</i> -Cl	0,025
H	1	<i>m</i> -NO ₂	0,00041

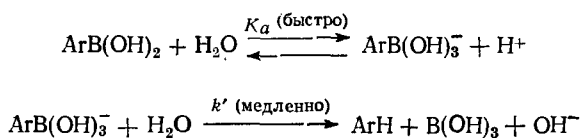
Выполняется зависимость логарифма константы скорости от σ^+ с $\rho = -5,2$ (рис. 10) подтверждающая, что протодоборирование является типичной реакцией электрофильного замещения. В табл. 15 приведены параметры активации для ряда замещенных фенолборных кислот в различных средах.

Из данных табл. 15 вытекает, что изменения в скорости протолитиза для различных заместителей определяются величиной энергии активации и что в относительно менее кислой среде E заметно выше, чем в более кислой среде. При этом, если значения E с увеличением кислотности понижаются, то значения ΔS^\ddagger не изменяются столь однозначно. Например, для метоксигруппы при переходе от 30%-ной $HClO_4$ (3,6 M) к 30%-ной H_2SO_4 (3,7 M) и далее к 38%-ной H_3PO_4 (4,8 M) уменьшаются и E , и ΔS^\ddagger , а при изменении кислотности H_3PO_4 уменьшается лишь значение E , в то время как ΔS^\ddagger остается более или менее постоянной. Аналогичные изменения можно проследить и для других заместителей.

Таблица 15. Параметры активации реакции протодоборирования замещенных феилборных кислот $\text{XС}_6\text{H}_4\text{В}(\text{OH})_2$

X	Среда	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
n-CH ₃ O	HClO ₄ , 30%-ная	23,6	-5,2
	H ₂ SO ₄ , 30%-ная	21,1	-12,0
	H ₃ PO ₄ , 38%-ная	18,1	-23,9
	H ₃ PO ₄ , 48%-ная	17,5	-22,6
	H ₃ PO ₄ , 58%-ная	15,0	-26,1
n-CH ₃	H ₂ SO ₄ , 30%-ная	21,1	-22,6
	H ₂ SO ₄ , 55%-ная	20,2	-25,5
	H ₃ PO ₄ , 58%-ная	18,2	-23,8
	H ₃ PO ₄ , 68%-ная	17,1	-22,3
	H ₃ PO ₄ , 72%-ная	15,7	-25,1
n-F	H ₂ SO ₄ , 30%-ная	22,3	-22,4
	H ₂ SO ₄ , 55%-ная	21,7	-16,2
m-F	H ₂ SO ₄ , 55%-ная	23,1	-19,5
	H ₂ SO ₄ , 64%-ная	23,0	-18,7
	H ₂ SO ₄ , 83%-ная	17,1	-22,9
H	H ₂ SO ₄ , 72%-ная	18,3	-19,8

Впоследствии Куивила с сотр.¹⁰³ предложили механизм протолитиза арилборных кислот с участием в качестве реагирующего субстрата боратного иона:



Зная константы диссоциации арилборных кислот, можно вычислить истинные константы скорости реакции k' :

$$k' = k_{\text{набл}} [\text{H}^+] / \text{const} \cdot K_a$$

$$\text{где } K_a = \frac{[\text{BA}^-][\text{H}^+]}{[\text{BAH}]} = \frac{[\text{BA}^-][\text{H}^+]}{[\text{BAH}]_c - [\text{BA}^-]}$$

где $[\text{BA}^-]$ — концентрация боратного иона, $[\text{BAH}]$ — истинная, а $[\text{BAH}]_c$ — стехиометрическая концентрация борной кислоты.

С помощью этого уравнения авторы¹⁰³ определили значения k' для ряда замещенных арилборных кислот (табл. 16).

Как видно из данных табл. 16, реальную ценность для корреляций представляют только значения k' , хотя они и определены недостаточно точно, тогда как величины $k_{\text{набл}}$ увеличиваются при введении

Таблица 16. Влияние заместителей на скорость гидролиза арилборных кислот $\text{XC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ в водном буфере $\text{CH}_2(\text{COOH})_2-\text{CH}_2(\text{COONa})_2$ при 90°C , $\mu = 0,14$

X	$k_{\text{набл}} \cdot 10^6$, сек ⁻¹	$K_a \cdot 10^{10}$	$k' \cdot 10^6$, л/(моль·сек)	$\lg k'/k_{\text{набл}}$
H	0,145	7,59	0,688	0
<i>p</i> -OCH ₃	0,610	2,57	8,54	1,09
<i>p</i> -CH ₃	0,260	3,02	3,10	0,254
<i>p</i> -Cl	0,187	20,9	0,322	-0,330
<i>p</i> -F	0,250	9,33	0,966	0,148
<i>o</i> -OCH ₃	1,53	2,14	25,8	1,58
<i>o</i> -CH ₃	0,360	1,02	12,6	1,27
<i>o</i> -Cl	8,60	26,9	12,0	1,24
<i>o</i> -F	11,1	56,2	7,14	1,02
<i>m</i> -OCH ₃	0,343	16,6	0,744	0,034
<i>m</i> -CH ₃	0,294	7,08	1,50	0,338
<i>m</i> -Cl	0,217	51,3	0,152	-0,656
<i>m</i> -F	0,332	57,5	0,208	-0,520
2,6-(OCH ₃) ₂	18,1	0,295	2200	3,51

Примечание. Значения K_a определены в 25%-ном метаноле при 25°C .

заместителя любой природы. Оказалось, что значения $\lg k'/k_{\text{набл}}$ не коррелируются с σ^+ Брауна; применение уравнения Юкава — Цуно с $r = 0,5$ также дает большой разброс результатов, однако при использовании обычных σ -констант Гамметта (рис. 11) получается достаточно хорошая линейная зависимость с $\rho = -2,32$. Удовлетворительная корреляция с применением «нормальных» констант σ и малое значение ρ заставляют предполагать отсутствие значительной делокализации положительного заряда в бензольном кольце. Механизм S_E1

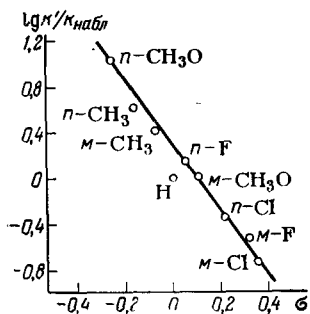
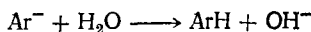
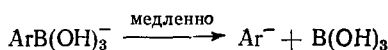
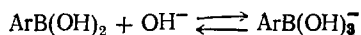


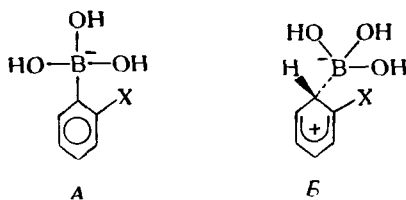
Рис. 11. Зависимость $\lg k'_{\text{отн}}$ от σ^+ для реакции протодеривирования $\text{AgB}(\text{OH})_2$.



маловероятен (даже в случае некатализируемой реакции), так как при нем должен был наблюдаться иной порядок влияния заместителей.

Влияние орто-заместителей не описывается уравнением Тафта; предполагается, что это отклонение является следствием наложения нескольких эффектов (стерического, электростатического и образования водо-

родной связи), по-разному проявляющихся в исходном соединении А и в переходном состоянии Б:



На примере 2,6-диметоксифенилборной кислоты подробно исследована зависимость скорости протодоборирования от рН раствора. Оказалось, что кривая зависимости $\lg k$ от рН имеет ярко выраженный минимум в районе рН 4—5 (в этой области протекает некатализируемая реакция с $k = 0,63 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$); до рН 3,3 и выше рН 5,8 зависимость линейна. Линейность в интервале рН 6,0—6,7 с положительным углом наклона прямой подтверждает двухстадийный механизм реакции с образованием в быстрой стадии боратного аниона.

Браун и сотр.¹⁰⁶ сравнили константы скорости протодоборирования фенолборной и тиенилборных кислот водной хлорной кислотой и получили следующий ряд относительных констант скоростей:

$$\text{Фенил:Тиенил-3:Тиенил-2} = 1:7,1 \cdot 10^8:8,5 \cdot 10^8$$

В ходе исследования фотозамещения различных групп в ароматических системах Хавинга и сотр.¹⁰⁷ нашли, что при УФ-облучении спиртовых растворов ферроценил-, пиридил- и нитрофенилборных кислот разрывается связь углерод — бор. Протодоборирование проходит гладко, без образования побочных продуктов. Изучено влияние кислотности среды, которое неодинаково для различных субстратов.

Ханштейн и Трейлор³¹ исследовали протолиз бензилборной кислоты параллельно с протолизом дибензилртути (см. стр. 90) с целью изучения свойств связи бензильный углерод — элемент*. Гидролиз в щелочной D_2O дает только $C_6H_5CH_2D$, но в присутствии винной кислоты (рН 0,7) при нагревании происходит обмен в ядре и в метильной группе с образованием $DC_6H_4CH_2B(OH)_2$, $C_6H_5CH_2D$ и $DC_6H_4CH_2D$. Отношение констант скоростей

$$k_1:k_2:k_3 = 1:2,2:4,7$$

Механизм протолиза чисто алифатических производных бора был изучен в работе Торопчера, Десси и Грина¹⁰⁸ с целью демонстрации общности концепции нуклеофильного содействия в ряду элементо-

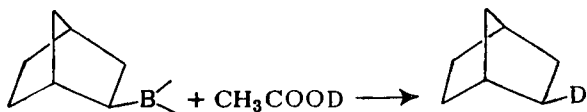
* Недавно Трейлор и сотр.²⁰² развили теорию гиперконъюгации связи металл — углерод, объясняющую поведение, в частности, металлоорганических соединений бензильного типа.

Влияние внутримолекулярной координации оказывается более существенным, чем «внешний» катализ под влиянием соединений с близкой нуклеофильностью. Так, на примере реакции с *n*-каприловой кислотой обнаружено, что скорость реакции не изменяется при добавлении этилацетата и трифторуксусной кислоты. Авторы предполагают, что столь важный эффект «внутреннего» содействия связан с увеличением электрофильности (кислотности) протона при образовании связи между кислородом и бором. Однако, по-видимому, основной причиной, как и для ртутноорганических соединений, является энергетическая выгодность образования замкнутого переходного состояния, так как иначе реакция могла бы осуществляться под действием более электрофильного протона. Важность нуклеофильной координации подтверждается тем, что протолиз триэтилбора осуществляется такой слабой кислотой, как ацетамид. Тиофенол реагирует значительно быстрее фенола вследствие лучшей координирующей способности серы. Наконец, при сравнимой кислотности и одинаковой возможности координации существенную роль играет пространственный фактор; например, смесь фенола и пиридина реагирует значительно быстрее, чем 8-оксихинолин.

В связи с тем, что замена CH_3COOH на CH_3COOD вызывает значительный изотопный эффект ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 3,3$), авторы¹⁰⁸ считают, что стадией, определяющей скорость реакции, является передача протона, а нуклеофильная координация происходит в предкинетической стадии, однако именно на этой стадии проявляется влияние заместителей. Рассмотренный пример является прекрасной иллюстрацией важности нуклеофильной координации по элементу в реакциях электрофильного замещения.

Протолиз несимметричных борорганических соединений под действием пропионовой кислоты в диглиме изучался в работе²²¹. Первая группа удаляется значительно быстрее последующих.

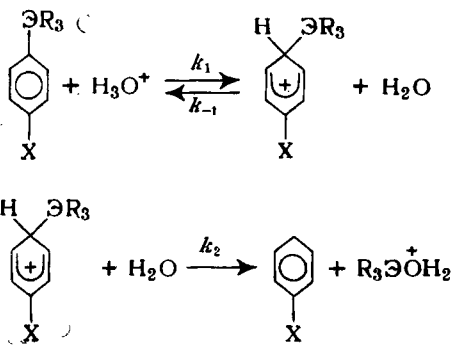
На примере *экзо*-норборнилборана²⁰³ было показано, что дейтеролиз связи бор — углерод протекает с сохранением конфигурации



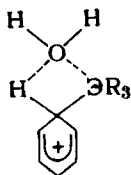
ПРОТОДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Химия органических производных элементов главной подгруппы IV группы — кремния, германия, олова и свинца — широко разработана в синтетическом аспекте и довольно подробно исследована в отношении механизмов реакций, уступая в этом только ртути. Многие авторы, в особенности Иборн, Бенкесер и другие, изучали кислотное расщепление связи углерод — элемент. Большей частью

использовались соединения типа $\text{Ar}\text{ЭAlk}_3$, что позволяло проводить расщепление только одной, наиболее лабильной связи элемент — арил и изучать закономерности электрофильного ароматического замещения. Для всех элементов этой подгруппы IV группы подробно изучено влияние заместителей на скорость протолиза. Механизм реакции в общем виде может быть выражен схемой:



Однако при этом остается нерешенным вопрос о лимитирующей стадии реакции. Кроме того, приведенная схема в явном виде не отражает возможности нуклеофильной координации, которая может привести к образованию замкнутого переходного состояния, что особенно вероятно при наличии довольно доступных вакантных *d*-орбиталей у элементов IV группы. Например:

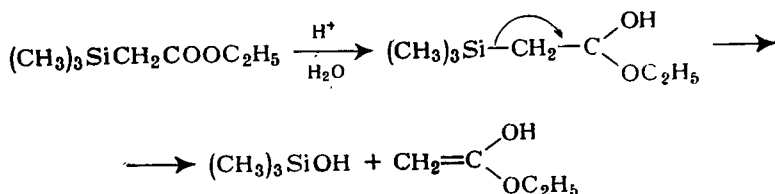


Кислотное расщепление связи C—Si обнаружено давно*. Еще в 1901 г. один из основателей кремнийорганической химии — Киппинг¹⁰⁹ указал, что HCl в уксусной кислоте при нагревании медленно расщепляет тетрафенилсилан до бензола со следами трифенилсиланола. В работах Гилмана и сотр.^{110–112}, посвященных изучению химических свойств силанов, значительное место принадлежит реакции с сухим хлористым водородом. Порядок легкости отщепления органических радикалов согласуется с рядами, полученными для протолиза соединений ртути и свинца: 2-тиенил > *n*-анизил ~ *n*-диметиламинофенил > *n*-толил > фенил > *n*-хлорфенил > бензил ~ ~β-фенилэтил.

* Многие аспекты химии кремния освещены в монографиях^{115,116}.

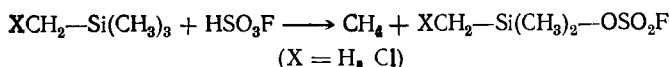
Не удалось подвергнуть протолизу действием HCl в уксусной кислоте диметилсилильные производные дибензтиофен-S,S-диоксида.

Эфиры триметилсилилуксусной кислоты при действии разбавленной соляной кислоты или хлористого водорода претерпевают протодесилилирование¹¹³, для которого предложен механизм с переносом реакционного центра:

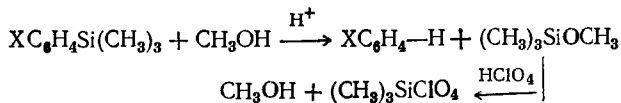


Триметилаллилсилан, наряду с присоединением по двойной связи таких реагентов, как HCl, реагирует с расщеплением связи кремний — углерод¹¹⁴, вероятно, с аллильной перегруппировкой.

Сравнительная легкость отщепления от кремния различных алкильных групп рассмотрена в работах²⁰⁴⁻²⁰⁶. В частности, найдено, что протолиз метилэтилпропилбензилсилана дает метан. Исключительное отщепление метильной группы наблюдалось и при действии серной кислоты на β-триметилсилилпропионовую кислоту. Недавно исследована кинетика протолиза тетраалкилсиланов фторсульфоновой кислотой; определяющей скоростью стадией является электрофильная атака по углероду^{207, 208}:



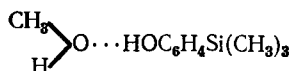
Подробно изучено влияние заместителей в бензольном кольце ароматических производных кремния на скорость протолиза. При протолизе арилтриметилсиланов хлорной кислотой в водном метаноле по схеме



получены следующие относительные значения констант скорости реакции:

X	k _{отн}	X	k _{отн}	X	k _{отн}
<i>n</i> -Br	0,10	<i>m</i> -CH ₂ Si(CH ₃) ₃	6,2	<i>n</i> -CH ₃	21,2
<i>n</i> -Cl	0,13	<i>o</i> -OC ₆ H ₅	8,73	<i>n</i> -CH ₂ Si(CH ₃) ₃	315
<i>n</i> -F	0,75	<i>n</i> -SC ₆ H ₅	10,7	<i>o</i> -OCH ₃	335
H	1	<i>n</i> -C(CH ₃) ₃	15,6	<i>n</i> -OCH ₃	1510
<i>o</i> -SC ₆ H ₅	1,3	<i>n</i> -C ₃ H ₇ - <i>изо</i>	17,2	<i>n</i> -OH	10700
<i>m</i> -CH ₃	2,3	<i>o</i> -CH ₃	17,8	2,4,6-(CH ₃) ₃	53600
<i>n</i> -Si(CH ₃) ₃	2,5	<i>n</i> -C ₂ H ₅	19,5	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	3·10 ⁷
<i>n</i> -C ₆ H ₅	3,55				

Селективность реакции довольно мала. Порядок влияния *n*-алкильных групп соответствует ряду Бекера — Натана. Аномально низкий эффект *m*-CH₂Si(CH₃)₃ автор объясняет стерическими препятствиями, а слабое активирующее действие группы *n*-Si(CH₃)₃ — наложением двух эффектов, индуктивного и мезомерного, действующих в противоположных направлениях. Исключительно высокая скорость реакции *n*-ОН-производного, значительно бóльшая, чем для *n*-CH₃-соединения, объясняется образованием за счет водородной связи комплекса



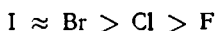
в котором электронодонорные свойства ОН-группы усилены.

Скорость протолиза возрастает с увеличением концентрации HClO₄ до 0,1 М, а затем уменьшается (возможно вследствие уменьшения количества воды). Предполагается, что при [HClO₄] = 0,1 М почти весь силан находится в протонированной форме.

Исследования влияния заместителей продолжены в работе¹¹³, где проводился протолиз ArSi(CH₃)₃ действием H₂SO₄ в водной уксусной кислоте. Главное внимание в этой работе сконцентрировано на электроноакцепторных заместителях. Сравнительные значения констант скоростей следующие

X	<i>k</i> _{отн}	X	<i>k</i> _{отн}
<i>n</i> -NO ₂	1,22 · 10 ⁻⁴	<i>n</i> -I	0,104
<i>n</i> -N ⁺ (CH ₃) ₃	3,84 · 10 ⁻⁴	<i>n</i> -Cl	0,19
<i>n</i> -COOH	1,48 · 10 ⁻³	<i>m</i> -OCH ₃	0,38
<i>m</i> -Cl	1,2 · 10 ⁻²	<i>m</i> -C ₆ H ₅	0,33
<i>n</i> -Br	0,101	<i>n</i> -F	0,95
		H	1

Галоидные заместители по своему дезактивирующему действию располагаются в ряд:



что также отражает низкую селективность реакции.

Зависимость lg *k*_{отн} от σ⁺-констант заместителей¹²⁰ приблизительно линейна (рис. 12). Это подтверждает, что реакция является типичным электрофильным замещением. Еще лучшая корреляция наблюдается при использовании уравнения Юкава — Цуно¹²¹.

Фенильная группа, активирующая реакцию из орто- и пара-положений, оказывает тормозящее действие из мета-положения. Соотношение констант для различных бифенилтриметилсиланов следующее¹²³ орто- : мета- : пара- = 6,0 : 0,33 : 2,8. Аналогичное влияние фенильных групп отмечалось при бромировании этих соединений.

Интересно, что при протодесилировании метилзамещенных $\text{ArSi}(\text{CH}_3)_3$ в системе $\text{HClO}_4 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ наблюдается аддитивность влияния метильных заместителей:

	$k_{\text{отн}}$		$k_{\text{отн}}$
H	1	2,5-(CH_3) ₂	42,9
2- CH_3	18,3	2,6-(CH_3) ₂	3 530
3- CH_3	2,38	3,4-(CH_3) ₂	56,1
4- CH_3	22,8	3,5-(CH_3) ₂	6,0
2,3-(CH_3) ₂	71,9	2,4,6-(CH_3) ₃	53 000
2,4-(CH_3) ₂	422		

Особенно большое ускорение протолиза происходит для 2,4,6-, 2,6- и 2,4-замещенных. Предполагается, что в первых двух случаях оно вызвано пространственным фактором, а в последнем — взаимным усилением влияния метильных групп.

Показано¹³⁷, что триметилсилильная группа отщепляется из α -положения нафталина по меньшей мере в 4 раза легче, чем из β -положения. Такая высокая реакционная способность α -нафтилтриметилсилана в сравнении с его β -нафтильным аналогом объясняется тем, что в первом случае, по-видимому, группа $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ взаимодействует с атомом водорода в *peri*-положении¹²². Это взаимодействие приводит к выводу триметилсилильной группы из плоскости кольца, что сближает протонированное переходное состояние с σ -комплексом, где валентные углы тетраэдрические. Такое предположение подтверждается большей реакционной способностью 2,6-диметилфенилтриметилсилана по сравнению с его 2,4-изомером.

Сравнение скоростей протодесилирования α - и β -замещенных тиофенов $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ показало¹²¹, что скорость замещения α -производного в 43 раза больше, чем β -производного, и что изменение скорости обусловлено изменением энергии активации. Оба соединения оказались значительно более реакционноспособными (соответственно в 5000 и 115 раз), чем арилсиланы.

В работе¹²⁵ кинетически исследован протолиз под действием хлорной кислоты триметилсилилпроизводных дифенилового эфира, дифенилсульфида, фурана, тиофена, бензтиофена, дибензфурана, дибензтиофена и 9-этилкарбазола¹²⁵. Результаты исследований были интерпретированы с точки зрения реакционной способности различ-

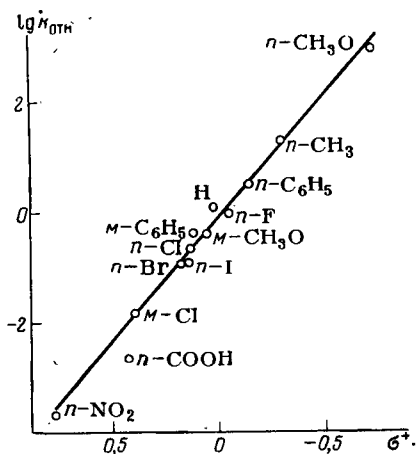
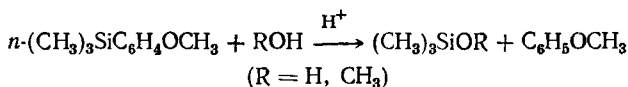


Рис. 12. Зависимость $\lg k_{\text{отн}}$ от σ^+ для реакции протодесилирования замещенных $\text{ArSi}(\text{CH}_3)_3$ под действием HClO_4 и CH_3OH ¹²¹.

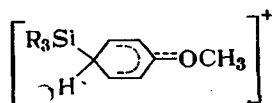
ных положений, замещенных группой $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. В некоторых случаях удалось провести параллель с данными, полученными для этих соединений при проведении обычных реакций электрофильного замещения.

В работах Тейлора исследовано протодесилилирование β -триметилсиллилфурана²¹⁹ и триметилсилильных производных бифенилена²²⁰ хлорной кислотой в водном метаноле. Константа псевдомономолекулярной реакции для β -фурильного радикала на два порядка меньше, чем для фенильного. Положение 1 в бифенилене примерно в 60 раз более активно к протодесилилированию, чем положение 2, что отличается от данных по изотопному обмену в присутствии хлорной кислоты.

Спектрофотометрически изучен протолиз *n*-метоксифенилтриметилсилана в гидроксильных растворителях¹²⁶, протекающий согласно схеме:



В водном метаноле и в водном диоксане реакция имеет первый порядок по силану. Константа скорости возрастает с увеличением функции кислотности. При действии 0,2–0,7 М HCl в CH₃OH вычислено: $k = k_1[\text{HCl}]^{1,67}$. С хлорной кислотой реакция протекает значительно быстрее, чем с HCl, что делает менее вероятным образование переходного состояния, включающего также анион кислоты. Предлагается следующая структура переходного состояния:



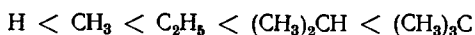
На примере *n*-анизильных производных $\text{R}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ изучено влияние характера алкила в уходящей группе SiR_3 на величину константы скорости реакции¹²⁷.

Отщепление триарилсилильной группы в соединениях $(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*n* ускоряется электронодонорными заместителями и замедляется электроноакцепторными, что находится в согласии с ожидаемым для изображенного переходного состояния.

Исследовалось¹²⁶ влияние группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n$ как заместителя в фенильном кольце на скорость протолиза связи кремний — углерод (табл. 17).

Как видно из приведенных данных, электронодонорные свойства группы $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ в пара-положении значительно сильнее, чем метильной, однако по мере удаления $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ от бензольного кольца это влияние падает; резкое замедление протолиза происходит уже при введении второй метиленовой группы. Слабое активирующее действие группы $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ в орто-положении вызвано пространственными препятствиями. Этим же объясняется тот факт, что скорость

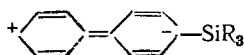
m-XArSi(CH₃)₃ и *m*-XArSi(C₂H₅)₃ при 2,35 М НСl в СН₃СООН, 7,23 М Н₂О возрастает для мета-заместителей в ряду:



С использованием той же системы (0,62 М НСl в СН₃СООН, 2,05 М Н₂О) прослежен эффект 4'- и 2'-заместителей в 4-триметилсилильных производных бифенила:

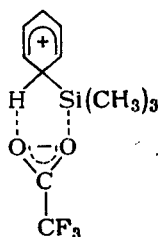
4'-X	$k \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	4'-X	$k \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$
H	2,77	2'-CH ₃	6,46
4'-CH ₃	4,77	2'-Cl	0,66
4'-Cl	1,40		

Скорость расщепления незамещенного 4-(триметилсилил)-бифенила оказалась втрое большей, чем триметилсилилбензола. Из этого делается вывод, что в реакции участвует полярная структура



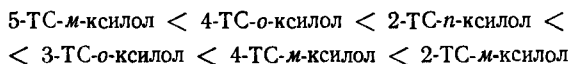
в которой не связанное с кремнием кольцо является донором электронов (как уже указывалось, аналогичное влияние *n*-фенильной группы показано в работе Иборна с сотр.). Даже при введении в положение 4' хлора скорость расщепления бифенильного соединения остается в 1,6 раза большей скорости расщепления фенильного производного.

Отмечено²¹⁴ сходство закономерностей в реакциях протодесилилирования в водной трифторуксусной кислоте и ароматического детритирования. Высказано предположение, что в обеих реакциях лимитирующей стадией является протонирование ароматического субстрата. Однако переходное состояние для реакции протодесилилирования изображается в виде циклической структуры:



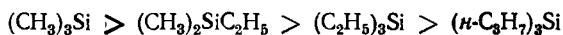
Довольно подробно изучено протодесилилирование триметилсилилксилолов *n*-толуолсульфокислотой в уксусной кислоте¹³⁹. Добавки воды к системе уменьшали константы скорости псевдомолекулярной реакции, что авторы объясняют понижением функции кислотности. В то же время обнаружен положительный солевой эффект, который интерпретируется как следствие связывания соля-

ми части воды в виде гидратов. По возрастающей скорости расщепления изученные триметилсилилксилолы (ТС-ксилолы) располагаются в ряд:

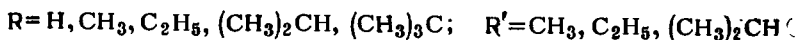
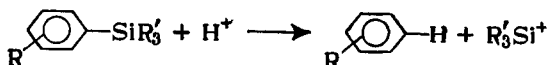


Для реакции предлагается механизм электрофильного замещения с образованием промежуточного протонированного комплекса. Этот механизм подтверждается линейной зависимостью логарифмов констант скорости протодесилилирования от логарифмов относительных скоростей известных реакций электрофильного замещения водорода в соответствующих положениях ксилолов.

Характер алкильного радикала в уходящей группе также в заметной степени влияет на скорость протодесилилирования. При реакциях фенилтриалкилсиланов уходящие триалкилсилильные группы располагаются в следующий ряд по уменьшению скорости отщепления¹³⁸:



С целью выяснения важности эффекта гиперконъюгации Бенкесер и Кларк¹³⁹ изучили влияние ряда алкильных заместителей в реакции:



Для $\text{R}' = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ реакция проведена в системе $\text{HCl} - \text{CH}_3\text{COOH}$, для $\text{R}' = \text{CH}_3$ и C_2H_5 в более «быстрой» среде $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ (для $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ отношение $k_{\text{HCl}}/k_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,56$). Получены следующие значения относительных скоростей реакции протодесилилирования $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SiR}'_3$ ($k_{\text{отн}}$):

R	R' = CH ₃	R' = C ₂ H ₅	R' = (CH ₃) ₂ CH
H	1	1	1
CH ₃	2,1	2,4	5,4
C ₂ H ₅	2,2	2,9	6,4
(CH ₃) ₂ CH	2,4	3,1	7,9
(CH ₃) ₃ C	2,8	3,6	9,3

Как видно из приведенных данных, порядок влияния заместителей, вопреки данным Ибсрна, обязан исключительно индукционному эффекту. Авторы приблизительно оценили влияние алкильного радикала в уходящей группе (изучение проводилось в разных средах из-за различной растворимости силанов). Скорость расщепления падает в ряду:



Бенкесер и Кларк сравнивают изучаемую силильную систему со сходной углеродной системой $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, где влияние алкиль-

ных заместителей соответствует их гиперконъюгационному эффекту.

На рис. 13 зависимость $\lg k$ реакции протодесилилирования замещенных фенилтриалкилсиланов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SiR}'_3$ от природы групп X и R' изображена графически. Для три-(изопропил)-силильных производных получен наибольший угол наклона, т. е. такие соединения наиболее чувствительны к изменению электронной плотности у реакционного центра. Зависимость влияния, оказываемого X, от природы R' показывает, что фактор селективности, определенный по Брауну, зависит не только от активности атакующего реагента, но также и от природы уходящей группы. С другой стороны, тот факт, что для каждого из трех типов соединений точки, соответствующие различным алкильным заместителям в бензольном ядре, лежат на прямой, позволяет сделать предположение о незначительной роли эффекта сольватации в изученных реакциях. Это подтверждается тем, что различия в скоростях связаны с изменениями энтальпии, в то время как энтропия активации остается практически постоянной. К сожалению, значения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger в работе не приведены, что не позволяет провести сравнение этих величин для $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SiR}'_3$ при различных R'.

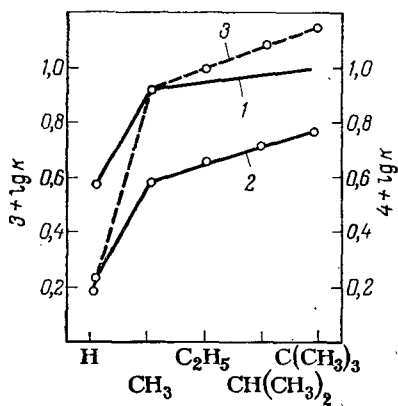


Рис. 13. Зависимость значения $\lg k$ от характера мета-заместителя в XArSiR'_3 (ордината $3 + \lg k$ — для кривых 1 и 2; ордината $4 + \lg k$ — для кривой 3):

1 — R' = CH₃; 2 — R' = C₂H₅; 3 — R' = CH(CH₃)₂.

Закономерности электрофильного замещения в ароматическом ряду на примере реакции протодеметаллирования производных элементов IV группы изучались также Насельским и согр.¹⁴⁰ Объектом их работы являлись арилтриметилсиланы, расщепляемые хлорной кислотой, взятой в большом избытке; в качестве растворителя был выбран метанол. Основные результаты этой работы приведены в табл. 18.

Реакции в ряду бензола плохо подчиняются уравнению Гамметта, но достаточно удовлетворительно уравнению Брауна — Окамото

$$\lg k/k_0 = \rho\sigma^+ \text{ при } \rho = -4,35$$

Показана линейная зависимость между параметрами уравнения Аррениуса

$$E = E_0 + 2,303RT_i \lg A$$

где $E_0 = \text{const}$, а T_i — изокINETическая температура, равная 540°K .

Таблица 18. Константы скорости и параметры активации реакции протодесилирования $\text{ArSi}(\text{CH}_3)_3$ действием HClO_4 в метаноле

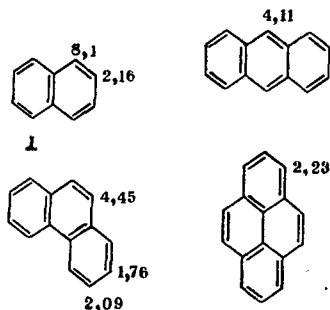
Ar	k_1 (при 25 °C), сек ⁻¹	E , ккал/моль	lg A
Фенил	$5,63 \cdot 10^{-6}$	24,17	12,47
<i>n</i> -Толлил	$1,42 \cdot 10^{-4}$	24,05	10,85
<i>n</i> -Анизил	$1,24 \cdot 10^{-2}$	14,65	8,83
1-Нафтил	$5,89 \cdot 10^{-5}$	22,75	12,45
2-Нафтил	$3,90 \cdot 10^{-6}$	22,95	11,41
9-Фенантрил	$7,08 \cdot 10^{-5}$	22,09	12,04
3-Пиренил	$3,64 \cdot 10^{-8}$	18,19	10,89

Найдена зависимость константы ρ от температуры:

$$A = \frac{E - E_0}{\sigma} = \frac{\rho \cdot 2,303RTT_1}{T_1 - T}$$

Расчитав по этому уравнению при определенной температуре постоянную $A = -13,2$ ккал, можно найти значение ρ для любой температуры.

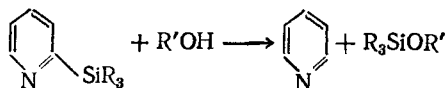
В ряду фенил, 1-нафтил- и 2-нафтил-, 9-фенантрил- и 3-пиренил- ($k_{\text{отн}} 0,066 : 1 : 1,3 : 65$) наблюдается корреляция константы скорости с суммой молекулярноорбитальных коэффициентов¹⁴¹.



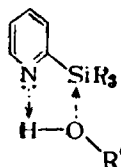
Однако точка для производного пирена резко выпадает из найденной зависимости, что согласуется с наблюдениями, сделанными ранее при изучении реакций нуклеофильного сольволиза на объектах аналогичной структуры. Этот факт авторы¹⁴¹ объясняют особенностью распределения зарядов в положительно заряженном переходном состоянии в случае производных пирена, где два центральных атома углерода имеют нулевые заряды. Впрочем, по данным¹⁴² по протодесилированию производных полициклических углеводородов в системе $\text{HClO}_4 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ реакционная способность положения 3 в пирене не является аномально высокой.

Протолиз триметилсилильных производных бензциклоалкенов и некоторых конденсированных гетероциклов изучался в работах^{211, 212}.

Чрезвычайно реакционноспособными в реакции протолиза оказались 2-силлилпиридины, изученные Уэбстером и Андерсоном¹⁴²⁻¹⁴⁷. В то время как 3- и 4-изомеры подобно арилсиланам вполне устойчивы к действию спиртов и воды при длительном нагревании, 2-(триметилсиллил)-пиридин за 2 дня реагирует нацело с водой, метанолом и этанолом ($k_{отн}$ 740 : 120 : 1), но не с высшими спиртами:



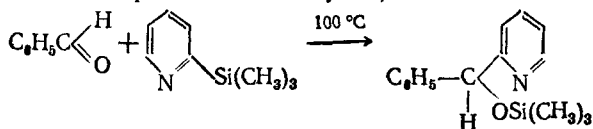
Скорость реакции уменьшается при добавлении кислоты и очень мало меняется при добавлении щелочи. Эти особенности реакции в сочетании с низкой энтальпией активации (13—16 ккал/моль) и высокой отрицательной энтропией активации (—30, —40 э. ед.) указывают на циклическое переходное состояние:



Изотопный эффект растворителя близок к единице; это указывает на то, что в кинетической стадии не происходит разрыва связи водород — кислород.

О циклической структуре переходного состояния свидетельствует также сохранение стереохимической конфигурации у кремния при протодесилировании оптически активного субстрата (+)-2-(метил- α -нафтилфенилсиллил)-пиридина. Таким образом, реакция представляет собой нуклеофильное замещение у кремния с электрофильным содействием по азоту. Влияние заместителей в пиридиновом кольце и у кремния согласуется с предложенным механизмом 2-(Трифенилсиллил)-пиридин реагирует медленно, вероятно, из-за стерических препятствий в переходном состоянии. Однако отсутствие щелочного катализа в этой реакции кажется удивительным (см. гл. 6).

Интересно, что лабильность связи C—Si в 2-пиридиновом производном делает возможным присоединение его по карбонильной группе¹⁴⁸ (механизм реакции не изучен):



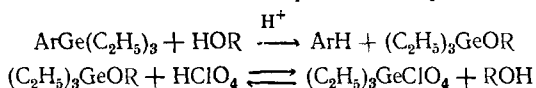
Соответствующие 2-пиридилтриалкилстаннаны и -германы¹⁴⁸ также расщепляются водой и спиртами, причем производное олова имеет близкую к кремнию реакционную способность, а германия — на 3—4 порядка ниже. Такая последовательность характерна ско-

рее для нуклеофильного замещения у элемента, чем для электрофильного замещения при углероде^{149, 160}.

Сравнительное изучение протолиза триметилсилильных производных ферроцена, анизола и ксилола¹⁵¹ показало близкое сходство их кинетического поведения. Очевидно, механизм реакции одинаков, и нет никаких оснований предполагать непосредственное взаимодействие электрофила с атомом железа в ферроцене.

Из производных других элементов IV группы наиболее изучен протолиз соединений олова. В последние годы все чаще проводится сравнительное исследование аналогичных соединений различных металлов. Десси и Ким¹⁵² при сравнении скоростей реакций HCl с фенильными производными ртути, олова и свинца нашли, что они относятся как 150 : 60 : 1. Ранее на основании протолиза смешанных соединений олова и свинца были установлены ряды «относительной электроотрицательности» для некоторых радикалов¹⁵²⁻¹⁵⁷, вполне аналогичные ряду Хараша.

Иборн и сотр¹⁵⁸ изучили катализируемое кислотами сольволитическое расщепление связи арил — германий в соединениях типа XArGeR₃ для большого числа заместителей. X в системе HClO₄ — CH₃OH — H₂O и для ряда сильно дезактивирующих заместителей, таких как CF₃, NO₂ и (CH₃)₃N⁺ — в системе CH₃COOH — H₂O — H₂SO₄. Выбранные условия соответствовали ранее применявшимся в реакциях протодесилилирования. Как и для кремнийорганических соединений, реакция протекает по схеме:



Ниже приведены относительные значения констант скорости протодегермирования соединений XArGe(CH₃)₃. Поскольку среда и кислота практически не оказывают влияния на скорость протолиза

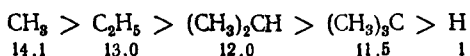
$$k_{\text{отн}}(\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,916k_{\text{отн}}(\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4)$$

все заместители, несмотря на разные условия реакции, расположены в один ряд:

X	k _{отн}	X	k _{отн}	X	k _{отн}
o-OCH ₃	185,5	-лBr	0,133	m-CF ₃	4,4 · 10 ⁻³
n-OCH ₃	39,2	n-Cl	0,108	n-CF ₃	2,5 · 10 ⁻³
n-CH ₃	12,4	m-F	0,032	m-N ⁺ (CH ₃) ₃	1,26 · 10 ⁻³
n-C ₆ H ₅	2,43	m-Br	0,019	n-N ⁺ (CH ₃) ₃	1,06 · 10 ⁻³
m-CH ₃	1,78	m-Cl	0,019	m-NO ₂	0,8 · 10 ⁻³
H	1	m-COOH	0,0177	n-NO ₂	3,76 · 10 ⁻⁴
		n-COOH	5,2 · 10 ⁻³		

Значения lg k_{отн} довольно хорошо коррелируются со значением σ⁺, что подтверждает электрофильную природу замещения.

Активирующее влияние пара-алкильных групп падает в ряду:



т. е. проявляется эффект Бекера — Натана. Для мета-заместителей порядок влияния оказался противоположным и соответствующим их индуктивным эффектам:

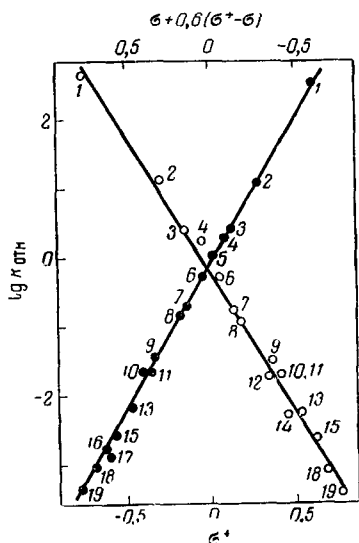
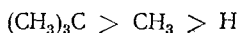


Рис. 14. Зависимость $\lg k_{\text{отн}}$ от σ^+ (светлые кружки) и от $[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$ (точки) для реакции протодермиллирования $\text{XArGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:

- | | |
|---|---|
| 1 — <i>p</i> -OCH ₃ | 11 — <i>m</i> -Cl |
| 2 — <i>p</i> -CH ₃ | 12 — <i>m</i> -COOH |
| 3 — <i>p</i> -C ₆ H ₅ | 13 — <i>m</i> -CF ₃ |
| 4 — <i>m</i> -CH ₃ | 14 — <i>p</i> -COOH |
| 5 — H | 15 — <i>p</i> -CF ₃ |
| 6 — <i>m</i> -OCH ₃ | 16 — <i>m</i> -N(CH ₃) ₃ |
| 7 — <i>p</i> -Cl | 17 — <i>p</i> -N(CH ₃) ₃ |
| 8 — <i>p</i> -Br | 18 — <i>m</i> -NO ₂ |
| 9 — <i>m</i> -F | 19 — <i>p</i> -NO ₂ |
| 10 — <i>m</i> -Br | |

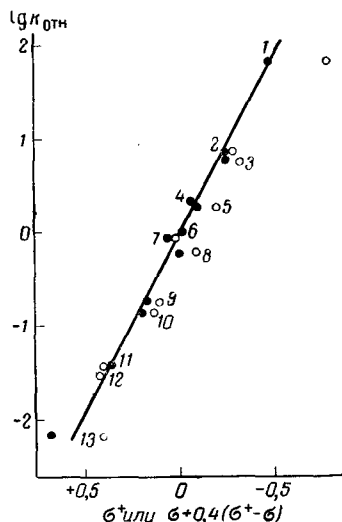
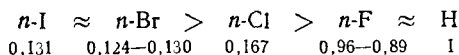


Рис. 15. Зависимость $\lg k_{\text{отн}}$ от σ^+ (светлые кружки) и от $[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$ (точки) для реакции протодестанирования $\text{XArSn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$:

- | | |
|--|---|
| 1 — <i>p</i> -OCH ₃ | 8 — <i>p</i> -F |
| 2 — <i>p</i> -C(CH ₃) ₃ | 9 — <i>p</i> -Cl |
| 3 — <i>p</i> -CH ₃ | 10 — <i>p</i> -Br |
| 4 — <i>m</i> -CH ₃ | 11 — <i>m</i> -Cl |
| 5 — <i>p</i> -C ₆ H ₅ | 12 — <i>p</i> -COOH |
| 6 — H | 13 — <i>p</i> -N(CH ₃) ₃ |
| 7 — <i>m</i> -OCH ₃ | |

Галогены, дезактивирующие реакцию, по своему влиянию располагаются в ряд



что авторы объясняют наложением эффектов $-I$ и $+M$. Метокси-группа сильно активирует реакцию из орто- и особенно из пара-положения, но пассивирует из мета-положения. Влияние заместителей хорошо описывается уравнением Юкава — Цуно с $\rho = -4,4$ и $r = 0,6$ (рис. 14).

Для двух серий реакций — протолиза германий- и кремний-органических соединений — наблюдается принцип линейности в изменении свободных энергий, т. е. существует линейная зависимость

$$\lg k_{\text{отн}}^{\text{Ge}} = 0,86 \lg k_{\text{отн}}^{\text{Si}}$$

Таким образом, влияние заместителей в этих реакциях довольно близко, хотя и менее выражено для германийорганических соединений. Это подтверждается сравнительным изучением¹⁵⁹ донорной способности групп $m\text{-(CH}_3)_3\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{Si}$ и Ge) на диссоциацию кислот строения $(\text{CH}_3)_3\text{ЭCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Полученные значения констант диссоциации ($1,35 \cdot 10^{-6}$ и $1,25 \cdot 10^{-6}$) показывают, что группа $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ обладает большим $+I$ -эффектом, что согласуется с большей скоростью протолиза германий-органических соединений.

Аналогичным образом изучено протодеталлирование в системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ трициклогексиларил-станнанов¹⁶⁰ и плумбанов¹⁶³, а также триметиларилстаннанов^{131, 132, 215}.

Относительные скорости протодестаннирования XArSnR_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$)¹⁶⁰:

X	$k_{\text{отн}}$	X	$k_{\text{отн}}$
$n\text{-N(CH}_3)_2$	$2 \cdot 10^4$	$m\text{-OCH}_3$	0,89
$n\text{-OCH}_3$	63	$n\text{-F}$	0,62
$n\text{-C(CH}_3)_3$	7,05	$n\text{-Cl}$	0,187
$n\text{-CH(CH}_3)_2$	6,95	$n\text{-Br}$	0,145
$n\text{-CH}_3$	5,6	$m\text{-Cl}$	0,039
$n\text{-C}_2\text{H}_5$	5,3	$n\text{-COOH}$	0,030
$o\text{-C}_6\text{H}_5$	1,99	$n\text{-N(CH}_3)_3$	0,0068
$m\text{-CH}_3$	1,84		
$n\text{-C}_6\text{H}_5$	1,77		
H	1		

Относительные скорости протодеплюмбирования XArPbR_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$)¹⁶¹:

X	$k_{\text{отн}}$	X	$k_{\text{отн}}$
$n\text{-OCH}_3$	21,0	$n\text{-Cl}$	0,32
$n\text{-CH}_3$	3,4	$m\text{-Cl}$	0,125
H	1		

Влияние заместителей описывается уравнением Юкава — Цуно с $\rho = -3,8$ и $r = 0,4$ для оловоорганических соединений (рис. 15) и с $\rho = -2,5$ и $r = 0,4$ для свинецорганических соединений (рис. 16).

Кислотное расщепление арилтриметилстаннанов хлорной кислотой в водном диоксиде изучали Иборн и сотр.²²⁴ С увеличением со-

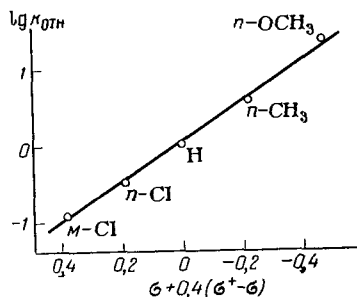
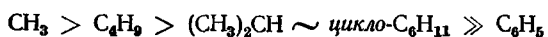


Рис. 16. Зависимость $\lg k_{\text{отн}}$ от $[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma^-)]$ для реакции протодеплюмбирования $\text{XArPb(C}_6\text{H}_{11})_3$.

держания воды значение ρ сначала уменьшается, а затем остается постоянным.

Изучена зависимость скорости реакции от природы алкильной группы, связанной с оловом^{160, 162}. Скорость уменьшается в ряду



что может быть связано как с индуктивным, так и со стерическим эффектами этих групп. Увеличение объема алкильной группы может затруднять нуклеофильную атаку на атом олова, а также препятствовать сольватации переходного состояния.

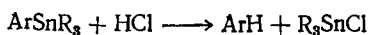
В случае протолиза свинецорганических соединений показано, что константа скорости псевдомономолекулярной реакции при относительно низких концентрациях кислоты меняется линейно с концентрацией кислоты. Это означает, что лимитирующей стадией в этих условиях является протонирование молекулы элементоорганического соединения.

Влияние заместителя в фенильном кольце олово- и свинецорганических соединений в общем соответствует их влиянию в ароматическом электрсфильном замещении, однако при детальном рассмотрении обнаруживаются определенные отклонения. Так, влияние как активизирующих, так и пассивирующих групп оказалось значительно меньшим не только по сравнению с электрофильным замещением в обычных ароматических соединениях, но и сравнительно с протолизом кремний- и германийорганических соединений. В отдельных группах заместителей также наблюдаются отличия. Например, влияние алкильных заместителей, в данном случае



не соответствует ряду Бекера — Натана. При этом T -эффект заместителей меньше, чем в реакциях кремний- и германийорганических соединений. Например, пара-метоксигруппа ускоряет реакцию протодеталлирования $\text{Ar}\Delta\text{Alk}_3$ в 1500 раз при $\Delta = \text{Si}$, в 540 при $\Delta = \text{Ge}$, но только в 63 раза при $\Delta = \text{Sn}$ и в 21 раз при $\Delta = \text{Pb}$. Между сериями реакций кремний- и германийорганических соединений, с одной стороны, и олово- и свинецорганических соединений, с другой, не соблюдается принцип линейности в изменениях свободных энергий. Авторы^{60, 162} на основании сопоставления скоростей протолиза элементсорганических соединений IV группы делают вывод, что легкость расщепления ковалентной связи между органической группой и элементом не может служить мерой электроотрицательности уходящей группы, а определяется легкостью электрофильной атаки на атом углерода связи $\text{Ar}-\Delta$.

Протолиз триалкиларилоловоорганических соединений под действием HCl в метаноле изучен также Насельским с сотр.^{162, 163}. Кинетическое исследование реакции



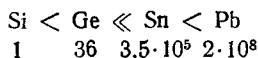
показало, что она следует второму порядку. Полученные результаты сведены в табл. 19.

Таблица 19. Константы скорости и параметры активации реакции протодестаннирования соединений $AgSnR_3$ действием HCl в метаноле

Ag	R	$k_2 \cdot 10^2$ (при 25 °C) л/(моль·сек)	E , ккал/моль	lg A
Фенил	CH_3	3,24	16,8	10,8
m-Толил	CH_3	5,62	16,6	10,9
p-Толил	CH_3	18,6	14,7	10,0
p-Анизил	CH_3	158	13,2	9,9
p-Бромфенил	CH_3	1,70	16,2	10,1
Нафтил-1	CH_3	6,31	14,4	9,4
Нафтил-2	CH_3	6,31	12,6	8,0
Фенантрин-9	CH_3	4,47	13,7	8,7
Фенил	C_4H_9	1,70	14,5	8,9
Нафтил-1	C_4H_9	3,80	15,1	9,7
Нафтил-2	C_4H_9	2,76	15,0	9,4
Фенил	C_3H_7	0,576	14,9	8,7
Нафтил-1	C_3H_7	2,24	15,3	9,6
Нафтил-2	C_3H_7	1,07	9,7	5,2

Влияние заместителей удовлетворяет уравнению Гамметта при использовании σ^+ с $\rho = -2,17$, что не согласуется с найденной Иборном плохой корреляцией влияния заместителей в реакции протодестаннирования при применении σ^+ .

Обобщая данные по протолизу производных элементов IV группы, Иборн и Панд¹⁴⁹ подчеркивают исключительно большое возрастание скорости протолиза при переходе от кремний- и германий-органических соединений к олово- и свинецорганическим соединениям. Значения относительных скоростей реакции соединений $Ag\text{Э}(C_2H_5)_3$ с хлорной кислотой в водном этаноле располагаются в ряд:

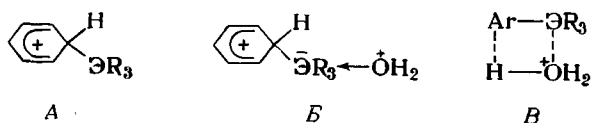


Столь резкое ускорение протолиза при переходе к олово- и далее к свинецорганическим соединениям является, по мнению авторов¹⁴⁹, следствием изменения механизма реакции и структуры переходного состояния, что подтверждается отсутствием линейной зависимости между парами

$$\lg k_{\text{отн}}^{Si} - \lg k_{\text{отн}}^{Ge} \quad \text{и} \quad \lg k_{\text{отн}}^{Sn} - \lg k_{\text{отн}}^{Pb}$$

Для кремний- и германийорганических соединений предлагается образование протонированного переходного состояния типа А, имеющего открытую структуру; для более тяжелых металлов (олова и свинца) возрастает вероятность координации с молекулами растворителя ввиду большей доступности d-орбиталей и возможно обра-

зование комплекса с водой (см. гл. 6). Переходное состояние, образующееся при атаке этого комплекса протоном, может быть представлено структурой *B*. В последнем случае не исключается возможность протекания реакции через замкнутое четырехцентровое переходное состояние, представленное структурой *B'*:



Предлагаемый механизм согласуется с относительно небольшим эффектом заместителей для олово- и свинецорганических соединений, так как влияние заместителей на нуклеофильность углерода и электрофильность элемента противоположно. Однако возможно, что нивелирование влияния заместителей связано с сильным возрастанием нуклеофильности субстрата в результате образования комплекса с растворителем, что приводит к поляризации связи С—Э и возрастанию электронной плотности у реакционного центра. Уменьшение чувствительности реакции к эффектам заместителей и особенно к полярному эффекту, передающемуся по механизму сопряжения, наглядно демонстрируется сопоставлением параметров ρ и r в уравнении Юкава — Цуно:

	ρ	r
Si	-5,0	0,7
Ge	-4,4	0,6
Sn	-3,8	0,4
Pb	-2,5	0,4

Впрочем, следует отметить, что ρ довольно велико для всех элементов IV группы.

Изучение изотопного эффекта растворителя¹⁶⁴, проведенное в системе диоксан — вода (25%) — HCl при 50 °C, подтвердило, что передача протона к субстрату происходит в лимитирующей стадии процесса. Для всех соединений элементов IV группы изотопный эффект довольно значительный, например:

	k^H/k^D
CH ₃ OC ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₃	1,55
CH ₃ OC ₆ H ₄ Ge(C ₂ H ₅) ₃	1,73
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ C ₆ H ₄ Ge(C ₂ H ₅) ₃	1,60
(C ₂ H ₅) ₃ SnC ₆ H ₅	2,55
(C ₂ H ₅) ₃ PbC ₆ H ₅	3,05

Это свидетельствует о существенном ослаблении связи О—Н гидроксониевого иона в переходном состоянии.

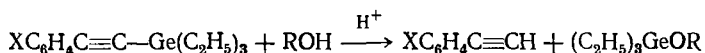
Авторы¹⁶⁴ объясняют большие величины кинетических изотопных эффектов с позиций открытого переходного состояния. Однако их данные не позволяют исключить из рассмотрения замкнутое пере-

ходное состояние, в котором координация кислорода по олову и свинцу является более прочной, чем по кремнию и германию, что в свою очередь должно привести к большему ослаблению связи Н—О в электрофильном агенте в случае олова и свинца.

Сравнение реакционной способности соединений типа $\text{AgЭ}(\text{CH}_3)_3$ в реакциях кислотного расщепления для производных кремния и олова проводилось также в лаборатории Насельского^{165, 166}. Использование различных кислотных реагентов позволяет провести не вполне строгое сравнение, однако ясно, что реакционная способность оловоорганических соединений выше примерно в 10^6 раз. Для реакции в метаноле найден общий второй порядок, ацетилиз в уксусной кислоте имеет первый порядок по металлоорганическому соединению. Для последней системы найден очень высокий изотопный эффект (равный 10)¹⁶⁶. Наблюдались также солевые эффекты хлорида и ацетата лития и слабое влияние заместителей в арильной группе. Авторы полагают, что высокая реакционная способность производных олова связана с сильной поляризуемостью атома элемента. Большой изотопный эффект свидетельствует о переносе протона в кинетической стадии. По мнению авторов, классический σ -комплекс является довольно грубым приближением к структуре переходного состояния, в котором совершается передача протона от кислорода к арильному углероду.

В рассмотренных работах изучалось протодеметаллирование у ароматического атома углерода, где предположение о σ -комплексах в качестве промежуточных частиц имеет под собой прочную экспериментальную основу в области общей органической химии. Для кремния и олова изучено также, хотя и значительно менее полно, замещение у насыщенного и ненасыщенного атома углерода.

Замещение у ацетиленового атома углерода изучено на примере протолиза арилацетиленовых производных германия¹⁶⁷ хлорной кислотой в водном метаноле:



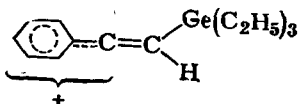
Ниже показано влияние заместителей в этой реакции:

X	$k_{\text{отн}}$	X	$k_{\text{отн}}$
<i>n</i> -OCH ₃	110	<i>m</i> -OCH ₃	0,67
2,4,6-(CH ₃) ₃	40	<i>o</i> -OCH ₃	0,63
<i>n</i> -C(CH ₃) ₃	5,4	<i>n</i> -I	0,29
<i>n</i> -CH ₃	5,3	<i>n</i> -Cl	0,27
2,3-(CH ₃) ₂	5,05	<i>n</i> -Br	0,23
<i>o</i> -CH ₃	2,1	<i>o</i> -Br	0,076
<i>m</i> -CH ₃	1,7	<i>m</i> -Cl	0,059
H	1	<i>o</i> -Cl	0,059
<i>n</i> -F	0,89	<i>m</i> -Br	0,057
		<i>m</i> -CF ₃	0,022

Реакция замещения у ацетиленового атома углерода во многом напоминает кислотное расщепление связи C—Э у ароматического атома углерода. Прежде всего, сохраняется порядок расщепления связи C—Э:

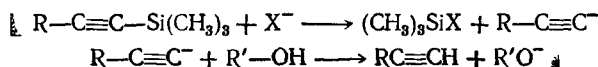


В последнем случае реакция проходит уже в нейтральных водно-метанольных растворах. Влияние заместителей также аналогично и описывается уравнением Юкава — Цуно с $\rho = -3,3$ и $r = 0,64$. Предполагается, что промежуточно образуется резонансно-стабилизированный карбониевый ион

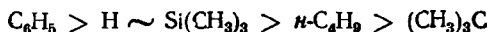


чем и объясняется высокое значение ρ . Между двумя реакционными сериями германийорганических соединений, в которых замещаемая группа GeR_3 связана с ароматическим и ацетиленовым атомами углерода, соблюдается принцип линейности в изменениях свободных энергий. Чувствительность к влиянию заместителей в ацетиленовой серии ниже, чем в ароматической: отношение ρ первой и второй серий составляет 0,67.

В ацетиленовых производных кремния связь Si—C легко разрывается в спиртовой среде под действием фторидов и иодидов щелочных металлов¹⁶⁹; бромиды и хлориды не реагируют. Решающей стадией, несомненно, является нуклеофильная атака по кремнию:



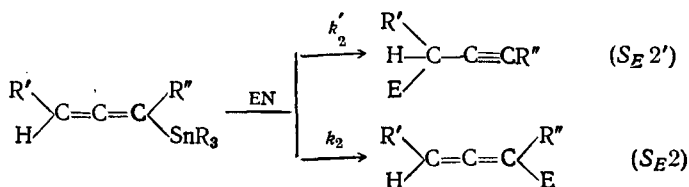
В присутствии фторида калия скорость протолиза уменьшается для различных R в порядке:



Аллильная и бензильная группы отщепляются с большим трудом, чем ацетиленовая, а винильная и фенильная вообще не отщепляются, что связано, конечно, с устойчивостью образующегося карбаниона. В этой связи следует отметить легкость щелочного гидролиза триметилсилильной группы, находящейся у циклопропенового углерода¹⁷⁰, что отражает определенную аналогию электронной структуры циклопропенов и ацетиленов.

Количественных исследований протолиза соединений элементов IV группы олефинового типа известно мало. В ряде работ¹⁷¹⁻¹⁷⁴ оценивалась сравнительная способность фенильной, винильной и аллильной групп к отщеплению от атома элемента и было найдено, что эта способность зависит от природы применяемой кислоты. Как и в других реакциях, внимание привлекают системы, способные ре-

агировать с переносом реакционного центра. При этом часто на одной модели параллельно исследуется протекание нескольких реакций с целью спределить влияние природы реагента. Так, Кувила и Кокран¹⁷⁶ изучили галоидирование и протолиз под действием HCl в водном метаноле ряда аллильных производных олова:



Данные кинетического исследования этого превращения приведены в табл. 20.

Таблица 20. Константы скорости $S_E 2$ - и $S_E 2'$ -протолиза

аллильных производных $R'CH=C \begin{array}{c} R'' \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ SnR_3 \end{array}$

Заместители	k_2	k'_2	$k_2 + k'_2$
$R' = R'' = R = CH_3$	0,296	0,223	0,519
$R' = C_6H_5, R'' = R = CH_3$	0,044	0,067	0,111
$R' = R = CH_3, R'' = C_6H_5$	0,106	0,019	0,125
$R' = R'' = CH_3, R = C_2H_5$	0,100	0,199	0,299
$R' = R'' = CH_3, R = C_6H_5$	0,0008	0,0066	0,0074

Для триметилстанильных аллильных производных $S_E 2$ -атака на винильный углерод аллена происходит в общем быстрее, чем $S_E 2'$ -атака на алленовую или аллильную систему. Однако замена алкилов при олове на фенилы замедляет обе реакции, причем особенно резко — $S_E 2$ -протолиз с сохранением алленовой системы. Интересно, что галоидирование дает только продукты $S_E 2'$ -реакции.

Ранее Кувила и Вердон¹⁷⁶ изучили протолиз аллильных производных олова действием HCl в водном метаноле. Суммарный порядок реакции является вторым, первым по каждому реагенту, т. е. атака протоном и разрыв связи C—Sn происходят синхронно.

Значения k_2 этой реакции для различных аллильных производных олова приведены ниже:

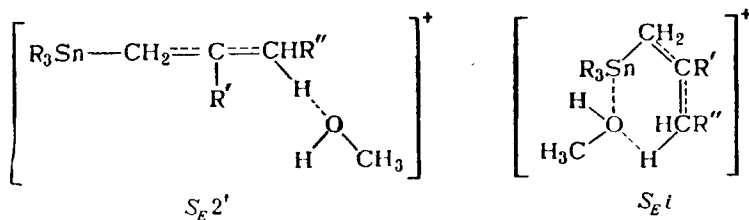
	k_2 , л/(мо ль·сек)
$(CH_3)_3SnCH_2C(CH_3)=CH_2$	24,8
$(CH_3)_3SnCH_2CH=CH_2$	0,475
$(CH_3)_3SnCH_2CH=CHCH_3$ -цис	0,0508
$(CH_3)_3SnCH_2CH=CHCH_3$ -транс	0,0274
$(C_6H_5)_3SnCH_2CH=CH_2$	0,00441
$(C_6H_5)_3SnCH_2CH=CHCH_3$	0,000320

Из приведенных данных видно, что введение метильной группы в γ -положение значительно уменьшает, а введение ее в β -положение — увеличивает скорость реакции.

Отщепление группы $(C_6H_5)_3Sn$ происходит во много раз медленнее, чем группы $(CH_3)_3Sn$. *цис*-Кротильная группа отщепляется значительно легче, чем соответствующая *транс*-группировка.

Скорость реакции практически не изменяется при замене HCl на $HClO_4$. Это свидетельствует о том, что в случае оловоорганических производных (в отличие от ртутоорганических) электрофильным агентом является ион гидроксония H_3O^+ .

Для разных смесей *цис-транс*-изомеров кротилтриметилолова получается одинаковый состав продуктов, состоящих в основном из бутена-1, 1—2% *цис*- и следов *транс*-бутена-2. Переходное состояние может быть представлено одной из двух структур:



В ряду чисто алкильных производных протолиз плюмбанов типа R_4Pb уксусной и хлорной кислотами в метаноле количественно исследовал Робинсон¹⁷⁷. Порядок влияния заместителей не согласуется с ожидаемым для реакции $S_E 2$, если предполагается важность электрофильной атаки по углероду (табл. 21).

Таблица 21. Константы скорости и параметры активации реакции протоплюмбирования тетраалкилплюмбанов R_4Pb в метаноле под действием CH_3COOH или смеси CH_3COOH и $HClO_4$ при 25 °C

R	$k_1 \cdot 10^5$ (CH_3COOH), сек ⁻¹	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.	$k_2 \cdot 10^2$ ($HClO_4 + CH_3COOH$), л/(моль·сек)
CH_3	1,16	20,8	-12	22
C_2H_5	0,80	20,1	-15	2,4
<i>n</i> - C_3H_7	0,225	20,7	-15	0,89
<i>n</i> - C_4H_9	0,28	21,2	-13	0,68
<i>изо</i> - C_5H_{11}	0,30	21,2	-13	0,59

При дальнейших исследованиях протолиза свинецорганических соединений¹⁷⁸⁻¹⁸¹ отчетливо выявилась необходимость учитывать сильную электроноакцепторную способность атома свинца. Доступность *d*-орбиталей уменьшается по мере продвижения от свинца к кремнию, хотя их влияние на реакционную способность соединений нередко является определяющим. Согласно¹⁸⁰, ввиду сильной зависимости ацидолиза R_4Pb от природы кислоты и растворителя, в об-

щем, очень трудно провести четкое различие между механизмами S_{E1} и S_{E2} .

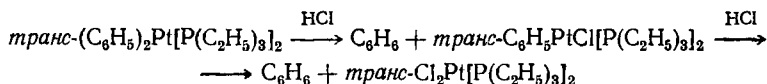
Существует также обширная группа реакций щелочного протодеметаллирования, особенно характерная для производных элементов IV группы, которые выше только упоминались. Медленной стадией в процессах этого рода обычно является ионизация по связи углерод — элемент, которая следует за первоначальной координацией нуклеофила по атому элемента. По отношению к углероду эти реакции могут быть классифицированы как реакции мономолекулярного электрофильного замещения S_{E1} , в то время как более удобным в некотором отношении является альтернативное их рассмотрение как бимолекулярное нуклеофильное замещение у атома элемента, т. е. механизм $S_{N2} - \mathcal{E}^{182}$. Эти реакции будут рассмотрены специально в гл. 6.

ПРОТОЛИЗ СВЯЗИ

ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД

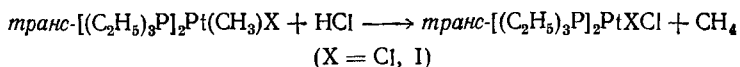
Химия производных переходных металлов, содержащих σ -связь с углеродом, насчитывает немногим более десяти лет. Путь в эту новую область был проложен, в первую очередь, классической работой Чатта и Шоу¹⁸³ с производными платины, в которой был ясно установлен принцип стабилизации σ -связей π -лигандами (типа третичных фосфинов). Почти одновременно были получены σ -производные палладия, а впоследствии и многих других металлов. Как правило, они довольно легко подвергаются протолизу как под действием кислот¹⁸³, так и спиртов и ацетиленов^{184, 185}.

Ацидолиз *транс*-дифенил-бис-(триэтилфосфин)-платины хлористым водородом протекает поэтапно (отщепление первой группы быстро происходит уже при 0 °C), тогда как в *цис*-изомере скорость расщепления обеих связей одинакова¹⁸³. Это яркий пример *транс*-эффекта¹⁸⁶: группы R_3P и σ -арильная связь сильно ослабляют связь *транс*-лиганда, в то время как хлор обладает слабым *транс*-влиянием:

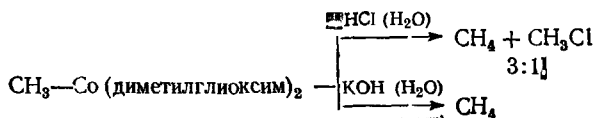


В метаноле и бензоле эта реакция имеет первый порядок как по платиновому комплексу, так и по $[H^+]$. Предложенный механизм включает быстрое, обратимое протонирование платины с последующим медленным отщеплением бензола¹⁸⁷. Реакция между кристаллическим комплексом и газообразным HCl изучена микрокалориметрически¹⁸⁸ с целью определения энергии связи $Pt-C$.

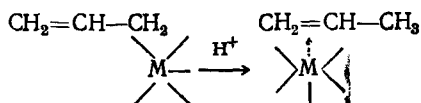
Аналогичные результаты получены при исследовании кинетики протолиза моноалкогольного комплекса платины хлористым водородом в метаноле²¹⁶:



Алкильные производные кобальта, включенного в хелатную систему из двойных связей и атомов азота, привлекающие в последние годы особое внимание как аналоги витамина В₁₂ (кобаламины и кобалоцимы)¹⁸⁹, претерпевают неоднозначный разрыв связи кобальт—углерод¹⁹⁰:



Некоторые аллильные σ -комплексы атакуются протоном по олефиновому углероду, образуя π -олефиновые комплексы¹⁹¹:



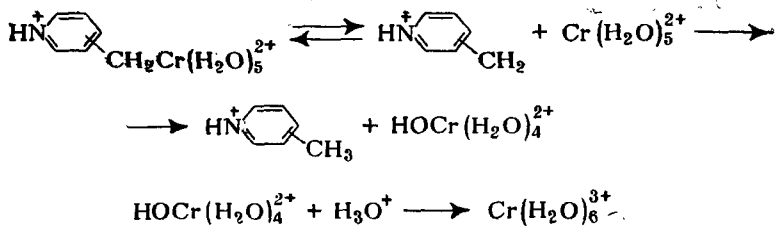
Через аналогичный неустойчивый комплекс, вероятно, идет реакция кобальтовых производных, приводящая к перемещению двойной связи в олефинах¹⁹²:



Другие примеры протолиза σ -алкильных и σ -арильных производных переходных металлов можно найти в обзоре Паршелла и Мровки¹⁹³.

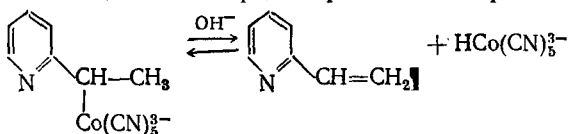
Механизм замены переходного металла на протон (кроме указанного выше случая платинового соединения) изучен в работах Джонсона и сотр.^{194–198} на примере пиридилметильной системы. В этом цикле работ были исследованы производные различных металлов, в ряде случаев одновременно протекали реакции различных типов, например, гидролиз и обмен, которые будут рассмотрены в других разделах.

Кинетика протолиза действием HClO_4 трех изомерных ионов пентааквопиридилметилхрома (III) изучалась в присутствии кислорода воздуха. Хорошо выдерживался первый порядок (для аналогичного иона бензилхрома в отсутствие кислорода не удалось получить удовлетворительной кинетики¹⁹⁹). Были определены параметры активации как некатализируемой реакции, так и в присутствии добавок солей — ацетатов или перхлоратов. Продуктами реакции были пиридинальдегиды, метилпиридины и 1,2-дипиридилэтаны, соотношение которых зависело от условий реакции, в первую очередь, от количества доступного кислорода. Предложенная схема механизма реакции включает гомолитическую диссоциацию связи углерод—хром, образующийся пиридилметильный радикал может отрывать атом водорода от координированной около иона хрома воды:



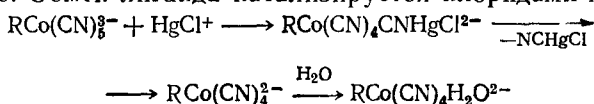
Примерный порядок устойчивости различных пентааквохромовых ионов в этой реакции следующий (при 28 °С; 0,1 М НСlO₄): бензил ≫ 3-пиридилметил > 1-метил-3-пиридилметил > 4-пиридилметил > 1-метил-2-пиридилметил ≧ 2-пиридилметил. В работе²¹⁷, однако, защищается гетеролитический механизм реакции.

Гидролиз алкилпентацианкобальтатов^{196, 200} сильно зависит от рН раствора. В щелочной среде происходит обратимый распад:

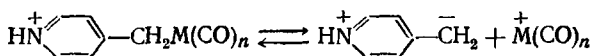


В кислой среде в первую очередь происходит атака цианидного лиганда, которая может сопровождаться его внедрением между углеродом и кобальтом; продукт внедрения в свою очередь может гидролизываться с образованием нитрила 2-пиридилпропионовой кислоты.

Пиридилметилпентацианкобальтат (III) в водной среде с хлоридами металлов¹⁹⁸ в тех условиях, когда не происходит переноса органического радикала с одного металла на другой, заменяет один из своих цианидных лигандов на молекулу воды с образованием комплекса, в котором связь кобальт — углерод становится значительно прочнее. Обмен лиганда катализируется хлоридами металлов.



4-Пиридилметильные производные пентакарбонилмарганца, π-циклопентадиенилтрикарбонилмолибдена и вольфрама подвергаются в кислых водных растворах мономолекулярному гетеролизу, скорость которого практически не зависит от концентрации кислоты или солей (S_E1 при углероде, S_N1 при металле):



3-Пиридилметильные производные марганца и молибдена также показывают независимость скорости реакции от концентрации кислоты и анионов; для них предполагается мономолекулярный гомолиз связи углерод — металл на основании общих соображений и результатов по ацидолизу соответствующих ртутноорганических соединений. 3- и 4-Пиридилметильные железокربонильные соеди-

нения в этих же условиях весьма устойчивы к ацидолизу, а в присутствии кислорода не получено хорошей кинетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dreher, R. Otto, Ber., 2, 542 (1869).
2. E. Dreher, R. Otto, Lieb. Ann., 154, 95 (1870).
3. A. Cahours, C. r., 76, 748 (1872—1873).
4. М. М. Котон, ЖОХ, 71, 912 (1939).
5. И. А. Чернов, ЖОХ, 20, 325 (1950); 22, 97 (1952).
6. А. А. Большакова, ЖОХ, 24, 266 (1954).
7. C. S. Marvel, H. O. Calvery, J. Am. Chem. Soc., 45, 820 (1923).
8. M. S. Kharasch, P. Marker, J. Am. Chem. Soc., 48, 3130 (1926).
9. M. S. Kharasch, H. Pines, J. H. Levine, J. Org. Chem., 3, 347 (1939).
10. И. П. Белецкая, ДАН СССР, 184, 1331 (1969).
11. A. H. Corwin, M. A. Naylor, J. Am. Chem. Soc., 69, 1004 (1947).
12. F. Kaufman, A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc., 77, 6280 (1955).
13. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1948, 1976.
14. H. Zimmer, S. Makower, Naturwiss., 41, 551 (1954).
15. F. Nerdel, S. Makower, Naturwiss., 45, 490 (1958).
16. S. Winstein, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 77, 3747 (1955).
17. S. Winstein, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 78, 2597 (1956).
18. R. E. Dessy, G. T. Reynolds, S. Y. Kim, J. Am. Chem. Soc., 81, 2683 (1959).
19. R. E. Dessy, S. Y. Kim, J. Am. Chem. Soc., 82, 682 (1960).
20. R. E. Dessy, S. Y. Kim, J. Am. Chem. Soc., 83, 1167 (1961).
21. Y. Yukaawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 971 (1959).
22. И. П. Белецкая, А. Л. Курц, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 4, 542, 1120 (1968).
23. C. D. Ritchie, W. F. Sager, Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience, New York, 1964, p. 323.
24. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Н. В. Круглова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 726.
25. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 2241.
26. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, ДАН СССР, 155, 603 (1964).
27. А. Н. Несмеянов, А. Г. Козловский, С. П. Губин, Э. Т. Перевалова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 580; 1967, 1139; 1968, 656.
28. А. Н. Несмеянов, А. Г. Козловский, С. П. Губин, Э. Т. Перевалова, ДАН СССР, 178, 616 (1968).
29. И. П. Белецкая, Л. А. Федоров, О. А. Реутов, ДАН СССР, 163, 1381 (1965); Ж. орг. хим., 2, 225 (1967).
30. V. F. Hegarty, W. Kitching, P. R. Wells, J. Am. Chem. Soc., 89, 4816 (1967).
31. W. Hanstein, T. G. Traylor, Tetr. Letters, 1967, 4451.
32. D. J. Foster, E. Töbler, J. Am. Chem. Soc., 83, 851 (1961).
33. И. П. Белецкая, И. Л. Журавлева, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 4, 729 (1968).
34. А. Н. Тальвик, В. А. Пальм, ДАН СССР, 129, 1349 (1959).
35. R. Taft, J. Am. Chem. Soc., 74, 2729, 3120 (1952).
36. R. D. Chambers, T. Chivers, Organometal. Chem. Revs, 1, 279 (1966).
37. H. J. Emeleus, Proc. Chem. Soc., 1960, 234.
38. Р. Н. Стерлин, Ли Вэй-Ган, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 140, 137 (1961); Р. Н. Стерлин, Б. И. Евилов, И. Л. Кнунянц, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 591 (1967).

39. R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4367.
40. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1539.
41. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, *ЖОХ*, **36**, 761 (1966).
42. В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, *Усп. хим.*, **37**, 357 (1968).
43. А. Н. Кашин, К. П. Бутин, В. И. Станко, И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1917.
44. R. E. Dessy, Y. K. Lee, S. Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1163 (1961).
45. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко, *АН СССР*, **114**, 557 (1957).
46. D. Seyferth, J. V. P. Mui, L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1961 (1964).
47. R. E. Dessy, F. E. Paulik, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1812 (1963).
48. R. E. Dessy, F. E. Paulik, *J. Chem. Educ.*, **40**, 185 (1963).
49. L. H. Gale, F. R. Jensen, J. A. Landgrebe, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 118.
50. O. Dimroth, *Ber.* **31**, 2154 (1898).
51. М. М. Креевой, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5927 (1957).
52. М. М. Креевой, R. L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 626 (1961).
53. М. М. Креевой, R. L. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1055 (1961).
54. М. М. Креевой, R. A. Kretschmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2435 (1964).
55. М. М. Креевой, P. J. Steinwald, W. V. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5013 (1964).
56. М. М. Креевой, P. J. Steinwald, T. S. Straub, *J. Org. Chem.*, **31**, 4291 (1966).
- 56a. М. М. Креевой, T. S. Straub, W. V. Kayser, J. J. Melquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1201 (1967).
57. P. D. Sleezer, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1890 (1963).
58. P. J. Vanney, W. Kitching, P. R. Wells, *Tetr. Letters*, **1968**, 27.
59. И. П. Белецкая, В. И. Карлов, В. А. Москаленко, О. А. Реутов, *АН СССР*, **162**, 86 (1965).
60. Н. Д. Антонова, *Диссертация*, М., 1965.
61. Ю. Г. Бундель, О. А. Реутов, Н. Д. Антонова, *АН СССР*, **100**, 1103 (1966).
62. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 918; **1969**, 2316.
63. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, И. Н. Крохина, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **6**, 1519 (1970).
64. И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 240.
65. И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 238, 245.
66. И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **2**, 2086 (1966).
67. И. П. Белецкая, А. Л. Курц, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **4**, 352 (1968).
68. И. П. Белецкая, А. Л. Курц, О. А. Реутов, *ЖОХ*, **3**, 1930 (1967).
69. А. Л. Курц, *Диссертация*, М., 1966.
70. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.* (в печати).
71. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, М. Я. Алейникова, *ЖФХ*, **36**, 489 (1962).
72. R. D. Brown, A. S. Vuchapan, A. A. Humffray, *Austr. J. Chem.*, **18**, 1507, 1513 (1965).

73. O. A. Реутов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 955.
74. H. Goldwhite, R. H. Haszeldine, R. N. Mukherjee, J. Chem. Soc., 1961, 3825.
75. J. R. Coad, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1968(B), 1455.
76. J. R. Coad, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., 1967(B), 633.
77. D. Dodd, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., 1969(B), 1071.
78. D. Dodd, C. K. Ingold, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., 1969(B), 1076.
79. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, Б. А. Файнгор, Л. И. Петровская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 534.
80. R. E. Dessy, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc., 79, 358 (1957).
81. R. E. Dessy, R. M. Salinger, J. Org. Chem., 26, 3519 (1961).
82. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. E. Dessy, J. Org. Chem., 20, 1545 (1955).
83. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, A. W. Simon, J. Org. Chem., 24, 1202 (1959).
84. J. H. Wotiz, G. L. Proffitt, J. Org. Chem., 30, 1240 (1965).
85. S. K. Podder, E. W. Smally, C. A. Hollingsworth, J. Org. Chem., 28, 1435 (1963).
86. R. E. Dessy, Y. Okuzumi, A. Chen, J. Am. Chem. Soc., 84, 2899 (1962).
87. H. Hashimoto, T. Nakano, H. Okado, J. Org. Chem., 30, 1234.
88. Y. Pocker, J. H. Exner, J. Am. Chem. Soc., 90, 6764 (1968).
89. C. Agami, M. Andrac-Taussig, C. Preoost, Bull. soc. chim. France, 1966, 1915.
90. G. Allen, J. M. Bruce, F. G. Hutchinson, J. Chem. Soc., 1965(B), 5476.
91. G. Allen, J. M. Bruce, D. M. Farren, F. G. Hutchinson, J. Chem. Soc., 1966(B), 799.
92. J. M. Bruce, B. C. Cutsforth, D. W. Farren, F. G. Hutchinson, J. Chem. Soc., 1966(B), 1020.
93. W. H. Eisenmuth, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 90, 5397 (1968).
94. G. E. Coates, D. Ridley, J. Chem. Soc., 1965, 1870.
95. J. G. Noltes, Rec. trav. chim., 84, 126, 782 (1965).
96. M. H. Abraham, J. A. Hill, J. Organomet. Chem., 7, 23 (1967).
97. H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, Chem. Comm., 1966, 194.
98. G. Emptoz, E. Henry-Basch, H. Coudane, P. Freon, C. r., 262C, 655 (1966).
99. A. Jubier, G. Emptoz, E. Henry-Basch, P. Freon, Bull. Soc. chim. France, 1969, 2032.
100. N. S. Vyazankin, V. T. Vychkov, O. V. Linzina, G. A. Rasuvaev, J. Organomet. Chem., 21, 107 (1970).
101. H. M. Kuivila, K. V. Nahabedian, Chem. a. Ind., 1959, 1120.
102. H. C. Kuivila, K. V. Nahabedian, J. Am. Chem. Soc., 83, 2159, 2164, 2167 (1961).
103. H. C. Kuivila, J. F. Reuwer, J. A. Mangarity, Canad. J. Chem., 41, 3081 (1963).
104. F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Revs., 57, 935 (1957).
105. L. Zucker, L. P. Hammeth, J. Am. Chem. Soc., 61, 2791 (1939).
106. R. D. Brown, A. S. Buchanan, A. A. Humffray, Austral. J. Chem., 18, 1521 (1965).
107. H. C. H. A. van Riel, F. C. Fischer, J. Lugtenburg, E. Havinga, Tetr. Letters, 1969, 3085.
108. L. H. Toporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, J. Am. Chem. Soc., 87, 1236 (1965).
109. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc., 1961, 449.
110. H. Gilman, F. S. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 71, 2066 (1949).

111. H. Gilman, J. F. Nobis, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2629 (1950).
112. G. Illuminati, J. F. Nobis, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5887 (1951).
113. J. R. Gold, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2874 (1948).
114. L. H. Sommer, L. S. Tylor, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2872 (1948).
115. C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
116. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Hathonsky, *Organosilicon Compounds*, Prague, 1965.
117. C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4858.
118. J. E. Baines, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1436.
119. F. B. Deans, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2299.
120. H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
121. C. Eaborn, F. B. Deans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2303.
122. C. Eaborn, Z. Lasocni, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3034.
123. F. B. Deans, C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3031.
124. C. Eaborn, P. E. Moore, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3640.
125. C. Eaborn, J. A. Sperry, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4921.
126. C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3148.
127. R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Jackson, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 79 (1967).
128. C. Eaborn, R. W. Bott, K. Leyshon, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1971.
129. R. Baker, C. Eaborn, J. A. Sperry, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2382.
130. R. Baker, R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 627.
131. C. Eaborn, A. P. Thompson, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc.*, **1970(B)**, 357.
132. C. Eaborn, J. A. Treverton, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 259 (1967).
133. C. Eaborn, J. F. R. Jaggard, *J. Chem. Soc.*, **1969 (B)**, 892.
134. C. Eaborn, R. W. Bott, in: «Organometallic Compounds of the IV Group Elements», A. G. McDiarmid (ed.), Marcel Dekker, New York, 1968, v. 1, part 2.
135. R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4528 (1953).
136. R. A. Benkeser, R. A. Micker, D. J. Hoke, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2279 (1958).
137. R. A. Benkeser, W. Schroeder, O. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2283 (1958).
138. R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6353 (1954).
139. R. A. Benkeser, F. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4881 (1960).
140. J. Nasielski, M. Plachon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **69**, 123 (1960).
141. M. J. S. Dewar, T. Mole, E. W. T. Warford, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3581.
142. R. Taylor, G. G. Smith, *Tetrahedron*, **19**, 937 (1963).
143. D. G. Anderson, M. A. M. Bradney, B. A. Loveland, D. E. Webster, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 505.
144. D. G. Anderson, M. A. M. Bradney, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1968 (B)**, 450.
145. D. G. Anderson, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1968(B)**, 765, 878, 1008.
146. D. G. Anderson, J. R. Chipperfield, D. E. Webster, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 323 (1968).
147. D. G. Anderson, D. E. Webster, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 113 (1968).

148. F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 433 (1969).
149. C. Eaborn, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1566.
150. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2342.
151. G. Marr, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1968(B)**, 202.
152. R. E. Dessy, Sin-Young Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1167 (1961).
153. P. R. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1548, 3514 (1931).
154. R. W. Leeper, L. Summers, H. Gilman, *Chem. Revs.*, **54**, 101 (1954).
155. H. Gilman, E. B. Towne, H. L. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4689 (1933).
156. Ч. С. Бабаши́нская, К. А. Кочешков, *ЖОХ*, **8**, 1850 (1938).
157. D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2133 (1957).
158. C. Eaborn, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 297, 5082.
159. R. W. Bott, C. Eaborn, K. C. Pande, T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1217.
160. C. Eaborn, J. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 542.
161. C. Eaborn, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3715.
162. O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **72**, 286 (1963).
163. O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, *Helv. chem. acta*, **47**, 1695 (1964).
164. R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4804.
165. A. Delhaye, J. Nasielski, M. Planhon, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **69**, 134 (1960).
166. J. Nasielski, O. Buchman, M. Grosjean, M. Jauquet, *J. Organomet. Chem.*, **19**, 353 (1969).
167. R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 420 (1964).
168. C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 217 (1965).
169. C. S. Kraihanzel, J. E. Poist, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 239 (1967).
170. И. Е. Долгий, Г. П. Оконнишникова, О. М. Нефедов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 198.
171. D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2133 (1957).
172. S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2138 (1957).
173. A. Henderson, A. K. Holliday, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 377 (1965).
174. A. K. Holliday, R. E. Perdlebury, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 281 (1967).
175. H. G. Kuivila, J. C. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7152 (1967).
176. H. G. Kuivila, J. A. Verdone, *Tetr. Letters*, **1964**, 119.
177. G. S. Robinson, *J. Org. Chem.*, **28**, 843 (1963).
178. F. Huber, H. Horn, H. J. Haupt, *Z. Naturforsch.*, **22b**, 918 (1967).
179. H. Horn, F. Huber, *Monatsh. Chem.*, **98**, 771 (1967).
180. F. Huber, V. Bade, *Proceedings XII Intern. Conference on Coordination Chemistry*, p. 31, Sydney, 1969.
181. M. Pedinelli, R. Maggri, M. Randi, *Chim. et ind.*, **48**, 144 (1966).
182. Л. Соммер, *Стереохимия и механизм реакций кремнийорганических соединений*, Изд. «Мир», 1966.
183. J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 705, 4020.
184. G. Calvin, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2008.
185. T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, J. Morifuji, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5198 (1966).
186. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, изд. 3, Изд. «Химия», 1966.

187. U. Belluco, U. Croatto, P. Uguagliati, R. Pietropaolo, J. Inorg. Chem., **6**, 718 (1967).
188. S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., **1967(A)**, 930.
189. G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Rev., **1**, 97 (1968).
190. G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3738 (1966); **89**, 1999 (1967).
191. M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, J. Chem. Soc., **1963**, 189.
192. J. Kwiatek, J. K. Seyler, J. Organomet. Chem., **3**, 421, 433 (1965).
193. G. M. Parshall, J. J. Mrowca, Adv. Organomet. Chem., **7**, 157 (1968).
194. R. G. Coombes, M. D. Johnson, N. Winterton, J. Chem. Soc., **1965**, 7025.
195. R. G. Coombes, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., **1966(A)**, 177, 1805.
196. M. D. Johnson, M. L. Tobe, L. Y. Wong, J. Chem. Soc., **1968(A)**, 923, 927.
197. M. D. Johnson, N. Winterton, J. Chem. Soc., **1970(A)**, 507, 511.
198. E. H. Bartlett, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., **1970(A)**, 517, 523.
199. J. K. Kochi, D. Buchanan, J. Am. Chem. Soc., **87**, 853 (1965).
200. J. Halpern, J. P. Maher, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2311 (1964).
201. S. Inoue, T. Yamada, J. Organomet. Chem., **25**, 1 (1970).
202. W. Hanstein, H. J. Berwin, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **92**, 829 (1970).
203. H. C. Brown, M. M. Rogie, M. W. Rathke, G. W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2150 (1969).
204. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **23**, 9 (1907).
205. L. H. Sommer, W. P. Barie, J. R. Could, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3765 (1953).
206. Д. П. Андреев, Л. И. Лавринович, ЖОХ, **38**, 2743 (1968).
207. D. H. O'Brien, C. M. Harbordt, J. Organomet. Chem., **21**, 321 (1970).
208. C. M. Harbordt, D. H. O'Brien, J. Organomet. Chem., **24**, 327 (1970).
209. C. Eaborn, P. M. Jackson, J. Chem. Soc., **1969(B)**, 21.
210. C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Chem. Soc., **1969B**, 15.
211. R. Taylor, J. Chem. Soc., **1968B**, 1559.
212. A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., **1969 B**, 12.
213. A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Organomet. Chem., **20**, 49 (1969).
214. C. Eaborn, P. M. Jackson, R. Taylor, J. Chem. Soc., **1966B**, 613.
215. C. Eaborn, A. R. Thompson, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., **1969B**, 859.
216. U. Belluco, M. Guistiniani, M. Graziani, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6494 (1967).
217. A. R. Schmidt, T. W. Swaddle, J. Chem. Soc., **1970 A**, 1927.
219. R. Taylor, J. Chem. Soc., **1970(B)**, 1364.
220. R. Taylor, J. Chem. Soc., **1971(B)**, 536.
221. D. B. Bigley, D. W. Payling, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1157 (1971).
222. L. L. Schaleger, L. Garcia, Chem. Comm., **1971**, 373.
223. C. J. Cooksey, D. Dodd, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., **1971(B)**, 1380.
224. C. Eaborn, A. R. Thompson, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem., **29**, 257 (1951).
225. G. B. Deacon, P. W. Felder, Austr. J. Chem., **23**, 1275 (1970).

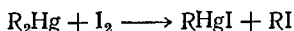
ГАЛОИДДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

В ряду элементоорганических соединений галоидирование (галоиддеметаллирование) является одной из наиболее изученных реакций как в кинетическом, так и в стереохимическом отношении. Правда, кинетические работы относятся преимущественно к замещению галоидом металла, связанного с ароматическим атомом углерода. Такие модели являются прекрасным объектом для изучения закономерностей электрофильного замещения в ароматическом ряду, поскольку атака обычно полностью локализуется по связи углерод — элемент. Характерной особенностью галоиддеметаллирования по сравнению с другими реакциями расщепления элементоорганических соединений является изменение механизма реакции от электрофильного к гомолитическому в зависимости от условий, в первую очередь от растворителя.

ГАЛОИДДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

Замещение ртути при алифатическом атоме углерода

Кинетическое исследование реакции симметричных ртутьорганических соединений с иодом в неполярном растворителе (CCl_4)

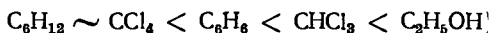


было впервые предпринято Разуваевым и Савицким¹.

Для всех изученных ртутьорганических соединений выдерживалась постоянство константы скорости второго порядка. Сопоставляя полученные значения энергии активации с электроотрицательностью радикалов, авторы пришли к выводу, что при увеличении электрострицательности радикала происходит изменение механизма реакции от скрыторадикального к скрытоионному, сопровождающееся уменьшением энергии активации:

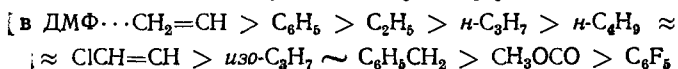
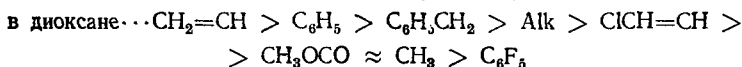
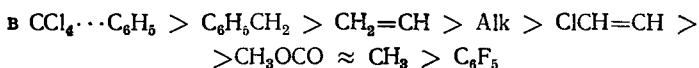
R в R ₂ Hg	E, ккал/моль	lg A	R в R ₂ Hg	E, ккал/моль	lg A
Бензил	12,19	11,40	<i>n</i> -Фторфенил	7,4	6,36
Изопропил	11,47	11,62	<i>n</i> -Карбэтоксифенил	6,4	5,64
Изоамил	11,33	9,66	Фенил	5,89	6,47
<i>n</i> -Гексил	10,90	9,62	<i>o</i> -Толил	5,67	6,72
<i>n</i> -Бутил	10,79	9,45	<i>n</i> -Толил	5,55	6,92
Этил	10,66	9,44	α -Нафтил	5,13	6,02
α -Карбметоксизтил	10,49	8,78	β -Нафтил	5,07	6,21
Метил	9,50	5,96	<i>o</i> -Анизил	4,41	3,23
<i>n</i> -Хлорфенил	7,9	6,52	<i>n</i> -Анизил	4,07	6,64
α -Тиенил	7,7	6,88			

Кинетика реакции диметилртути с иодом исследована в ряде растворителей¹². Скорость реакции (в темноте) увеличивалась в последовательности:



Энергия активации сохраняла постоянное значение: $E = 7,7 \pm 1,0$ ккал/моль.

В последнее время было изучено¹³ иодирование различных R_2Hg в разных растворителях: CCl_4 , диоксане, ДМФ и гексаметилфосфор-триамиде (ГМФТА). Величины k_2 , полученные в CCl_4 , прекрасно согласуются с данными работы¹. Если R — очень сильная электроноакцепторная группа, например $C(CF_3)_3$, то иодирование вообще не идет, а $(C_6F_5)_2Hg$ реагирует в 500 раз медленнее, чем $(C_6H_5)_2Hg$. При переходе к диоксану общий порядок влияния радикалов сохраняется, хотя скорость возрастает для винильных, фенильных и алкильных производных и уменьшается для электроноакцепторных R. Это, вероятно, связано с сольватацией диоксаном как R_2Hg , так и иода. Замена диоксана на ДМФ вызывает значительное ускорение реакции для всех изученных соединений, что обусловлено увеличением нуклеофильности R_2Hg за счет координации и увеличением полярности среды. По-видимому, это более существенно, чем уменьшение электрофильности иода в комплексе с ДМФ. Последовательность радикалов по влиянию на скорость иоддемеркурирования:

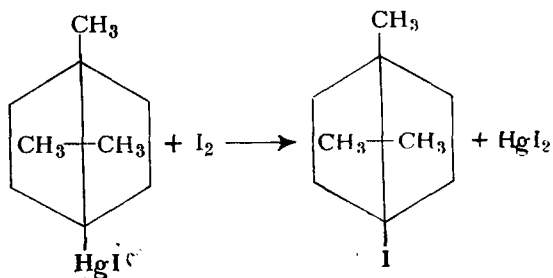


Линейная зависимость между $\lg k_1$ для любой пары растворителей отсутствует. Несоблюдение принципа линейности в изменении свободной энергии при варьировании природы растворителя и отсутствие компенсационного эффекта при изменении природы радикала показывают, что скорости реакций с электрофильным агентом не могут служить критерием оценки нуклеофильности радикала R, связанного с металлом.

Наиболее интересно, что в ДМФ практически мгновенно реагируют такие инертные в CCl_4 и диоксане соединения, как $[(CF_3)_3Cl_2Hg]$ и $[(CF_3)_2C(COOC_2H_5)_2]_2Hg$. Очевидно, здесь реализуется механизм S_E1-N . С этим согласуется быстрая реакция с иодом соответствующих $RHgX$, а также наблюдаемый для $(CF_3CHCOOC_2H_5)_2Hg$ первый кинетический порядок. В ГМФТА соединения с сильно электроноакцепторными группами реагируют быстро, а прочие, иодирование которых проходит по механизму S_E2 , — значительно медленнее, чем в ДМФ, что можно объяснить

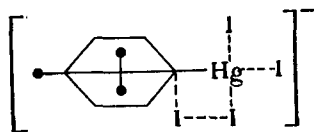
сильным уменьшением электрофильности иода в прочном комплексе с ГМФТА.

Кинетика реакции иоддемеркурирования ртутноорганических солей изучена Уинстейном и Трейлором² на примере 4-камфилмеркуриодида:



Было найдено, что в 90%-ном водном диоксане в присутствии избытка иодистого лития реакция протекает по электрофильному механизму, причем хорошо выдерживается константа скорости второго порядка. В отсутствие же добавок LiI реакция имеет фотохимический характер. В этой же работе² приводятся неопубликованные данные, полученные Келлером еще в 1948 г., относящиеся к реакции алкилмеркуриодидов с иодом в диоксане. Келлер показал, что эта реакция осуществляется по радикальному механизму, и ее скорость зависит от освещения, содержания перекисей и кислорода. Реакция при суммарном втором порядке имела второй порядок и по иоду. Скорость реакции почти не зависела от концентрации ртутноорганического соединения и была мало чувствительна к изменению структуры алкильной группы. Келлером же было установлено, что добавление I⁻ вызывает переход к электрофильному механизму.

На основании полученных данных Уинстейн и Трейлор² предположили, что атакующим агентом в реакции с камфилмеркуриодом является триодид-ион I₃⁻ и предложили следующую структуру переходного состояния:



Осуществление реакции электрофильного бимолекулярного замещения у «головы» моста позволило сделать вывод, что реакции S_E2-типа должны протекать с сохранением конфигурации.

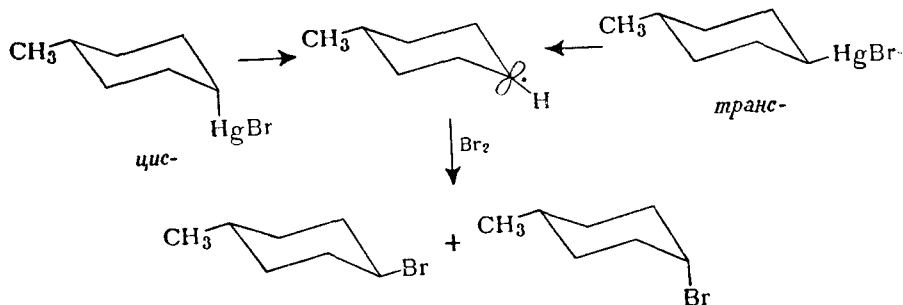
На примере бромоллиза связи С—Hg была, пожалуй, наиболее полно изучена стереохимия реакций металлоорганических соединений алифатического ряда, однако одновременные кинетические ис-

следования проводились редко. Не вызывает сомнения тот факт, что при электрофильном механизме реакции наблюдается полное сохранение конфигурации, а отклонение от стереоспецифичности вызывается наложением радикального механизма, который в определенных условиях становится преобладающим.

Влияние условий реакции на стереохимический результат бромдемеркурирования $RHgX$ выяснил Дженсен³⁻⁶, который работал с простыми моделями: оптически активным *втор*-бутилмеркурбромидом и геометрическими изомерами 4-метилциклогексилмеркурбромидов. Им было показано, что проведение реакции в неполярных растворителях и в атмосфере азота способствует протеканию радикального бромирования, сопровождающегося потерей конфигурации. Полярные растворители, наличие кислорода и бромлирующие агенты, содержащие положительный или частично положительный бром, благоприятствуют электрофильному механизму реакции с сохранением конфигурации (S_E2). В этих условиях удастся провести реакцию с практически полным сохранением конфигурации (наиболее удобным растворителем является пиридин). Бромирование алкилмеркургалогенидов в пиридине предложено в качестве препаративного метода получения бромистых алкилов с высокой степенью оптической чистоты.

Наиболее высокую стереоспецифичность обеспечивает комплекс брома с пиридином, который расщепляет ртутноорганические соединения с полным сохранением конфигурации как в присутствии, так и в отсутствие воздуха. Из двух изомеров 4-метилциклогексилмеркурбромидов более чувствителен к свободнорадикальной реакции *цис*-изомер, для которого поэтому наблюдается меньший процент сохранения конфигурации, чем для *транс*-изомера в одинаковых условиях. Однако под действием комплекса брома с пиридином реакция *цис*-соединения протекает полностью стереоспецифично.

Тот факт, что в неполярных растворителях (CS_2 , CCl_4) оба геометрических изомера 4-метилциклогексилмеркурбромидов образуют идентичную эквимольную смесь *цис*- и *транс*-бромидов, означает, что реакция протекает через один и тот же промежуточный 4-метилциклогексильный радикал, неспособный закреплять конфигурацию:

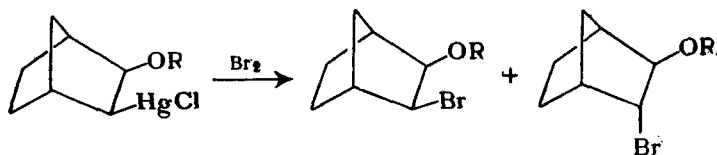


В пиридине при 0 °С оба геометрических изомера реагируют по ионному механизму, и в реакции наблюдается сохранение конфигурации лишь на 86%. При понижении температуры стереоспецифичность возрастает: уже при -45 °С конфигурация сохраняется на 99,7%. В пиридине и ртутноорганическое соединение, и бром, несомненно, реагируют в виде комплексов с пиридином, в которых связи Вг—Вг и С—Hg сильно поляризованы. Возможно также, что пиридин, как и кислород воздуха, оказывает ингибирующее действие на цепной радикальный процесс, выступая как «ловушка» радикалов.

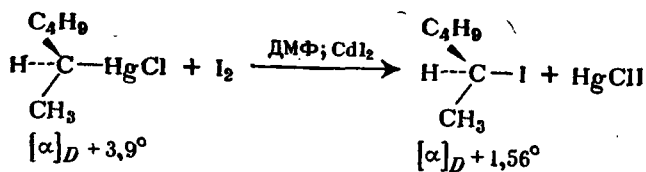
2-Броммеркурбутан, по данным⁴⁻⁶, реагирует менее стереоспецифично, чем 4-метилциклогексилмеркуробромид.

Изучена также реакция изомерных 4-*трет*-бутилциклогексилмеркуробромидов с бромом в CCl₄ при 0 °С в атмосфере азота и соответствующих хлоридов с SO₂Cl₂ в кипящем сероуглероде⁷. 4-*трет*-Бутилциклогексильный радикал, подобно метильному гомологу, дает с бромом в CCl₄ одинаковое количество *цис*- и *транс*-изомерных 4-*трет*-бутилциклогексилбромидов в соответствии с предполагаемым радикальноцепным механизмом. Однако при реакции с хлористым сульфурилом в продукте значительно преобладает *цис*-изомер (70 : 30). Такая неожиданная избирательность с образованием термодинамически менее выгодного изомера была объяснена с учетом представлений Шлейера о торзионных эффектах⁸.

Отсутствие стереоспецифичности наблюдалось также при замене ртути на бром в норборнильной системе (в хлороформе или пиридине)¹⁴:



Интересные результаты были получены при изучении стереохимии бромирования и иодирования R₂HgX в CCl₄ на примере оптически активных 2-броммеркурбутаина, 2-хлормеркургексана и 5-метил-2-броммеркургексана⁹⁻¹¹. В поведении всех трех субстратов наблюдается существенное сходство. Иодирование в диметилформамиде в присутствии небольшого избытка CdI₂ протекает с полным сохранением конфигурации (абсолютное вращение R₂HgX и R₂Hg было установлено независимым путем) в соответствии с S_E2-механизмом, например:

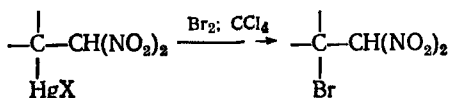


Реакция с элементарным иодом в CCl_4 в темноте практически не идет, а при освещении образуется полностью рацемический продукт, несомненно, в результате радикальноцепной реакции. Стерический ход бромирования этих субстратов более сложен. Бромирование в CCl_4 при освещении лампой накаливания, когда кислород воздуха специально не исключен, дает оптически активный бромид — конфигурация при этом сохраняется на 30%. Решающее влияние оказывает кислород: проведение реакции в атмосфере азота приводит к полностью рацемическому продукту, а продувание кислорода в реакционную смесь замедляет реакцию и увеличивает степень сохранения конфигурации до 57%. Совершенно так же действует уменьшение интенсивности освещения — в замедленной реакции степень сохранения конфигурации достигает 67%. Наконец, было установлено, что бромирование, в противоположность иодированию, идет и в темноте. При комнатной температуре реакция заканчивается за 2 суток и конфигурация сохраняется на 78%. Все это указывает на одновременное протекание двух реакций, из которых одна (световая) является свободнорадикальным цепным процессом*.

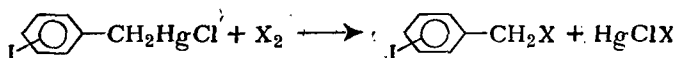
Квантовый выход при бромировании 2-броммеркурбутана лежит в интервале 6—9 (в зависимости от температуры), что указывает на довольно малую длину радикальной цепи. В передаче цепи, несомненно, участвуют углеводородные радикалы, которые легко улавливаются кислородом (в отличие от радикалов галоидов), что и ведет к ингибированию процесса. Этим объясняется общее понижение скорости превращения и возрастание удельного веса второй реакции (темновой), которая протекает с сохранением конфигурации. Природа темновой реакции не вполне ясна. По-видимому, можно считать, что переходное состояние темновой реакции имеет замкнутую четырехзвенную структуру. Однако трудно (а, может быть, и не так уж важно) установить, приближается ли характер электронного переноса к механизму S_Ei или к S_Ri . Вероятно, в зависимости от строения RNgX возможен сдвиг к тому или иному предельному состоянию.

Следует отметить, что гетеролитическая замена ртути на галоид в условиях S_E2 -реакции с сохранением конфигурации может не только служить методом синтеза алкилгалогенидов высокой степени оптической чистоты, но также применяться для корреляции абсолютных конфигураций соединений.

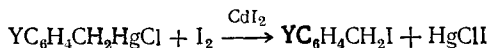
* Радикальное бромирование, по-видимому, менее чувствительно к электронным факторам; поэтому оно успешно происходит, например, с полинитротрутноорганическими соединениями, для которых электрофильное замещение затруднено¹⁸.



Характерной особенностью реакции галоиддемеркурирования* является зависимость ее механизма от природы галоидирующего агента. В тех растворителях, где реакция с молекулярным галогеном происходит как гомолитический, даже радикальноцепной процесс, добавки галогенид-анионов вызывают переход к S_E2 -механизму, что отмечено еще Уинстейном и Трейлором². Такая закономерность наблюдается для различных $RHgX$, независимо от валентного состояния углерода, связанного со ртутью. Вообще говоря, это может быть следствием образования комплекса $RHgX_2^-$ (ср. гл. I) или тригалогенид-аниона X_3^- . Совокупность проведенных исследований позволяет сделать вывод, что кинетические закономерности и характер влияния среды при галоидировании ртутноорганических соединений имеют много общего для алкильных, олефиновых и арильных производных. Наиболее подробно изучено взаимодействие ряда бензилмеркурхлоридов с иодом и бромом¹⁸⁻²⁴:



Электрофильное замещение ртути на иод изучалось в присутствии десятикратного избытка иодистого кадмия, под действием которого не происходит симметризации изучаемых соединений:



В качестве растворителей использовались спирты (метилловый, этиловый, бутиловый), 70%-ный водный диоксан, ацетонитрил, ДМФ, ДМСО. Кинетика изучалась колориметрически по оптической плотности раствора иода**, иногда параллельно титриметрически (в интервале концентраций реагентов $2-5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Реакция во всех случаях имела общий второй порядок, первый порядок по каждому компоненту.

Значения констант скоростей второго порядка, полученные различными методами, дают хорошую сходимость. Например, для 70%-ного водного диоксана титриметрически получена $k_2 = 0,563$ л/(моль·сек) при 25 °С, а спектрофотометрически — $k_2 = 0,570$ л/(моль·сек) при 25 °С. Средние значения констант скоростей второго порядка при 20 °С в различных растворителях сведены в табл. 22, где для сравнения приведены значения диэлектрических проницаемостей растворителей.

* Речь идет о замене ртути только на бром или иод. По-видимому, единственным примером расщепления связи $\text{C}-\text{Hg}$ электрофильным хлором¹⁶ является действие $\overset{\delta+}{\text{Cl}}-\overset{\delta-}{\text{N}_3}$ на R_2Hg при получении RHgN_3 . Описан в препаративном варианте и фторолиз¹⁷, но природа реакции неизвестна.

** К растворам иода в присутствии CdI_2 всегда применим закон Ламберта — Бера.

Т а б л и ц а 22. Влияние растворителя на реакцию
бенилмеркурхлорида с иодом в присутствии CdI_2

Растворитель	k_2 (при 20 °С), л/(моль·сек)	ϵ	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.ед.
Метанол	0,807	35,2	9,2	—30,0
Ацетонитрил	0,590	37,5	10,1	—27,2
Водный диоксан (70%-ный)	0,366	18,0	11,5	—22,6
Этанол	0,279	24,8	12,4	—19,8
ДМФ	0,215	36,5	13,8	—15,1
ДМСО	0,145	48,9	15,2	—10,5
Бутанол	0,072	19,0	—	—

Из данных табл. 22 видно, что влияние растворителя на скорость реакции является сложным и ни в коей мере не определяется полярностью среды. Так, метанол, ацетонитрил и ДМФ имеют практически одинаковые диэлектрические проницаемости, а скорости реакций в этих средах различаются в несколько раз; ДМФ и этанол имеют, наоборот, существенно различные ϵ , а скорости реакции в них довольно близки. Более того, полярность растворителя неоднозначно влияет на реакцию. Так, в случае ДМФ и ДМСО скорость реакции с увеличением ϵ падает, а в ряду спиртов — возрастает.

Многочисленные данные такого рода относительно влияния растворителей на различные реакции (в том числе и не металлоорганических соединений) показали очевидную несостоятельность ранних представлений, когда считалось, что физическая характеристика растворителя (полярность, отражаемая диэлектрической проницаемостью) полностью определяет его поведение. Во второй половине 50-х годов стало ясно, что гораздо более важную роль играют специфические взаимодействия, обусловленные силами химического средства, — сольватация и комплексообразование как ее предельный случай. Степень и характер сольватации сильно зависят от природы растворителя — его нуклеофильности, способности к образованию водородных связей, поляризуемости молекул, дипольного момента и т. д. Особенно велико различие между протонными и апротонными растворителями, среди которых целесообразно выделить подгруппу биполярных апротонных растворителей²⁵. Сильное влияние оказывает и природа растворенного вещества: так, протонные растворители лучше сольватируют анионы, а биполярные апротонные — молекулы ртутноорганических соединений. Следует иметь в виду, что сольватация может не только способствовать, но и препятствовать протеканию реакции.

Для понимания роли растворителя в реакции галоиддемеркурирования требовалось, прежде всего, установить, является ли механизм единым для всех растворителей и какова природа реагирующих соединений. С целью выяснения этого вопроса во всех растворителях изучена температурная зависимость скорости реакции, из которой

найлены параметры уравнения Аррениуса; рассчитаны также величины энтропии активации (см. табл. 22).

Скорость реакции в зависимости от растворителя падает в ряду (рис. 17)

Метанол > Ацетонитрил > Водный диоксан > Этанол > ДМФ >
> ДМСО > Бутанол

что соответствует увеличению в том же ряду энергии активации, влияние которой частично компенсируется уменьшением энтропии активации.

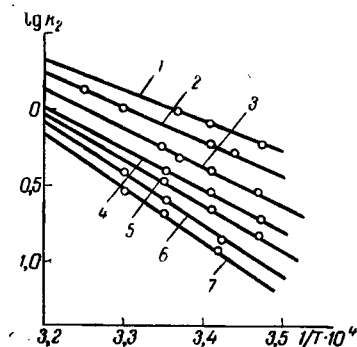


Рис. 17. Зависимость $\lg k_2$ от $1/T$ для реакции иоддемеркурирования $C_6H_5CH_2HgCl$ в различных растворителях:

1 — в метаноле; 2 — в ацетонитриле;
3 — в водном диоксане; 4 — в этаноле;
5 — в ДМФ; 6 — в ДМСО; 7 — в ДМФ — ДМСО.

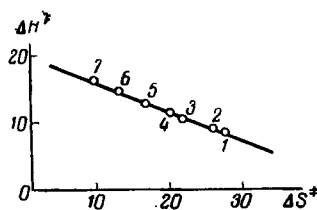


Рис. 18. Компенсационный эффект в реакции $C_6H_5CH_2HgCl$ с I_2 :

1 — в метаноле; 2 — в ацетонитриле;
3 — в диоксане; 4 — в этаноле; 5 — в ДМФ;
6 — в ДМСО; 7 — в ДМФ — ДМСО.

Доказательством общности механизма реакции в этих растворителях может служить наличие компенсационного эффекта. Зависимость энтальпии активации от энтропии активации строго линейна (рис. 18)*, изокINETическая температура равна $350^\circ K$. Этот факт представляет интерес по двум причинам: во-первых, изокINETическое отношение применимо к большой реакционной серии, охватывающей растворители, сильно различающиеся по своей природе, и, во-вторых, изокINETическая температура сравнительно мало отличается от температуры эксперимента. Последнее обстоятельство

* Известно, что получение линейной зависимости

$$\Delta H^\ddagger = a\Delta S^\ddagger + b$$

нередко представляет собою артефакт. Однако пересечение аррениусовских прямых почти в одной точке с небольшими отклонениями показывает, что данная серия реакций является изокINETической²⁶.

дало возможность показать, что при повышении температуры различие скоростей в разных растворителях сглаживается. Например, в ацетонитриле и ДМФ при 20 °С значения k_2 различаются в 2,5 раза, а при 50 °С — уже только в 1,3 раза (k_2 равны соответственно 2,64 и 1,96 л/(моль·сек).

В этой связи уместно вкратце остановиться на энтропийно-энтальпийных отношениях и значении определения величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для изучения механизмов органических реакций. Изменение скорости реакции* может происходить как в результате изменения энергии активации E или энтальпии ΔH^\ddagger , так и в результате изменения энтропии активации ΔS^\ddagger . Существуют четыре категории отношений между этими величинами.

1. Изменение скорости реакции связано главным образом с изменением ΔH^\ddagger при постоянной ΔS^\ddagger ; этот случай является довольно распространенным, многие реакции, подчиняющиеся уравнению Гамметта, относятся именно к этой категории.

2. Изменение скорости реакции связано главным образом с изменением ΔS^\ddagger . Это, хотя и известный случай, но значительно менее общий.

3. Изменяются оба фактора — ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger .

4. Изменения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , обуславливающие изменение скорости реакции, являются параллельными, т. е. отношение между этими величинами линейно. Наличие такого типа отношений подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

Линейность отношения между этими величинами выражается уравнением:

$$\Delta H^\ddagger = \beta \Delta S^\ddagger + \text{const}$$

Для двух реакций уравнение принимает вид

$$\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger = \beta (\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger)$$

или с учетом уравнения $\Delta H^\ddagger = \Delta F^\ddagger + T \Delta S^\ddagger$:

$$\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger = (\Delta F_2^\ddagger - \Delta F_1^\ddagger) + T (\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger)$$

Отсюда при $\Delta F_2^\ddagger = \Delta F_1^\ddagger$:

$$\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger = \beta (\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger), \text{ где } T = \beta$$

Величина β (или T_i), называемая изокинетической температурой**, соответствует углу наклона прямой зависимости $\Delta H^\ddagger = f \Delta S^\ddagger$ и

* Речь идет о серии родственных реакций, т. е. реакций, в которых происходит изменение какого-либо одного параметра.

** Понятие и термин введены Леффлером²⁸.

представляет собой абсолютную температуру, при которой реакции данной реакционной серии имеют одинаковую свободную энергию активации, т. е. имеют равные скорости.

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}}$$

Из графика зависимости констант скоростей от температуры для реакций, относящихся к изокинетической серии (рис. 19), видно, что кривые пересекаются в одной точке, где $T = \beta$. Значение β определяется не столько фактом линейности отношения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , сколько именно равенством скоростей в этой точке для реакций всей серии. Интересно, что после этой точки скорости реакций инвертируются: самая медленная реакция выше β становится самой быстрой, и наоборот²⁷.

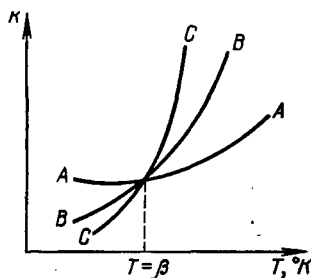


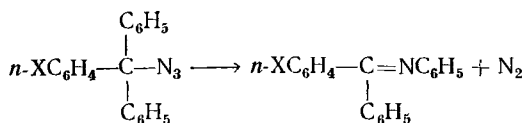
Рис. 19. Температурные зависимости констант скорости изокинетических реакций.

Реакционные серии, для которых справедливо изокинетическое отношение, нередки. Леффлер, анализируя литературные данные до 1954 г., приводит 81 реакцию, для которых получены хорошие изокинетические прямые²⁸. Наиболее часто эти реакции охватывают реакционные серии, связанные с некоторым изменением в структуре реагента (например, разные заместители в бензольном кольце). Важно, что в этом случае, если реакция ускоряется электроноакцепторными заместителями, то после прохождения изокинетической температуры она будет ускоряться электронодонорными заместителями.

Иногда изокинетическое отношение справедливо для серии реакций, проведенных при варьировании среды; тогда, если протеканию реакции способствуют неполярные растворители, то выше изокинетической температуры реакция будет идти быстрее в полярных растворителях. Такое явление кажется парадоксальным, так как механизм реакции остается прежним, но оно является следствием компенсационного эффекта в изменениях энтальпии и энтропии активации.

Выяснение влияния структуры реагентов и реакционной среды на скорость реакции играет важную роль в теоретической органической химии. Отсюда чрезвычайно важно изучение применимости к реакционным сериям изокинетических отношений с тем, чтобы обобщения, сделанные в серии ниже изокинетической температуры, не были применены к измерениям скоростей в другой серии, проведенной выше изокинетической температуры, и наоборот. Наиболее часто значения β намного превышают температуру исследования. Из реакций, систематизированных Леффлером, приблизительно одна треть имеет изокинетическую температуру на 100 °C выше средней

точки изучаемого температурного интервала. Однако существуют работы, где β лежит в изученном интервале²⁹. Например, при изучении перегруппировки пара-замещенных дифениларилметилазидов³⁰



измерение проведено в интервале 169—190 °С, в то время как $\beta = 188$ °С. И действительно, при 190 °С скорости превращения всех замещенных соединений оказались приблизительно равными, а порядок влияния заместителей при 250 °С оказался обратным тому, который наблюдался при 180 °С. Другой интересный результат связан с короткой реакционной серией, где перегруппировка трифенилазида проводилась в трех растворителях при $\beta = 194$ °С. Эффект растворителя вблизи изокинетической температуры очень мал, но ниже и выше этой температуры он значительно больше. Этими примерами еще раз подчеркивается важность проведения кинетических измерений при нескольких температурах и вычисления значений ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для изучаемых реакций.

Изокинетическая температура, как легко видеть, является более важной характеристикой реакции, чем, например, константа ρ , которая, по существу, позволяет оценить скорость изменения влияния заместителей в зависимости от изменения температуры. Константа заместителя ρ вообще может принимать любое значение при достаточно большом изменении температуры и меняет знак при переходе через изокинетическую точку, так что она косвенным образом отражает, насколько далеко находится β .

Как показали Пальм и Истомирин³¹, аналогичные изопараметрические соотношения должны существовать не только для температуры, но и для других параметров. Тщательный анализ явления изопараметричности заслуживает пристального внимания, поскольку он подвергает серьезной критике традиционные для современной научной литературы попытки связать наблюдаемые значения энтальпии и энтропии активации реакций с отдельными чертами их механизма. Важно установить, насколько адекватное описание реакции дают изопараметрические точки и изопараметрические значения скорости реакции*.

Итак, реакция бензилмеркурхлорида с иодом в присутствии CdI_2 представляет собой во всех растворителях бимолекулярное электрофильное замещение и осуществляется по единому механизму, т. е. через одинаковое переходное состояние. Для выяснения характера действия иодистого кадмия требовалось прежде всего определить зависимость скорости реакции от его концентрации.

* Подробный анализ затронутого выше круга проблем можно найти в монографии³².

Эта зависимость для интервала концентраций Cd от 1 до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при концентрациях реагентов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в водном диоксиде представлена на рис. 20.

Обращает на себя внимание факт необычного влияния концентрации иодид-иона на скорость реакции. В самом деле, скорость иодирования ароматических и элементоорганических соединений (например, арилборных кислот, оловоорганических соединений и т. д.) с увеличением концентрации аниона иода уменьшается. Причина такого влияния ясна: иодид-ион связывает молекулярный иод в мало реакционноспособный I_3^- согласно равновесию

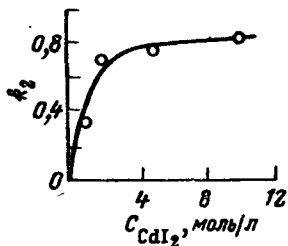
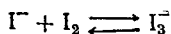


Рис. 20. Зависимость K_2 реакции иодидмеркурирования $C_6H_5CH_2HgCl$ в водном диоксиде от концентрации CdI_2 .

В данном случае влияние концентрации CdI_2 является обратным: до некоторой концентрации (равной двойному избытку по отношению к концентрации реагентов) с увеличением его содержания в реакционной смеси скорость возрастает, а затем остается практически постоянной до десятикратного избытка. Если в реакционной смеси присутствует меньше двойного избытка CdI_2 , то константа скорости реакции не остается постоянной по ходу кинетической кривой, причем, как показало исследование кинетики реакции в CH_3OH в присутствии других иодидов [NaI , $(C_4H_9)_4NI$], общий характер зависимости константы скорости от концентрации неорганической соли не зависит от природы катиона. При двойном избытке соли константы скорости оказались приблизительно одинаковыми для всех исследованных солей.

Известно, что иод в присутствии CdI_2 и NaI образует комплексный анион I_3^- , а иодистый кадмий склонен к образованию комплексного аниона CdI_3^- :

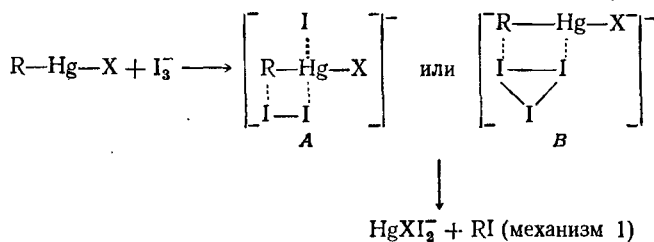


Равновесие (1) объясняет близость в значениях констант скоростей при применении солей двухвалентного кадмия и NaI или $(C_4H_9)_4NI$.

В условиях большого избытка иодид-ионов практически весь иод, находящийся в растворе, присутствует там в виде I_3^- . Именно поэтому природа катиона в иодиде не оказывает существенного влияния на скорость процесса. Константа равновесия $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ в метаноле при $20^\circ C$ составляет³³ $1,78 \cdot 10^4$, и легко показать, что при эквимольном соотношении I_2 и I^- концентрация молекулярного иода равна $\sim 1\%$. Это согласуется с концентрационной зависи-

мостью константы скорости реакции. Из-за отсутствия данных по константам равновесия подобная оценка, к сожалению, не может быть проведена в случае добавок иодистого кадмия.

Из всего сказанного следует, что электрофильным галоидирующим агентом в данном случае является триодид-ион. Тогда становится понятной зависимость скорости реакции от концентрации иодид-иона и хороший второй порядок реакции, полученный при расчете на исходные концентрации реагентов в условиях избытка CdI_2 или других солей. Очевидно, взаимодействие бензилмеркур-хлорида с триодид-ионом начинается с нуклеофильной атаки отрицательного конца аниона I_3^- на атом ртути. Такая координация приводит как к поляризации связи C—Hg и увеличению нуклеофильности субстрата, так и к ослаблению связей I—I в анионе, что делает реагенты более реакционноспособными. Затем следует электрофильная атака положительного конца аниона I_3^- на атом углерода. Какова геометрия переходного состояния, неизвестно; возможны структуры *A* и *B* с четырех- и трехкоординационной ртутью*:



Так или иначе, но только наличие I_3^- и связанной с ним координации иодид-иона со ртутью обеспечивает электрофильный (гетеролитический) механизм реакции.

Координация иода со ртутью в этой реакции является типичным примером нуклеофильного содействия, характерного для многих реакций металлоорганических соединений и неоднократно обсуждающегося в других главах этой книги. Триодид-ион является весьма подходящей частицей для этой цели, так как одна из связей I—I сильно поляризована и разрыв ее облегчен. По данным рентгеноструктурного анализа³⁵, анион I_3^- в различных солях имеет несимметричную, почти линейную структуру с расстояниями, значительно увеличенными (2,82 и 3,10 Å для NH_4I_3) по сравнению с молекулой I_2 (2,70 Å).

Не исключено также, что иодид-ион активирует посредством образования комплекса также и ртутноорганическое соединение (двуханионный катализ, ср. гл. I), а иодирующим агентом является либо молекулярный I_2 , либо анион I_3^- :



* Для переходного состояния с четырехкоординационной ртутью характерна, по-видимому, геометрия плоского квадрата³⁴.

Методом УФ-спектроскопии показано, что в бензоле уже двойной избыток I^- обеспечивает полное превращение иода в анион I_3^- . Поскольку неорганические соли и дитоводородной кислоты плохо растворимы в бензоле, в качестве источника иодид-ионов использовался тетрабутиламмонийиодид, который, согласно данным Инголда³⁶, в области концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л полностью диссоциирует в бензоле с образованием простых ионов I^- , а при более высоких концентрациях — с образованием олигомерных ионов I_{2n+1}^- . В присутствии $(C_4H_9)_4NI$ иод переходит в трииодид-ион, что сопровождается изменением фиолетовой окраски на бурую. При добавлении бензилмеркурхлорида к бензольному раствору иода и тетрабутиламмонийиодида положение максимума поглощения не изменяется, что свидетельствует о большей устойчивости I_3^- по сравнению с $[C_6H_5CH_2HgCl]^-$. В соответствии с принципом микрообратимости реакция по механизму (2) все же возможна, если образующийся хотя бы в небольшом количестве комплекс $RHgX_2^-$ обладает очень большой реакционной способностью. В этом смысле выбор между механизмами (1) и (2) довольно затруднителен, тем более, что в обоих случаях образуются близкие переходные состояния. Однако существуют некоторые аргументы в пользу механизма (1). Это прежде всего тот факт, что для стабилизации скорости реакции требуется только двукратный избыток иодид-ионов, тогда как на полное образование комплекса бензилмеркурхлорида с иодид-ионом последнего должно потребоваться значительно больше. Кроме того, при эквимольных концентрациях $RHgX$, иода и иодид-иона в метаноле хорошо выдерживается константа скорости реакции второго порядка в расчете на концентрацию образующегося трииодид-иона, найденную с учетом константы равновесия $1,78 \cdot 10^4$ (см. выше). Более того, в изучаемой реакции выделяется неорганическая соль ртути, которая образует более прочный комплекс с иодид-ионом, чем ртутноорганическая соль. Поэтому в случае механизма (2) при отсутствии избытка I^- скорость должна была бы падать по мере протекания реакции, чего на самом деле не наблюдается. В случае десятикратного избытка NaI в метаноле k_2 действительно не сохраняет своего значения по ходу кинетической кривой, что должно быть связано с частичным переходом $C_6H_5CH_2HgCl$ в анионный комплекс и протеканием двух параллельных реакций по механизмам (1) и (3). При этом наблюдается понижение скорости, что согласуется с меньшей легкостью реакции (3) между двумя анионами.

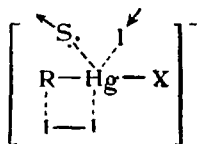
Аналогичный результат получен для реакции в бензоле в присутствии избытка $(C_4H_9)_4NI$. При использовании CdI_2 такого явления не наблюдается, вероятно, из-за сильного аутокомплексобразования (см. стр. 164).

Таким образом, в изученных условиях иодирование бензилмеркурхлорида представляет собой диполь-ионное взаимодействие, что должно найти отражение также во влиянии растворителей. Выше уже кратко обсуждалось существенное различие между протонными и апротонными биполярными растворителями; довольно давно

известно сильное влияние растворителя на реакционную способность металлоорганических соединений³⁷.

Изучение УФ-спектров *n*-нитробензилмеркуробромида в CCl_4 с добавками других растворителей показало, что ДМФ и ДМСО (в отличие от спиртов и диоксана) приводят к смещению максимума поглощения в длинноволновую область и изменению интегральной интенсивности полос поглощения. Это свидетельствует об образовании довольно прочного комплекса³⁸. Остается выяснить, будет ли сольватация (комплексообразование) ускорять или тормозить замещение. Как видно из данных табл. 22 (стр. 159), значения энергии и энтропии активации в апротонных биполярных растворителях выше, чем в протонных. Эти факторы действуют в противоположных направлениях: повышение *E* тормозит реакцию, повышение ΔS^\ddagger способствует ей. Однако из результирующей скорости реакции можно заключить, что энергетический фактор оказывается более существенным. Можно думать, что в биполярных апротонных растворителях разница в сольватации исходных соединений и переходного состояния меньше, чем в протонных растворителях.

Полную интерпретацию значений энергии и энтропии активации органических реакций всегда дать довольно затруднительно, тем более в такой реакции, где различные растворители по-разному сольватируют исходные вещества. Однако на основании имеющихся данных можно предположить, что решающую роль оказывает именно сольватация ртутноорганического соединения и что она будет препятствовать реакции. В самом деле, если верно предположение, что атака I_3^- на бензилмеркурхлорид начинается с его координации с атомом ртути, то она будет тем труднее, чем прочнее связаны лиганды в координационной сфере ртути (*S* — молекула растворителя)



Для вытеснения лиганда требуется дополнительная энергия, что вызывает повышение энергии активации. Такое предположение подтверждается фактом уменьшения скорости реакции и увеличения энергии активации при переходе от протонных растворителей к апротонным.

Интересно провести сравнение влияния растворителей на другую реакцию электрофильного замещения, например на реакцию изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью, представляющую собой диполь-дипольное взаимодействие (см. стр. 17). Влияние растворителей и соотношение параметров активации в этом случае полностью противоположно: реакция протекает с большей скоростью в апротонных биполярных растворителях, чем в протонных, и имеет в них меньшую

энергию активации. При этом, чем сильнее сольватирующие свойства растворителя по отношению к компонентам реакции, тем больше наблюдаемые скорости реакции.

Влияние растворителей в этом случае легко объяснимо с точки зрения поляризации связей С—Hg и Hg—Br в молекулах реагентов.

Можно сопоставить эти данные также с данными по реакциям нуклеофильного замещения, где происходит взаимодействие молекулы с ионом, как, например, в реакции Финкельштейна³⁹. В этой реакции в апротонных растворителях увеличивается реакционная способность аниона, а в протонных — галоидного алкила. Однако

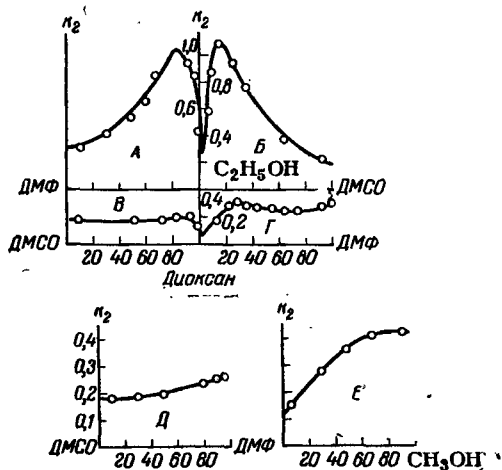


Рис. 21. Зависимость k_2 от состава смесей растворителей:

А — ДМФ — этанол; Б — этанол — ДМСО; В — ДМСО — диоксан; Г — диоксан — ДМФ; Д — ДМСО — ДМФ; Е — ДМФ — CH_3OH .

первый фактор является более существенным, поэтому энергия активации меньше в апротонных биполярных растворителях, и это определяет скорость реакции. Как видно из приведенных примеров, различия в параметрах активации обусловлены не только типом замещения (электрсфильное или нуклеофильное), но и природой реагирующих частиц (т. е. представляет ли реакция диполь-дипольное или диполь-ионное взаимодействие).

Интересные результаты получены при изучении реакции бензилмеркурхлорида с анионом I_3^- в бинарных смесях растворителей различных типов. В смеси апротонного биполярного и протонного растворителей (этанол — ДМФ, этанол — ДМСО) кривая зависимости скорости реакции от состава смеси имеет резкий максимум (рис. 21, А и Б). Для системы этанол — ДМФ максимум соответствует 20%-ному (по объему) содержанию ДМФ; в системе этанол — ДМСО максимум еще более резко выражен и соответствует 10%-ному

содержанию ДМСО. Аналогичная, хотя и менее ярко выраженная картина, имеет место в системах диоксан — ДМФ и диоксан — ДМСО (рис. 21, В и Г). Для смеси однопипных растворителей, например ДМФ — ДМСО (рис. 21, Д), наблюдается плавное изменение скорости реакции при переходе от одного растворителя к другому. Такое изменение скорости может быть истолковано, вообще говоря, на основании двух диаметрально противоположных предположений. С одной стороны, область максимума скорости может соответствовать наибольшей сольватации переходного состояния, с другой стороны — наиболее полной его десольватации. Ответ на этот вопрос дало изучение температурной зависимости скорости реакции в смесях различного состава. Оказалось, что увеличение скорости всегда вызвано увеличением энтропийного фактора, которое происходит одновременно с увеличением энергии активации. Положению максимума скорости почти точно соответствует максимальное значение энтропии активации и максимальное значение энергии активации (рис. 22). Отсюда можно заключить, что наибольшей скорости соответствует десольватация переходного состояния, и можно сделать вывод, что наиболее благоприятными условиями являются такие, когда каждый из компонентов минимально сольватирован.

В системе ДМФ — метанол зависимости скорости реакции, а также энергии и энтропии активации от состава смеси отличаются от описанных выше — не имеют максимумов и минимумов (см. рис. 21, Е).

Окончательное подтверждение изложенных соображений о влиянии сольватации в реакции бензилмеркурхлорида с иодом в присутствии иодид-иона получено при проведении реакции в неполярном растворителе — бензоле (к сожалению, из-за плохой растворимости нельзя использовать для этой цели предельные углеводороды). Естественно, что в бензоле сольватация исходных реагентов и переходного состояния минимальна. Скорость реакции в этих условиях оказалась наибольшей, что подтверждает заключение об отрицательном влиянии сольватации на реакционную способность бензилмеркурхлорида в данной реакции. Такое большое увеличение скорости в бензоле связано в основном с уменьшением энергии активации ($E = 9,8$ ккал/моль), так как значение энтропии активации довольно низко ($\Delta S^\ddagger = -23,8$ э. ед.). Вероятной причиной такого отрицательного значения энтропии является более прочная координация отрицательного конца диполя аниона I_3^- с атомом ртути при отсутствии сольватации ртутноорганического соединения, что приводит к образованию более «жесткой» структуры циклического переходного состояния.

Влияние полярных добавок на реакцию бензилмеркурхлорида с иодом в присутствии иодид-ионов в бензоле не подчиняется каким-либо кинетическим закономерностям. При определенном содержании полярного растворителя в неполярном скорость реакции становится равной скорости в чистом полярном растворителе (рис. 23). Для ДМФ это наблюдается, начиная с 20%-ного (по объему) содержания

его в смеси, для метанола требуется большее содержание — 50%, а для этанола даже 80%, что, по-видимому, отражает различие в способности этих веществ сольватировать ртутноорганическое соединение и переходное состояние. Таким образом, прочность сольватной оболочки уменьшается в ряду: ДМФ > метанол > этанол. Однако никакого определенного кинетического порядка по добавке не наблюдается. Это еще раз свидетельствует о том, что вопрос сводится именно к наличию или отсутствию сольватной оболочки из молекул полярного соединения. Отрицательная роль сольватации в изучаемой реакции бесспорна.

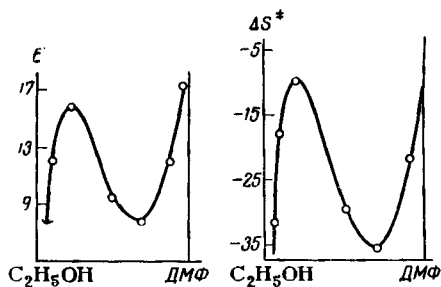


Рис. 22. Зависимость E и ΔS^\ddagger от состава смеси растворителей (этанол—ДМФ).

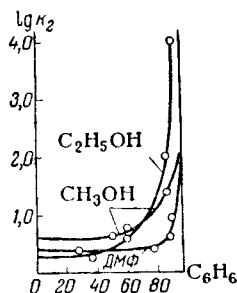


Рис. 23. Зависимость $\lg k_2$ от содержания полярного растворителя в неполярном.

Интересно проследить влияние заместителей в бензольном кольце на скорость бимолекулярной электрофильной реакции диполь-ионного типа у насыщенного атома углерода и сопоставить эти результаты с влиянием структурных факторов на бимолекулярное электрофильное замещение диполь-дипольного типа (симметризация, изотопный обмен). При этом следует учесть, что при иодировании анионом I_3^- возрастает роль нуклеофильной координации по атому ртути, что может существенно повлиять на общий характер влияния по-

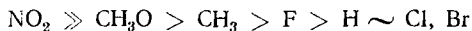
Таблица 23. Влияние заместителей и их положения в ядре на скорость реакции замещенных бензилртутихлоридов XC_6H_4HgCl с I_3^- в метаноле²⁴

X	k_2 (при 20 °C), л/(моль·сек)			X	k_2 (при 20 °C), л/(моль·сек)		
	пара-	мета-	орто-		пара-	мета-	орто-
H	0,75	0,75	0,75	Cl	0,71	—	0,23
CH ₃ O	8,33	—	—	Br	—	0,46	—
CH ₃	1,93	0,83	1,75	NO ₂	Мгновенно	—	—
F	0,84	0,42	0,22				

лярных факторов из-за противоположного их действия на электрофильную и нуклеофильную атаки по атомам углерода и ртути. Такое исследование было проведено на примере реакции замещенных бензилмеркургалогенидов с иодом в присутствии CdI_2 в метаноле и ДМФ.

Полученные значения констант скорости реакции второго порядка в метаноле приведены в табл. 23.

Обращает на себя внимание, что k_2 для *n*-хлорпроизводного очень близка к k_2 незамещенного соединения, а для *n*-фторзамещенного даже несколько больше и что в случае нитропроизводного реакция идет практически мгновенно. Ряд влияния пара-заместителей



за исключением нитрогруппы согласуется с обычными представлениями о реакции S_E2 -типа. Для электронодонорного заместителя (CH_3) ускоряющее влияние падает в ряду пара- > орто- > мета-, а для галоидов торможение возрастает при переходе от пара- к мета- и особенно к орто-замещенным.

При переходе к апротонному биполярному растворителю—ДМФ—общий порядок влияния заместителей не изменяется

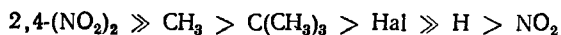


Сохраняется также приведенный ряд для различных положений метильной группы, несколько изменяясь для галоидов, где пара- \approx мета- > орто-.

Порядок влияния метильной группы из различных положений бензольного кольца с учетом стерического эффекта согласуется с порядком изменения электронодонорной способности этой группы в различных положениях, но для галоидных заместителей столь сильное тормозящее действие из орто-положения не совсем понятно.

Можно предположить, что в случае этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты, обладающего лабильной связью $C-Hg$, решающим является именно разрыв этой связи. В случае же бензилмеркурхлорида при наличии электронодонорных или слабых электроноакцепторных заместителей осуществляется механизм S_E2 (или S_Ei), в котором разрыв связи $C-Hg$ происходит синхронно с образованием и разрывом других связей в реагирующих частицах. Наблюдаемое при этом нивелирование влияния заместителей может служить доводом в пользу механизма S_Ei . Однако при введении в молекулу сильного электроноакцепторного заместителя (нитрогруппы), который резко ослабляет связь между углеродом и ртутью, картина меняется и становится аналогичной наблюдаемой для меркурированного эфира. По-видимому, увеличивается эффективный положительный заряд на атоме ртути и усиливается координация $Hg \leftarrow I$, что в свою очередь ослабляет связь $C-Hg$, разрыв которой происходит до электрофильной атаки иода по атому углерода, т. е. в случае нитропроизводного механизм S_E2 смещается в сторону S_E1 (см. гл. 6).

В литературе описана реакция нуклеофильного замещения, где имеется такая же инверсия в скоростях при изменении природы заместителя. Имеется в виду изученная Бейкером^{40, 41} реакция замещенных бензилгалогенидов с пиридином. Пара-заместители по своему влиянию на скорость этой реакции располагались в ряд



причем влияние галоидов мало и неразлично. Введение одной нитрогруппы тормозило реакцию, но присутствие двух нитрогрупп в положениях 2 и 4 приводило к мгновенному протеканию реакции. Бейкер объяснил полученный результат тем, что скорость реакции определяется двумя факторами: разрывом связи С—Вг («анионизация» в терминологии автора) и образованием новой связи С—N. Первый фактор преобладает, пока не введены сильные ориентанты второго рода (две нитрогруппы). Таким образом, Бейкер явно считал, что происходит переход от механизма S_N1 к механизму S_N2 .

Бензилирование пиридина сходно с иодированием бензилмеркурхлорида также в том отношении, что изменение скорости реакции обусловлено исключительно изменением энтропии активации, так как энергия активации для всех соединений примерно одинакова. Ниже приведены параметры активации реакции замещенных бензилмеркурхлоридов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgCl}$ с иодом в CH_3OH в присутствии CdI_2 :

X	E_a , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э. ед.	X	E_a , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э. ед.
H	13,9	16,2	m-CH ₃	13,8	16,7
p-CH ₃ O	14,0	12,1	m-F	13,9	16,7
p-CH ₃	14,0	14,8	m-C ₆ H ₅ CH ₂	13,9	17,6
p-F	13,8	16,7	o-CH ₃	14,0	15,3
p-Cl	14,1	17,1	o-F	14,1	18,0
p-Br	13,8	16,7	o-Cl	14,1	18,0

Из этих данных видно, что энергии активации для всех замещенных соединений в пределах ошибки опыта одинаковы, т. е. разница в скоростях определяется только энтропийным фактором. Хотя изменения ΔS^\ddagger малы, однако разница в скоростях реакции вполне различима, и общий ход зависимости $\lg k_2 = f(1/T)$ (рис. 24) указывает на справедливость сделанного заключения. Поскольку стерический эффект в случае пара-заместителей отсутствует, можно предположить, что вызываемое ими изменение электронной плотности у реакционного центра приводит к изменению сольватации исходного и переходного состояний. По-видимому, более сильно сольватировано переходное состояние для ртутноорганических соединений с электроноакцепторными заместителями.

Иодирование этиловых эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот в присутствии 10-кратного избытка CdI_2 было изучено в толуоле с добавкой 1,5% метанола⁴², поскольку в полярных растворителях реакция протекала очень быстро. Реакция, возможно, отвечает

катализируемой форме мономолекулярного электрофильного замещения S_E1-I^- .

Приводимые данные свидетельствуют, что введение в бензильную систему сложноэфирной группы изменяет порядок влияния заместителей, делая его аналогичным порядку в реакциях симметризации и изотопного обмена:

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

* Константа рассчитана в предположении применимости к данному ряду уравнения Гамметта.

Как и в случае симметризации, влияние заместителей в реакции иоддеметаллирования описывается уравнением Гамметта с применением обычных значений σ (рис. 25); чувствительность иодирования к влиянию заместителей несколько меньше ($\rho = 2,3$).

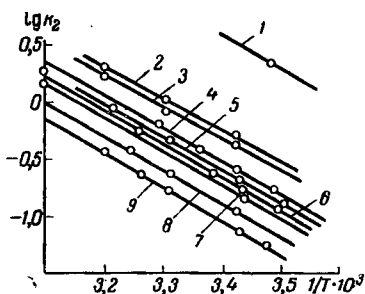


Рис. 24. Зависимость $\lg k_2$ от $1/T$ для реакции иоддемеркурирования $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgCl}$:

- 1 — *n*-OCH₃; 2 — *n*-CH₃; 3 — *o*-CH₃;
4 — H; 5 — *m*-CH₃; 6 — *n*-Cl; 7 — *n*-Br, *n*-F;
8 — *m*-Br, *m*-F; 9 — *o*-F, *o*-Cl.

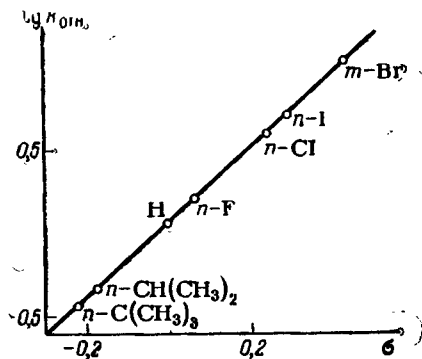


Рис. 25. Зависимость $\lg k_{01H}$ от σ для реакции иоддемеркурирования $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{HgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5$.

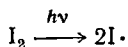
Ниже сопоставлены данные о влиянии заместителей при иодировании и симметризации этиловых эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот (k_X и k_H — константы скорости замещенных и незамещенных производных):

	<i>n</i> -NO ₂	<i>m</i> -Br	<i>n</i> -I	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -F	H	<i>m</i> -CH ₃	<i>n</i> -н-С ₃ H ₇	<i>n</i> -мет-С ₄ H ₉
k_X/k_H при иодировании . . .	61,5	7,98	4,36	3,34	1,4	1	0,7	0,457	0,303
k_X/k_H при симметризации .	161	13,1	6,08	4,27	1,34	1	0,645	0,382	0,254

Таким образом, механизм иодирования этих соединений также находится в пограничной области между S_E2 и S_E1 (см. гл. 6).

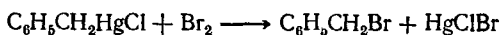
Как уже указывалось, реакция бензилмеркурхлорида с иодом в отсутствие иодид-ионов во всех изученных растворителях, в том числе и в полярных, осуществляется по радикальному механизму. Интересно, что даже такой растворитель, как ДМСО, не составляет исключения, хотя с более реакционноспособными соединениями реакция в нем осуществляется по мономолекулярному механизму типа S_E1 с предварительной ионизацией ртутноорганического соединения. Без освещения реакция протекает чрезвычайно медленно, поэтому ее изучали при облучении реакционной смеси стабилизированным источником света. Интересно отметить, что реакция бензилмеркурхлорида с иодом в ДМФ инициируется не только фотохимически, но и термически, и введением радикалов¹⁹. Для реакции бензилмеркурхлорида с иодом в неполярном растворителе CCl_4 найдено, что константа скорости реакции формально удовлетворяет уравнению для реакций первого порядка и сохраняет свое значение (по иоду) при варьировании исходных концентраций реагентов, в том числе и при многократном избытке ртутноорганического соединения.

Более подробное исследование фотохимического галогенирования, проведенное на примере *втор*-бутилмеркурбромиде (см. стр. 157), показало, что данная реакция является радикальным цепным процессом. Поэтому определение порядков в этой реакции является формальным, а значение константы — эффективным (оно не связано с кинетической схемой реакции, а описывает изменение поглощения света, которое пропорционально концентрации иода в растворе). Таким образом, медленной стадией процесса является фотохимическая диссоциация иода



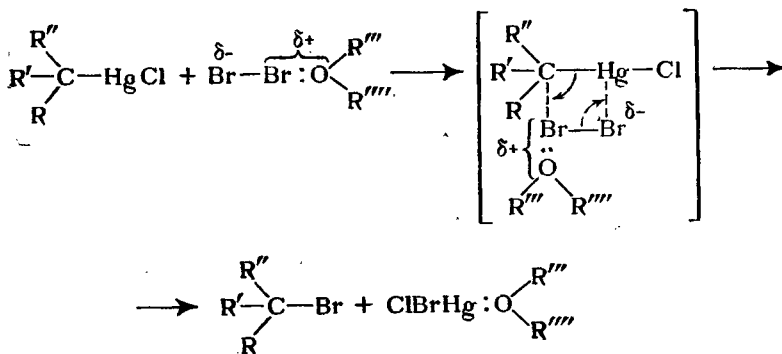
с последующим развитием цепи. Скорость реакции прямо пропорциональна интенсивности облучения, а зависимость $k_1 = f(J)$ строго линейна, т. е. в реакции происходит линейный обрыв цепи. Добавки полярных соединений (спиртов, эфиров) не приводят к изменению механизма реакции. Интересно, что введение в реакционную смесь кислот Льюиса ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$) также не изменяет механизма. Отсюда следует, что необходимым условием осуществления реакции иодирования по электрофильному механизму является наличие нуклеофильной координации со стороны электрофильного агента по атому ртути, причем даже усиление электрофильных свойств агента не исключает необходимости в такой координации.

Реакция бензилмеркурхлорида с бромом



изучена в полярных растворителях в присутствии избытка бромид-иона, источником которого служил бромистый аммоний²³. В качестве растворителей использовались метанол, 70% -ный водный диоксан

кальных реакций. В условиях фотохимической радикальной реакции в CCl_4 была предпринята попытка изменить механизм реакции введением в реакционную среду небольших добавок (0,5% объемн.) полярных соединений: воды, спиртов, эфиров. При этом действительно происходило изменение характера реакции и ее кинетических закономерностей²³. Так, например, скорость процесса бромирования алкилмеркургалогенидов переставала зависеть от освещения; суммарный порядок становился вторым (первым по каждому из реагентов). Естественно предположить, что такой результат является следствием образования донорно-акцепторного комплекса брома с добавленными кислородсодержащими молекулами, который и является электрофильным агентом:



$\text{R}''' = \text{R}'''' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$;

$\text{R}'' = \text{H}, \text{R}'''' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_3\text{C}$

Интересно, что в реакции бензилмеркурхлорида с иодом в CCl_4 аналогичные добавки не приводят к изменению механизма реакции. Отсюда следует, что в реакции с ртутноорганическими соединениями электрофильный иод является значительно более слабым агентом, чем бром (учитывая, что образование комплексов с иодом происходит легче, а образующиеся комплексы прочнее, чем комплексы с бромом).

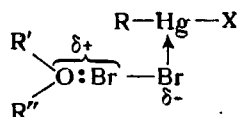
Значения констант скорости сильно зависят от природы добавки:

	k_2 (при 15 °C), л/(моль·сек) †		k_2 (при 15 °C), л/(моль·сек)
H_2O	9,46	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1,31
CH_3OH	3,43	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	1,17
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,78	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1,13
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	2,44	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	0,94
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,68	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	0,87
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	1,46		

В порядке убывания влияния добавок на k_2 изменяются и электронодонорные свойства этих соединений, их «координационная цепкость», хотя сравнение, строго говоря, следует проводить только

в одном гомологическом ряду, т. е. при одинаковой природе координирующего атома⁴⁴.

Влияние добавок кислородсодержащих соединений можно рассматривать как проявление нуклесфильного катализа (по типу одноанионного катализа, вызываемого добавками анионов). При этом следует иметь в виду, что электрофильность галогена в комплексе меньше, чем в нейтральной молекуле. В случае брома эффект, по-видимому, перекрывается поляризацией связи $\text{Br}-\text{Br}$, что увеличивает способность отрицательного конца диполя к нуклеофильной координации по атому ртути:



Образование координационной связи, в свою очередь, усиливает нуклесфильность субстрата и вызывает дальнейшую поляризацию связи $\text{Br}-\text{Br}$, т. е. приводит к усилению электрофильности агента. Поэтому возможна определенная симбатность между прочностью образующихся комплексов и их реакционной способностью. Можно предположить, что в случае очень прочных комплексов увеличения способности к нуклеофильной координации окажется недостаточным, чтобы перекрыть ослабление электрофильности агента при комплексообразовании. Прочные комплексы окажутся мало реакционноспособными (по-видимому, именно это и наблюдается для иоддемеркурирования). Таким образом, добавки спиртов, эфиров или воды к четыреххлористому углероду изменяют механизм бромирования бензилмеркурхлорида с гомолитического на гетеролитический.

Донорно-акцепторные комплексы галогенов со спиртами и эфирами хорошо известны, а системы галоген — донор — инертный растворитель достаточно подробно изучены (это особенно относится к иоду)⁴⁵. Поэтому можно с определенностью предполагать, что в условиях изучаемой реакции образуются такие комплексы, в которых связь $\text{Br}-\text{Br}$ растянута* и реакционная способность увеличена вследствие поляризации. В литературе отсутствуют данные, позволяющие количественно характеризовать прочность комплексов брома и иода. Можно, однако, косвенно оценить прочность этих комплексов, связывая ее с «координационной цепкостью» аддендов по отношению к какому-либо выбранному акцептору. Константы скорости бромирования были сопоставлены²² с диэлектрической проницае-

* По данным электронографии, расстояние $\text{Br}-\text{Br}$ в комплексе $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ (1,43 Å) существенно больше, чем в свободной молекуле BF_3 (1,30 Å)⁴⁷. Аддукт тиофана с бромом $\text{C}_4\text{H}_5\text{S} \cdot \text{Br}_2$ практически является бромидом бромсульфония: взаимодействие между атомами брома очень слабо (длина связи $\text{Br}-\text{Br}$ равна 2,72 Å вместо 2,29 Å в молекуле Br_2)¹³⁵.

мостью спиртов и эфиров. На рис. 26 приведен график этой зависимости, которая близка к линейной, причем точка, соответствующая воде, лежит на кривой спиртов. Отсюда следует, что чем полярнее добавляемое соединение, т. е. чем сильнее оно поляризует молекулу брома, тем более реакционноспособным является комплекс.

Вопрос о том, какие факторы определяют прочность комплексов галогенов со спиртами и эфирами, весьма сложен⁴⁴⁻⁴⁶. Непроста также связь реакционной способности комплексов с их прочностью. Некоторые аспекты этой проблемы рассматриваются в различных разделах книги.

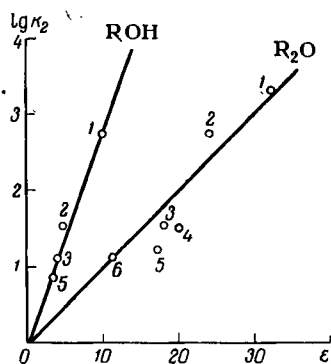
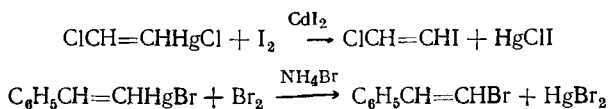


Рис. 26. Зависимость $\lg k_2$ от диэлектрической проницаемости ϵ растворителя:
1 — CH_3 ; 2 — C_2H_5 ; 3 — *изо*- C_3H_7 ;
4 — *н*- C_3H_7 ; 5 — *н*- C_4H_9 ;
6 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

В качестве растворителей применялись как полярные (метанол, водный диоксан, ДМФ, ДМСО), так и неполярные (бензол, CCl_4), а в качестве добавок — иодистый кадмий и бромистый аммоний:



Кинетика реакции изучалась спектрофотометрически при разных температурах и варьировании исходных концентраций реагентов в присутствии десятикратного избытка галогенид-аниона. В этих условиях реакция во всех растворителях имеет общий второй порядок, первый по каждому компоненту⁴⁸. Кинетические данные для первой реакции приведены в табл. 24.

Как видно из приведенных данных, в метаноле и ДМФ *цис*-изомер реагирует несколько быстрее, чем *транс*-. Растворители по своему влиянию на скорость реакции располагаются в такой же ряд,

* Во всех ранних работах применялся не чистый *цис*-изомер, который удалось выделить только недавно, а его смесь с *транс*-изомером. Однако это не оказывает влияния на справедливость выводов.

Таблица 24. Константы скорости и параметры активации при иоддемеркурировании изомеров β -хлорвинилмеркурхлорида в разных растворителях

Растворитель	k_2 , л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
<i>транс</i> - β -Хлорвинилмеркурхлорид			
Метанол	40,40	11,7	—11,0
Диоксан, 85%-ный	0,516	13,6	—12,8
ДМФ	0,356	10,1	—25,8
<i>цис</i> - β -Хлорвинилмеркурхлорид			
Метанол	45,50	11,4	—11,6
ДМФ	0,391	9,5	—27,6

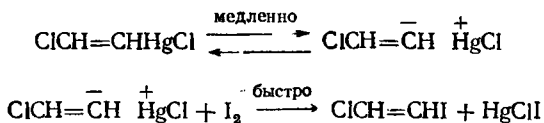
как и в случае бензилмеркурхлорида: метанол > 85%-ный водный диоксан > ДМФ. Однако скорость реакции в метаноле аномально велика, а компенсационный эффект в этой серии отсутствует. Более того, нельзя сделать однозначного заключения о том, какой из факторов (энергетический или энтропийный) является определяющим в данной серии, так как в ДМФ, где скорость реакции наименьшая, значение энергии активации минимально. Это явно отличает реакции β -хлорвинилмеркурхлорида от реакций бензилмеркурхлорида, где в апротонных биполярных растворителях величины энергий активации были больше, чем в протонных. Причина такого различия неясна и требует специального изучения.

Стереохимия иоддемеркурирования обоих изомеров β -хлорвинилмеркурхлорида в метаноле и 85%-ном диоксане изучена в условиях кинетических измерений и найдено, что в случае бимолекулярного электрофильного замещения реакция идет со строгим сохранением геометрической конфигурации.

В высокоионизирующем растворителе (ДМСО) удалось осуществить⁴⁹ мономолекулярное галоиддемеркурирование у олефинового атома углерода* (подробнее о механизме S_E1 см. гл. 6). Экспериментальные данные укладываются в кинетические закономерности первого порядка, причем скорость реакции зависит от концентрации ртутноорганического соединения, но не зависит от концентрации иода ($k_1^{20} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$). Получены следующие значения параметров уравнения Аррениуса и энтропии активации: $\lg A = 6,2$; $E = 11,6 \text{ ккал/моль}$; $\Delta S^\ddagger = -32,4 \text{ э. ед.}$ По-видимому, реакция протекает в две стадии, из которых первая стадия — ионизация ртутноорганического соединения с образованием ионной пары — определяет кинетику процесса в целом. Во второй, быстрой стадии

* В случае бензилмеркурхлорида, где связь С — Hg менее лабильна, в этих условиях реакция осуществляется по гомолитическому механизму.

реакции происходит взаимодействие ионной пары с иодом с образованием продуктов реакции:



Вероятно также, что ртутноорганическое соединение и иод реагируют не в свободном состоянии, а в виде комплексов с ДМСО и что в переходном состоянии участвуют сольватирующие молекулы ДМСО. Что касается стереохимического результата реакции, то предсказать его было довольно затруднительно. Как показало стереохимическое исследование, реакция в ДМСО осуществляется с полным сохранением геометрической конфигурации.

Таким образом, электрофильное замещение типа S_{E1} у олефинового атома углерода, в отличие от S_{E1} -замещения у насыщенного атома углерода, протекает (по крайней мере в данном конкретном случае) с сохранением конфигурации. Это согласуется с хорошо известной повышенной конформативной стабильностью винильных карбанионов⁵³.

Изучение фотохимической реакции обоих изомеров β -хлорвинилртутихлорида с иодом в неполярных растворителях (бензоле и CCl_4) показало, что скорость реакции линейно зависит от степени освещенности⁵⁰. Экспериментальные данные подчиняются кинетическим закономерностям первого порядка; при этом изменение вдвое концентрации ртутноорганического соединения не приводит к изменению скорости реакции, а повышение вдвое концентрации иода соответственно увеличивает скорость реакции. Хотя определение порядков реакции в этом случае является формальным, можно предположить, что медленная стадия процесса включает распад молекулы иода на радикалы. Такая схема подтверждается и тем фактом, что оба изомера реагируют в этих условиях с одинаковой скоростью. Скорость реакции в бензоле ($k_1 = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$) почти на порядок меньше, чем в CCl_4 ($k_1 = 33 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$). Из температурной зависимости скорости реакции в CCl_4 найдена энергия активации $E = 4,1 \text{ ккал/моль}$, величина которой соответствует значениям энергии активации для радикальных реакций.

Изучение стереохимии реакции *транс*- и *цис*- β -хлорвинилртутихлоридов с иодом в бензоле и CCl_4 , проведенное в условиях кинетических измерений, показало, что из каждого изомера образуется эквимольная смесь *цис-транс*-изомеров хлориодэтилена. Специальными опытами показано, что изомеризация хлориодэтилена в условиях проведения реакции (т. е. под действием света и иода) не происходит. Об отсутствии вторичной изомеризации в изучаемой реакции говорит и тот факт, что в случае интенсивного освещения как *цис*-, так и *транс*-хлориодэтиленов образуется одна и та же равновесная смесь, содержащая 82,5% *цис*- и 17,5% *транс*-формы⁵⁴. Сле-

довательно, несохранение конфигурации в рассматриваемой реакции не вызвано вторичными процессами, а отражает характер самой реакции. Стереохимический результат реакции в неполярных растворителях полностью согласуется с кинетическими данными.

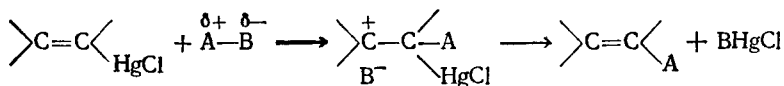
Стереохимическое протекание реакции геометрических изомеров β -хлорвинилмеркурхлорида с иодом в CCl_4 иное, чем реакции оптически активного *втор*-бутилмеркурбромида с бромом в CCl_4 , которая в атмосфере воздуха протекает со значительным сохранением стереохимической конфигурации. Вопрос о том, с чем связано различное поведение образующихся радикалов $\text{CICH}=\text{CH}\cdot$ и *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ или продуктов окисления реагирующих ртутноорганических соединений, остается открытым.

Аналогичные стереохимические закономерности были найдены для бромдемеркурирования изомеров стирилмеркурбромида⁵⁴. В условиях проведения реакции по чисто электрофильному механизму (в метаноле в присутствии NH_4Br) из *цис*- и *транс*-стирилмеркурбромидоз получены соответственно *цис*- ω -бромстирол и *транс*- ω -бромстирол. В CCl_4 взаимодействие каждого из изомеров бромистой стирилртути с бромом приводит к образованию эквимольной смеси *цис-транс*-изомеров ω -бромстирола, т. е. геометрическая конфигурация не сохраняется. Фотохимическая реакция имеет те же кинетические закономерности, что и в случае β -хлорвинилмеркурхлорида, кинетика ее формально описывается уравнением реакции первого порядка.

В бензоле из обоих стереоизомеров стирилмеркурбромида также получена одинаковая смесь бромстиролов, однако содержание в ней *транс*- ω -бромстирола несколько преобладает. Общность такого результата для обоих изомеров доказывает, что и здесь геометрическая конфигурация в реакции не сохраняется, но условия более благоприятны для образования равновесной смеси (в равновесной смеси содержится 70% *транс*- и 30% *цис*-изомера⁵⁵).

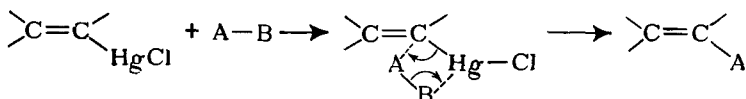
В ДМСО оба стереоизомера стирилмеркурбромида мгновенно реагируют с бромом, давая только один соответствующий изомер, т. е. реакция протекает с полным сохранением геометрической конфигурации и, вероятно, как и в случае β -хлорвинилмеркурхлоридов, по механизму S_E1 .

Таким образом, несомненно, что электрофильное замещение у олефинового атома углерода не идет через промежуточное образование карбониевого иона



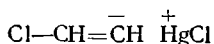
так как в этом случае не сохранялась бы исходная геометрическая конфигурация. Участие в реакции иодирования аниона I_3^- дает возможность предположить, что реакция осуществляется, вероятно,

без промежуточного образования π -комплекса галогена и олефина, через циклическое четырехзвенное переходное состояние:



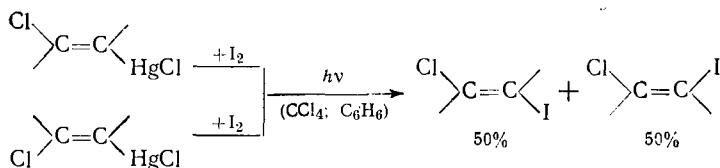
Реакция происходит с сохранением конфигурации подобно другим реакциям S_Ei -типа. Этот механизм согласуется с общностью влияния растворителей на реакцию иода в присутствии иодид-ионов в случае бензилмеркурхлорида и β -хлорвинилмеркурхлорида.

В условиях мономолекулярной реакции электрофильного замещения, где первая стадия состоит в ионизации ртутноорганического соединения с образованием, например, ионной пары



геометрическая конфигурация также сохраняется, что является отличием (впрочем, вполне понятным) этих реакций от S_{E1} -реакции у насыщенного атома углерода.

Как показано при изучении гомолитического замещения ртутного остатка на иод и бром, реакция в этих условиях протекает с потерей геометрической конфигурации. Очевидно, что реакции такого рода в принципе могут быть как свободнорадикальными, так и гомолитическими, в которых радикалы как кинетически независимые частицы не образуются (см. также стр. 157). Изученные реакции галоиддемеркурирования протекают по свободнорадикальному цепному механизму:



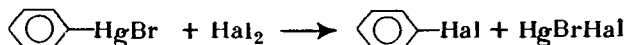
Учитывая результаты изложенных опытов, правило о гомолитическом замещении у олефинового атома углерода может быть сформулировано следующим образом: гомолитические реакции замещения у олефинового атома углерода, в ходе которых радикалы не образуются в виде кинетически независимых частиц, протекают с сохранением геометрической конфигурации (см. гл. 1); при реакциях свободнорадикального замещения конфигурация не сохраняется⁵².

Замещение ртути при ароматическом атоме углерода

Замещение ртутного остатка на бром и иод в ртутноорганических соединениях ароматического ряда проводилось на примере фенилмеркурбромиде, дифенилртути и их замещенных производ-

ных⁵⁶⁻⁵⁹. Изучение этих моделей важно и для проблемы ароматического электрофильного галогенирования вообще, ибо именно с выяснением природы галогенирующего агента и механизма связан интерес к реакциям элементоорганических соединений с галогенами, где атака галогеном локализована по связи углерод — элемент. Вместе с тем замещение атома элемента, отличного от водорода, в частности ртути, вносит свою специфику в механизмы реакций и поэтому изучение механизма этих реакций представляет самостоятельный интерес для химии элементоорганических соединений. Кроме того, как уже указывалось, возникает возможность сравнить результаты, получаемые для одной и той же реакции электрофильного замещения у разных типов атомов углерода, и таким образом найти общие закономерности электрофильного замещения, не зависящие от состояния гибридизации атома углерода, у которого происходит замещение.

Галоиддемеркурирование фенилмеркурбромида



было изучено в ряде полярных растворителей: 80%-ном водном диоксане, безводном метаноле и ДМФ⁵⁶. Как и ранее, реакция проводилась при избытке соответствующих солей: CdI_2 в случае иода и NH_4Br в случае брома. Реакция идет только в одном направлении — по связи C—Hg с образованием бромбензола и бромной ртути; продуктов побочных реакций не обнаружено.

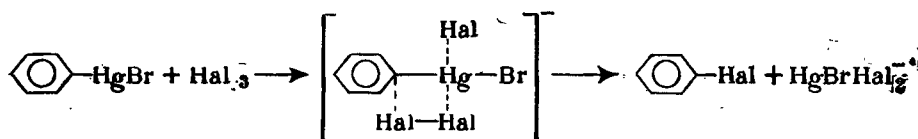
Скорость реакции фенилмеркурбромида с бромом и иодом в 80%-ном диоксане, и особенно в метаноле, много больше, чем в ДМФ, поэтому использовались очень разбавленные растворы (до 10^{-5} моль/л). Значительные отклонения от закона Ламберта — Бера, наблюдаемые при больших разбавлениях, устранялись увеличением концентрации неорганической соли. Это дает право предположить, что существует конкуренция между образованием комплексов галогенов с неорганическими солями и с растворителями и что тенденция к образованию комплексов с растворителями увеличивается с разведением. Во всех исследованных растворителях реакция имеет второй суммарный порядок, первый по каждому из реагентов. Температурная зависимость изучена в интервале температур 5—25 °С (табл. 25).

Как видно из полученных данных, скорости обеих реакций в зависимости от природы растворителя падают в ряду: метанол > 80%-ный водный диоксан > ДМФ. Этот результат согласуется с ранее полученным для реакции бензилмеркурхлорида с бромом и иодом в этих же условиях и реакции β -хлорвинилмеркурхлорида с иодом. Таким образом, влияние растворителя на реакцию расщепления связи C—Hg под действием галогена в данном случае не зависит от валентного состояния атома углерода, хотя величины энергии и энтропии активации различны.

Таблица 25. Константы скорости и параметры активации реакций фенилмеркурбромидом с иодом и бромом

Растворитель	Иоддемеркурирование			Бромдемеркурирование		
	k_2 , л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.	k_2 , л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Метанол	148,1	11,1	-12,9	129,9	8,2	-21,7
Водный диоксан 80%-ный	78,0	11,2	-13,9	89,4	14,0	-3,3
ДМФ	20,2	9,8	-20,3	4,2	13,4	-12,0

Скорости бромирования и иодирования фенилмеркурбромидом значительно больше, чем для бензилмеркурхлорида. Это различие, учитывая, что атакующий агент в этих реакциях одинаков, должно быть связано с различной реакционной способностью ртутноорганических соединений. Поскольку атакующим агентом в этой реакции является анион Hal_3^- (что позволяет отбросить механизм с предварибельным образованием π -комплекса галогена с фенилмеркурбромидом), можно предположить, что переходное состояние реакции в случае ароматического ртутноорганического соединения аналогично предложенному для реакции бензилмеркурхлорида (см. А на стр. 165) четырехцентровому переходному состоянию):



К сожалению, полученные данные не позволяют провести точное сравнение реакционной способности фенилмеркурбромидом в указанных растворителях, а также сравнить значения констант скорости с полученными для бензилмеркурхлорида, так как применение различного количества галогенид-ионов не исключает возможности образования наряду с Hal_3^- комплекса $[\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr} \cdot \text{Hal}]^-$ и протекания конкурирующей реакции между двумя анионами, что должно приводить к понижению скорости реакции.

В случае ДМФ оказалось, что добавки к раствору иода (или брома) иодида (или бромида) тетраэтиламмония в соотношении 1:1 полностью переводят галоген в анион Hal_3^- и растворы подчиняются закону Ламберта — Бера. В этих условиях⁶⁶ реакция протекает исключительно между фенилмеркурбромидом и Hal_3^- . В согласии с ранее полученными данными, фенилмеркурбромид оказался более реакционноспособным, чем бензилмеркурхлорид, а скорость бромирования под действием Br_3^- больше скорости иодирования под действием I_3^- . Это связано с повышенной электрофильностью Br_3^- по

сравнению с I_3^- , перекрывающей их различную способность к нуклеофильному содействию. Определенную роль может играть образование комплекса $[C_6H_5HgBr_2]^-$, понижающее скорость реакции бромирования, что приводит к изменению относительных скоростей бромирования и иоддемеркурирования. Такое предположение подтверждается тем, что увеличение содержания иодид- или бромид-ионов в ДМФ сверх эквимольного при постоянной ионной силе раствора приводит к замедлению реакции*.

Изучено иодирование фенилмеркуробромидом ионом I_3^- в бинарных смесях ДМФ — бензол, ДМФ — этанол, бензол — этанол. Увеличение содержания полярного компонента в смеси приводит к замедлению реакции, что подтверждает предположение о необходимости десольватации ртутноорганического соединения в переходном состоянии (см. стр. 88). Этот результат согласуется с представлениями об образовании переходного состояния замкнутой структуры с четырехкоординационной ртутью. Естественно, что сольватация ртути растворителем должна препятствовать его образованию.

В полярных комплексообразующих растворителях типа ДМФ реакция C_6H_5HgBr с молекулярным бромом или иодом протекает исключительно по электрофильному механизму. При увеличении нуклеофильности субстрата необходимость в нуклеофильном содействии по ртути значительно ослабевает. В этих условиях достаточно электрофильным оказывается комплекс галогена с растворителем $NaI_2 \cdot ДМФ$, который был недостаточно реакционноспособным для осуществления галогенирования по электрофильному механизму алифатических и олефиновых несимметричных ртутноорганических соединений. Однако скорость реакции C_6H_5HgBr в ДМФ в присутствии анионов, способных к координации с ртутью, больше скорости реакции с молекулярным галогеном (при $18,5^\circ C$ и эквимольном количестве аниона):

Анион	Без добавки	I^-	CNS^-	Br^-	Cl^-	$(NO_2)_2C_6H_2O^-$
$k_2, л/(моль \cdot сек)$	0,92	6,40	2,66	1,82	1,14	0,92

Таким образом и в случае арилмеркуробромидов комплекс $I_2 \cdot NaI^-$ является более активным агентом, чем комплекс $I_2 \cdot ДМФ$, т. е. нуклеофильное содействие оказывается достаточно существенным, чтобы компенсировать уменьшение электрофильности агента при комплексообразовании.

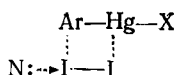
Нуклеофильный катализ в этой реакции способны оказывать также и нейтральные молекулы, содержащие атомы с неподеленной электронной парой. При этом ряд каталитической активности выглядит следующим образом:



* Этот эффект не связан с образованием в реакционной смеси C_6H_5HgI , поскольку он иодируется быстрее, чем исходный C_6H_5HgBr .

Для реакции C_6H_5HgBr с молекулярным иодом в ДМФ определены энергия и энтропия активации: $E = 13,5 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -14,4 \text{ э. ед.}$

Реакция фенилмеркурбромида с бромом и иодом изучалась также в неполярном растворителе⁶⁸, в качестве которого был выбран бензол (из-за низкой растворимости фенилмеркурбромида в четыреххлористом углероде). В этих условиях, как и для других $RHgX$, реакция становится фотохимической, поэтому изучение кинетики проведено при освещении реакционной смеси стабилизированным источником света. Реакция с бромом идет приблизительно в 30 раз быстрее, чем с иодом. Контрольные опыты показали, что в применяемых условиях бром не реагирует ни с бензолом, ни с бромбензолом. Были сделаны попытки изменить механизм реакции добавкой полярного соединения: При реакции с иодом добавка спирта не влияет на механизм реакции (такой же отрицательный результат был получен для реакции бензилмеркурхлорида с иодом в CCl_4 при добавлении эфира). Реакция фенилмеркурбромида с бромом в бензоле в присутствии небольшой добавки метилового спирта (0,5 объемн. %), по-видимому, изменяет свой механизм аналогично тому, как это было установлено ранее для реакции бензилмеркурхлорида с бромом в CCl_4 , но кинетические данные не укладываются в закономерности ни второго, ни первого порядков. Однако в присутствии более сильных комплексообразователей происходит полный переход от фотохимического радикального процесса к электрофильному. Естественно предположить, что при этом также реализуется переходное состояние с замкнутой четырехзвенной структурой (N — нуклеофильная добавка):



Влияние добавок в дихлорэтано при 25 °С падало в ряду:

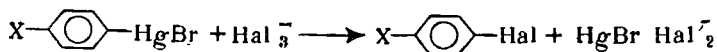
$$\begin{array}{c} \text{Тиофан} > \text{ДМСО} > \text{ДМФ} \\ k_2, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{сек}) = 0,81 \quad 0,25 \quad 0,21 \end{array}$$

Реакция иодирования является весьма удобной моделью благодаря способности иода образовывать комплексы, в которых иод может выступать и в качестве акцептора, и в качестве донора. Это обстоятельство позволяет изучить влияние на скорость реакции как способности электрофильного агента к нуклеофильной координации по атому ртути, так и величины его электрофильной активности. Хорошо известно, что кислоты Льюиса являются катализаторами электрофильного галогенирования ароматических углеводородов. Однако добавка $SbCl_5$, $SnCl_4$ и др. не изменила радикального характера реакции фенилмеркурбромида с иодом в дихлорэтано и нитрометано и резко уменьшила скорость реакции в ДМФ.

Таким образом, даже в случае арилмеркурбромида фактор нук-

леофильного содействия в реакции иодирования оказывается чрезвычайно существенным и не компенсируется увеличением электрофильности атакующего агента.

Изучено влияние заместителей в пара-положении фенильного кольца фенолмеркурбромидов на скорость бром- и иоддемеркурирования в ДМФ при эквимольных добавках соответствующих тетраалкиламмонийгалогенидов⁵⁸:



Как уже указывалось выше, влияние заместителей на иоддемеркурирование бензилмеркургалогенидов и этиловых эфиров α -броммеркурфенилуксусных кислот под действием I_3^- не согласуется с классическими представлениями о бимолекулярном электрофильном замещении. Предполагается, что механизм реакции в описанных случаях не является «чистым» S_E2 , а вследствие лабильности связи $\text{C}-\text{Hg}$ в этих соединениях находится в промежуточной области между механизмами S_E2 и S_E1 . Конкурирующее влияние заместителей на разрыв «старой» связи $\text{C}-\text{Hg}$ (что характерно для S_E1 -механизма) и координацию нуклеофильной частью электрофильного агента со ртутью и образование «новой» связи $\text{C}-\text{Hal}$ (что характерно для S_E2 -механизма) в случае бензилмеркургалогенидов приводило к определенной нивелировке влияния заместителей, а при введении сильного электроноакцепторного заместителя — нитрогруппы — к изменению механизма S_E2 на S_E1 . Аналогичное явление наблюдалось и в реакции изотопного обмена замещенных бензилмеркургалогенидов с бромной ртутью (см. гл. 1). В случае галоидирования этиловых эфиров α -броммеркураилуксусных кислот влияние заместителей, несмотря на второй порядок реакции, отвечало S_E1 -механизму. В ароматической системе фенолмеркурбромидов влияние заместителей оказалось аналогичным их обычному влиянию в реакциях электрофильного ароматического замещения: электроноакцепторные заместители и галоиды тормозят реакцию, а электронодонорные заместители ее ускоряют, что согласуется с определяющим влиянием заместителя на атаку по атому углерода (табл. 26).

Изучение температурной зависимости скорости реакции иодирования арилмеркурбромидов показало, что изменение скорости в результате введения заместителя обусловлено изменениями как энтальпийного, так и энтропийного членов. Наилучшая корреляция влияния заместителей наблюдается при применении к этой реакционной серии уравнения Юкава — Цуно. Получены следующие значения констант: для иодирования $\rho = -1,95$; $r = 0,65$; для бромирования $\rho = -1,86$, $r = 0,50$ (рис. 27 и 28). Известно, что константа ρ , являющаяся мерой чувствительности реакции к полярности влияния заместителей, уменьшается при увеличении силы электрофильного агента. Действительно, различие значений ρ для иодирования и бромирования, хотя и мало, но соответствует большей электрофиль-

Таблица 26. Влияние заместителей на галогиддемеркурирование арилмеркуробромидов

X	Иодирование			Бромирование
	k_2 (при 20 °C), л/(моль·сек)	E, ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э.ед.	k_2 (при 20 °C), л/(моль·сек)
N(CH ₃) ₂	4400*	—	—	—
OCH ₃	98	9,3	18,2	192
NHCOCH ₃	37,6	11,0	15,3	89,2
OC ₆ H ₅	27,2	—	—	81,2
CH ₃	20,4	10,4	19,3	73,5
H	7,0	10,3	21,8	23,7
I	2,63	10,9	21,3	9,5
Br	2,09	10,9	21,8	7,3
COOC ₂ H ₅	0,59	13,5	14,8	2,76
NO ₂	0,32	14,4	13,0	0,66

* Константа вычислена из гамметтовской зависимости.

ности Br₃⁻ (однако это различие слишком мало, чтобы на его основании можно было делать какие-либо выводы).

Таким образом, из данных по влиянию заместителей на скорость галогенирования ArHgBr под действием NaI⁻ следует, что стадией,

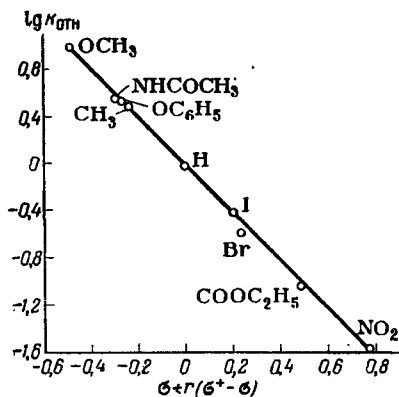


Рис. 27. Зависимость $\lg k_{OTN}$ от $[\sigma + r(\sigma - \sigma')]$ для реакции бромидемеркурирования замещенных фенилмеркуробромидов в ДМФ.

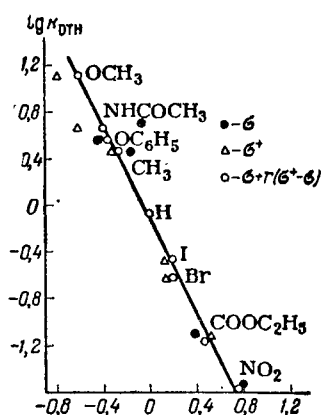


Рис. 28. Зависимость $\lg k_{OTN}$ от констант заместителей σ , σ' , $\sigma + r(\sigma - \sigma')$ для реакции иодидемеркурирования замещенных фенилмеркуробромидов в ДМФ.

определяющей скоростью, является акт электрофильного замещения, хотя чувствительность реакции к заместителям значительно меньше, чем в реакции молекулярного галогенирования ароматических угле-

при переходе от фенилмеркурбромади к дифенилртути это уменьшение было обязано увеличению нуклеофильности субстрата, то в данном случае оно, по-видимому, связано с увеличением электрофильности атакующего агента.

Небольшие добавки нуклеофильных соединений (ДМФ, ДМСО, тиофан, ТГФ) вызывают увеличение скорости реакции. Однако изучение реакции дифенилртути с иодом в бинарных смесях растворителей CCl_4 — ДМФ и CCl_4 — ДМСО показало, что кривые зависимости скорости — состав имеют резко выраженный максимум в области малых добавок (1—5 объемн. %) полярного растворителя (рис. 29). Дальнейшее повышение содержания полярной компоненты вызывает значительное падение скорости реакции. Такое влияние среды в реакциях диполь-дипольного взаимодействия довольно необычно. По-видимому, только при малых добавках достигаются оптимальные условия сольватации, при которых происходит поляризация связей в реагирующих соединениях. Дальнейшее увеличение сольватной оболочки вокруг ртутно-органического соединения приводит к уменьшению возможности осуществления нуклеофильной координации по атому ртути (N — нуклеофильная добавка):

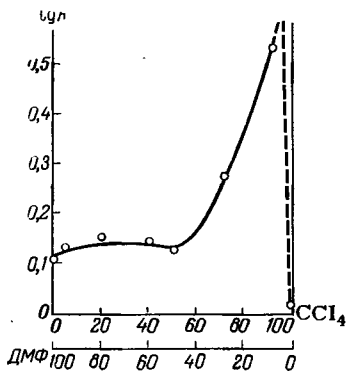
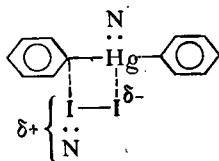


Рис. 29. Зависимость скорости иоддемеркурирования дифенилртути от содержания полярного растворителя в неполярном.



Этот результат, равно как и низкое значение энтропии активации в CCl_4 , свидетельствует о протекании реакции галоиддемеркурирования диарилртути по механизму $S_E i$, что подтверждается и влиянием заместителей в бензольных ядрах молекулы Ar_2Hg :

X	k_2 в ДМФ (при 11 °С, л/(моль·сек)	k_2 в CCl_4 (при 20 °С, л/(моль·сек)
OCH_3	147	46,6
CH_3	36,3	16,0
C_6H_5	18,3	2,5
H	11,7	2,0
F	9,65	0,8
Br	3,15	0,012
$COOC_2H_5$	0,75	—
NO_2	0,17	—

Эффект заместителей в ДМФ описывается уравнением Южава — Цуно, $\rho = -2,3$ и $r = 0,35$ (рис. 30), что согласуется с механизмом S_{Ei} (см. стр. 319). Как и следовало ожидать, селективность иодирования Ag_2Hg молекулярным иодом значительно выше, чем $AgHgX$ триодид-ионом. Еще более возрастает селективность реакции в CCl_4 ($\rho = -5,3$), однако $r = 0$, т. е. применимо уравнение Гамметта — Брауна (рис. 33). Таким образом, в этих двух реакционных сериях имеет место довольно редкий случай несимбатного изменения ρ и r . Наблюдаемый результат предположительно можно объяснить тем, что в неполярном растворителе координация по атому ртути силь-

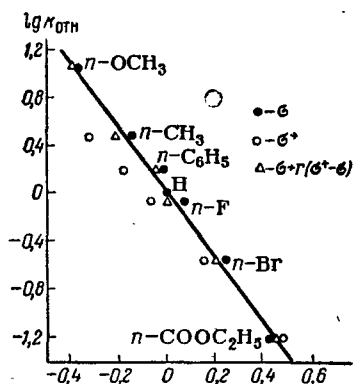


Рис. 30. Зависимость $lg k_{отн}$ от σ , σ^+ и $\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)$ для реакции иоддемеркурирования замещенных производных дифенилртути в ДМФ.

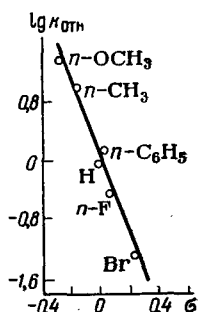


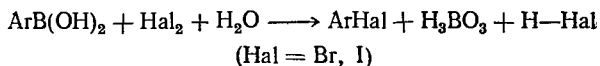
Рис. 31. Зависимость $lg k_{отн}$ от σ для реакции иоддемеркурирования замещенных производных дифенилртути в CCl_4 .

нее, структура переходного состояния более «жесткая» и это приводит к уменьшению значения r . С другой стороны, нуклеофильность субстрата меньше и это, несмотря на повышенную электрофильность агента, приводит к увеличению чувствительности к полярному влиянию заместителей (больше величина ρ).

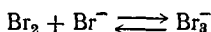
Бромдемеркурирование R_2Hg , содержащих перфторированный или баренильный радикал, описано в работах^{136, 139}. Иоддемеркурирование $RHgX$, содержащих сильные электроноакцепторные заместители, в том числе C_6F_5 , будет рассмотрено в гл. 6.

ГАЛОИДДЕБОРИРОВАНИЕ

Механизм разрыва связи углерод — бор под действием галогенов (брома, иода) изучен в основном в ароматическом ряду. Куивила и сотр.⁶⁰⁻⁶⁶ исследовали реакции арилборных кислот с бромом и иодом в водной уксусной кислоте



Реакция фенолборной кислоты с бромом в 50%-ной CH_3COOH имеет общий второй порядок, первый по каждому компоненту. Константа скорости реакции, рассчитанная с учетом равновесия



не зависит от концентрации бромид-иона.

Исследование влияния добавок NaBr показало, что трибромид-ион неэффективен в качестве бромлирующего агента. Следовательно, атакующим агентом является молекулярный бром. Аналогичная картина наблюдалась и при иодировании *n*-анизилборной кислоты.

Увеличение содержания воды в растворителе приводит к ускорению реакции, что авторы объясняют возрастанием концентрации молекулярного брома за счет диссоциации Br_3^- . Однако, скорее всего, изменение полярности растворителя влияет на скорость реакции за счет нескольких факторов и упомянутый является только одним из них.

Скорость реакции зависит от концентрации водородных ионов. Так, добавление хлорной кислоты уменьшает скорость реакции. При очень больших концентрациях реагирующих веществ константа скорости реакции уменьшается по ходу кинетической кривой вследствие образования в ходе реакции ионов водорода. Изучено влияние добавок солей на скорость реакции. Перхлораты и нитраты ускоряют реакцию за счет положительного солевого эффекта; соли карбоновых кислот, сульфаты и кислые фосфаты оказывают сверх этого положительное каталитическое действие (табл. 27).

Таблица 27. Солевой и каталитический эффект добавок в реакции бромдобривания фенолборной кислоты в 50%-ной CH_3COOH (при 25 °C)

Соль	Концентрация	μ	$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль·сек)	k_c , л ² /(моль·сек)
—	—	—	6,41	—
NaClO_4	0,12	0,12	7,28	—
NaNO_3	0,30	0,3	7,62	—
Na_2SO_4	0,10	0,3	12,7	—
NaHSO_4	0,30	0,3	5,06	—
HClO_4	0,10	0,25	4,34	—
NaH_2PO_4	0,12		15,3	0,067
CH_3COONa	0,12		44,0	0,306
$\text{ClCH}_2\text{COONa}$	0,12	0,12	36,5	0,243
$\text{Cl}_2\text{CHCOONa}$	0,12		24,0	0,139
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	0,12		47,6	0,336

Дополнительный катализ обусловлен способностью названных солей функционировать в качестве оснований. Значения каталитических констант k_c , определенные по уравнению

$$k = k_0 + k_c [\text{Kt}]$$

показывают хорошую сходимость при варьировании концентрации катализатора. Использование ацетатного буфера приводит к изменению скорости реакции, которая зависит от концентрации обоих компонентов буфера и, по-видимому, связана со специфическим взаимодействием с ними арилборной кислоты. Эта зависимость выражается уравнением:

$$k_{\text{набл}} = k_0 \{ 1 - \alpha [\text{AcOH}] - \beta [\text{OAc}^-] \}$$

$$\text{для брома } \alpha = 0,233; \quad \beta = 0,070$$

$$\text{для иода } \alpha = 0,216; \quad \beta = 0,145$$

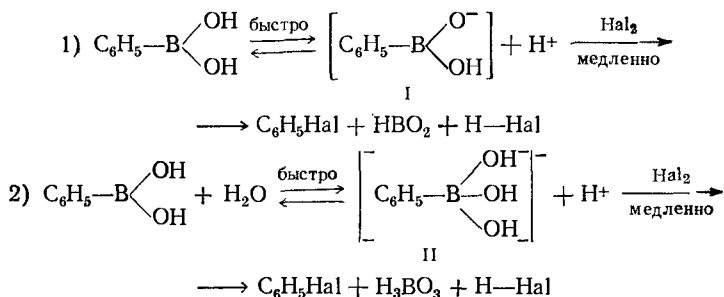
Вещества, способные к образованию хелатных комплексов, а также фтористый натрий, оказывают сильное каталитическое влияние на реакцию галоиддеборирования (табл. 28).

Т а б л и ц а 28. Каталитический эффект добавок в реакции иоддеборирования *p*-анизилборной кислоты в ацетатном буфере (рН 4,48) с добавкой NaI при $\mu = 0,7$

Добавка	Максимальная концентрация $C \cdot 10^3$, моль/л	k_c^* , л ² /(моль ² ·сек)
Фтористый натрий	2,0	0,04
Салициловая кислота	1,0	0,18
5-Нитросалициловая кислота	2,0	0,04
Лимонная кислота	2,0	14,83
Винная кислота	2,0	0,08
Гликолевая кислота	2,0	16,05
<i>цис</i> -Индандиол-1,2	1,0	7,05
Борная кислота	1,00	0,048
Этиленгликоль	2,0	0

* Для некаталитической реакции $k_2 = 1,92$ л/(моль·мин).

На основании всех перечисленных данных авторы⁶⁰⁻⁶⁵ предлагают два возможных механизма:



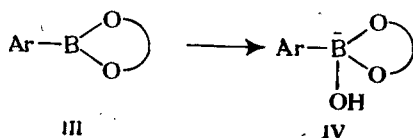
В обоих механизмах предкинетическое равновесие сдвигается вправо с увеличением концентрации воды в растворителе. Следует также учитывать специфическое действие воды, способной осуществ-

влять нуклеофильную атаку на атом бора и образовывать анион II, возможно, более реакционноспособный, чем I. Стадией, определяющей скорость, является реакция промежуточных анионов I или II с бромом. Решающим фактором является наличие отрицательного заряда на атоме бора в анионах I и II. В этих анионах атом углерода, связанный с атомом бора, за счет индуктивного эффекта имеет повышенную электронную плотность и поэтому более склонен подвергаться электрофильной атаке под действием галогена, чем в нейтральной молекуле.

Из приведенных схем механизмов понятно действие кислоты, замедляющей реакцию за счет уменьшения концентрации анионов I или II. То, что арилборные кислоты реагируют именно в виде боратного аниона, подтверждается линейной зависимостью $\lg k = f(\text{pH})$ с тангенсом угла наклона, близким к единице, что указывает на катализ лиатным ионом.

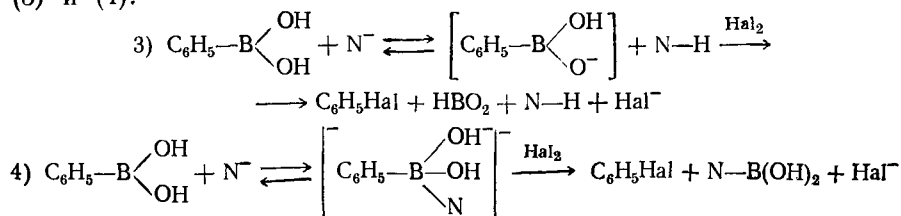
Таким образом, реакция представляет собой диполь-ионное взаимодействие между анионом арилборной кислоты и молекулой галогена. Образованию боратного аниона способствуют увеличение полярности среды и ионной силы раствора, а также добавки соединений, стабилизирующих этот ион. Например, эффективность NaF связана с большой устойчивостью образующегося фторборатного аниона.

Каталитическая активность хелатных агентов связана с устойчивостью образующихся хелатных комплексов III, с их способностью к образованию комплексов с четырехвалентным бором IV, а также со скоростью их взаимодействия с галогеном



Авторы считают, что в образующемся промежуточно анионе бор скорее четырехвалентен, чем трехвалентен, т. е. отдаёт предпочтение механизму (2). В пользу этого свидетельствуют такие факторы, как сильный катализ NaF, специфический катализ основаниями в уксусной кислоте и катализ хелатными агентами.

Если в системе имеется нуклеофил N, более сильный, чем растворитель, он принимает участие в образовании боратного аниона. В этом случае механизмы (1) и (2) могут быть представлены схемами (3) и (4):

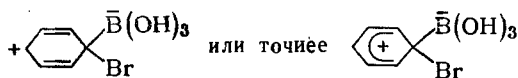


Разница между механизмами (3) и (4) состоит в характере участия нуклеофила N в реакции. В варианте (3) он участвует лишь в переносе протона, а в варианте (4) — осуществляет нуклеофильную атаку на атом бора. Если бы реализовался механизм (3), должна была бы наблюдаться корреляция логарифмов каталитических констант с логарифмами констант основности добавляемых соединений, т. е. выполняться соотношение Бренстеда. Однако такая зависимость отсутствует. Следовательно, каталитическая эффективность добавок определяется их нуклеофильностью по отношению к атому бора, которая, как известно, необязательно должна быть пропорциональна основности (т. е. нуклеофильности по отношению к протону). Поэтому следует отдать предпочтение механизму (4).

Изучено⁶⁴ влияние заместителей на бромолиз замещенных фенолборных кислот в 20%-ной водной уксусной кислоте в присутствии 0,4 M NaBr при 25 °C. Найдены следующие относительные скорости бромолиза:

X	$k_{\text{отн}}$	X	$k_{\text{отн}}$
<i>n</i> -OCH ₃	1,45 · 10 ⁶	H	1,00
<i>n</i> -CH ₃	78,7	<i>m</i> -I	0,072
<i>n</i> -C ₆ H ₅	21,7	<i>m</i> -Br	0,044
<i>m</i> -CH ₃	3,33	<i>m</i> -COOC ₂ H ₅	0,044
<i>n</i> -F	2,81	<i>m</i> -F	0,039
<i>n</i> -Cl	0,54	<i>m</i> -Cl	0,035
<i>n</i> -I	0,497	<i>n</i> -COOC ₂ H ₅	0,010
<i>n</i> -Br	0,413	<i>m</i> -NO ₂	0,003

Такое влияние заместителей хорошо объясняется, если предположить, что реакция протекает через переходное состояние типа σ-к-м-плекса аналогично бромированию ароматических соединений:

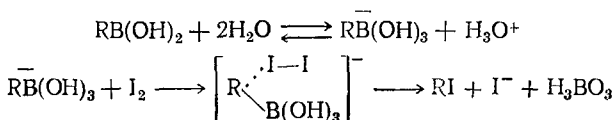


Влияние заместителей (электронодонорные заместители способствуют, электроноакцепторные — препятствуют протеканию реакции) показывает, что определяющей скоростью стадией реакции является атака бромом на углерод, а не разрыв связи C—B, так как в противном случае влияние заместителей должно быть обратным. Особенно сильное влияние из пара-положения бензольного кольца оказывают заместители, способные к сопряжению с реакционным центром. Это согласуется с известным фактом, что для молекулярного галогенирования влияние эффекта сопряжения более значительно, чем для ионного галогенирования, в то время как влияние индуктивного эффекта более существенно для ионного процесса⁶⁷. Уравнение Гамметта к данной реакционной серии неприменимо. Особенно значительные отклонения наблюдаются для мета-замещенных арилборных кислот. В этом случае, как впрочем и для других мета-замещенных ароматических элементоорганических соединений,

можно ожидать, кроме бромдеборирования, также бромдепротонирования в орто-положение⁶⁸. В связи с этим выбор для корреляционных отношений элементоорганических соединений, содержащих в мета-положении группы с большим +M-эффектом, кажется неудачным. Для пара-заместителей (но не для мета-) наблюдается линейная зависимость логарифма отношения констант двух процессов: галоидирования арилборных кислот и нитрования ароматических соединений. Как уже указывалось, влияние заместителей на реакцию с участием ионов и диполей должно быть различным. Однако наличие такой зависимости, возможно, связано с повышенной реакционной способностью (по сравнению с бромдепротонированием) в первом случае—уходящей группы (в боратном анионе), а во втором — атакующего электрофила (катиона нитрония).

В ряду нафталина скорость иодирования 1-нафтилборной кислоты в 10 раз выше, чем 2-изомера¹⁴⁶.

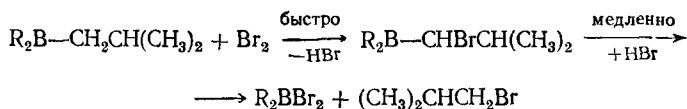
Браун и сотр.⁶⁹ изучали иодирование тиенилборных кислот. В согласии с Куивила, авторы считают, что сначала образуется боратный анион, который реагирует с молекулярным иодом через переходное состояние открытой структуры:



Оба производных тиофена (2-тиенил- и 3-тиенил-) значительно более реакционноспособны, чем фенилборная кислота:

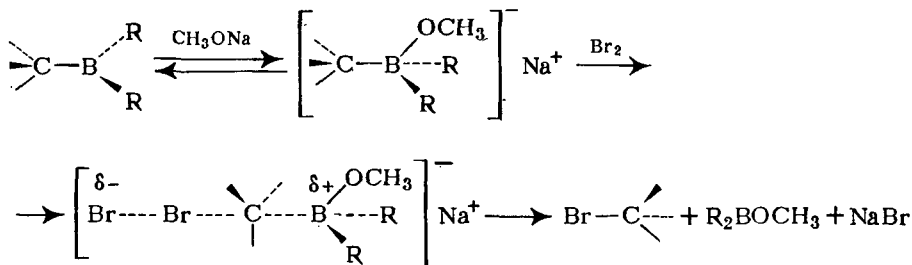
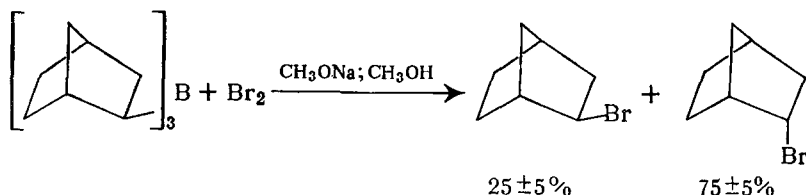
R	$k_{\text{отн}}$	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Фенил	1	15,3	-1,7
2-Тиенил	9730	7,5	-9,8
3-Тиенил	700	8,6	-11,0

Менее исследовано галоидеборирование в алифатическом ряду. Бром реагирует с триалкилбором в газовой фазе¹¹⁵ или в инертном растворителе¹¹⁶ по свободнорадикальному механизму. На основании кинетики исчезновения R_3B и появления продуктов бромирования в углеводородных или хлорированных растворителях предлагается механизм:



Бромирование три-эзо-норборнилборана в метаноле в присутствии метилата натрия протекает с преимущественным обращением

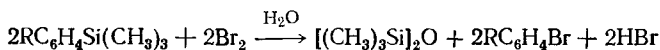
конфигурации¹⁴⁰. Для объяснения этого неожиданного результата авторы предложили механизм с предварительным комплексообразованием нуклеофильного аниона по атому бора:



Изучена кинетика реакции триэтилбора с молекулярным иодом при 100—140 °С; термическое иодирование протекает по радикальному механизму¹⁴¹.

ГАЛОИДДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

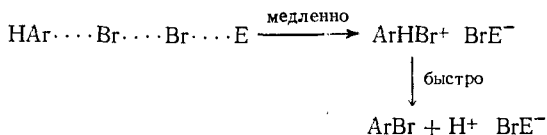
Расщепление галоидами связи углерод — кремний и углерод — олово подробно изучено (особенно в кинетическом аспекте), в первую очередь в работах лабораторий Иборна и Насельского. Галоиддесилилирование исследовано только для ароматических производных, поскольку алифатические соединения кремния, как правило, нереакционноспособны. В полярном растворителе — уксусной кислоте с добавкой воды — бромдесилилирование



весьма сходно с обычным электрофильным ароматическим замещением^{70, 71}: атакующим агентом является молекулярный бром, энергии активации близки, солевые эффекты соответствуют электропроводности добавленных электролитов, изменение кислотности среды не оказывает влияния на скорость реакции. Увеличение содержания воды в уксусной кислоте с 1,5 до 20% ускоряет бромолит фенилтриметилсилана в 40 раз. Авторы объясняют это повышением сольватирующей способности среды, что благоприятствует реакции, в которой переходное состояние более полярно, чем исходное.

С другой стороны, наблюдаются некоторые закономерности, не свойственные бромдепротонированию в ароматическом ряду. К ним, в первую очередь, следует отнести наблюдаемый кинетический порядок реакции и влияние пара-заместителей на относительные скорости реакции.

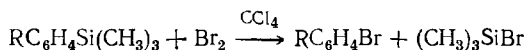
Известно, что при бромдепротонировании ароматических углеводородов в уксусной кислоте с малым содержанием воды реакция имеет третий порядок (второй порядок по бром). Увеличение порядка по бром связано с его способностью осуществлять электрофильный катализ, способствуя удалению бромид-иона:



В более полярных средах в качестве электрофила выступает молекула растворителя.

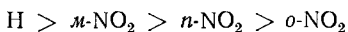
В отличие от бромдепротонирования, при бромдесилировании скорость реакции мало изменяется с изменением концентрации исходных соединений, и порядок реакции определяется как «второй». Однако при увеличении концентрации брома наблюдается отклонение в сторону высшего порядка. Меньший порядок по бром в реакции бромдесилирования связан с большей реакционной способностью Ar-Si по сравнению с Ar-H , вследствие чего нет необходимости в добавке электрофила.

Однако при проведении реакции бромдесилирования в неполярном растворителе — четыреххлористом углеводе⁷²



суммарный порядок реакции равен трем: первый по триметиларилсилану и второй — по бром.

В этой же работе изучено влияние нитрогрупп из различных положений бензольного кольца на скорость реакции. Полученная последовательность



соответствует способности заместителя уменьшать электронную плотность у реакционного центра. Наблюдаемый порядок влияния заместителей подтверждает электрофильную природу реакции даже в неполярном растворителе. В этом смысле бромдесилирование ближе к нитрованию, чем к бромированию ароматических углеводородов. Объяснение, предложенное Иборном и Вебстером, основано на учете эффекта $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения между ароматическим кольцом и атомом кремния* (этот эффект уменьшает полярность связи

* Вопрос о проявлении этого эффекта и его силе до настоящего времени остается дискуссионным^{73,74}.

Ag—Si, но нивелирует влияние заместителей). При сильной поляризации молекулы брома отпадает необходимость в содействии дополнительной молекулы Br₂, и реакция имеет общий второй порядок. Другое возможное объяснение большей реакционной способности арильных производных кремния по сравнению с ароматическими углеводородами рассмотрено ниже.

Влияние заместителей в ароматическом кольце RC₆H₄Si(CH₃)₃ на кинетику реакции бромдесилилирования следующее:

R	k _{отн}	R	k _{отн}
α-Нафтил	195	<i>m</i> -CH ₃	2,9
<i>o</i> -CH ₃	81,5	<i>o</i> -C ₆ H ₅	1,81
<i>n</i> -CH ₃	48,8	H	1
<i>n</i> -C ₂ H ₅	45,4	<i>n</i> -F	0,68
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ CH	32,5	<i>m</i> -C ₆ H ₅	0,41
<i>n</i> -(CH ₃) ₃ C	29,2	<i>n</i> -Cl	0,092
<i>n</i> -C ₆ H ₅	12,5	<i>m</i> -F	0,088
β-Нафтил	11,5	<i>n</i> -Br	0,071
<i>m</i> -(CH ₃) ₃ SiCH ₂	8,5	<i>m</i> -Cl	0,003
<i>n</i> -(CH ₃) ₃ Si	3,05		

Такой характер влияния заместителей удовлетворяет уравнению Гамметта, если использовать константы σ⁺, предложенные Брауном и Окамото (рис. 32)⁷⁵.

Влияние *o*-метильной группы на бромдесилилирование и ионное бромирование ароматических соединений приблизительно одинаково (происходит ускорение реакции соответственно в 81,5 и 76 раз), хотя стерическое влияние на эти реакции должно быть различным. Из этого следует, что оказываемый *o*-метильной группой стерический эффект незначителен. Это подтверждается также и тем, что ускоряющее влияние *o*-метильной группы сильнее, чем *n*-метильной.

В случае *m*-анизилтриметилсилана реакция с бромом приводит к образованию не броманизола, а 4-бром-3-(триметилсилил)-анизола. Реакция идет в 200 раз быстрее, чем бромдесилилирование фенилтриметилсилана, и в 6 раз быстрее бромирования анизола. Отсюда следует, что *o*-Si(CH₃)₃-группа ускоряет молекулярное бромирование в 6 раз. Можно провести приблизительную оценку реакционной способности связей Ag—H и Ag—Si(CH₃)₃ по отношению к бром, пренебрегая тем обстоятельством, что кинетические порядки в этих реакциях несколько различны. Анизол реагирует с бромом в CH₃COOH в 1,2·10⁹ раз быстрее, чем бензол, таким образом, фенилтриметилсилан реагирует быстрее бензола в $1,2 \cdot 10^9 \frac{6}{200} = 3,6 \cdot 10^7$ раз.

В пересчете на одну связь C—H в бензоле получается, что реакционная способность связи Ag—Si в 2·10⁸ раз больше, чем связи Ag—H. Можно сжидать, что это различие в реакционной способности будет уменьшаться с усилением электрофильности агента (например, в реакции с ионсом нитрония).

Интересно, что зависимость между логарифмами факторов парциальных скоростей для ионного бромирования замещенных бен-

золов^{76, 77} и логарифмами относительных констант молекулярного бромирования арилтриметилсиланов для тех же заместителей линейна (рис. 33). Такая общность влияния заместителей на реакции разных типов связана, по-видимому, с тем, что в случае ионного бромирования AgH действует более сильный электрофильный агент, чем Br_2 , а в случае бромдесилилирования нуклеофильный агент сильнее, чем AgH . Оба эти фактора способствуют протеканию рассматриваемых реакций.

Изучение бромдесилилирования различных бифенилтриметилсиланов позволило оценить влияние на реакцию фенильных групп

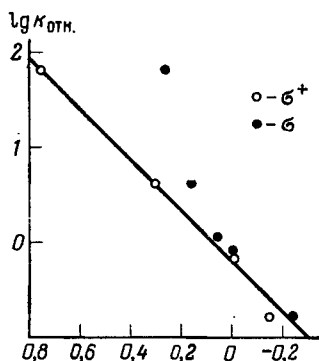


Рис. 32. Зависимость $lg k_{отн}$ от констант заместителей для реакции бромдесилилирования замещенных фенилтриметилсиланов в уксусной кислоте.

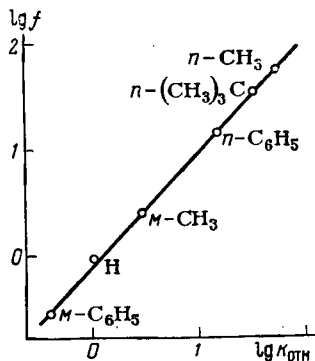


Рис. 33. Соотношение факторов парциальных скоростей ($lg f$) для ионного бромирования замещенных бензолов и скоростей молекулярного дебромдесилилирования ($lg k_{отн}$) замещенных арилтриметилсиланов для тех же заместителей.

из различных положений бензольного кольца⁷⁸. Оказалось, что фенильная группа активрует реакцию $XC_6H_4Si(CH_3)_3$ из орто- и особенно из пара-положения и пассивирует из мета-положения:

X	H	m-C ₆ H ₅	o-C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₅
$k_{отн}$	1	0,41	1,18	12,5

Аналогичная закономерность наблюдается и в других реакциях (протолиза, меркурирования) этих соединений.

На примере реакции бромдесилилирования проведено сравнение реакционной способности α - и β -положений нафталина. Показано, что бромдесилилирование α -замещенного нафталина происходит в 15 раз быстрее, чем β -замещенного производного⁷⁹. Таким образом, различие в реакционной способности α - и β -положений в этой реакции более значительно, чем в электрофильных реакциях самого нафталина.

Увеличение объема алкильной группы, связанной с кремнием, приводит к уменьшению скорости реакции. Так, при переходе от

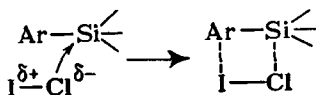
фенилтриметилсилана к фенилтриизопропилсилану скорость реакции падает в сотни раз. Такое резкое торможение реакции, естественно, связано с пространственными затруднениями, так как полярный эффект алкильных групп должен был бы приводить к обратному изменению реакционной способности. В бромдесилилировании стерический фактор играет бóльшую роль, чем в протодесилилировании.

Сравнение реакции бромдесилилирования с реакцией хлордесилилирования показало, что различие скоростей этих реакций значительно меньше, чем для реакций бромирования и хлорирования обычных ароматических соединений. Этот факт связан с большей нуклеофильностью фенилтриметилсилана, что приводит к некоторой нивелировке в действии электрофилов. С другой стороны, бóльшая электрофильность хлора по сравнению с бромом уменьшает различие скоростей хлорирования соединений ArH и ArSiR_3 по сравнению с их бромированием.

Не обсуждая подробно механизм реакции бромдесилилирования, авторы⁷⁰, тем не менее, указывают на вероятность образования циклического переходного состояния:

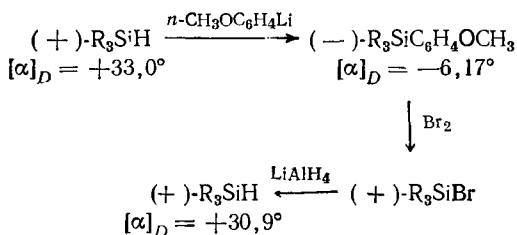


Вопрос о структуре переходного состояния в реакциях галоиддесилилирования рассматривался в другой работе⁸⁰. Установлено, что хлордесилилирование фенилтриметилсилана в уксусной кислоте при 25 °С идет в 8 раз медленнее, чем иоддесилилирование под действием ICl . Для замещения галогеном водорода в ароматических соединениях порядок скоростей обратный, а различие значительно больше. Например, скорость хлорирования толуола в трифторуксусной кислоте в 200 раз больше скорости его иодирования хлористым иодом. Меньшее различие скоростей бром- и иоддесилилирования связано с бóльшей нуклеофильностью фенилтриметилсилана по сравнению с толуолом. Изменение природы субстрата приводит не только к выравниванию скоростей его взаимодействия с Cl_2 и ICl , но и к изменению порядка реакционной способности этих агентов. Авторы предполагают, что различие в действии ICl и Cl_2 по отношению к связям $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{Si}$ связано с различием переходных состояний этих реакций. В случае фенилтриметилсилана возможна координация между атомом хлора и атомом кремния, что приводит к реализации замкнутого переходного состояния. В случае полярной молекулы ICl такая координация осуществляется легче, чем в случае Cl_2 :

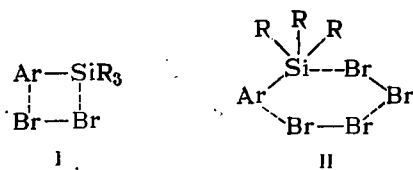


Однако дать единую трактовку⁷ переходного состояния для различных реагентов и субстратов, по-видимому, невозможно.

Развитие стереохимии кремния представило редкую возможность изучить стерический ход разрыва связи кремний — арил у атома кремния. Иборн и Стюард⁸¹ нашли, что бромирование оптически активного *n*-метоксифенилметил- α -нафтилфенилсилана бромом в бензоле и четыреххлористом углероде происходит на 92% с обращением конфигурации у атома кремния. В связи с трудностью выделения энантиомерного бромсилана для его идентификации проводилось восстановление LiAlH₄, которое, как известно, сопровождается инверсией. Осуществленный вальденовский цикл⁸¹ может быть представлен схемой:



Такой неожиданный результат позволяет отвергнуть циклическое четырехчленное переходное состояние I, которое должно было бы приводить к сохранению конфигурации. Остается возможной циклическая шестичленная структура II (ср., однако, стр. 214), которая согласуется как с инверсией, так и с наблюдаемым в неполярных растворителях вторым порядком по бром.

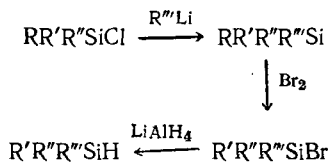


Возможно также и незамкнутое переходное состояние.

Хотя конфигурации соединений, имеющих четыре связи кремний — углерод, на примере которых изучалась стереохимия бромозина, строго не доказаны, непротиворечивость всего цикла превращений, по-видимому, исключает возможность ошибки в интерпретации, что соответствует обширным исследованиям Соммера и сотр.^{82, 83}. Следует отметить, что стерический результат различных реакций замещения у кремния весьма сильно зависит от природы удаляющейся группы и условий реакции, например от растворителя (см. также⁸⁴).

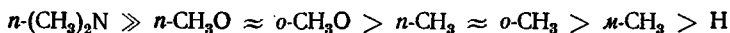
Отщепление арильного (α -нафтильного) радикала при бромировании было использовано⁸² для перехода к оптически активным со-

единениям кремния, содержащим другие радикалы, с высокой степенью сохранения оптической активности. Реакции протекают по схеме:



Аналогичный синтетический прием был применен для синтеза тетразамещенных станнанов, содержащих четыре различных углеродородных радикала⁸⁵.

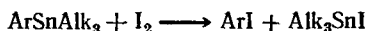
Исследования бромолита ароматических производных германия показали, что разрыв связи германий — арил в четыреххлористом углероде в темноте следует второму порядку⁸⁶. По влиянию на скорость реакции заместители в бензольном кольце располагаются в ряд:



На свету в случае толилтрифенилгермана преобладает радикальное бромирование метильной группы.

Связь кремний — алифатический углерод обычно совершенно инертна к галоидам; единственным направлением реакции при бромировании или хлорировании является гомолитическое замещение водорода⁸⁷. Тетраалкилгерманы при кипячении с бромом отщепляют один радикал, а второй — только в присутствии AlCl_3 ⁸⁸; механизм бромирования здесь не изучался.

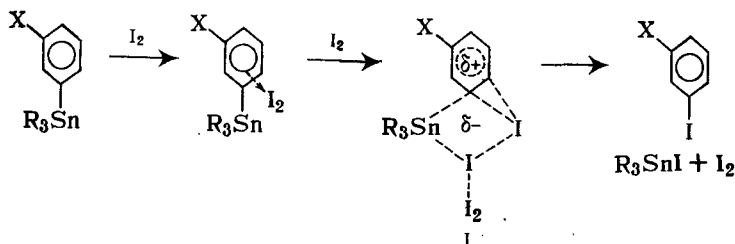
Наиболее подробно исследовано галоидирование оловоорганических соединений⁹⁰⁻¹¹¹. Галоидестаннирование арилтриалкилстаннанов иодом изучено в четыреххлористом углероде⁹⁵ и в метаноле^{33, 90-94}.



В неполярном растворителе (CCl_4) реакция имеет общий третий порядок, первый по ArSnAlk_3 и второй по иоду. Как и в случае бромдесилилирования, механизм реакции является электрофильным и не осложняется радикальными процессами (освещение не влияет на скорость процесса).

Общий порядок влияния заместителей в ароматическом кольце такой же, как и обычно при электрофильном ароматическом замещении, однако количественно он не описывается ни уравнением Гамметта, ни уравнением Юкава — Цуно⁸⁹. Полярное влияние заместителей значительно слабее, чем в других реакциях. Например, метильная группа, ускоряющая замещение водорода на бром (толуол по сравнению с бензолом) в 2420 раз, ускоряет из *n*-положения бензольного кольца замещение $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ на бром (в уксусной кислоте) в 48,8 раза, а $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ на иод — всего в 7,5 раза.

Авторы⁹⁰⁻⁹⁴ рассмотрели различные варианты объяснения наблюдаемой аномалии и отдали предпочтение предположению об участии в лимитирующей стадии π -комплекса иода с π -электронной системой ароматического кольца, один из углеродов которой связан с уходящей группой*. Как видно из предлагаемой структуры переходного состояния I, различие между пара- и мета-заместителями в этом случае должно сглаживаться, что и является причиной отсутствия корреляции.

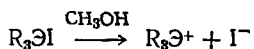


Представление об образовании циклической структуры I не мешает авторам на основании данных о влиянии на скорость реакции алкильных радикалов, связанных с оловом, утверждать, что образующаяся в переходном состоянии связь Sn—I является слабой и не оказывает существенного влияния на процесс. Влияние алкильных групп в $ArSnAlk_3$, в отличие от бромдесилилирования в CH_3COOH , определяется не стерическим, а индуктивным эффектом.

Это, наряду с вышевыказанным предположением, свидетельствует о малой сольватации оловоорганического соединения в неполярном растворителе.

R	$k_{отн}$	R	$k_{отн}$
C_6H_{11}	5,4	CH_3	1
C_2H_5	5,1	C_6H_5	0,018

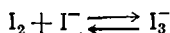
Реакции иода с арилтриметилстанными и -плюмбанами изучены спектрофотометрически в метаноле Насельским с сотр.⁹⁷. Реакции имеют второй порядок и осуществляются по следующей общей схеме:



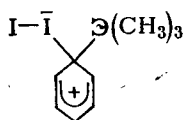
Исследования проводились в присутствии большого избытка иодид-ионов, что позволяет осуществлять реакцию даже очень ак-

* Образование устойчивых π -комплексов галогенов с ароматическими соединениями в CCl_4 хорошо известно⁴⁶.

тивных соединений с удобной для измерения скоростью. Истинные значения констант скоростей реакции второго порядка, полученные с учетом равновесия



при 23 °C и $\mu = 10^{-2}$ составляют для Sn $1,08 \cdot 10^3$ и для Pb $20,9 \cdot 10^3$ л/(моль·сек), т. е. связь свинец — арил реагирует гораздо быстрее. Увеличение ионной силы раствора приводит к резкому возрастанию скорости иодирования. В связи с этим авторы предполагают, что переходное состояние имеет открытую структуру, близкую к σ -комплексу:

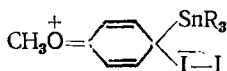


Изменение концентрации иодид-иона не приводит к изменению значения истинной константы скорости реакции. На основании этого высказано мнение, что в реакции отсутствует нуклеофильное содействие со стороны иодид-иона, а реагирующим агентом является исключительно молекулярный иод*. Изучено влияние заместителей в бензольном ядре $XAgSn(CH_3)_3$ на реакцию иодестаннирования:

X	$k_{отн}$	X	$k_{отн}$
<i>n</i> -OCH ₃	60	H	1
<i>n</i> -CH ₃	4,8	<i>n</i> -(CH ₃) ₃ Si	0,97
<i>n</i> -(CH ₃) ₃ Sn	1,6	<i>n</i> -Br	0,21
<i>m</i> -CH ₃	1,5		

Замещение олова оказалось менее чувствительным к полярному влиянию заместителей, чем замещение кремния. Кроме того, характер эффекта иногда различен. Например, группа (CH₃)₃Si в паразположении замедляет иодестаннирование, но облегчает, по данным Иборна, бром- и протодесилилирование (см. стр. 200 и 127).

Наилучшая корреляция наблюдается при использовании уравнения Юкава — Цуно с параметрами $\rho = -2,96$; $r = 0,65$. Соединения, имеющие сильный электронодонорный заместитель, более чувствительны к влиянию ионной силы раствора. По мнению авторов, это связано с большей полярностью переходного состояния, а именно со сдвигом к структуре



* Кинетическое уравнение иодирования в ацетонитриле содержит член, пропорциональный концентрации иодид-иона, что указывает на важность нуклеофильного содействия в этом растворителе¹²⁹.

Для конденсированных ароматических систем получен ряд⁹² 1-нафтил > 2-нафтил > 9-фенантрин, что согласуется с данными по замещению кремния. Влияние характера радикала R у олова видно из приведенных ниже факторов парциальных скоростей f при иодестаннировании ArSnR_3 :

R	1-Нафтил	2-Нафтил	9-Фенантрин	3-Пиренил
CH_3	2,5	1,95	1,7	—
<i>n</i> - C_4H_9	3,72	2,40	—	12,3
<i>изо</i> - C_3H_7	4,05	1,80	—	—

На примере реакции иодестаннирования проведено сравнение электронодонорной способности групп $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ из *n*-положения бензольного кольца фенилтриметилстаннана и на основании известного значения ρ рассчитаны⁹³ соответствующие значения констант σ^+ :

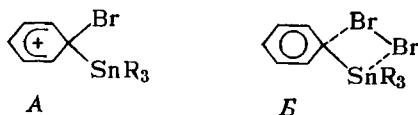
	$k_2 \cdot 10^{-2}$ (при 25 °C), л/(моль·сек)	k_X/k_H	σ^+
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	5,13	1,01	-0,03
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	8,17	1,70	-0,12

Как видно из этих данных, электронный эффект группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ практически равен нулю, т. е. индуктивный и мезомерный эффекты этой группы практически компенсируют друг друга, в то время как индуктивный эффект группы $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ преобладает над мезомерным.

Недавно Алкэ и Насельский⁹⁷ изучили кинетику галоидестаннирования ArSnR_3 в метаноле и непосредственно сравнили три реакции замещения олова у ароматического углерода — под действием HCl , I_2 и Br_2 . Количественная корреляция показала, что все эти реакции имеют одинаковую чувствительность к заместителям в ароматическом кольце, константы ρ очень близки:

Реагент	«Электрофильная сила» реагента ⁹⁸	$k_{\text{отн}}$	ρ
HCl	1	1	-2,17
I_2	-4,3	$1,5 \cdot 10^4$	-2,54
Br_2	-6,3	$1,5 \cdot 10^6$	-2,58

Малая величина ρ не исключает замкнутой структуры переходного состояния B с нуклеофильной координацией по атому металла (ср. гл. 2), хотя авторы отдают предпочтение структуре σ -комплекса A:



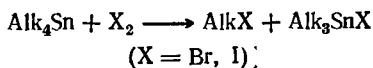
Бромдестаннирование в ароматическом ряду сильно отличается от бромдепротонирования как по абсолютной величине ρ (для по-

следнего $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет $-11,3^{89}$), так и по скорости реакции: разрыв связи Ag—Sn происходит быстрее, чем Ag—H в $2 \cdot 10^8$ раз.

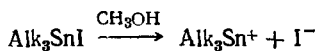
Влияние растворителя и характера алкильных групп при атоме олова согласуется с тем, что скорость реакции определяется стадией атаки галоидирующим реагентом на ароматический атом углерода. Так, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ реагирует с иодом и в метаноле и в изопропиловом спирте в 27 раз быстрее, чем $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Поскольку изопропиловый спирт менее нуклеофилен по отношению к атому олова, это означает, что спирт не участвует в самой медленной стадии процесса.

Сравнительная легкость отрыва различных радикалов при галогенировании смешанных оловоорганических соединений изучалась в работах^{100, 120-124}. В ранних исследованиях на основании выхода различных продуктов был, например, установлен следующий ряд: фенил > винил > метил > бутил. Позже были проведены кинетические исследования, показавшие, что, действительно, из алкилов предпочтительно отщепляются более легкие, причем селективность зависит от растворителя, а также от концентрации четырехзамещенного стannана. Авторы^{100, 124} объясняют это образованием комплекса $\text{R}_4\text{Sn} \cdot \text{Br}_2$, изменяющим реакционную способность электрофильного агента.

В алифатическом ряду подробное исследование влияния структуры на скорость расщепления связи C—Sn под действием иода или брома было проведено Насельским и Гиленом¹⁰¹⁻¹⁰⁵ на материале главным образом тетраалкильных производных:



При изучении реакции тетраметилолова с иодом в метаноле авторы столкнулись с двумя трудностями. Во-первых, в ходе реакции образсывался иодид-ион, что вызывало дополнительное изменение концентрации иода*:



Во-вторых, реакция протекала с очень большой скоростью. В связи с этим реакция проводилась при большом избытке иодид-ионов, при котором практически весь иод находился в виде триодид-иона. Был установлен второй суммарный порядок реакции

$$w = k_{\text{набл}} [\text{Alk}_4\text{Sn}] [\text{I}_3^-]$$

Изучение зависимости экспериментально наблюдаемой константы скорости от концентрации иодид-ионов при постоянной ионной силе

* Катион стannония пишется формально; в растворе он, разумеется, не существует. В настоящее время ясно, что существование этого катиона в обычных условиях невероятно¹⁰⁶. В большинстве случаев присоединение двух нейтральных молекул приводит к частице с координационным числом, равным 5. Роль таких частиц в органической химии олова обсуждена в лекции Насельского¹⁴⁷.

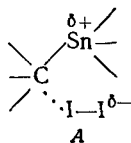
раствора показало, что иодирующим агентом в реакции является молекулярный йод.

Аналогичная зависимость наблюдалась и в реакции тетраметилолова с бромом¹⁰¹. В этом случае в качестве растворителя использовался ДМФ, поскольку в метаноле скорость реакции чрезвычайно велика. К сожалению, неизвестна константа диссоциации трибромид-иона в ДМФ, поэтому авторы не смогли вычислить истинное значение константы скорости реакции:

$$k_{\text{ист}} = k_{\text{набл}} (1 + K [\text{Br}^-])$$

где K — константа равновесия реакции образования Br_3^- .

Как и для иодирования, скорость реакции обратно пропорциональна концентрации бромид-ионов при общем положительном солевом эффекте. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции довольно велико. На этом основании авторы считают, что изученная реакция представляет собой электрофильное бимолекулярное замещение S_E2 с открытой структурой переходного состояния A :

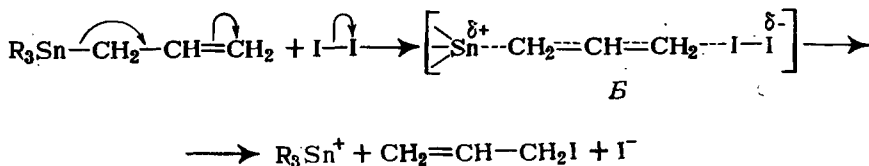


Изучение бромирования и иодирования других тетраалкилпроизводных олова показало, что скорость реакции уменьшается с увеличением размера алкильного радикала



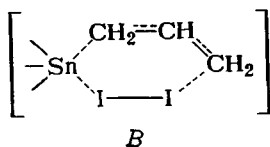
что объясняется возрастанием стерических препятствий*.

Реакция иодирования тетрааллилолова идет в 300 раз быстрее, чем для тетрапропилолова. По-видимому, это связано с отсутствием стерических препятствий и возможностью протекания реакции через переходное состояние типа B , т. е. с аллильной перегруппировкой:



* Влияние природы растворителя на механизм реакции тетрабутилолова с йодом изучалось в работе¹⁴², где рассмотрено также влияние каталитических добавок.

Поскольку влияние ионной силы раствора на скорость этой реакции значительно, маловероятным представляется переходное состояние с замкнутой структурой типа В:



Аналогичное влияние структуры алкила было получено при изучении иодирования и бромирования тетраалкильных производных олова в уксусной кислоте. Однако при реакции триалкилбромидов олова с галогенами в этом растворителе порядок влияния алкильных групп иной, чем для тетраалкильных производных:

$$k_2 \cdot 10^4, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{сек}) = \begin{array}{ccc} \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} \\ 7,37 & 10,8 & 1,29 \end{array}$$

В табл. 29 суммированы данные по относительному изменению скорости рассмотренных реакций в зависимости от природы алкила.

Таблица 29. Относительные скорости галондестаннирования тетраалкилстаннанов $R_4\text{Sn}$ и триалкилбромидов олова $R_3\text{SnBr}$

R	$R_4\text{Sn}$				$R_3\text{SnBr}$
	$\text{I}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{I}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Br}_2/\text{ДМФ}$	$\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$
CH_3	1	1	1	1	1
C_2H_5	0,118	0,037	0,465	0,84	1,46
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0,115	0,043	0,062	0,12	0,18
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	—	0,004	—	0,025	—

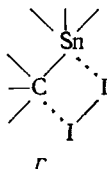
Из сравнения абсолютных значений констант скоростей галондирования тетраалкильных производных олова (табл. 30, рис. 34) видно, что бромирование протекает быстрее иодирования в одном и том же растворителе — уксусной кислоте; скорость иодирования сильно возрастает при переходе от уксусной кислоты к метанолу. К сожалению, нельзя оценить изменение скорости бромирования при переходе от уксусной кислоты к ДМФ, так как для последнего не удалось определить истинные значения констант скорости реакции.

Приведенные данные для реакции в уксусной кислоте вызывают опасение, что одновременно протекает радикальная реакция, так как скорость возрастает с освещением, а порядок по ходу реакции меняется со второго на первый. При таких обстоятельствах количественное сравнение приведенных реакций может оказаться неверным.

Таблица 30. Влияние природы алкильных групп и растворителей при галондестаннировании R_4Sn (значения k_2)

R	I_2/CH_3OH	I_2/CH_3COOH	I_2/C_6H_5Cl	Br_2/DMF (k_2 эксп.)	Br_2/CH_3COOH	Br_2/C_6H_5Cl	Br_2/CCl_4
CH_3	6,8	0,22	0,000167	0,0188	9,6	0,12	0,00018
C_2H_5	0,8	0,082	0,001	0,0064	8,0	1,4	0,0017
$n-C_3H_7$	0,1	0,0094	0,00013	0,00085	1,2	0,54	0,008
<i>изо</i> - C_3H_7	—	—	0,00094	—	—	1,01	0,15

В малополярных и неполярных растворителях (хлорбензол, четыреххлористый углерод) реакция тетраалкилпроизводных олова с иодом также имеет второй порядок, первый по каждому из реагентов. Поскольку добавки нейтральных солей почти не влияют на скорость реакции, авторы считают, что она осуществляется через малополярное переходное состояние четырехцентрковой структуры Г:



Ряд реакционной способности тетраалкилпроизводных олова в неполярных растворителях отличен от ряда, полученного в полярных растворителях (см. табл. 30):



По мнению авторов, это различие связано с тем, что в полярных растворителях структура переходного состояния открытая (типа S_E2), а в неполярных — замкнутая (типа S_{Ei}). Из двух противоположно действующих эффектов: индуктивного и стерического, первый превалирует в неполярных растворителях, а второй — в полярных. Для пропильной группы происходит некоторая нивелировка за счет взаимной компенсации двух эффектов. Этот результат согласуется с представлениями о более сильной сольватации исходного и переходного состояний в полярных растворителях, что приводит к усилению влияния пространственного фактора.

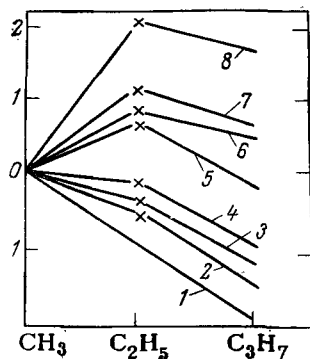


Рис. 34. Зависимость константы скорости галондирования Alk_4Sn в различных условиях от природы алкильного радикала:

1 — I_2 в метаноле; 2 — I_2 в уксусной кислоте; 3 — Br_2 в ДМФ; 4 — Br_2 в уксусной кислоте; 5 — I_2 в хлорбензоле; 6 — HCl в бензоле; 7 — Br_2 в хлорбензоле; 8 — Br_2 в CCl_4 .

Гилен и Насельский¹⁰³ сравнили влияние разных алкильных групп в реакциях протолиза и галогидирования ртутноорганических и оловоорганических соединений (табл. 31), а также в различных реакциях ртутноорганических соединений, обсуждаемых в других разделах этой книги.

Таблица 31. Влияние природы алкильных групп и растворителей при прото- и галогидметаллировании ртутно- и оловоорганических соединений (относительные скорости реакции)

R	R ^o Hg+HCl в ДМСО-ди- оксане	RHgI+HClO ₄ в H ₂ O	R ^o Hg+HgBr ₂ в C ₆ H ₅ OH	R ₄ Sn+I ₂ в C ₆ H ₅ Cl	R ₄ Sn+Br ₂ в C ₆ H ₅ Cl	R ₄ Sn+Br ₂ в CCl ₄	R ₄ Sn+HCl в C ₆ H ₆	R ₄ Sn+HCl в диоксане
CH ₃	1	1	1	1	1	1	1	1
C ₂ H ₅	0,77	0,44	0,42	6	12	9,4	7,5	3
изо-C ₃ H ₇	0,46	0,22	—	0,78	4,5	4,5	3	—
n-C ₃ H ₇	0,51	0,13	—	5	8,5	80	3	—

Из приведенных данных видно, что сделанное заключение о влиянии природы алкила справедливо и для других реакций оловоорганических соединений. Действительно, наблюдаемый порядок влияния алкильных групп на протолиз в бензоле



соответствует представлениям об образовании малосольватированного замкнутого переходного состояния. В ряду ртутноорганических соединений не удается сделать столь однозначного вывода. Сравнительное обсуждение реакционной способности соединений разных металлов дается в гл. 6.

Исходя из своих данных по влиянию растворителя, авторы^{104, 106} вывели уравнение

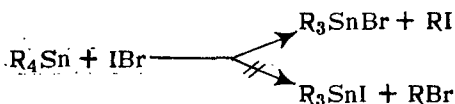
$$\lg k/k_0 = pX$$

определяющее величину полярности X растворителей при электрофильном алифатическом замещении. Здесь k — константа скорости реакции металлоорганического соединения в каком-либо растворителе, k₀ — константа скорости реакции того же соединения в уксусной кислоте, p — константа, зависящая от природы электрофила и металлоорганического соединения [p = 1 для бромметаллирования (CH₃)₄Sn]. Ниже приведены полученные значения X:

	X		X
ДМСО	1,50	CH ₃ CN	0,0
CH ₃ OH	0,91	C ₆ H ₅ Cl	-1,9
DMF	0,8	CCl ₄	-4,8
CH ₃ COOH	0,0		

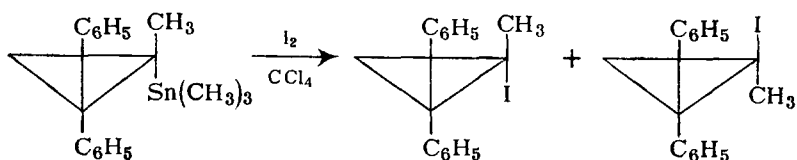
Ввиду малого числа экспериментальных данных применимость этого уравнения пока не может быть проверена.

Полезную информацию при изучении механизма галоидметаллирования может дать применение смешанных галогенов. В силу их дипольного строения уменьшается вероятность протекания гомолитических процессов и появляется дополнительная возможность сравнения относительной важности стерического и полярного факторов. При изучении кинетики расщепления тетраалкилстаннанов монобромистым иодом¹⁰⁷ найдено, что в полярном растворителе (метаноле) и неполярном (CCl_4 или циклогексане) из двух возможных направлений реакции осуществляется исключительно первое, как и следует ожидать при полярном электрофильном механизме:



Интересно, что освещение ускоряет реакцию, но продукты остаются теми же. Не исключено, что в этих условиях реализуется какой-то промежуточный механизм, имеющий черты и гетеролитического, и гомолитического. Соотношение скоростей реакции с Br_2 и IBr сильно меняется в зависимости от природы R в R_4Sn и растворителя.

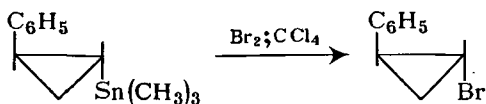
Стереохимия галоиддестаннирования изучена на примере соединения, в котором олово связано с асимметрическим углеродом, находящимся в циклопропановом кольце¹⁰⁸:



В результате реакции с иодом в CCl_4 образуется полностью рацемический продукт, тогда как протолиз под действием HCl проходит с полным сохранением конфигурации. Бромирование в метаноле приводит исключительно к отщеплению метильной группы, а в CCl_4 наряду с этим образуется почти рацемический циклопропилбромид¹¹⁹. По-видимому, галоидирование в CCl_4 идет по радикальному механизму. Впрочем, имеется сообщение¹¹⁸, что галоидирование (2-метилциклопропил)-триметилстаннана в различных растворителях происходит с сохранением геометрической конфигурации.

По последним данным¹⁴³, при реакции 1-фенил-2-триметилстаннилциклопропанов (*цис*- или *транс*-изомеров) с бромом или бром-

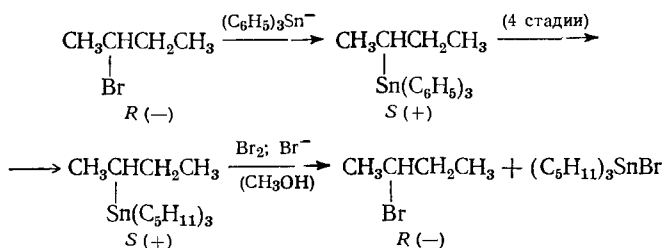
сукцинимидом в CCl_4 расщепление связи углерод — олово происходит по гетеролитическому механизму с сохранением конфигурации:



Такой результат, вероятно, связан с повышенной склонностью циклопропанового углерода к сохранению конфигурации. В присутствии α, α' -азо-бис-изобутиронитрила из обоих изомерных триметилстаннильных производных получается одинаковая смесь изомеров 1-фенил-2-бромциклопропана (*цис* : *транс* = 15 : 85), что указывает на радикальный механизм реакции¹⁴³.

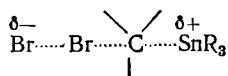
Стереохимия замещения у атома олова неизвестна, поскольку энантимеры с асимметрическим оловом не получены.

Большой интерес представляет результат, полученный Дженсенсом и Дэвисом¹⁴⁴ при изучении бромирования оптически активного *втор*-бутилтринеопентилолова:



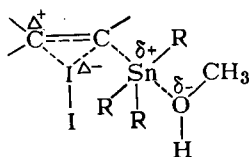
Замещение атома брома на трифенилстаннильную группу происходит с обращением конфигурации. Следовательно, обратный процесс — бромолит связи олово — углерод также протекает с инверсией у атома углерода. Степень стереоспецифичности в оптимальных условиях достигает 80%. Параллельное кинетическое исследование указывает на бимолекулярный механизм S_E2 . Интересно, что отмечена симбатность в изменении k_2 для соответствующих алкильных радикалов в реакциях S_N2 и S_E2 , протекающих с обращением конфигурации.

Переходное состояние в этой реакции должно быть изображено следующим образом:



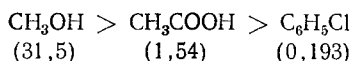
Таким образом, возникает сильное сомнение в правомерности распространения вывода о сохранении конфигурации углерода при галсидметаллировании, полученного для связи ртуть — углерод, на другие элементоорганические соединения (ср. стр. 203 и 217).

Замещение на иод триалкилстаннильной группы, находящейся у олефинового атома углерода, проходит с полным сохранением геометрической конфигурации¹⁰⁹. Действующим реагентом является молекулярный иод, кинетический порядок — второй в метаноле и хлорбензоле. Сильный солевой эффект, по-видимому, указывает на значительную локализацию положительного заряда в переходном состоянии. Авторами предложена структура переходного состояния* , в которой молекула метанола атакует атом олова:

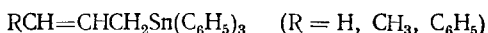


Легко видеть, что при такой интерпретации реакцию трудно назвать электрофильным замещением у атома углерода. В малополярном растворителе, возможно, осуществляется и циклическое переходное состояние.

Изучалось также¹¹⁸ влияние радикалов в винильных производных $R'CH=CR''-SnR_3$ на реакцию иоддестаннирования. Оказалось, что тетравинилолово менее реакционноспособно, чем винилтриалкилолово. При иоддестаннировании тетравинилолова растворители по своему влиянию на скорость реакции располагаются в ряд:

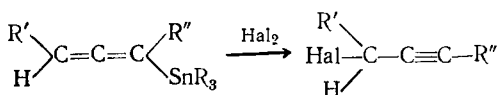


При расщеплении молекулярным иодом аллильных соединений



в присутствии NaI в различных растворителях¹²⁵ скорость реакции определяется стадией мономолекулярного разложения комплекса с I_2 . Количество перегруппировавшегося аллилиодида увеличивается по мере уменьшения полярности растворителя (циклическое переходное состояние). При добавлении соли в кинетическое уравнение реакции входят члены $[I^-]$ и $[I_3^-]$.

При галоидметаллировании алленовых производных олова¹²⁶ наблюдался перенос реакционного центра:



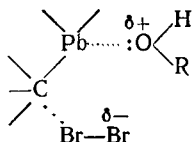
Действие брома, хлора и 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида приводит исключительно к продуктам аллен-ацетиленовой пере-

* Эффективные частичные заряды Δ и δ различны по величине.

группировки, в отличие от протолиза под действием HCl, при котором образуется смесь ацетилена и аллена.

Описано расщепление галоидами связи C—Sn в соединениях, в которых углерод входит в состав карборанового цикла^{110, 111}.

Галоидедепюмбирование под действием брома и иода изучено для простейших алкильных производных¹¹². Тетраметилсвинец реагирует в метаноле в 20 раз быстрее, чем тетраметилолово, причем бромирование идет гораздо быстрее, чем иодирование. Стерический фактор для реакции свинецорганических соединений менее существенен (из-за большого размера атома свинца): $k_2 = 11,0 \cdot 10^4$ для $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ и $9,1 \cdot 10^4$ л/(моль·сек) для $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. На этом основании авторы, как и для оловоорганических соединений, отдают предпочтение открытой структуре переходного состояния:



Итальянские авторы^{127, 128} изучили иодирование R_4Pb в различных растворителях. Они установили, что скорость бимолекулярной реакции $\text{S}_{\text{E}}\text{i}$ в бензоле и CCl_4 возрастает в ряду



а в полярных растворителях (спирты, ацетон, ацетонитрил) порядок изменяется:



Добавки полярных растворителей к неполярным увеличивают скорость иодирования. Полученные кинетические данные интерпретированы как доказательство координации полярных молекул по атому свинца. Нуклеофильное содействие анионов I^- или I_3^- в ацетоне и ацетонитриле не обнаружено.

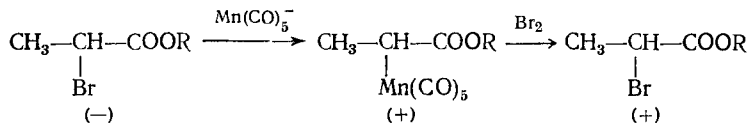
Сравнительное исследование¹²⁹ показало, что тетраметилсвинец реагирует с иодом в метаноле более чем в 1000 раз быстрее, чем тетраметилолово. Таким образом, селективность иоддеметаллирования алифатических производных свинца существенно превышает селективность аналогичной реакции ароматических соединений (см. стр. 205). В этой же работе изучалось влияние растворителей на галоидирование производных свинца. Исследованные растворители по своему влиянию на скорость реакции располагались в ряд:



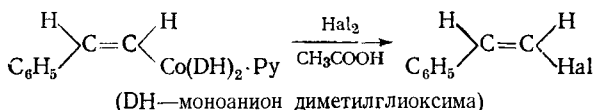
N-Бромсукцинимид расщепляет R_4Pb в бензоле или толуоле с образованием имидных производных триалкилсвинца¹³⁰ (аналогичная реакция описана и для R_4Sn ¹⁸¹). Порядок легкости удаления радикалов из несимметричных соединений свинца $\text{R}'\text{PbR}_3$ соответствует наблюдаемому для реакции с бромом.

ГАЛОИДДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

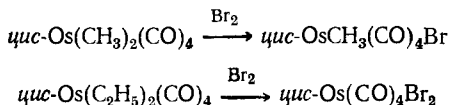
Стереохимия расщепления галогеном связи переходный металл — углерод изучалась в нескольких работах, однако кинетические исследования вообще не проводились. Нуклеофильное замещение галоида при асимметрическом центре металлкарбонильным анионом происходит с обращением конфигурации, а последующий бромолиз — с высокой степенью сохранения конфигурации, которая трудно определима из-за сопутствующей рацемизации, но составляет не менее 60%¹³²:



На другом примере установлено полное сохранение геометрической конфигурации при галоидировании (хлором, бромом или иодом) β -стирильных производных хелатных комплексов кобальта¹³³. Этот путь позволил впервые получить изомерно чистые β -галоидстиролы:

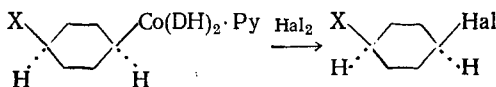


Сохранение конфигурации при бромолизе связи металл — алкил в октаэдрическом комплексе установлено для производных осмия¹³⁴:



В хлороформе легко отщепляются обе этильные группы, но только одна метильная; по отношению к иоду указанные производные осмия инертны.

Недавно было получено доказательство обращения конфигурации у атома углерода при разрыве связи углерод — кобальт хлором, бромом и иодом¹³⁷. Стереоспецифичность реакции близка к полной:



Обращение конфигурации происходило также при бромолизе оптически активных втор-алкилкобалоксимов, изученном Доддом и Джонсоном¹⁴⁸. Стереохимические закономерности здесь требуют дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, А. В. Савицкий, ДАН СССР, **85**, 575 (1952).
2. S. Winstein, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2597 (1956).
3. F. R. Jensen, L. H. Gale, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1261 (1959).
4. F. R. Jensen, L. H. Gale, J. Am. Chem. Soc., **82**, 145, 148 (1960).
5. F. R. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2469 (1960).
6. F. R. Jensen, L. D. Whipple, D. K. Wedegaertner, J. A. Landgrebe, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2466 (1960).
7. F. R. Jensen, L. H. Gale, J. E. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5793 (1968).
8. P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 699, 701 (1957).
9. О. А. Реутов, Э. В. Углова, И. П. Белецкая, Т. Б. Светланаова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1383.
10. Э. В. Углова, Т. Б. Светланаова, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1151.
11. Э. В. Углова, Т. Б. Светланаова, Вопросы стереохимии, № 1, 1971, Одесса.
12. A. Lord, H. O. Pritchard, J. Phys. Chem., **70**, 1689 (1966).
13. I. P. Beletskaya, L. V. Savinykh, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., **24**, 13 (1971).
14. E. Tobler, D. I. Foster, Helv. chim. Acta, **48**, 366 (1965).
15. В. А. Тартаковский, В. Г. Грибов, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1074.
16. K. Dehnicke, D. Seybold, J. Organomet. Chem., **11**, 227 (1968).
17. Л. Т. Еремечко, Г. Н. Нестеренко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1601, 1843, 1845.
18. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Т. П. Гурьянова (Фетисова), Изв. АН СССР, ср. хим., **1961**, 1589.
19. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. П. Гурьянова (Фетисова), Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 1997, 2173.
20. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, ДАН СССР, **166**, 861 (1961).
21. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
22. И. П. Белецкая, Т. А. Азизян, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 424; **1963**, 1332.
23. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. А. Азизян, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 223.
24. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, ДАН СССР, **155**, 1095 (1964).
25. А. Дж. Паркер, Усп. хим., **32**, 1270 (1963).
26. О. Ехнер, Nature, **201**, 488 (1964).
27. J. F. Bunnett, in «Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions», New York, 1962.
28. J. E. Leffler, J. Org. Chem., **20**, 1202 (1955).
29. J. F. Bunnett, R. J. Morath, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5165 (1955).
30. W. H. Saunders, J. C. Ware, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3328 (1958).
31. В. А. Пальм, Б. И. Истомиц, Реакц. способн. орг. соед. (Тарту), **6**, 427 (1969).
32. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. «Химия», Л., 1967.
33. O. Buchtaп, M. Grosjean, J. Nasielski, Helv. chim. Acta, **47**, 1679 (1964).
34. D. Grdenic, Quart. Rev., **19**, 303 (1965).
35. M. Slater, Acta Cryst., **12**, 187 (1959).
36. E. O. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, S. Patai, Y. Pocker, J. Chem. Soc., **1957**, 1220.
37. H. E. Zaugg, D. W. Horrom, S. Borgworgt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2895 (1960).

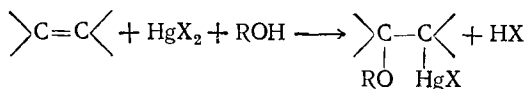
38. E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253, 3261, 3267 (1958).
39. Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Труды по химии и хим. техн. (Горький), **2**, 230 (1961).
40. J. W. Baker, J. Chem. Soc., **1932**, 2631.
41. J. W. Baker, J. Chem. Soc., **1936**, 1448.
42. Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, **153**, 588 (1963).
43. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), **2**, 289 (1963).
44. Дж. Бейлар, Химия координационных соединений, Издательство, 1960.
45. P. Maibe, J. Chem. Phys., **26**, 1199 (1957).
46. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», 1967.
- 47а. А. В. Топчиев, С. В. Завадский, Я. М. Паушкин, Трехфтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд. АН СССР, 1956.
- 47б. S. H. Bauer, G. R. Tinley, A. W. Laubengauer, J. Am. Chem. Soc., **65**, 889 (1943); **67**, 339 (1945).
48. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, В. И. Карпов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 2125, 2129.
49. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1135.
50. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 963.
51. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1707.
52. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, ДАН СССР, **161**, 586 (1965).
53. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», 1967.
54. V. Wallé, Bull. Acad. Roy. Belg., (5), 360 (1915).
55. C. Dufraisse, С. г., **171**, 960 (1920).
56. И. П. Белецкая, Л. В. Эрмансон, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 231.
57. И. П. Белецкая, А. Л. Курц, О. А. Реутов, Ж. орг. хим. (в печати).
58. И. П. Белецкая, А. Л. Курц, Н. К. Генкина, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., **4**, 929, 1120 (1968).
59. И. П. Белецкая, Л. В. Эрмансон, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 231.
60. H. G. Kuivila, E. K. Easterbrook, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4629 (1951).
61. H. G. Kuivila, A. R. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5068 (1952).
62. H. G. Kuivila, E. J. Soboczenski, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2675 (1954).
63. H. G. Kuivila, R. M. Williams, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2679 (1954).
64. H. G. Kuivila, L. E. Benjamin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4834 (1955).
65. H. G. Kuivila, L. E. Benjamin, C. J. Murgu, A. D. Price, J. H. Polevy, J. Org. Chem., **27**, 825 (1962).
66. H. G. Kuivila, T. C. Muller, J. Am. Chem. Soc., **84**, 377 (1962).
67. P. V. D. de la Mare, в кн. «Теоретическая органическая химия», Изд. «Мир», 1964.
68. L. M. Stock, H. C. Brown, in «Advances in Physical Organic Chemistry», V. Gold (ed.), v. 1, Academic Press, New York, p. 35.
69. R. D. Brown, A. S. Buchanan, A. A. Humffray, Austri. J. Chem., **18**, 1527 (1965).
70. C. Eaborn, D. E. Webster, J. Chem. Soc., **1957**, 4449.
71. C. Eaborn, D. E. Webster, J. Chem. Soc., **1963**, 179.

72. R. A. Benkeser, A. Torkelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1253 (1954).
73. E. A. V. Ebsworth, in «Organometallic Compounds of the Group IV Elements», A. G. McDiarmid (ed.), v. I, Marcel Dekker, New York, 1968, part I.
74. J. Nagy, J. Reffy, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 565, 573 (1970).
75. H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
76. P. B. D. de la Mare, J. T. Harvey, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 36; **1957**, 131.
77. P. B. D. de la Mare, M. Hasson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3004.
78. F. B. Deans, C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3031.
79. C. Eaborn, Z. Lasocki, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3034.
80. L. M. Stock, A. R. Spector, *J. Org. Chem.*, **28**, 3272 (1963).
81. C. Eaborn, O. W. Steward, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 59; *J. Chem. Soc.*, **1965**, 521.
82. L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 868 (1969).
83. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, Изд. «Мир», 1966.
84. A. Jean, M. Lequan, *Tetr. Letters*, **1970**, 1517.
85. J. Nasielski, M. Gielen, S. Boue, *Tetr. Letters*, **1968**, 1047.
86. H. Oikawa, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **84**, 510 (1963).
87. K. W. Michael, H. M. Bank, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **34**, 2832 (1969).
88. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Органические соединения германия, Изд. «Наука», 1967.
89. Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 971 (1959).
90. A. Delhaye, J. Nasielski, M. Planchon, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **69**, 134 (1960).
91. O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **72**, 286 (1963).
92. O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, B. Wilmet-Devos, *Helv. chim. acta*, **47**, 1688 (1964).
93. O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, *Helv. chim. acta*, **47**, 2037 (1964).
94. S. Nasielski, O. Buchman, M. Grosjean, J. J. Schurter, G. Vandendungen, *Bull. Soc. chim. Belge*, **77**, 349 (1968).
95. R. W. Bott, C. Eaborn, J. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 681.
96. Le Quan Minh, *C. r.*, **266C**, 832 (1968).
97. P. Alcais, J. Nasielski, *J. chim. phys.*, **66**, 95 (1969).
98. J. E. Dubois, A. Bienvenlie, G. Barbier, H. Tavernier, *C. r.*, **266C**, 997 (1968).
99. P. Alcais, F. Rothenberg, J. E. Dubois, *J. chim. phys.*, **64**, 1818 (1967).
100. S. Boue, M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 443 (1967).
101. M. Gielen, J. Nasielski, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **71**, 31, 601 (1962).
102. M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 173 (1963).
103. M. Gielen, J. Nasielski, *Rec. trav. chim.*, **82**, 228 (1963).
104. M. Gielen, J. Nasielski, *Ind. chim. Belg.*, **8**, 767 (1964).
105. P. Baekelmans, M. Gielen, J. Nasielski, *Ind. chim. Belg.*, **12**, 1265 (1964).
106. M. Gielen, N. Sprecher, *Organomet. Chem. Revs.*, **1**, 455 (1966).
107. G. Redl, B. Altner, D. Anker, M. Minot, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 861 (1969).
108. K. Sisido, S. Kozima, K. Takizawa, *Tetr. Letters*, **1967**, 33.
109. J. Nasielski, O. Buchman, M. Grosjean, E. Hannecart, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **77**, 15 (1968).

110. S. Bresadola, F. Rossetto, G. Taglisvini, *Ann. Chim.*, **58**, 597 (1968).
111. S. Bresadola, G. Pdlazzogna, G. Cecchin, G. Tagliavini, *Gazz. chim. ital.*, **100**, 175 (1970).
112. M. Gielen, J. Nasielski, J. E. Dubois, P. Fresnet, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **73**, 293 (1964).
113. P. Baekelmans, M. Gielen, P. Malfroid, J. Nasielski, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **77**, 75 (1968).
114. O. Itoh, H. Taniguti, A. Kawabe, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **69**, 913 (1966).
115. J. Grotewold, E. A. Lissi, J. C. Scaiano, *J. Organomet. Chem.*, **19**, 431 (1969).
116. C. F. Lane, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7212 (1970).
117. B. Lepeška, V. Bažant, V. Chvalovský, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 41 (1970).
118. P. Baekelmans, M. Gielen, J. Nasielski, *Tetr. Letters*, **1967**, 1149.
119. K. Sisido, T. Miyanisi, T. Isida, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 117 (1970).
120. D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2133 (1957).
121. S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2138 (1957).
122. S. Faleschini, G. Tagliavini, *Gazz. chim. ital.*, **97**, 1401 (1967).
123. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, J. Autin, M. Limbourg, *J. Organomet. Chem.*, **15**, 267 (1968).
124. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, J. P. Lieutenant, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **78**, 135 (1969).
125. R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.*, **24**, 675 (1970).
126. H. G. Kuivila, J. C. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7152 (1967).
127. L. Riccoboni, G. Pilloni, G. Plazzogna, G. Tagliavini, *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 340 (1966).
128. G. Pilloni, G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 557 (1968).
129. M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 273 (1967).
130. B. C. Pant, *J. Organomet. Chem.*, **24**, 697 (1970).
131. J. C. Maire, R. Prosperini, J. van Rietscheten, *J. Organomet. Chem.*, **21**, P41 (1970).
132. R. G. Pearson, R. W. Johnson, *Chem. Comm.*, **1970**, 986.
133. M. D. Johnson, B. S. Meeks, *Chem. Comm.*, **1970**, 1027.
134. F. L'Eplattenier, C. Pélichet, *Helv. chim. acta*, **53**, 1091 (1970).
135. G. A. Allerga, G. E. Wilson, E. Benedetti, C. Pedone, R. Albert, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4002 (1970).
136. В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*, **16**, 114 (1971).
137. F. R. Jensen, V. Madan, D. H. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5283 (1971).
138. F. Gerhart, U. Schöllkopf, M. Schumacher, *Angew. Chem.*, **79**, 50.
139. В. И. Станко, А. И. Климова, *ЖОХ*, **39**, 1896 (1969).
140. H. C. Brown, C. F. Lane, *Chem. Comm.*, **1971**, 521.
141. E. A. Lissi, E. Saphueza, *J. Organomet. Chem.*, **32**, 285 (1971).
142. G. Martino, G. C. Jungers, *Bull. Soc. chim. France*, **1970**, 3392.
143. K. Sisido, K. Var, T. Isida, *J. Organomet. Chem.*, **29**, C7 (1971).
144. F. R. Jensen, D. D. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4048 (1971).
145. M. Gielen, J. Nasielski, G. Vanderdunghen, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **80**, 165 (1971).
146. R. L. Bruce, A. A. Humphrey, *Austral. J. Chem.*, **24**, 1085 (1971).
147. Ж. Насельский, *Лекция на V Международном Конгрессе по металлоорганической химии, Москва, 1971.*
148. D. Dodd, M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, **1971**, 400.

СОПРЯЖЕННОЕ МЕТАЛЛИРОВАНИЕ
КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

Образование металлоорганических соединений, содержащих связь углерод — металл, присоединением соли металла по кратной углерод-углеродной связи в течение долгого времени казалось исключительной привилегией ртути. Присоединение ртутных солей к этиленовым соединениям в гидроксилсодержащих растворителях с образованием β-ртутированных спиртов или их производных было открыто Гофманом и Зандом еще в 1900 г.¹ Эта реакция получила название *оксимеркурирования*. Иногда применяется название *алк-оксимеркурирование*, если в реакции принимают участие спирты:



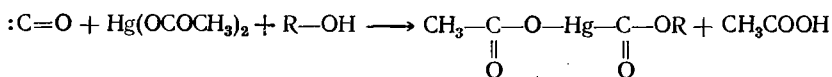
В последующие годы был накоплен большой фактический материал относительно применимости этой реакции к олефинам различной структуры, а также химических свойств и строения получающихся аддуктов. Исключительная легкость, с которой из них элиминируются олефины, дала основание в свое время предложить для аддуктов строение π-комплексов². Однако дальнейшее исследование выявило ряд фактов, которые можно было объяснить только наличием истинной σ-связи углерод — металл; эта точка зрения стала общепринятой уже в 30-е годы. Изложение ранних работ, в значительной мере представляющих лишь исторический интерес, можно найти в обзорах^{3, 4}.

В последнее десятилетие было обнаружено существование целой группы аналогичных реакций ртутных солей с олефинами с участием в качестве нуклеофилов не только воды и спиртов, но и других молекул или ионов. Они получили общее название реакций *сопряженного ртутирования*.

Сфера применимости реакции не ограничивается соединениями, содержащими двойную связь углерод — углерод.

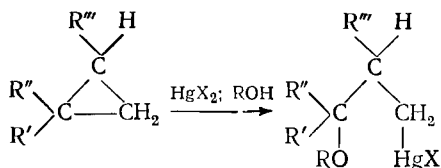
Способность ацетиленовых соединений присоединять соли ртути была обнаружена еще М. Г. Кучеровым⁵. Свообразным субстратом реакции оказалась окись углерода, способная присоединять ртуть и алкоксигруппу к атому углерода, приводя при этом, как показали

в 1913 г. Шеллер, Шраут и Эссер⁶, к представителю интересного класса соединений, в которых металл связан непосредственно с углеродом карбоксильной группы:



Только недавно эти соединения вновь привлекли внимание исследователей⁷⁻⁹.

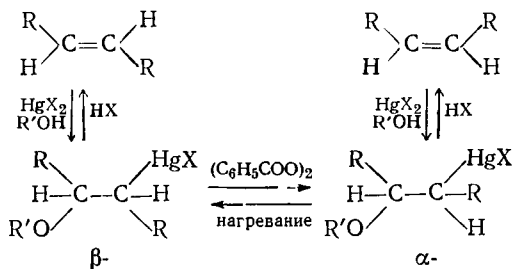
В 1950 г. Р. Я. Левина и Б. М. Гладштейн¹⁰ обнаружили, что в реакцию оксимеркурирования легко вступают циклопарафиновые соединения. Оказалось, что трехчленный цикл, в силу своей электронной аналогии с двойной связью, способен разрываться, давая γ-меркурированные спирты или их производные, причем место и направление раскрытия цикла соответствуют правилу Марковникова (реакция Левиной):



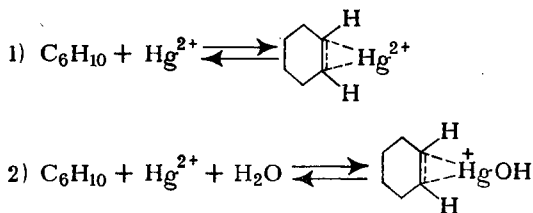
РЕАКЦИИ РТУТНЫХ СОЛЕЙ С ОЛЕФИНАМИ

Оксимеркурирование: кинетика, стереохимия, механизм

Наиболее существенными результатами раннего периода исследования реакции оксимеркурирования олефинов явилось установление ее электрофильной природы (влияние заместителей в олефине и аниона соли) и стересспецифичности¹¹. В тех случаях, когда строение олефина допускало образование двух изомерных аддуктов, всегда получался только один (из *цис*-олефина — α-изомер). Вторым (β-изомер) можно было получить, например, радикальной изомеризацией первого¹². Дезоксимеркурирование под действием кислоты также проходит полностью стереоспецифично:

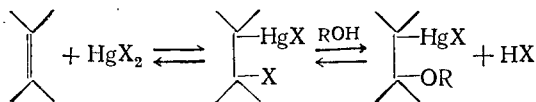


Полная стереоспецифичность как прямой, так и обратной реакции требовала объяснения и послужила важным аргументом при обосновании ионного механизма реакции в классической работе Лукаса, Гепнера и Уинстейна¹³. Эти авторы исследовали равновесие между циклогексеном и нитратом ртути в присутствии различных количеств азотной кислоты (при постоянной ионной силе раствора) и определили коэффициент распределения* циклогексена между водным раствором нитрата ртути и четыреххлористым углеродом. Полученные результаты согласуются с предположением о существовании двух быстро устанавливающихся равновесий с константами равновесия $K = 2,2 \cdot 10^4$ для (1) и $K = 5 \cdot 10^4$ для (2):



По аналогии с гипотезой бромониевого иона, выдвинутой незадолго до этого Робертсом и Кимболлом¹⁵ для объяснения стереохимии и механизма бромирования двойной связи, Лукас и сотр. предложили в качестве промежуточной частицы в реакции оксимеркурирования ион меркуриния. Принятие такого механизма было равносильно предположению, что α -аддукты имеют *транс*-конфигурацию. Однако надежные экспериментальные методы установления конфигурации ртутьорганических соединений, содержащих β -кислородную функцию, появились только через много лет.

Значительный вклад в изучение оксимеркурирования внесли работы лаборатории Райта¹⁶. Так, было показано, что предполагавшийся Зандом¹⁷ механизм, включающий стадию присоединения соли ртути к олефину с последующим взаимодействием образующегося продукта с растворителем

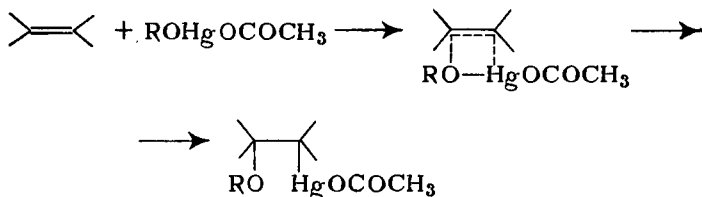


неверен, так как он не согласуется с наблюдаемыми кинетическими закономерностями и влиянием растворителя.

Обширные исследования, относящиеся к образованию и реакционной способности аддуктов, дали большой фактический материал для данной области металлоорганической химии, однако теоретическая интерпретация механизма оказалась неверной.

* Метод распределения был развит ранее Лукасом для исследования комплексов олефинов с ионом серебра¹⁴.

Райт выдвинул молекулярный механизм, включающий четырех-центровое *цис*-присоединение смешанной соли, мгновенно образующейся в растворе^{11, 12, 16}:



Дезоксимеркурирование в этом случае также должно легче происходить в случае *цис*-изомера. На основании ряда экспериментальных деталей Райт смог обнаружить различие стерического хода реакции в случае циклогексена и бицикло[2,2,1]гептена (норборнена) и приписал образуемому из последнего α -аддукту, в отличие от аддукта из циклогексена, *транс*-конфигурацию¹⁸⁻²¹. Подтверждение этому авторы видели в дипольных моментах изомерных соединений в ряду циклогексильных и норборнильных производных^{20, 21}. Однако, как показано недавно²², эти данные были интерпретированы ошибочно, исходя из неверного предположения о том, что угол C—Hg—Cl равен 79°, тогда как эта группа обычно линейна. При правильном расчете следует поменять конфигурации аддуктов на обратные: *транс*- для циклогексена, *цис*- для норборнена.

Приняв молекулярный механизм *цис*-оксимеркурирования простых олефинов типа циклогексена, Райт отказался даже от данных проведенного им ранее совместно с Бруком рентгеноструктурного анализа α -метоксициклогексилмеркурхлорида²³, для которого была получена *транс*-конфигурация, объявив этот метод несостоятельным. Теперь хорошо известно, что рентгеноструктурный анализ вполне применим* для установления конфигурации таких соединений^{24, 25}.

Ранние кинетические исследования присоединения солей ртути по двойной связи осложнялись одновременным протеканием побочных процессов или проводились на единичных субстратах^{17, 26-28}. Вполне корректное изучение кинетики реакций ряда моно- и дзамещенных олефинов с перхлоратом ртути в воде с применением современной методики исследования быстрых реакций** провели Галь-

* Более подробное обсуждение взглядов Райта, а также других, не освещаемых здесь аспектов оксимеркурирования, можно найти в обзорах Н. С. Зефирова²² и Кнтчинга⁴.

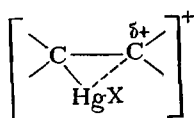
** В этой работе, в частности, было показано, что вопреки данным Райта²¹ кислород и перекиси не оказывают каталитического влияния на оксимеркурирование.

перн и Тинкер только в 1967 г.²⁹. Для всех изученных олефинов (табл. 32) реакция заканчивалась в течение минуты.

Таблица 32. Кинетические данные и параметры активации реакции олефинов с перхлоратом ртути в воде при 25 °С²⁹

Олефин	k_2 , л/(моль·сек)	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Этилен	$5,1 \cdot 10^3$	9,2	-10
Пропилен	$1,0 \cdot 10^5$	—	—
<i>цис</i> -Бутен-2	$5,8 \cdot 10^3$	9,6	-9
<i>транс</i> -Бутен-2	$1,7 \cdot 10^3$	12,0	-3
Изобутен	$> 10^6$	—	—
Циклогексен	$5 \cdot 10^3$	—	—
Аллиловый спирт	$1,12 \cdot 10^3$	10,7	-8
Бутен-1-ол-3	$0,27 \cdot 10^3$	13,5	-5
Бутен-1-ол-4	$8,4 \cdot 10^3$	8,7	-11
Циклогексен-1-ол-3	$0,43 \cdot 10^3$	11,6	-7

Влияние заместителей при атоме углерода, подвергавшемся нуклеофильной атаке ионом OH^- , коррелируется с константами Тафта σ^* при $\rho = -3,3$. Величина ρ указывает на значительную степень локализации положительного заряда на этом атоме, однако отсутствие перегруппировок и изомеризаций исключает участие иона карбония. Поэтому авторы принимают в качестве промежуточной частицы несимметричный ион ртуруиния*:



Гальперн и Тинкер считают, что процесс образования симметричного π -олефинового комплекса ртути не является стадией, определяющей скорость реакции, а должен быть очень быстрым и предшествовать ей.

Позже Притцков и сотр.^{30, 31} изучили кинетику реакций некоторых олефинов с ацетатом ртути в метаноле. В ряду замещенных стиролов $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ влияние заместителя X, передаваемое бензольным кольцом, описывается уравнением Гамметта с константой $\rho = -2,25$ при корреляции с константами σ Мак-Дэниэла — Брауна, или $\rho = -1,59$ относительно σ^+ -констант Брауна — Окамото. Такое значение ρ согласуется с механизмом присоединения через ион ртуруиния; меньшая величина, чем в работе²⁹, может быть связана с более ковалентным характером электрофильного агента и переходом от воды к метанолу.

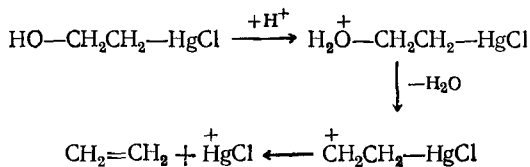
* Вообще говоря, образования симметричного ониевого иона можно ожидать только из симметрично замещенного олефина.

Относительный порядок реакционной способности олефинов в реакции метоксимеркурирования ацетатом ртути, определенный методом конкурирующих реакций^{30, 31}, следующий:

	Относительная реакционная способность		Относительная реакционная способность
Циклооктен	0,004	Циклооктадиен-1,5	0,92
<i>транс</i> -Октен-4	0,015	Циклогексен	1
Бицикло[2,2,2]октен	0,03	Бицикло[2,2,1]гептен (норборнен)	1,0
3,3-Диметилбутен-1	0,07	1-Метилциклогексен	1,5
<i>цис</i> -Октен-4	0,10	Октен-1	3,9
Циклогептен	0,25	Гексен-1	4,1
Циклопентен	0,73	Метиленциклогексан	13,0

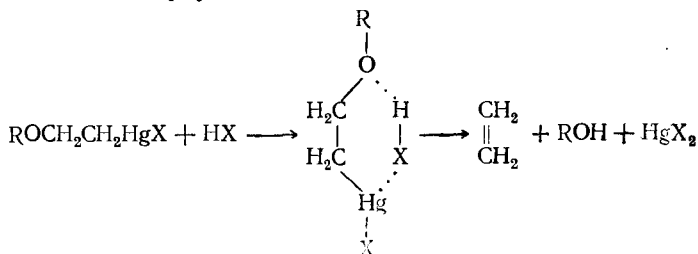
Проведено также кинетическое исследование оксимеркурирования отдельных моделей: метилакрилата, акрилонитрила, 2-метил-5-винилпиридина³²⁻³⁴, халконов, коричных кислот^{287, 288}.

Гораздо большая информация о природе переходного состояния при реакции оксимеркурирования была получена кинетическим методом при изучении обратной реакции — *дезоксимеркурирования*. Реакция дезоксимеркурирования изучалась многими авторами, предлагавшими для нее разные механизмы. Уитмор³⁵ считал, что разложение происходит с образованием оксониевого иона, так что скорость реакции определяется силой и концентрацией применяемых кислот:



Однако некоторые аддукты в отсутствие галогенид-ионов довольно устойчивы к действию даже таких сильных кислот³⁶, как HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 , так что механизм Уитмора не удовлетворяет всем требованиям реакции.

Райт и сотр.³⁶ считали, что эта реакция является согласованным *цис*-элиминированием, т. е. протекает через стадию, где одновременно происходит координация водорода с кислородом и аниона кислоты с атомом ртути:



Реакция становится практически необратимой при действии HCl, приводящему к образованию сулемы. Скорость реакции находится в прямой зависимости от основности кислорода, что не противоречит и ионному механизму реакции. Основным аргументом Райта в пользу молекулярного характера реакции, как и в случае оксимеркурирования, было влияние растворителя на скорость реакции (максимальная скорость наблюдалась в бензоле). На основании этого предположения более реакционноспособному α -изомеру 2-метоксициклогексилмеркурхлорида (который реагирует с HCl в метаноле в 100 раз быстрее, чем β -изомер) Райт приписал *цис*-конфигурацию. Однако в действительности α -изомер имеет *транс*-конфигурацию (см. далее), поэтому механизм, предусматривающий *цис*-элиминирование, не может быть верным.

В предлагавшемся Райтом механизме можно усмотреть присутствующую в неявном виде идею о важности нуклеофильного содействия для реакций ртутноорганических соединений (координация ртути с галогенид-ионом). Влияние этого фактора он даже переоценивал, считая, что под действием хлорной кислоты дезоксимеркурирование протекает нестереоспецифично.

Большое значение при установлении механизма рассматриваемых реакций имела серия работ Кривого и др.³⁷⁻⁴⁸, в которых проведено подробное и разностороннее кинетическое исследование дезоксимеркурирования, включавшее варьирование структуры соединений, определение параметров активации, изотопных эффектов и т. д. Полученные при варьировании концентрации HClO₄ значения констант скоростей реакции второго порядка $k_2 = k_1/[H^+]$ для изученных соединений приведены ниже:

	k_2 (при 25 °C), л/(моль·сек)
2-Оксипропилмеркуриодид	2,09 (в воде)
2-Метоксипропилмеркуриодид	0,658 (в воде)
2-Метоксициклогексилмеркуриодид	
α -изомер	5,8 (в воде)
β -изомер	1,68 (в 96%-ном CH ₃ OH)
	4,16·10 ⁻⁴ (в 96%-ном CH ₃ OH при 60 °C)

α -Изомер 2-метоксициклогексилмеркуриодида гораздо более реакционноспособен, чем β -изомер: в зависимости от условий реакции скорость его разложения больше, чем для β -изомера, в 10⁵—10⁷ раз.

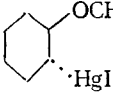
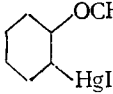
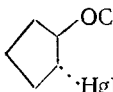
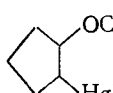
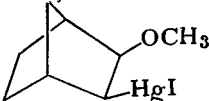
Полученное различие в скоростях разложения окси- и метоксипропилмеркуриодидов означает, что медленной стадией реакции является образование меркуриниевого иона, а не его дальнейшее превращение, так как тогда скорости для обоих соединений должны были быть практически одинаковыми. Более того, в этом случае эфир в водном растворе должен был быстро превращаться в спирт. Изучением реакции дезоксимеркурирования в ацетатном буфере показано, что ее скорость определяется исключительно концентрацией протонов, а не молекул кислоты, т. е. протонирование происходит с участием гидроксониевого иона. Изучение реакции при больших кон-

центрациях хлорной кислоты, что оказалось возможным для медленно реагирующего β -изомера, показало, что $\lg k$ является линейной функцией H_0 . Однако стадия передачи протона в молекуле субстрата не является лимитирующей, так как при переходе к дейтерированному растворителю скорость реакции увеличивается: значения k_2^D/k_2^H (при экстраполяции к 100% D_2) оказались следующими:

2-Оксипропилмеркуриодид . . .	2,16
2-Метоксипропилмеркуриодид . .	2,8
2-Метоксициклогексилмеркуриодид, β -изомер	3,2

Если бы стадией, определяющей скорость реакции, являлась передача протона от кислоты к субстрату, это отношение было бы меньше единицы или по крайней мере равно единице.

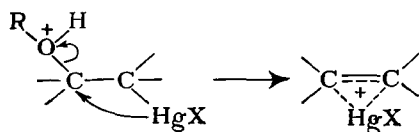
Наиболее интересным результатом исследования³⁸ является установление того факта, что различия в скоростях реакции α - и β -изомеров метоксициклогексилмеркуриодида обусловлены исключительно различиями энтальпий активации (ΔH^\ddagger различаются на 8,45 ккал/моль). Значения энтропий активации практически одинаковы:

	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
$CH_3OCH_2CH_2HgI$	19,50	$0,1 \pm 2,0$
 (α -)	17,75	$4,6 \pm 0,6$
 (β -)	26,20	$4,5 \pm 2,0$
 (α -)	15,01	$-3,0 \pm 0,2$
 (β -)	19,96	$-4,0 \pm 0,1$
	21,08	$2,8 \pm 0,7$

Эти данные свидетельствуют о том, что структура переходного состояния в реакции дезоксимеркурирования и степень его сольва-

тации одинаковы для двух изомеров. Отсюда же следует, что более реакционноспособный α -изомер должен иметь *транс*-конфигурацию. Кривой справедливо считает, что в случае реализации молекулярного механизма более реакционноспособным оказывался бы *цис*-изомер, так как возможна была бы внутримолекулярная сольватация атома ртути, но тогда различие в скоростях реакции изомеров скорее всего должно было бы определяться различием энтропийных, а не энтальпийных факторов.

Различие в энтальпии объясняется конформационным фактором. В момент разрыва связи С—О происходит освобождение одной *p*-орбитали атома углерода. При наличии благоприятной геометрии, в силу донорных свойств атома ртути, может произойти согласованный переход электронов с заполненных *d*-орбиталей атома ртути на *p*-орбиталь углеродного атома.



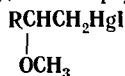
Максимальная синхронизация этого процесса, обуславливающая минимальную энергию переходного состояния, осуществляется при копланарном *анти*-расположении системы О—С—С—Hg. Такое расположение реализуется в диаксиальном кресловидном конформере *транс*-метоксициклогексилртутигалогенида, а переход термодинамически более стабильного диэкваториального конформера в диаксиальный требует незначительной затраты энергии. В обеих сравнительно устойчивых конформациях кресловидного *цис*-изомера — (*аз*- и *за*-) двугранный угол О—С—С—Hg близок к 60°. Поэтому вполне синхронный процесс невозможен; копланарность может быть достигнута только с нарушением кресловидной конформации циклогексанового кольца, что энергетически невыгодно. Возможно, что повышение ΔH^\ddagger при переходе к простейшему нециклическому аддукту связано с необходимостью дополнительной затраты энергии на разрыв координационной связи кислород — ртуть, которая стабилизирует *син*-конформацию, в то время как элиминированию подвергается *анти*-конформер.

Кривой с сотр.⁴⁴ изучили влияние структуры аддукта $RCH(OCH_3)CH_2HgI$ на скорость его дезоксимеркурирования под действием $HClO_4$ в воде, содержащей 2% метанола (табл. 33).

К полученному ряду применимо уравнение Тафта с $\rho = -2,77$. Влияние индукционного эффекта заместителей, знак и величина ρ подтверждают, что стадия протонирования не является лимитирующей.

Изучено также влияние структуры β -алкокси- и β -ацетоксимеркурированных продуктов на скорость дезоксимеркурирования под

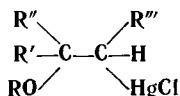
Таблица 33. Влияние природы радикала R на скорость реакции дезоксимеркурирования аддуктов⁴⁴



R	k_2 (при 25 °C), л/(моль·сек)	$k_{\text{оти}}$	R	k_2 (при 25 °C), л/(моль·сек)	$k_{\text{оти}}$
CH ₂ =CH	17,9	535	C ₆ H ₅ CH ₂	6,86·10 ⁻²	2,05
C ₆ H ₅	12,6	378	H	3,35·10 ⁻²	1
(CH ₃) ₃ CCH ₂	2,09	62,4	HOCH ₂	2,21·10 ⁻²	0,66
C ₂ H ₅	1,21	36,2	CH ₃ CH(OH)	1,35·10 ⁻²	0,40
(CH ₃) ₂ CH	1,18	35,2	CH ₃ OCH ₂	9,33·10 ⁻³	0,28
CH ₃	0,658	19,6	C ₆ H ₅ OCH ₂	4,37·10 ⁻³	0,13
(CH ₃) ₃ C	0,539	16,1	NCCCH ₂	1,10·10 ⁻⁴	0,003

действием HCl⁴⁹. Введение алкильной и особенно арильной группы в β-положение приводит к увеличению скорости реакции. Наибольший эффект вызывает присутствие двух β-алкильных групп (аддукт изобутилена) (табл. 34).

Таблица 34. Относительные скорости дезоксимеркурирования под действием HCl при 0 °C аддуктов⁴⁹

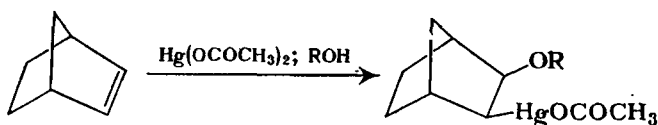


R	R' (β)	R'' (β)	R''' (α)	$k_{\text{оти}}$	R	R' (β)	R'' (β)	R''' (α)	$k_{\text{оти}}$
CH ₃ CO	H	H	H	1	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	86,3
CH ₃ CO	H	CH ₃	H	15,9	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	1560
C ₂ H ₅	H	H	H	1	C ₂ H ₅	H	—(CH ₂) ₄ —	H	106
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	14,4	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	72,1

Влияние заместителей в бензольном кольце стирила подчиняется уравнению Гамметта с $\rho = -2,93^*$.

* Близость величин ρ в прямой и обратной реакции (ср. стр. 226) согласуется с образованием одной и той же промежуточной частицы в ключевой стадии. Различие в условиях изучения кинетики обеих реакций, однако, исключает полную обратимость системы.

Новый этап в изучении стереохимии и механизма оксимеркурирования начался в 1959 г., когда Трейлор и Бейкер⁵² показали, что бициклический олефин норборнен дает *цис-экзо*-аддукт



которому Райтом²⁰ ошибочно была приписана *транс*-конфигурация.

Поскольку стереохимия оксимеркурирования норборнена и циклогексена, судя по косвенным данным, различна, следовал вывод, что к циклогексену соли ртути присоединяются в *транс*-положение. Первое прямое подтверждение правильности этого заключения было получено Андерсоном и Генри⁵³, изучившими спектры ЯМР обоих аддуктов. Из уравнения Карплуса^{54, 55}, которое в эти годы становилось основным инструментом конфигурационного и конформационного анализа с помощью метода ЯМР, следовало, что наблюдаемые константы спин-спинового взаимодействия для вицинальных протонов соответствуют только *цис-экзо*-конфигурации для аддукта норборнена и *транс*-конфигурации для аддукта циклогексена. Краткое сообщение⁵³ не давало полного представления об анализе довольно сложных мультиплетов спектра. В гораздо большем объеме и методически безупречно исследование оксимеркурирования и некоторых других реакций провели позже Вольф и Кэмпбелл⁵⁶. Благодаря применению 3,3,6,6-тетрадейтероциклогексена структуру спектров удалось сильно упростить, и правильность их интерпретации не вызывает сомнения. Этот методический прием был развит при изучении более сложных примеров присоединения к циклогексеновым системам, в том числе к эфирам и нитрилам циклогексен- Δ^4 -1,2-дикарбонных кислот^{57, 58}.

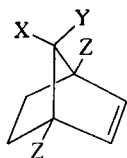
Одновременно Трейлор разработал метод определения конфигурации β -меркурированных спиртов с помощью инфракрасной спектроскопии. Введение атома ртути вызывает сдвиг частоты валентных колебаний гидроксила, причем он мал (меньше 10 см^{-1}), если нет дополнительного взаимодействия между группами, и существенно больше (около 20 см^{-1}), когда стереохимия допускает донорно-акцепторное взаимодействие кислород — ртуть. Этот метод оказался очень полезным для достаточно жестких циклических структур⁵⁹, а в случае восьмичленных циклических производных указал на существование в растворе одновременно двух конформеров — с координационной связью кислород — ртуть и без нее⁶⁰.

Для установления геометрической конфигурации метоксильных аддуктов Уотерс предложил основанный на аналогичной идее ЯМР-метод⁶¹: сигнал от протонов метильной группы алкилметилового эфира сдвигается в сторону слабого поля от положения δ_{OCH_3} на 9—15 μ при наличии координации между кислородом и ртутью

и на 3—8 *гц* при ее отсутствии. В случае конформационно-подвижных систем, естественно, получаются неопределенные результаты*.

Трейлору принадлежит также идея о связи стереохимии оксимеркурирования со степенью напряженности олефина, причем играет роль как напряженность двойной связи в основном и переходном состоянии, так и торзионное напряжение, связанное с наличием заслоненных конформаций^{59, 65—68}. Определенную роль, возможно, играет и стерическое ингибирование *эндо*-атаки, например, в системе бицикло[2,2,1]гептана⁶⁹, а также природа растворителя.

После открытия первого примера *цис*-оксимеркурирования началось исследование напряженных циклоолефинов и было обнаружено аналогичное поведение для других бициклических моделей: *эндо*- и *экзо*-дициклопентадиенов⁷⁰, норборнадиена⁷² и различных производных норборнена^{59, 67, 70, 71, 73}.



Y = Br, X = Z = H

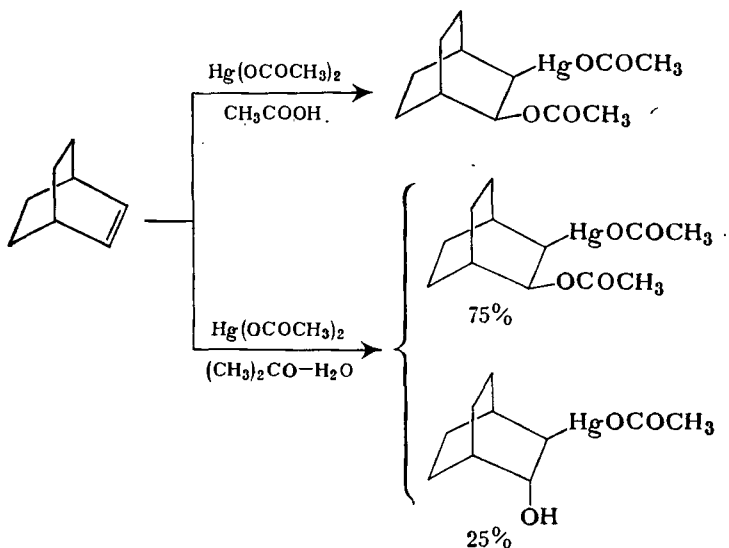
X = Y = Z = CH₃

X = Y = CH₃, Z = H

Целью этих работ была оценка относительной важности различных факторов, которые могут повлиять на стереохимию оксимеркурирования. Установлено, что одна лишь напряженность двойной связи в плоском фрагменте не вызывает *цис*-присоединения: так, аценафтилен⁷⁴ и циклобутен⁷⁵ дают *транс*-продукты. Большой интерес представляют наиболее напряженные циклопропены, однако в условиях реакции оксимеркурирования до сих пор получались только продукты, не содержащие трехчленного кольца⁶⁸ (см. также стр. 258).

Исходя из вышеизложенной концепции, Трейлор⁶⁵ обратился к бицикло[2.2.2]октену, который в основном состоянии практически лишен напряжения (теплота гидрирования двойной связи составляет —28,3 ккал/моль, в то время как для циклогексена она равна —27,1, а для норборнена —33,0 ккал/моль⁷⁶). Оказалось, что стерический ход оксимеркурирования этого бициклоолефина зависит от условий реакции: в уксусной кислоте происходит исключительно *цис*-присоединение, а в водном ацетоне образуются два продукта, причем *транс*-соединение содержит гидроксильную группу, а *цис*-производное — ацетоксильную (атака из внутренней координационной сферы атома ртути):

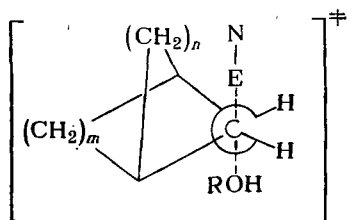
* Иногда для установления конфигурации применялись специальные методы. Так, *транс*-конфигурацию α -метоксициклогексилмеркурхлорида удалось установить⁶², сравнивая величины оптического вращения $[M]_D$ для α - и β -изомеров, полученные Ромейн и Райтом¹², с результатом расчета оптического вращения *цис*- и *транс*-изомеров по методу Брюстера⁶³. Одновременно была определена абсолютная конфигурация атомов углерода в этих соединениях и оценена разность конформационной энергии между аксальным и экваториальным положением группы HgX⁶⁴.



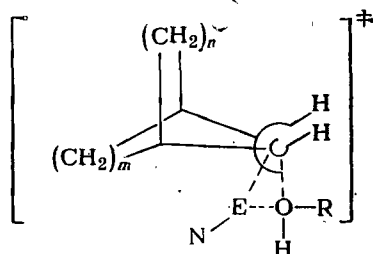
Совершенно такой же результат, вплоть до соотношения продуктов, получен для родственного дибензбицикло[2.2.2]октатриена⁷⁷.

Интересно сопоставить поведение бицикло[2.2.2]октена и бицикло[2.1.1]гексена. Оба олефина симметричны относительно двойной связи, поэтому ни образование открытого иона карбония, ни торзионные эффекты не могут объяснить стереоспецифичности. Однако вследствие уменьшения размера мостика двойная связь в бицикло[2.1.1]гексене напряжена сильнее. Особенно неблагоприятным становится из-за напряжения кручения (*twist-strain*) переходное состояние для *транс*-присоединения, вследствие чего не только соли ртути, но и другие реагенты (DCl , DOCOCH_3) присоединяются в *цис*-положение⁷⁸.

Следующий рисунок, заимствованный из статьи Трейлора⁶⁸, поясняет действие напряжения кручения (*twist-strain*) в переходном состоянии следующим образом ($\text{E}-\text{N}$ — электрофильный агент):



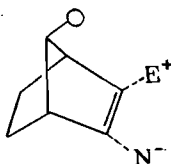
анти-переходное состояние
(для *транс*-присоединения)



син-переходное состояние
(для *цис*-присоединения)

Концепция напряжения кручения в переходном состоянии (*twist-strain theory*)⁶⁸ хорошо объясняет общую картину, наблюдаемую для электрофильного присоединения к напряженным бициклическим олефинам. Неясной остается причина независимости стереохимии оксимеркурирования норборненов от пространственных препятствий, создаваемых объемистым 7-*син*-заместителем (бромом или метильной группой). Этот факт послужил основанием для отнесения оксимеркурирования к классу тримолекулярных реакций электрофильного присоединения⁷⁰ Ad_E3 .

Стерический фактор тогда должен быть менее важен, поскольку электрофил и нуклеофил атакуют двойную связь не по центру, а по углам:



Исследование зависимости особенностей присоединения к норборненам от природы электрофила выходит за рамки поставленной здесь задачи. Все же интересно отметить, что оксимеркурирование, гидрохлорирование и свободнорадикальное присоединение тиофенола, по-видимому, образуют группу реакций, на которые слабо влияет⁸⁰ величина 7-*син*-заместителя*.

К другой, более многочисленной группе электрофильных реакций относится образование π -комплексов олефинов с ионом серебра; данные⁸¹ тоже указывают, что порядок реакционной способности олефинов по отношению к солям ртути иной, чем к другим электрофильным реагентам.

Последовательным противником концепции образования иона ртути является Г. Браун, выдвигающий^{71, 80, 244, 245} в качестве одного из аргументов указанное выше различие между электрофилами Ag^+ и HgX^+ . Такой негативный довод представляется ненадежным. Возможны и другие объяснения; например, вследствие большей поляризуемости HgX^+ эта группа при подходе к двойной связи с *экзо*-стороны может выдержать большие пространственные препятствия, чем Ag^+ .

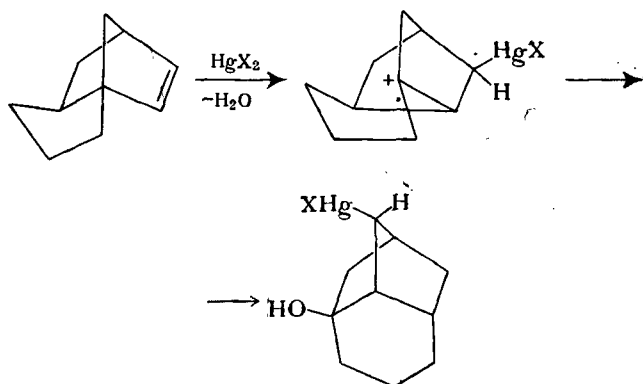
Этому не противоречат результаты квантово-химических расчетов²⁴⁷: заряд атома серебра в ионе аргентония (из этилена) $+0,8$, а группы HgX в ионе ртути $+0,5$ — $+0,6$.

В ряду норборнена найден также первый пример скелетной перегруппировки при оксимеркурировании олефинов⁸². Обычно отсут-

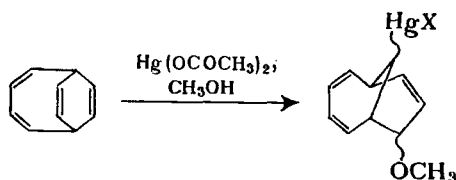
* Недавно показано, однако, что введение в *син*-положение норборнена *трет*-бутильной группы полностью предотвращает оксимеркурирование¹⁰⁶.

ствии перегруппировок считается характернейшей особенностью этой реакции.

Однако в данном случае, благодаря *транс*-триметиленовому мостику, напряжение исходного олефина настолько велико, что является причиной перегруппировки*.



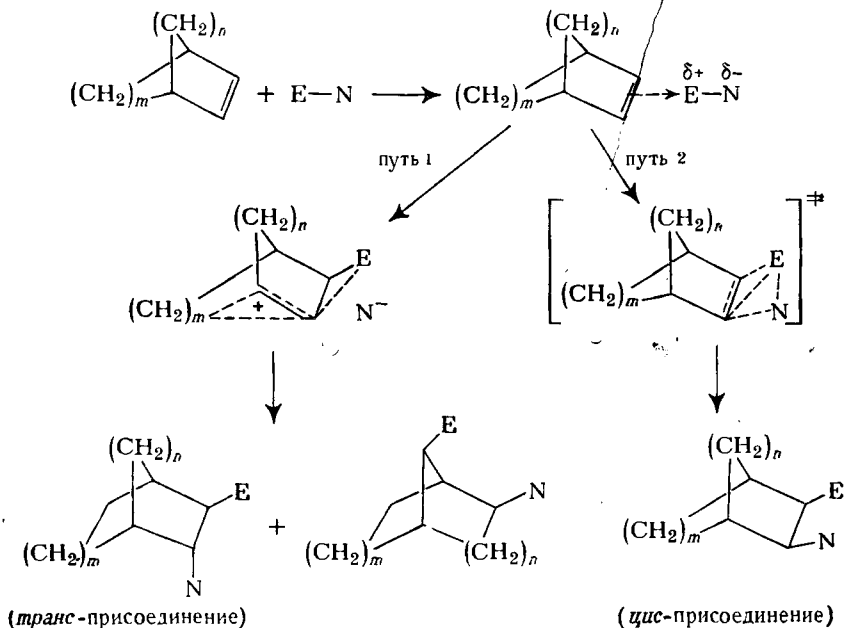
Второй пример подобной перегруппировки позже описан Лефлером и Шредером^{82a}.



В наиболее общем виде процессы, происходящие при взаимодействии электрофильного реагента с напряженным олефином, могут

* Чем сильнее то качество связей молекулы, которое мы интуитивно определяем как напряженность, тем более образующие связь электроны склонны к делокализации, а следовательно, система — к перегруппировкам. Это качество отражается на многих физических и химических свойствах^{83,84}, в частности на способности напряженной связи к гиперконъюгации.

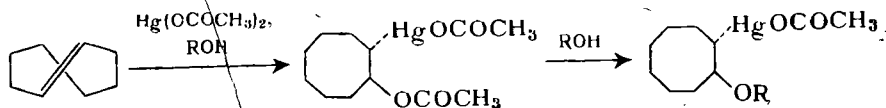
быть выражены следующей схемой⁸⁸ (E—N — электрофильный агент):



При оксимеркурировании напряженных олефинов реализуется, как правило, путь 2, ведущий к *цис*-присоединению. Легко видеть, что три формулировки механизма: 1) молекулярное четырехцентровое присоединение, 2) атака нуклеофилом из внутренней координационной сферы электрофила и 3) тримолекулярная реакция с одновременной атакой E⁺ и N⁻ по «краям» двойной связи — по существу близки. Они различаются скорее степенью связи между электрофилом E и нуклеофилом N в переходном состоянии. Эта величина является непрерывной функцией четырех параметров — природы олефина, электрофила, нуклеофила и среды — и может значительно изменяться при сохранении типа переходного состояния.

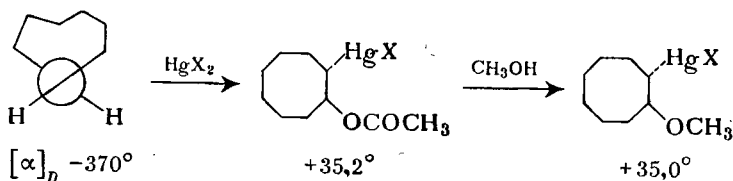
цис-Присоединение может быть вызвано также тем, что подход нуклеофильного реагента с тыльной стороны полностью блокирован в силу особенностей структуры олефина. Такие примеры были найдены в ходе исследования оксимеркурирования среднециклических олефинов⁸⁵⁻⁹¹. *цис*-Изомеры циклогептена, циклооктена, циклононена и циклододецена дают продукты *транс*-присоединения. Эти олефины менее реакционноспособны в реакции оксимеркурирования по сравнению с циклогексеном, что объясняется сильными несвязанными взаимодействиями в продуктах реакции⁹². *транс*-Циклооктен и *транс*-циклононен присоединяют ацетат ртути в различных растворителях в *цис*-положение, причем основным первоначальным

продуктом является *транс*-2-ацетоксициклоалкилмеркурацетат, который в воде или спирте далее превращается в соответствующий *транс*-2-алкоксидциклоалкилмеркурацетат^{86, 90, 289, 290}:



Двойная связь *транс*-конфигурации в восьмичленном кольце сильно напряжена, цикл имеет форму восьмерки и конформационной подвижности практически лишен, о чем свидетельствуют, в частности, данные ядерного магнитного резонанса⁸³. В *транс*-циклононе напряжение значительно меньше, что сказывается на скорости, но не на стерическом результате оксимеркурирования: реакция с ацетатом ртути в хлороформе не заканчивается полностью за трие суток, а в метаноле за 3 ч*, тогда как *транс*-циклооктен реагирует практически мгновенно.

Энантиомерный *R*-(-)-*транс*-циклооктен⁹⁴ дает в разных растворителях оптически активные *S,S*-(+)-ртутноорганические соединения**, при последующей замене ацетоксильной группы на алкоксильную угол вращения практически не изменяется⁹⁰:



Последнее превращение, по-видимому, происходит через оптически активный ион ртутирования (или нейтральный π -комплекс), образованный из *транс*-циклооктена, который получается в результате *син*-элиминирования^{89, 90}. Оказалось, что оптическая чистота продукта сильно зависит от природы растворителя (табл. 35): она уменьшается симбатно с уменьшением способности молекул растворителя функционировать в качестве лигандов. Этот эксперимент выдвигает вопрос о природе симметричной промежуточной частицы, ответственной за потерю асимметрии^{88, 91}.

Интересные результаты, имеющие значение для выяснения общего механизма реакции оксимеркурирования, были получены рядом исследователей, изучавших оксимеркурирование алленов⁹⁵⁻⁹⁹. Замещенные аллены дают ртутноорганические соединения винильного

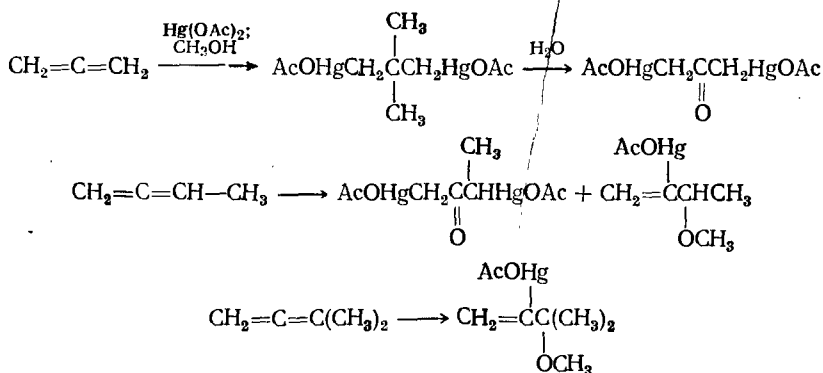
* Ранее были известны только быстрые *цис*-присоединения; малую скорость превращения Трейлор⁶⁸ предсказал для *транс*-1,2-диметилциклодецена, что кажется правдоподобным.

** Это позволяет коррелировать абсолютную конфигурацию соединений с молекулярной диссимметрией, таких, как *транс*-циклооктен, и соединений с асимметрическими центрами.

Таблица 35. Зависимость степени сохранения асимметрии при оксимеркурировании энантиомерного *транс*-циклооктена от растворителя

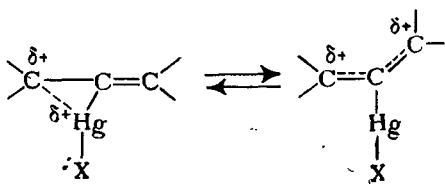
$[\alpha]_D$ исходного олефина	Растворитель	$[\alpha]_D$ аддукта	Стереоспецифичность реакции, %
-370°	CH_3OH (0,05M)— H_2O	$+35,2^\circ$	98
$+376^\circ$	То же	$-36,3^\circ$	100
$+376^\circ$	CH_3OH (0,45 M)— H_2O	$-19,3^\circ$	53
$+376^\circ$	Ацетон—вода 1:1	$-23,1^\circ$	63
-392°	CHCl_3	$+8,3^\circ$	23,5
$+336^\circ$	CH_2Cl_2	$-2,1^\circ$	5

типа, в отличие от самого аллена, из которого получается димеркурированное производное ацетона (удовлетворительного объяснения этому пока не дано):

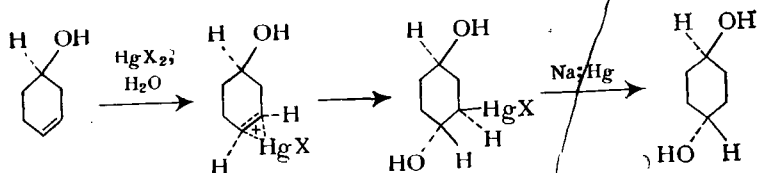


Наблюдавшиеся экспериментальные факты объясняются образованием в качестве промежуточной частицы сильно несимметричного ртутинииевого иона (σ -bridged); реакция проходит как *транс*-присоединение в случае 1,3-диметилаллена и как *цис*-присоединение в случае циклононадиена-1,2 — снова в результате затрудненности подхода с «внутренней» стороны кольца.

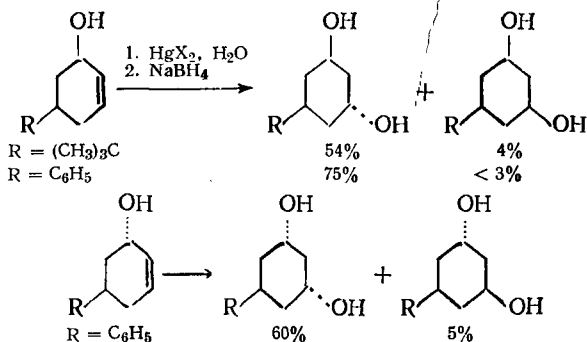
Ценная информация была получена благодаря применению энантиомеров алленов. Продукты реакции получались оптически активными и по степени рацемизации удавалось судить о равновесии между ионом ртутириния и изомерным аллильным ионом карбония в зависимости от природы группы X⁹⁸:



предполагалось, и зависит от растворителя. Почти исключительное образование 1,4-изомеров (после восстановительной замены ртути на водород) объясняется индуктивным эффектом группы OH.



Вопрос о характере влияния заместителей был окончательно решен, когда Клейн и Левен¹⁰⁴ изучили поведение конформационно однородных субстратов, имеющих экваториальный заместитель R — фенильную или *tert*-бутильную группу:

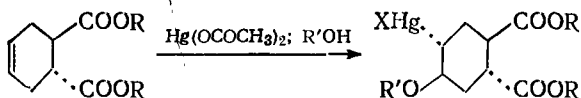


Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии эффекта предварительной координации. Они легко объясняются *транс*-диаксиальным раскрытием иона ртути нуклеофилом в конформации, закрепленной группой R. Когда $\text{R} = \text{H}$, группа OH оказывает влияние на ход оксимеркурирования за счет индуктивного эффекта и вклада в конформационное равновесие, а не прямым вмешательством в реакцию. Другие авторы^{248, 249}, также изучавшие оксимеркурирование замещенных циклогексенов, подтвердили этот вывод. Наблюдаемые результаты объясняются обратимым образованием иона ртути и его диаксиальным раскрытием, но не согласуются с Ad_E -3-гипотезой⁷⁹. Удалось оценить конформационную разность энергий для изомерных ионов ртути из дизамещенных циклогексенов²⁴⁹.

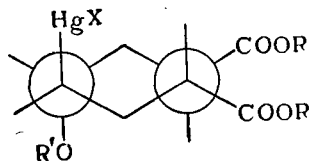
Принцип диаксиального присоединения был установлен Бартоном и Альтом¹⁰⁵ в результате исследования галоидирования двойной связи в полициклических системах, где возможно существование менее стабильных локальных конформаций. Он действителен для тех реакций, которые проходят через промежуточное образование оиевых ионов¹⁰⁶. Для оксимеркурирования справедливость этого принципа до недавнего времени не была проверена, поскольку для

простейших циклических систем, которые обычно изучались, легко происходит переход диаксиального конформера в более устойчивый диэкваториальный. Впервые диаксиальное присоединение для данной реакции было доказано в работе Херца и Гонсалес¹⁰⁷. Проведя оксимеркурирование 5 α -холестена-2 и заменив затем ртуть на водород, эти авторы получили смесь двух изомерных спиртов, в каждом из которых гидроксильная группа оказалась аксиальной. Это свидетельствует в пользу диаксиального *транс*-присоединения и, следовательно, образования иона меркуриния в качестве промежуточной частицы.

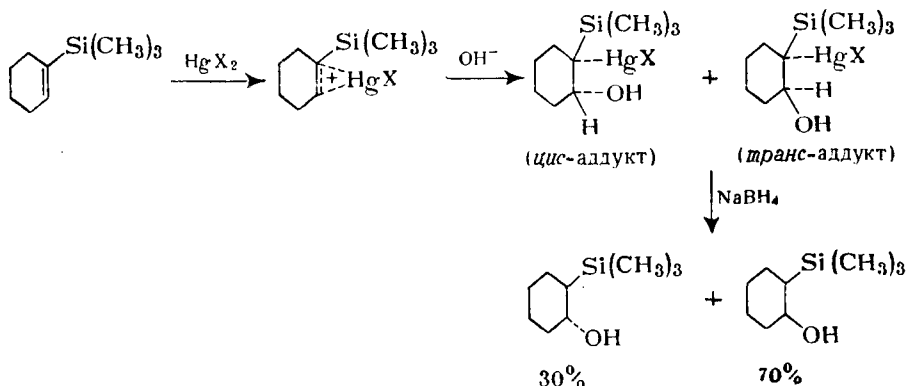
Диаксиальное присоединение наблюдалось также при оксимеркурировании двойной связи диэфира Δ^4 -циклогексен-1,2-*транс*-дикарбоновой кислоты:



В образующемся продукте конформация закрепляется двумя сложноэфирными группами, занимающими экваториальные положения¹⁰⁸:



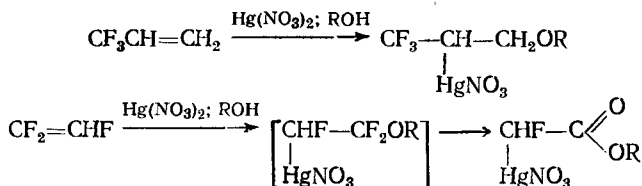
Нарушение стереоспецифичности отмечено в случае реакции 1-триметилсилилциклогексена¹⁰⁹: после демеркурирования получается смесь спиртов, отвечающая 70% *транс*- и 30% *цис*-присоединения. Из-за электронного влияния кремния присоединение происходит против правила Марковникова, аналогично триметилвинилсилану¹¹⁰:



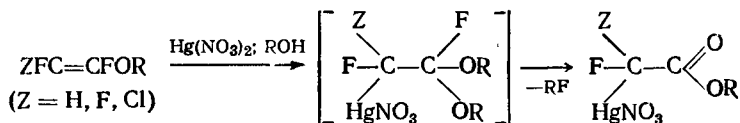
Авторы предположительно объясняют нарушение стереоспецифичности стерическими препятствиями за счет большого размера атома кремния. Однако более вероятно, что здесь, как и в предыдущих примерах, определяющую роль играет конформационный фактор. При фиксированной экваториальной конформации группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ *транс*-присоединение дает гидроксил в аксиальной конформации, что менее выгодно (разность конформационной энергии для гидроксила $-0,87$ ккал/моль)⁶⁴.

Продукт присоединения против правила Марковникова получается и при оксимеркурировании 1,1,1-трифторпропилена. Поведение фторолефинов в этой реакции изучено в работах И. Л. Кнунянца и сотр.^{111, 112}.

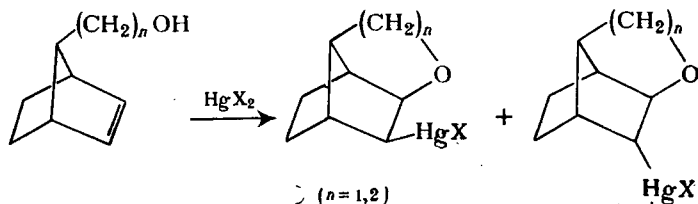
Понижение π -электронной плотности двойной связи под влиянием атомов фтора настолько сильно, что ацетат ртути не вступает в реакцию, а присоединяется лишь более электрофильный нитрат ртути*:



Введение в молекулу фторолефина алкоксильной группы облегчает присоединение. Из пергалоеидвиниловых эфиров получают те же продукты — эфиры α -меркурированных галоидуксусных кислот — за счет отщепления в ходе реакции фтористого алкила:



Единственное нарушение правила *цис-экзо*-оксимеркурирования в норборненовой системе известно для 7-*син*-оксиметил- и 7-*син*-оксиэтилнорборненов, из которых были получены смеси *экзо*- и *эндо*-продуктов^{116, 117}. Причину этого нельзя считать понятной, тем более, что 7-*син*-оксинорборнен¹¹⁸ дает только *цис-экзо*-продукт.

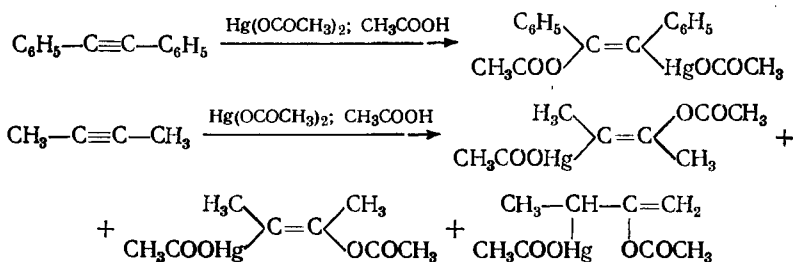


* Перфторолефины присоединяют HgF_2 , давая $(\text{R}_\text{F})_2\text{Hg}$ ^{113, 114}, но механизм этой реакции специально не исследовался. Более вероятно, что здесь протекает нуклеофильное присоединение (см. также¹¹⁵).

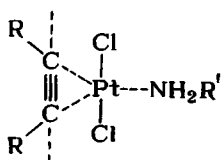
Изучалось оксимеркурирование олефинов, содержащих несколько функциональных групп, — гликалей (непредельных производных сахаров)^{119–121}. Наиболее вероятно, что в случае *D*-глюкаля, а также его триацетата происходит *транс*-присоединение, хотя в одном из сообщений¹¹⁹ для триацетата предполагалось *цис*-присоединение; это не было доказано и кажется сомнительным, тем более, что родоначальный 2,3-дигидропиран дает *транс*-продукт¹²².

Существует немало работ, в которых реакция оксимеркурирования не получила нового развития, но была применена либо к новым объектам без какой-либо дальнейшей цели, либо в интересах синтеза других соединений, или, наконец, в аналитических целях. Некоторые из этих работ заслуживают упоминания^{123–133}, равно как потенциально интересные наблюдения относительно возможности осуществления частичного асимметричного синтеза при оксимеркурировании^{134, 135}.

Присоединение солей ртути по тройной связи мало исследовано*. Методом дипольных моментов установлено образование *цис*-продукта в реакции толана с ацетатом ртути в уксусной кислоте; с диметилацетиленом получается несколько продуктов, в том числе с перемещением двойной связи^{137–140}:

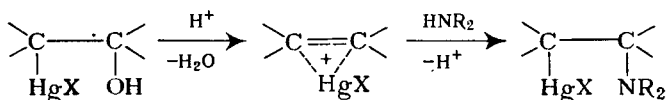


Вероятно, промежуточно образуется π -комплексная частица, аналогичная иону меркурия¹⁴¹. Стерический ход реакции можно объяснить пространственными препятствиями для атаки с тыла, если фенильные группы в π -комплексе отклоняются от атома ртути в плоскости тройной связи. Это предположение кажется правдоподобным, поскольку подобная деформация наблюдается в стабильных π -комплексах ацетиленов с платиной¹⁴².

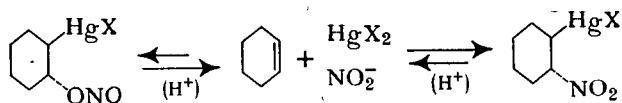


* Некоторые аспекты взаимодействия тройной связи с солями металлов рассмотрены в монографии¹³⁶.

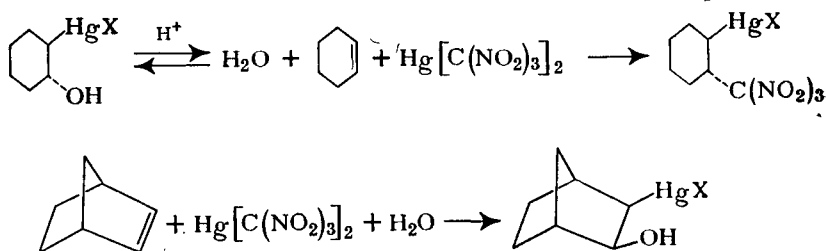
Хорошим примером применения реакции данного типа является переход от β -меркурированных спиртов к β -меркурированным аминам¹⁴⁸, катализируемый кислотами и, очевидно, идущий через промежуточное образование иона меркуриния:



Амбидентный нитрит-ион приводит к β -меркурированным нитросоединениям, поскольку изомерные эфиры азотистой кислоты в кислой среде легче подвергаются элиминированию:



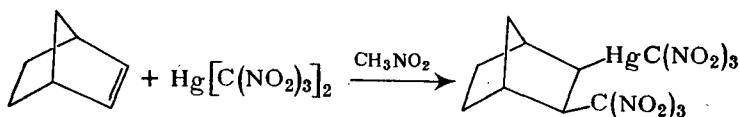
Интересный случай меркурирования с образованием углерод-углеродной связи найден В. А. Тартаковским, С. С. Новиковым и др.^{164, 165} на примере реакции с ртутной солью тринитрометана. Ненапряженные олефины, реагирующие по *транс*-механизму, даже в водном растворе присоединяют анион $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$, поскольку тринитрометан — сильная кислота и вызывает элиминирование *транс*-гидроксильного производного. Если же строение олефина способствует *цис*-присоединению, то конкуренцию выигрывает ион OH^- , так как дезоксимеркурирование затруднено. На этом основано определение стереохимии оксимеркурирования по составу продукта¹⁶⁶.



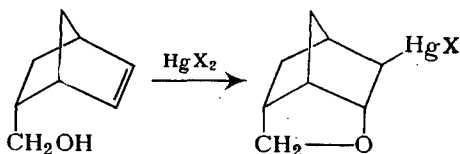
Как и другие критерии, основанные на конформационном факторе, этот тест имеет ограниченную применимость, требуя достаточной жесткости структуры.

Существенно, что стереохимия сопряженного меркурирования обычно не меняется в зависимости от нуклеофила, что позволяет

переносить достигнутые выводы на все аналогичные реакции. Например, присоединение ртутной соли тринитрометана к норборнену в нитрометане дает также *цис-экзо-аддукт*¹⁶⁷.



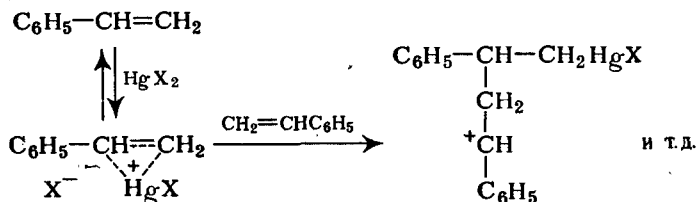
Если нуклеофильная группа содержится в молекуле олефина и может принять подходящую конформацию, то происходит внутримолекулярная циклизация; при этом стереохимия присоединения в бициклических системах нередко меняется с *цис-* на *транс-*. Известно много примеров такого рода, когда с участием кислородсодержащей группы замыкается пяти- или шестичленное кольцо^{3, 4, 20, 66, 100, 116, 117, 169, 250, 251, 286}, что приводит к циклическим простым эфирам или лактонам:



Интересно, что достаточной нуклеофильностью обладает и кислородный атом α -окиси¹⁷¹.

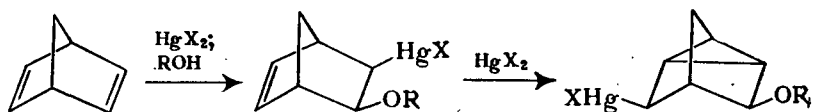
Описана также циклизация с образованием меркурированных аминов^{284, 285}.

Нуклеофильная атака иона ртутирования может осуществляться и нейтральной молекулой олефина. Так, нитрат ртути в различных растворителях инициирует полимеризацию стирола¹⁷⁰:

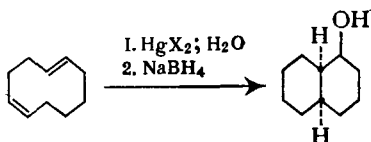


Своеобразным вариантом внутримолекулярной нуклеофильной атаки иона ртутирования являются циклизации с участием двойной связи. Как показали Уинстейн и Панд⁷², норборнадиен при оксимеркурировании первоначально образует по одной двойной связи

цис-экзо-аддукт, который при действии каталитических количеств HgX_2 превращается в производное нортрициклена (ср. стр. 65):



Описана стереоспецифическая циклизация при оксимеркурировании *цис-транс*-циклодекадиена-1,5¹⁷²:

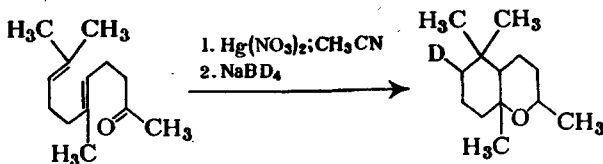


Такое направление реакции объясняется благоприятным сочетанием: пространственно сближенных двойных связей, из которых одна (трансоидная) гораздо более активна в реакциях электрофильного присоединения, стерического затруднения атаки этой двойной связи с тыла и возможности перехода от напряженного десятичленного кольца к структуре *цис*-декалина.

В результате аналогичной трансаннулярной реакции из *цис-цис*-циклононадиена-1,5 образуется производное *цис*-гидриндана²⁶¹, в то время как в *цис-цис*-циклооктадиене-1,5 изолированно реагирует лишь одна двойная связь²⁵².

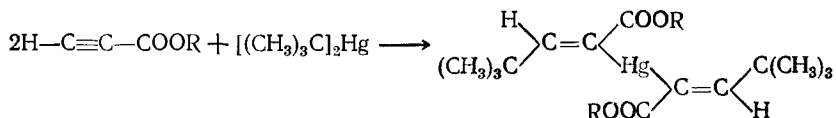
Изомерные *цис-транс-транс*- и *транс-транс-транс*-циклодекатриены-1,5,9 присоединяют ацетат ртути по одной трансоидной двойной связи, остальные две двойные связи не затрагиваются¹⁷³.

Внутримолекулярные циклизации на основе сопряженного меркурирования могут представить большой интерес для органического синтеза ввиду стереоспецифичности и мягких условий реакции. Интересным примером двукратной циклизации с последовательным участием двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ является превращение геранилацетона в производное хромона; стереохимия сочленения колец определяется конфигурацией двойной связи¹⁷⁴:



Эти примеры вселяют надежду на возможность более широкого применения метода, в частности, в химии природных соединений (см., например, проблему циклизации сквалена¹⁷⁵).

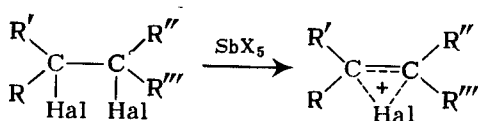
Замечательную реакцию открыли Нейман и Блаукат¹⁷⁶: при сравнительном изучении свойств соединений $(R_3\text{Э})_2\text{Hg}$, где $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, они нашли, что ди-(*трет*-бутил)-ртуть присоединяется по связям $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{N}=\text{N}$, причем в первом случае происходит *цис*-присоединение:



Свободный *трет*-бутильный анион, в отличие от тринитрометильного, не может принимать участия в этой реакции. Однако поляризация связи $\text{C}-\text{Hg}$, очевидно, достаточно высока для того, чтобы осуществлялось молекулярное *цис*-присоединение, границы применимости которого было бы интересно установить.

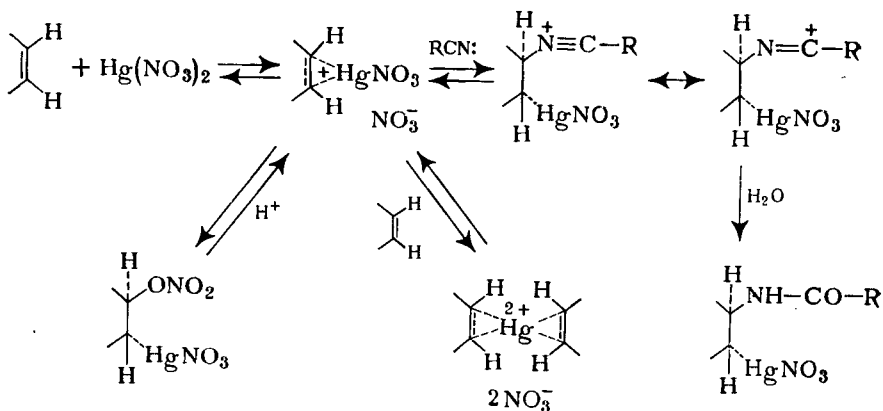
Реакции сопряженного меркурирования, объединенные Брауном¹⁷⁷ в единой процедуре с последующим восстановлением NaBH_4 (см. гл. 5), уже стали удобным инструментом органического синтеза. Этот метод быстро завоевал популярность, он, вероятно, применим к аддуктам всех вышеупомянутых типов*.

Ион ртути может стабилизироваться не только за счет присоединения нуклеофила, его судьба зависит от характера доступных нуклеофилов, а также от структуры олефина, из которого он образовался. В средах с низкой нуклеофильностью ониевые ионы устойчивы и их можно наблюдать с помощью подходящего метода. Так, Олах и Боллингер наблюдали методом ЯМР ионы галогенония^{178, 179}:



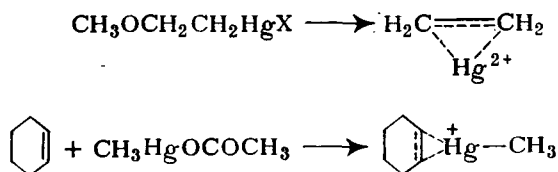
Этим же методом было показано присутствие иона ртути в системе олефин — нитрат ртути — нитрил¹⁸⁰ и предложена следующая схема, описывающая существующие в ней равновесия:

* Процедура Брауна должна, однако, применяться с осторожностью, особенно в тех случаях, когда целью является изучение механизма реакций, поскольку восстановление может сопровождаться перегруппировками (см. гл. 5, а также^{146, 147, 253}).



Атака иона ртути слабым нуклеофилом — нейтральной молекулой нитрила — приводит к установлению равновесия с ионом нитрилия. Обе эти катионоидные частицы сравнимы по устойчивости. Добавление воды разрушает систему, сдвигая равновесие к продукту реакции — ртутированному амиду*.

Недавно Олах и Клиффорд²⁸² наблюдали методом ЯМР ионы ртути, образовавшиеся из этилена, циклогексена, норборнена и некоторых других олефинов. Эти частицы были получены в сильнокислой среде $\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ при низких температурах как из продуктов оксимеркурирования (σ -путь), так и непосредственно из олефинов (π -путь):



Интересно, что из циклогексена удалось получить и метилртутиновый ион. Вследствие чрезвычайно низкой нуклеофильности имеющегося в системе аниона (фторсульфата) эти ионы ртути, вероятно, двухзарядные и, таким образом, отличаются от тех, которые принимают участие в реакции сопряженного ртутирования.

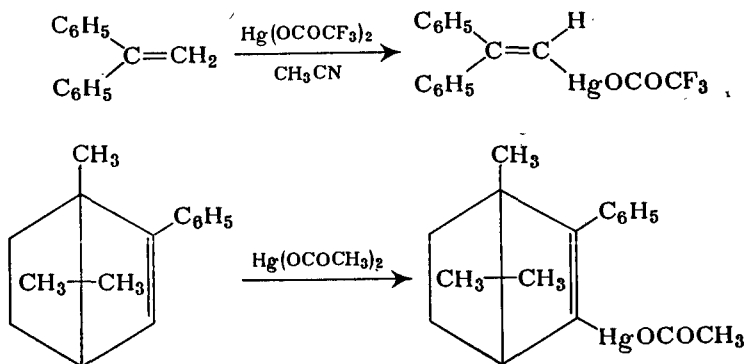
* Попытки наблюдения иона ртути в более нуклеофильных средах (например, в воде и спиртах), как правило, не могут привести к успеху. Сообщение об обнаружении этого иона в системе этилен — нитрат ртути — вода¹⁸¹, как оказалось¹⁸², основано на некорректной интерпретации спектра ЯМР. †

Гальперн и Берд²⁵⁶ изучали равновесия, устанавливающиеся в кислом водном растворе перхлората ртути, содержащем два различных олефина. Схема обменных процессов, которая в точности описывает кинетику, включает, в частности, образование частицы, содержащей два различных органических адденда у одного атома ртути. По мнению авторов, кинетические данные не подтверждают и не отрицают промежуточного образования иона меркуриния. Определенное подтверждение стабильности иона меркуриния можно найти и в данных по масс-спектрометрическому исследованию ртуть-органических соединений²⁶³. Так, наличие ртути в алкильной цепи способствует β -распаду с образованием иона $\text{CtHgCH}_2\text{CH}_2^+$; *транс*-алкоксциклогексилмеркурхлориды дают только слабый пик молекулярного иона, а основным первичным процессом является дезоксимеркурирование.

Резюмируя современное состояние проблемы, можно сделать вывод, что реальность иона меркуриния и его участие в реакциях сопряженного меркурирования олефинов в общем случае не вызывают сомнения*. Соотношение же скоростей отдельных стадий обратимого процесса сильно зависит от структуры олефина; поэтому кинетическая роль иона меркуриния и его место на энергетической кривой могут быть различны²⁶⁴.

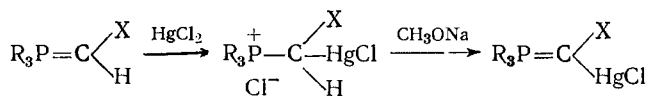
Прямое замещение винильного протона на ртуть

Ион меркуриния может стабилизироваться, выбрасывая винильный протон, если какие-то факторы благоприятствуют олефиновой структуре. Так осуществляется, например, прямой синтез винилртутных соединений из 1,1-диарилэтиленов¹⁸³ и 2-фенилборнилена¹⁸⁴:



* Строение ионов меркуриния еще вызывает споры; предполагается, например, что важное значение имеет структура β -меркурированного иона карбония, стабилизированного σ, π -сопряжением²⁸³.

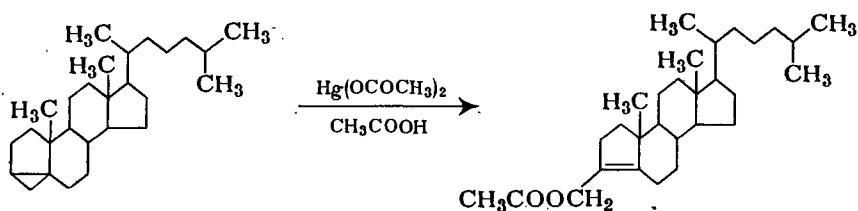
Прямому винильному меркурированию благоприятствует отсутствие сильных нуклеофилов и сопряжение двойной связи или с ароматической системой, как в указанных примерах, или с карбонильной группой²⁵⁷. Этот путь стабилизации промежуточной частицы тем более вероятен, чем она ближе к структуре σ -комплекса. Для ионов ртутирования, образующихся из 1,1-диарилэтиленов, спектры ЯМР (углерод-13) указывают на структуру диарилмеркурметилкарбониевых ионов с σ -связью углерод — ртуть³⁰⁵. Своеобразным предельным случаем является меркурирование илидов фосфора^{258, 259}. Суммарным результатом двух стадий оказывается винильное меркурирование илида:



Для илидов мышьяка осуществлена только первая стадия²⁶⁰.

РЕАКЦИИ РТУТНЫХ СОЛЕЙ С ЦИКЛОПРОПАНАМИ

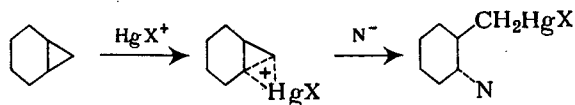
Оксимеркурированию родственна реакция Трайбса¹⁸⁶ — аллильное окисление олефинов ацетатом ртути в уксусной кислоте, обычно при нагревании. Это превращение можно было бы описать как выброс аллильного протона из иона меркуриния с последующим демеркурированием ртутноорганического соединения аллильного типа. Хотя термическое разложение вицинальных аддуктов также приводит к аллильным ацетатам, имеются данные, что реакция Трайбса не проходит через стадию присоединения^{187, 188}. Следует упомянуть об аналоге реакции Трайбса для циклопропанов¹⁸⁹, пример которого недавно описан для стероидного производного*:



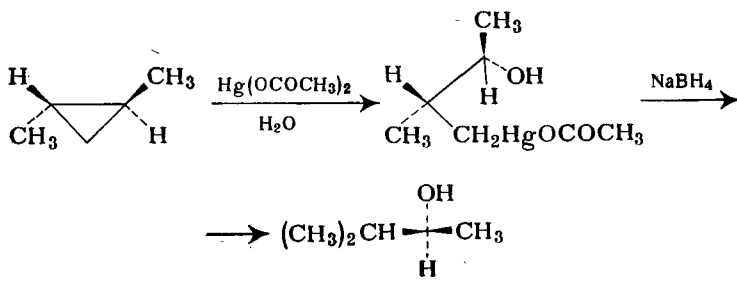
Глубокое сходство с олефинами проявляют циклопропаны и в других аспектах взаимодействия с ртутными солями. Реакция Левиной также оказывается частным случаем сопряженного меркурирования циклопропанов, причем в качестве нуклеофилов могут выступать нитрилы, нитрат-ион, перекись водорода^{157, 190, 191}.

* Элиминирование протона из более простого иона гомомеркуриния тоже приводит к разрыву кольца и образованию аллильной структуры¹⁹².

Стереохимия сопряженного меркурирования циклопропанов в месте нуклеофильной атаки была установлена для бициклического углеводорода норкарана и различных нуклеофилов. Происходящее при этом обращение конфигурации согласуется с гипотезой о промежуточном образовании гомомеркуриниевого иона — комплекса напряженной σ -связи трехчленного цикла и электрофильной частицы HgX^+ ^{190, 191, 265, 266}:



Общий характер этой закономерности был подтвержден изучением стереохимии оксимеркурирования простейшего моноциклического углеводорода — энантиомерного *транс*-1,2-диметилциклопропана. Исходя из (+)1*S*,2*S*-углеводорода, в результате указанной последовательности реакций был получен (+)3-метилбутанол-2 с высокой степенью сохранения оптической активности. Это свидетельствует о почти полном обращении конфигурации углеродного атома циклопропанового кольца, атакуемого нуклеофилом ³⁰¹:



Стереохимия раскрытия трехчленного кольца в месте атаки ртутным электрофилом была изучена на специфическом примере циклопропанолов ²⁶⁷. Оказалось, что в этом случае происходит обращение конфигурации, но неизвестно, распространяется ли этот результат на циклопропаны без функциональных групп.

В литературе имеется указание, что арилциклопропаны образуют сравнительно устойчивые, но не выделенные комплексы с ацетатом ртути ¹⁹³, однако ближе этот чрезвычайно интересный вопрос не исследован*.

Представляет большой интерес электронная структура иона меркуриния и гомологичного ему иона, образующегося в ходе реакции

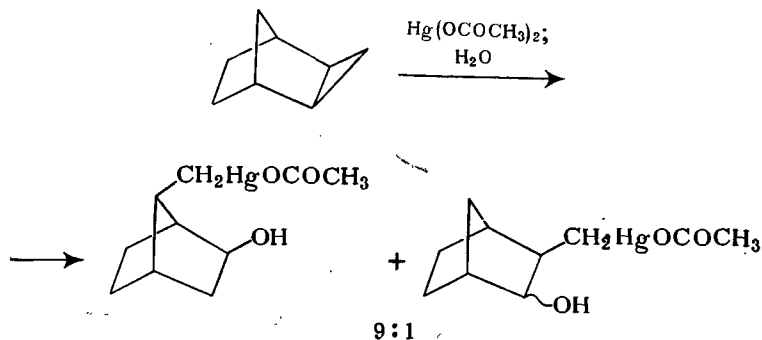
* В настоящее время нет единого мнения относительно сохранности трехчленного кольца в платиновых комплексах, получаемых из циклопропанов ^{194, 194a, 268, 269}.

Левиной. Одной из основных проблем в реакциях двухступенчатого электрофильного присоединения является степень замкнутости промежуточного иона, иными словами, соотношение вкладов симметричной ониевой структуры *A* и иона карбония с положительным зарядом, существенно локализованным на атоме углерода (*B*):

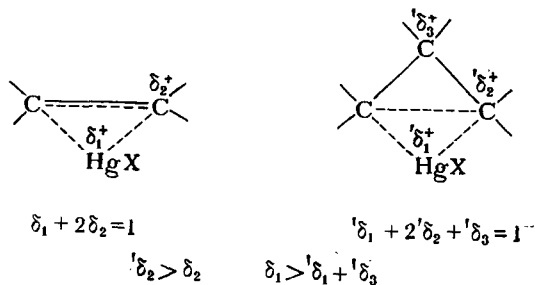


В первую очередь степень распределения положительного заряда между тремя атомами зависит от способности атома Э предоставить свои свободные электроны на вакантную орбиталь карбониевого углерода. Чем эффективнее осуществляется это взаимодействие, тем более замкнутый характер имеет промежуточный ион, приближаясь к структуре *A*. Известно, например, что различие в стереохимии хлорирования и бромирования аценафтилена¹⁹⁵ связано с большей локализацией заряда на углероде в случае хлора по сравнению с более симметричным ионом бромония¹⁹⁶. Наиболее выраженную структуру *B* имеет ион в случае Э = Н или F, что проявляется, в частности, в широкой распространенности перегруппировок при присоединении протонных кислот. Ион ртутирия, по-видимому, занимает противоположную крайнюю позицию, т. е. он существенно симметричен и полностью соответствует структуре *A* в случае симметричных олефинов. Это вполне естественно, поскольку элементы высших периодов располагают большим количеством свободных электронов и вакантных орбиталей и, вообще говоря, более склонны к образованию π-комплексов по сравнению с элементами низших периодов.

Как уже указывалось (ср. стр. 226), при оксимеркурировании олефинов обычно не происходит перегруппировок. Напротив, при оксимеркурировании ближайшего аналога норборнена — трициклического углеводорода, содержащего циклопропановое кольцо, перегруппировка является основным направлением реакции¹⁹⁷:



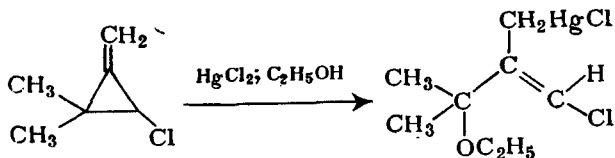
Это свидетельствует о локализации значительного положительного заряда на С-2 при образовании промежуточного иона гомомеркуриния. В данном случае, разумеется, готовность бициклогептановой системы к анхимерному содействию помогает этому процессу, что и приводит в конечном счете к перегруппировке. Такая возможность, в принципе, существует и в случае норборнена, но там она не осуществляется. Поэтому кажется правильным предположение, что в сравнимых условиях выполняются следующие соотношения между величинами частичных положительных зарядов:



Расчет этиленмеркуриниевого иона, проведенный Бахом и Хеннейке по методу Гофмана²⁴⁷, дал $\delta_1 = +1,075$ и $\delta_2 = +0,171$ при $X = OH$, $\delta_1 = +0,957$ и $\delta_2 = +0,143$ при $X = Cl$. Небольшой положительный заряд (менее $+0,04$) локализован и на атомах водорода.

Распределение зарядов в ионе гомомеркуриния методами квантовой химии еще не было исследовано; имеются только данные относительно протонированного циклопропана¹⁹⁸.

Перегруппировка с раскрытием трехчленного кольца происходит также при оксимеркурировании замещенного метиленициклопропана¹⁹⁹



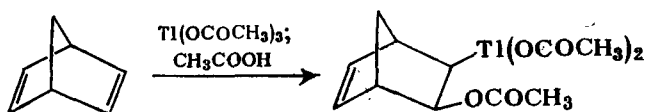
в котором, конечно, существует сильное взаимодействие между двойной связью и трехчленным циклом.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО ТИПУ СОПРЯЖЕННОГО МЕТАЛЛИРОВАНИЯ С ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ ($\pi \rightleftharpoons \sigma$ -ПРЕВРАЩЕНИЯ)

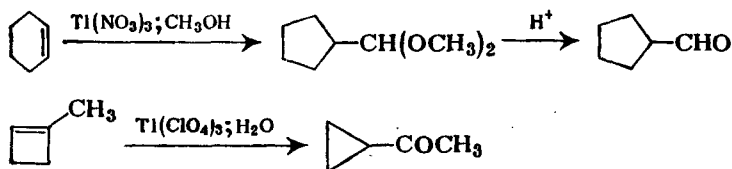
Весьма интересную проблему представляет соотношение стабильности и реакционной способности σ - и π -связанных производных в зависимости от положения элемента в периодической системе. В последнее время стало ясно, что существует группа малоизвест-

ных ранее реакций сопряженного металлирования^{4 200}, подробное изучение которых только начинается.

Ближайшие аналоги ртути в III и IV группах — таллий и свинец — в виде ацетатов реагируют с олефинами и циклопропанамиди^{201–204}, причем конечным результатом обычно является образование диацетатов — продуктов окисления субстратов с одновременным выделением соли металла в низшем валентном состоянии*. Изучение кинетических закономерностей и влияния структуры соединений в этой реакции^{206–209} привели к выводу, что первой стадией процесса является оксиметаллирование. Ввиду склонности первичных аддуктов к распаду выделить эти аддукты и доказать их строение удалось только в случае окситаллирования норборнена и норборнадиена^{72, 210}, где стабильность продуктов присоединения повышена, вероятно, за счет внутримолекулярной координации таллий — кислород.



Деметаллирование нередко сопровождается гетеролитическими перегруппировками, которые протекают с высокими выходами и имеют препаративное значение^{209, 270}. Так, соли таллия(III), ртути(II) и палладия(II) в кислых водных растворах окисляют циклогексен в формилциклопентан и 1-метилциклобутен в метилциклопропилкетон:



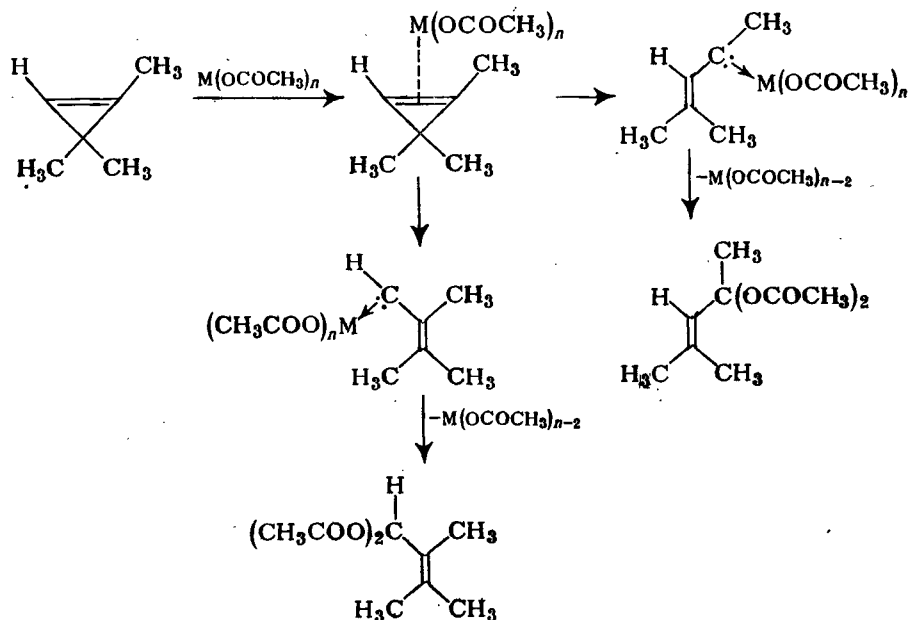
При сравнительном кинетическом исследовании раскрытия циклопропанового кольца под действием ацетатов металлов²⁷¹ были найдены следующие значения ρ^+ : —4,3 (таллий), —3,2 (ртуть), —1,7 (свинец).

Весьма интересной моделью являются циклопропены. Поведение их в реакции оксиметаллирования трудно предсказать: вообще говоря, может избирательно реагировать либо двойная, либо простая

* Такое направление иногда преобладает и в случае ацетата ртути, например, при реакции с циклооктатриеном-1,3,6²⁰⁵.

связь кольца. Однако введение двойной связи в напряженный трехчленный цикл приводит к коренной перестройке электронной структуры молекулы, что создает вероятность также какого-то качественно нового ответа системы как целого*. До недавнего времени никаких экспериментальных данных на этот счет не было. В 1971 г. японские исследователи²⁹² изучили реакцию 1,3,3-триметилциклопропена с ацетатами ртути, таллия и свинца в хлористом метиле. Основными продуктами реакции оказались непредельные диацетаты, не содержащие металла. Авторами предложен механизм, согласно которому первоначальная координация происходит по двойной связи с последующим разрывом ординарной связи цикла, что приводит к металл-карбеновому комплексу.

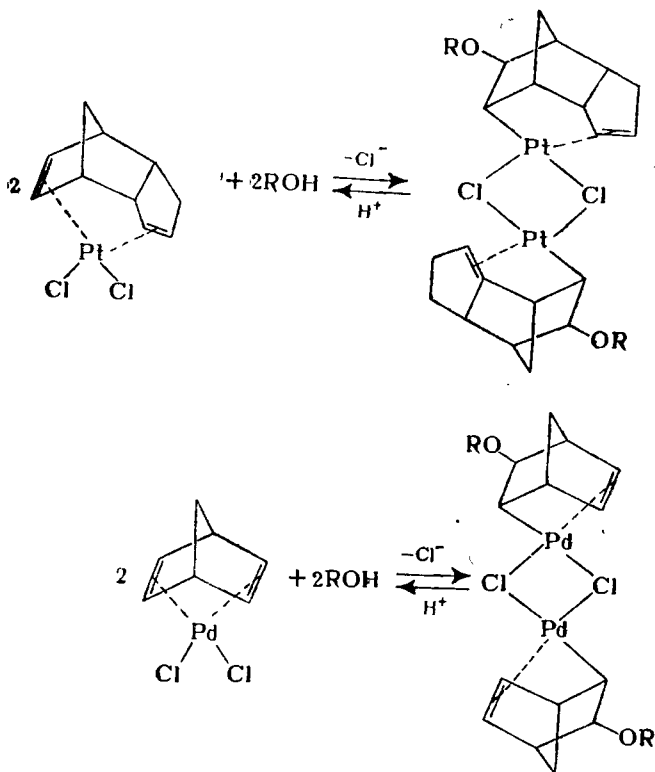
Элиминирование ацетата металла низшей валентности завершает реакцию:



Интересно поведение соединений металлов VIII группы — платины и палладия, для которых σ - и π -производные сравнимы по устойчивости. Реакция диеновых комплексов этих металлов со спиртами

* Природа связей в молекуле циклопропена недавно рассмотрена в работе²⁹⁷.

была открыта еще в 1908 г. Гофманом и Нарбуттом²¹¹, которые руководствовались аналогией с оксимеркурированием. Новейшие данные о строении и стереохимии продуктов этой реакции, особенно результаты Чатта и Стилла²¹²⁻²¹⁴, подтвердили наличие глубокой аналогии:

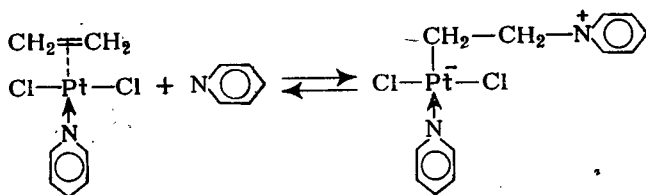


В присутствии слабого основания (карбонат- или ацетат-иона) происходит нуклеофильная атака одной из координированных двойных связей с образованием σ -связи металл — углерод. Если двойные связи не идентичны, то реагирует более напряженная. В бициклических системах нуклеофил подходит с *экзо*-стороны, и реакция проходит как стереоспецифическое *транс*-присоединение, благодаря тому, что металл уже координирован в *эндо*-положении. В этом состоит отличие от ртути, которая образует π -комплекс с *экзо*-сторонами, поскольку образование бис-олефинового комплекса в случае Hg не дает дополнительного выигрыша энергии.

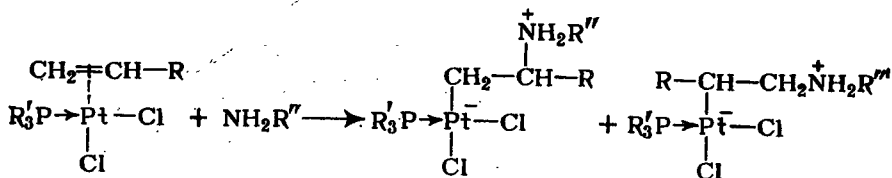
Таким образом, алкоксиплатинирование (алкоксипалладирование) двойных связей в некоторых специальных системах известно уже давно*.

В последние годы найдено, что стабильные π, π -комплексы подобным образом атакуются не только спиртами, но и другими нуклеофилами, например аммиаком и аминами, азид-ионом, карбоксилат-анионами, анионами ацетоуксусного и малонового эфиров^{200, 215-220, 227}, с образованием σ, π -производных**. Здесь нет возможности подробно обсуждать своеобразные свойства этих соединений, поэтому будут отмечены только некоторые аспекты.

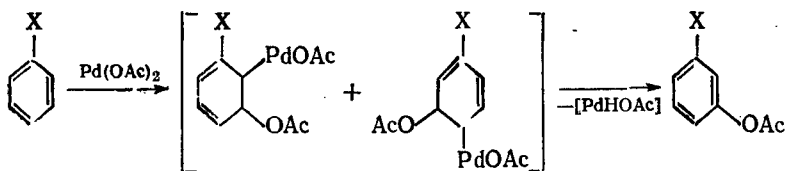
Наличие второго олефинового лиганда не является обязательным для атаки двойной связи нуклеофилом. Орчин и сотр.²²⁴ показали, что в пиридиновом растворе имеет место следующее π - σ -равновесие:



Полное смещение равновесия к σ -структуре происходит, если один из лигандов является эффективным акцептором²²⁵:



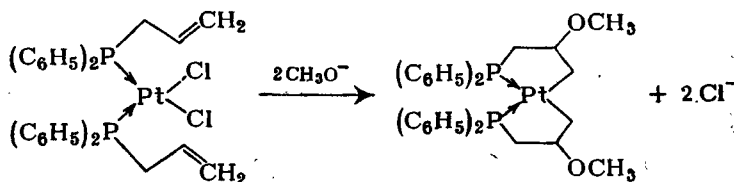
* Недавно найдено²²⁹, что ацетат палладия в уксусной кислоте в присутствии кислорода замещает водород в бензольном кольце на ацетоксильную группу. Интересно, что при наличии электронодонорных заместителей преобладают мета-изомеры, в то время как при прямом анодном ацетоксилировании получают орто- и пара-изомеры. На этом основании авторы предлагают следующий механизм, включающий присоединение палладиевой соли с временным разрушением ароматической системы, который, однако, представляется недостаточно обоснованным:



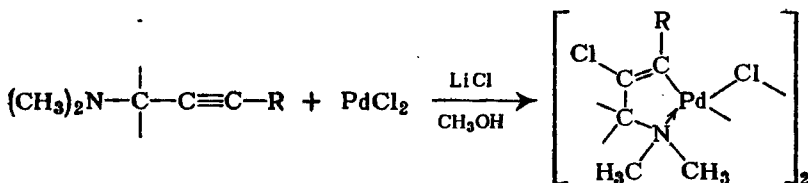
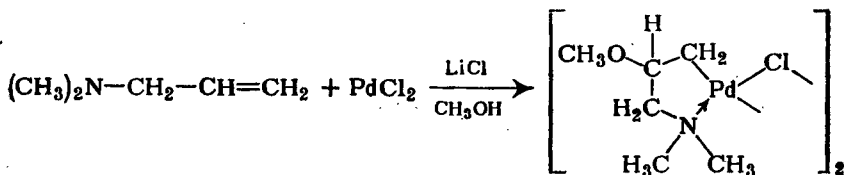
** Строение таких σ, π -соединений в ряде случаев установлено рентгеноструктурным анализом²²¹⁻²²³.

Как известно, строение π -комплексов чаще всего описывается на основе представлений Дьюара — Чатта — Дункансона^{226, 227}, согласно которым структура π -комплекса формируется в результате двух электронных смещений (направленного от лиганда к металлу и наоборот), в которых заняты различные орбитали лиганда и центрального атома. Оценивая качественно относительную мягкость — жесткость различных атомов π -комплекса в смысле концепции Пирсона²²⁸, можно в ряде случаев удовлетворительно трактовать сравнительную реакционную способность производных различных металлов по отношению к нуклеофилам²⁰⁰.

Интересно, что предварительная координация с металлом не является обязательным условием для сопряженного платинирования. Достаточно только благоприятной геометрии, обеспечивающей внутримолекулярную циклизацию²²⁹:



Такого рода реакции проходят, как правило, исключительно легко и однозначно, если возможно образование пятичленного цикла. Хорошим примером являются реакции аллил- и пропаргил-аминов^{230, 231}:

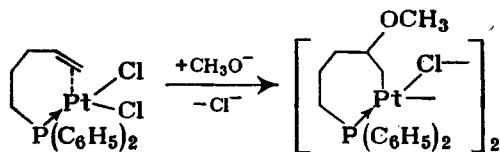


Сравнительное изучение комплексообразования платины и палладия с третичными фосфинами, содержащими двойную связь

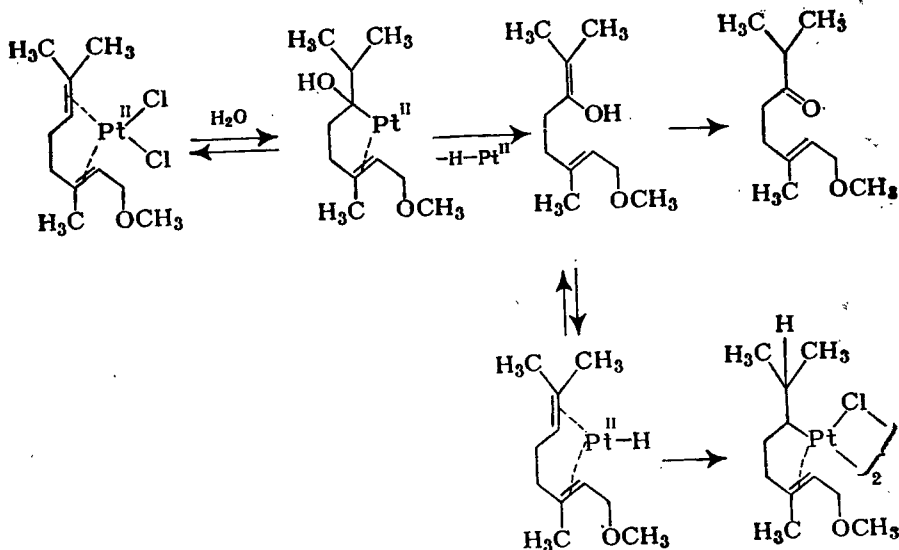


показало²⁹⁸, что при $n = 1$ двойная связь остается некоординиро-

ванной, при $n = 2$ оба металла образуют хелатные комплексы, а при $n = 3$ — только платина. Последний комплекс атакуется метилат-анионом, давая преимущественно продукт с семичленным кольцом. Таким образом, атом платины может быть включен в цикл большего размера:



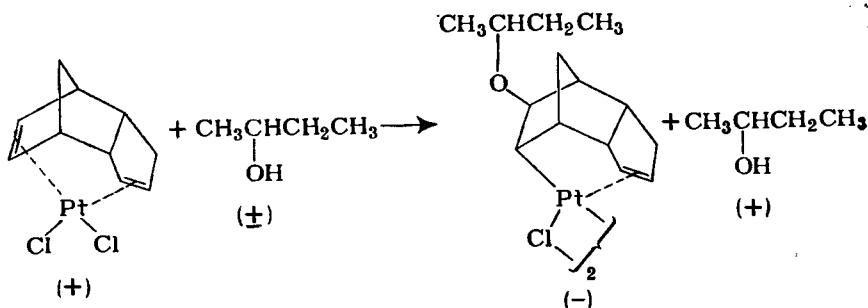
Платина — единственный металл, для которого описано образование продукта гидридометаллирования²³². Это, вероятно, является результатом ряда последовательных процессов, происходящих при взаимодействии геранилметилового эфира с хлороплатинитом калия*:



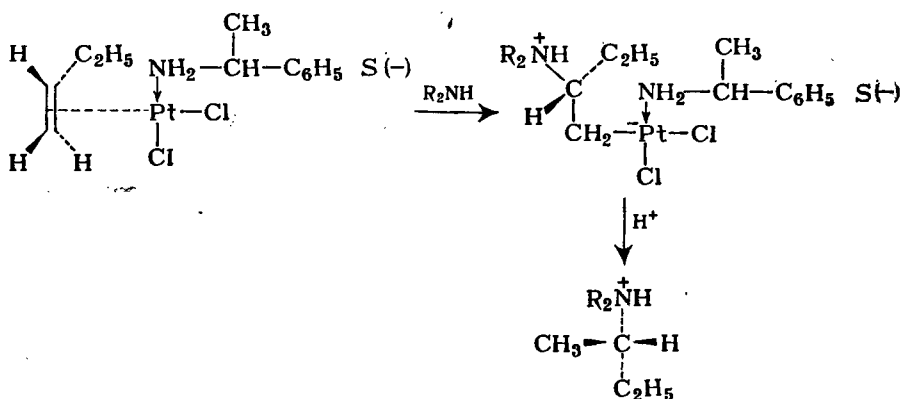
Одним из наиболее перспективных и, безусловно, еще наименее изученным является направление, связанное с изучением стереохимии π -комплексов и возможным их применением для асимметрического синтеза или оптического разделения соединений других классов. Первые шаги на этом пути сделаны итальянскими исследователями²³⁹, которые разделили на энантиомеры комплексы *эндо*-дициклопентадиена с PtCl_2 и PdCl_2 и изучили некоторые их реакции.

* Более полно аспекты реакционной способности σ, π -производных палладия и платины освещены в^{235-238, 272}.

В частности, реакция оптически активного комплекса с избытком рацемического бутанола-2 показала значительную степень стереоселективности (до 17%):



До недавнего времени были известны реакции нуклеофильного присоединения только к π, π -комплексам платины (и палладия) и высказывалось мнение, что *транс*-стереохимия этого присоединения вызвана геометрическими особенностями изученных моделей (см. например²³⁸). Предполагалось, что при отсутствии стерических затруднений следовало ожидать *цис*-присоединения с предварительной координацией нуклеофила по атому металла. Это заблуждение было опровергнуто²⁴⁰, поскольку установлено, что нуклеофильная атака аминами координированной с металлом двойной связи моноолефинового комплекса происходит исключительно как *транс*-присоединение. Исходя из оптически активных комплексов, получают почти оптически чистые амины:



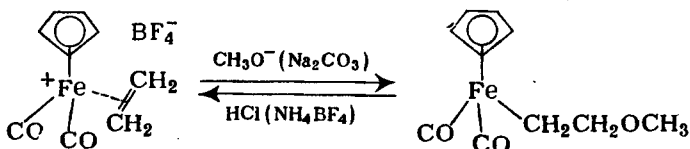
Это доказывает, что аналогия между π -комплексными производными ртути и платины имеет более глубокий характер, чем иногда полагали²⁹.

Стабильных продуктов оксипалладирования и оксиплатинирования изолированной двойной связи не было получено, но стерео-

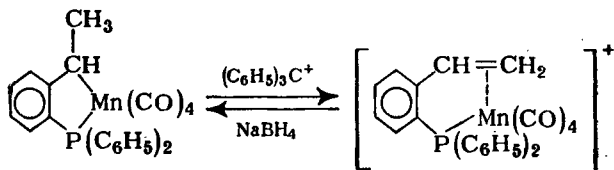
химия этой реакции обсуждалась в связи с ее предполагаемым участием в известном окислении олефинов в карбонильные соединения, катализируемом солями палладия. Тщательное исследование продуктов окисления 3,3,6,6-тетрадейтероциклогексена солями палладия в уксусной кислоте было проведено в последнее время двумя группами исследователей³⁰²⁻³⁰⁴.

Наиболее вероятно, что при этом протекают два конкурирующих процесса, в одном из которых промежуточным является продукт оксипалладирования, имеющий *транс*-конфигурацию, который затем претерпевает *цис*-отщепление элементов гидрида $HPdX$.

В химии π -комплексов других металлов также известны примеры, но пока разрозненные, взаимного перехода между σ - и π -структурами, которые родственны сопряженному металлированию кратной связи и обратной реакции^{241, 242}. Несомненный случай сопряженного металлирования нашли Беллуко и сотр.²⁷³ для π -олефинового комплекса железа и таких нуклеофилов, как метиламин и метилат-анион:



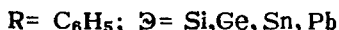
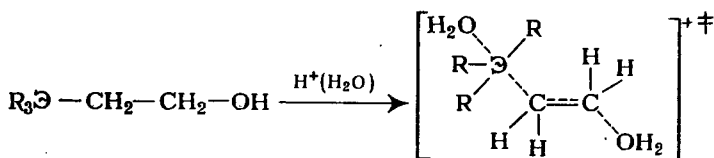
Хороший пример взаимного превращения σ - и π -производных в стиле реакции сопряженного металлирования описан недавно для карбонильных комплексов марганца³⁰⁰:



Двумя группами исследователей было доказано участие π -олефиновых комплексов кобальта(I) в некоторых реакциях алкилкобальтаминов и алкилкобалооксимов²⁷⁴⁻²⁷⁶. Механизм обратимых реакций соединений, имеющих σ -связь кобальт — углерод, вызывает особый интерес ввиду их важной роли в ферментативных процессах.

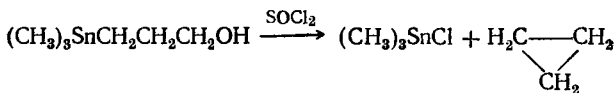
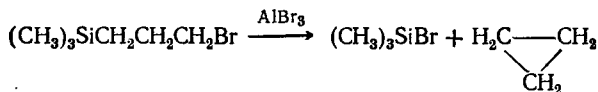
Такие элементы, как свинец, олово, германий, кремний, составляют, по-видимому, пограничную группу. Возможность образования ониевых ионов в ходе реакций присоединения для них довольно проблематична. Однако дезоксиметаллирование (под действием кислот) β -кислородных производных перечисленных элементов, синтезированных косвенными методами, происходит с очень высокими

скоростями, что напоминает дезоксимеркурирование^{243, 277, 278}. Вы-
сказано предположение, что переходное состояние может иметь струк-
туру, приближающуюся к замкнутой.



По-видимому, это одна из промежуточных точек того континуума
переходных состояний, крайние позиции в котором занимают сим-
метричный ониевый ион и тримолекулярное переходное состояние,
когда нуклеофил и электрофил, не будучи связаны между собой,
раздельно, но существенно одновременно атакуют двойную связь
(см. стр. 238).

В химии соединений элементов IV группы, кроме β -эффекта²⁷⁸,
проявляющегося в свойствах 1,2-производных, прежде всего в тен-
денции к легкому элиминированию с образованием олефинов, су-
ществует и γ -эффект (элиминирование циклопропанов из 1,3-произ-
водных). Первая реакция этого типа была найдена для кремния еще
в 1949 г.²⁷⁹. В новейших работах описано дезоксиметаллирование
 γ -станнированных спиртов²⁸⁰ и сольволиз дезоксизетилатов²⁸¹. На основа-
нии кинетических данных с несомненностью установлен согласо-
ванный характер реакции, но делать выводы о наличии и строении
промежуточных частиц пока преждевременно.



В целом вопрос о сфере применимости реакции сопряженного
металлирования изучен еще недостаточно. Несомненно, что распро-
странение этой реакции на ряд других металлов, в особенности пере-
ходных, — дело ближайшего будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Hofmann, J. Sand, Ber., **33**, 1348 (1900).
2. W. Manschot, Ber., **53**, 984 (1920).
3. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Методы элементооргани-
ческой химии. Ртуть, Изд. «Наука», 1965.
4. W. Kitching, Organomet. Chem. Revs, **3**, 61 (1968).

5. М. Г. Кучеров, *Ber.*, **14**, 1532, 1540 (1881).
6. W. Schoeller, W. Schrauth, W. Essers, *Ber.*, **46**, 2864 (1913).
7. J. Halpern, S. F. A. Kettle, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 668.
- 7a. G. F. Fanta, *J. Org. Chem.*, **29**, 1610 (1964).
8. J. M. Davidson, G. Dyer, L. R. Barlow, *J. Chem. Soc.*, **1968** (A), 1609, 1616.
9. U. Schöllkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.*, **79**, 819, 990 (1967).
10. Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн, *ДАН СССР*, **71**, 65 (1950).
11. G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1993 (1935).
12. J. Romeyn, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 697 (1947).
13. H. J. Lucas, F. R. Hepner, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3102 (1939).
14. S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
15. J. Roberts, G. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 947 (1937).
16. G. F. Wright, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **65**, 436 (1957).
17. J. Sand, F. Breest, *Z. phys. Chem.*, **59**, 424 (1907).
18. A. G. Brook, G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, **22**, 1314 (1957).
19. K. H. McNeely, A. Rodgman, G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, **20**, 714 (1955).
20. M. J. Abercrombie, A. Rodgman, K. R. Bharucha, G. F. Wright, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1328 (1959).
21. A. G. Brook, R. A. Donovan, G. F. Wright, *Canad. J. Chem.*, **31**, 536 (1953).
22. Н. С. Зефилов, *Усп. хим.*, **7**, 1272 (1965).
23. A. G. Brook, G. F. Wright, *Acta Cryst.*, **4**, 50 (1951).
24. H. W. Ehrlich, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 509.
25. J. Bain, M. M. Harding, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4025.
26. P. Braadt, O. Plum, *Acta chem. Scand.*, **7**, 97 (1953).
27. E. R. Allen, J. Carlidge, M. M. Taylor, C. F. H. Tipper, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1437, 1442 (1954).
28. A. Rodgman, G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, **18**, 1617 (1953).
29. J. Halpern, H. B. Tinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6427 (1967).
30. G. Müller-Hagen, W. Pritzkow, *J. prakt. Chem.*, **311**, 874 (1969).
31. G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig, L. Winguth, P. Dietrich, C. E. Döring, H. G. Hauthal, A. Wiedenhöft, *J. prakt. Chem.*, **311**, 328 (1969).
32. А. П. Крешков, Л. Н. Балютинская, *ЖОХ*, **37**, 2211 (1967).
33. K. L. Mallik, W. N. Das, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4269 (1960).
34. A. H. Chaudhuri, M. N. Das, *Tetrahedron*, **21**, 457 (1965).
35. F. C. Whitmore, *Chem. Eng. News*, **26**, 672 (1948).
36. O. W. Berg, W. P. Lay, A. Rodgman, G. F. Wright, *Canad. J. Chem.*, **36**, 358 (1958).
37. M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1099 (1959).
38. M. M. Kreevoy, F. H. Kowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 739 (1960).
39. M. M. Kreevoy, L. T. Ditsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6127 (1960).
40. M. M. Kreevoy, L. T. Ditsch, *J. Org. Chem.*, **25**, 134 (1960).
41. M. M. Kreevoy, J. W. Gilje, R. A. Kretchmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4205 (1961).
42. M. M. Kreevoy, J. W. Gilje, L. T. Ditsch, W. Batorewicz, M. A. Turner, *J. Org. Chem.*, **27**, 726 (1962).
43. M. M. Kreevoy, G. B. Bodem, *J. Org. Chem.*, **27**, 4539 (1962).
44. L. L. Schaleger, M. A. Turner, T. C. Chamberlain, M. M. Kreevoy, *J. Org. Chem.*, **27**, 3421 (1962).
45. M. M. Kreevoy, B. M. Eisen, *J. Org. Chem.*, **28**, 2104 (1963).
46. M. M. Kreevoy, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2431.
47. M. M. Kreevoy, G. Stocker, R. A. Kretchmer, A. Karim Ahmed, *J. Org. Chem.*, **28**, 3184 (1963).

48. M. M. Kreevoy, M. A. Turner, *J. Org. Chem.*, **29**, 1639 (1964); 30, 373 (1965).
49. K. Ichikawa, N. Nichimura, S. Tanayama, *J. Org. Chem.*, **30**, 1593 (1965).
50. K. Ichikawa, H. Ouchi, S. Fukushima, *J. Org. Chem.*, **24**, 1129 (1959).
51. K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, M. Fujiwara, T. Ueno, *J. Org. Chem.*, **31**, 447 (1966).
52. T. G. Traylor, A. W. Baker, *Tetr. Letters*, **1959**, 14.
53. M. M. Anderson, P. M. Henry, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 2053.
54. M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959).
55. Г. Конрой, *Успехи органической химии*, т. 2, Изд. «Мир», 1964, стр. 155.
56. S. Wolfe, P. G. C. Campbell, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1184 (1965).
57. Н. С. Зефирова, В. Н. Чекулаева, *Вестник МГУ*, № 4, 117 (1968).
58. H. Bodot, R. Lauricella, L. Piazzala, *Bull. Soc. chim. France*, **1968**, 984.
59. T. G. Traylor, A. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2746 (1963).
60. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **166**, 136 (1966).
61. W. L. Waters, *Tetr. Letters*, **1963**, 3769.
62. В. И. Соколов, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **148**, 867 (1963).
63. J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5475, 5483, 5493 (1959).
64. Избранные проблемы стереохимии, стр. 212, 213 (прим. н), Изд. «Мир», 1970.
65. T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 244 (1964).
66. A. Factor, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.*, **33**, 2607 (1968).
67. T. T. Tidwell, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.*, **33**, 2614 (1968).
68. T. G. Traylor, *Accounts Chem. Research*, **2**, 152 (1969).
69. J. A. Vernon, in: «Molecular Rearrangements», Part I. P. de Mayo (ed.), Interscience, New York, 1963.
70. J. K. Stille, S. C. Stinson, *Tetrahedron*, **20**, 1387 (1964).
71. Н. С. Браун, J. H. Kawakami, S. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1525 (1967).
72. K. C. Rande, S. Winstein, *Tetr. Letters*, **1964**, 3393.
73. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, Л. П. Приказчикова, *ЖОХ*, **32**, 2744 (1962).
74. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **5**, 174 (1969).
75. W. L. Waters, частное сообщение (цитируемое по⁶⁸).
76. Р. Тернер, в кн. «Теоретическая органическая химия», Издательство, 1963.
77. В. И. Соколов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1285.
78. F. T. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5326 (1968).
79. R. C. Fahey, in «Topics in Stereochemistry», v. 3, N. Allinger, E. L. Eliel (ed.), Wiley, New York, 1969.
80. Н. С. Браун, J. H. Kawakami, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 201 (1970).
- 81a. G. Spengler, H. Frömmel, R. Schärd, P. Faul, P. Lonsky, *Brennstoffchemie*, **37**, 47 (1956).
- 81b. C. E. Doring, H. G. Nathal, *J. prakt. Chem.*, (4), **22**, 59 (1963).
82. E. J. Corey, R. S. Glass, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2600 (1967).
- 82a. Н. Р. Лöffler, G. Schröder, *Tetr. Letters*, **1970**, 2119.
83. Н. С. Зефирова, В. И. Соколов, *Усп. хим.*, **36**, 243 (1967).
84. Э. Т. Липпмаа, В. И. Соколов, А. И. Оливсон, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **173**, 358 (1967).
85. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **1**, 1579 (1965).

86. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, 166, 136 (1966).
87. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1913.
88. Л. Л. Троицкая, Диссертация, МГУ, Москва, 1970.
89. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, Вопросы стереохимии (Одесса), № 2 (1972).
90. V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., 17, 323 (1969).
91. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2648.
92. В. Прелог, в кн. «Перспективы развития органической химии», Издательство, 1959.
93. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, П. В. Петровский, О. А. Реутов, ДАН СССР, 193, 834 (1970).
94. А. С. Соре, С. R. Ganellin, H. W. Johnson, T. V. Van Aucken, H. J. S. Winkler, J. Am. Chem. Soc., 85, 3276 (1963).
95. R. K. Sharma, B. A. Schoulters, P. D. Gardner, J. Org. Chem., 32, 241 (1967).
96. W. L. Waters, E. F. Kiefer, J. Am. Chem. Soc., 89, 6261 (1967).
97. W. L. Waters, W. S. Linn, M. C. Caserio, J. Am. Chem. Soc., 90, 6741 (1968).
98. R. D. Bach, J. Am. Chem. Soc., 91, 1771 (1969).
99. W. S. Linn, W. L. Waters, M. C. Caserio, J. Am. Chem. Soc., 92, 4018 (1970).
100. Н. В. Ненбест, В. Nicholls, J. Chem. Soc., 1959, 227.
101. S. Moon, В. Н. Waxman, J. Org. Chem., 34, 1157 (1969).
102. M. R. Johnson, B. Rickborn, Chem. Comm., 1968, 1075.
103. M. R. Johnson, B. Rickborn, J. Org. Chem., 34, 278 (1969).
104. J. Klein, R. Levene, Tetr. Letters, 1969, 4833.
105. G. H. Alt, D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 1954, 4284.
106. Э. Илиел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, Изд. «Мир», 1969, гл. 5.
107. J. E. Herz, E. Gonzalez, Ciencia (Mexico), 26, 29 (1968).
108. Н. С. Зефирова, В. Н. Чекулаева, Н. Д. Антонова, Л. Г. Гурвич, ДАН СССР, 192, 567 (1970).
109. W. K. Musker, G. L. Larson, Tetr. Letters, 1968, 3481.
110. D. Seyferth, Z. Naturforsch., 14b, 137 (1959).
111. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, 843; 1961, 88.
112. В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 795.
113. C. G. Krespan, J. Org. Chem., 25, 105 (1960).
114. P. E. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Org. Chem., 28, 184 (1963).
115. В. Л. Дуаткин, С. Р. Стерлин, В. И. Мартупов, И. Л. Кнунянц, Tetr. Letters, 1970, 1387.
116. R. S. Bly, R. S. Bly, J. Org. Chem., 28, 3165 (1963).
117. R. S. Bly, R. K. Bly, A. O. Bedenbanch, O. R. Vail, J. Am. Chem. Soc., 89, 881 (1967).
118. W. C. Baird, M. Buza, J. Org. Chem., 33, 4105 (1968).
119. T. P. Manolopoulos, M. Mednik, N. N. Lichtin, J. Am. Chem. Soc., 84, 2203 (1962).
120. G. Inglie, J. Schwarz, L. McLaren, J. Chem. Soc., 1962, 1014.
121. J. H. Leftin, N. N. Lichtin, Israel J. Chem., 3, 107 (1965).
122. Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, ДАН СССР, 177, 842 (1967).
123. H. Stetter, E. F. Schwarz, Chem. Ber., 101, 2464 (1968).
124. G. Spengler, T. Trommer, Brennstoff-Chem., 48, 19 (1967).
125. J. Hofman, T. Tomanek, L. Vodicka, S. Landa, Coll. Czech. Chem. Comm., 33, 2276 (1968).

126. P. Abley, F. J. McQuillin, D. E. Minnikin, K. Kusampan, K. Maskens, N. Polgar, Chem. Comm., 1970, 348.
127. V. G. Aranda, F. G. Beltran, J. B. Mur, Combustibles (Zaragoza), 25, 3 (1967); C. A. 68, 11063 (1968).
128. H. Herff, M. A. Osman, Tetrahedron, 24, 2205, 3887 (1968).
129. F. Toda, K. Akagi, Tetrahedron, 25, 3795 (1969).
130. A. C. Core, M. A. McKervey, N. M. Weinschenker, J. Org. Chem., 34, 2229 (1969).
131. В. С. Благовещенский, И. В. Казимирчик, М. И. Иванова, Н. С. Зефиоров, Ж. орг. хим., 6, 877 (1970).
132. J. W. Arsimon, H. Krehm, Canad. J. Chem., 47, 2865 (1969).
133. S. Moon, J. M. Takasis, B. H. Waxman, J. Org. Chem., 34, 2951 (1969).
134. J. Oda, J. Nakagawa, Y. Inouye, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 373 (1967).
135. M. Kawana, S. Emoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 618 (1967).
136. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения апетилловых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», 1968.
137. G. Drefahl, G. Haublein, Angew. Chem., 70, 166 (1958).
138. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, 1008.
139. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, М. А. Осипова, Изв. АН СССР, 1961, 1249.
140. G. Drefahl, D. Lorenz, J. prakt. Chem., 24, 106 (1964).
141. R. E. Dessy, W. L. Budde, C. Woodruff, J. Am. Chem. Soc., 84, 1172 (1962).
142. J. O. Glanville, J. M. Stewart, S. O. Grim, J. Organomet. Chem., 7, P9 (1967).
- 142a. G. R. Davies, W. Hewertson, R. H. Mais, P. G. Owston, C. G. Patel, J. Chem. Soc., 1970 A, 1873.
143. П. Б. Д. дела Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, Изд. «Мир», 1968.
144. Р. Х. Фрейдлина, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1945, 128.
145. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1947, 347.
146. A. Lattès, J. J. Perié, C. r., 262, 1591 (1966).
147. A. Lattès, J. J. Perié, Tetr. Letters, 1967, 5165.
148. J. J. Perié, A. Lattès, Tetr. Letters, 1969, 2289.
149. J. J. Perié, A. Lattès, Bull. Soc. chim. France, 1970, 583.
150. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1632.
151. C. H. Heathcock, Angew. Chem., Intern. Ed., 1969, 134.
152. D. Chow, J. H. Robson, G. F. Wright, Canad. J. Chem., 43, 312 (1965).
153. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 222.
154. J. Beger, D. Vogel, J. prakt. Chem., 311, 737 (1969).
155. H. C. Brown, J. T. Kurek, J. Am. Chem. Soc., 91, 5647 (1969).
156. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 5, 174 (1969).
157. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1634.
158. D. M. Ballard, A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, Chem. Comm., 1969, 815.
159. E. Schmitz, A. Rieche, O. Brede, J. prakt. Chem., 312, 30 (1970).
160. E. Schmitz, O. Brede, J. prakt. Chem., 312, 43 (1970).
161. В. И. Соколов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1089.

162. A. J. Bloodworth, R. J. Вунсе, Chem. Comm., 1970, 753; J. Chem. Soc., 1971 C, 1453.
163. G. B. Ваштап, G. L. Whitehouse, J. Org. Chem., 32, 2303 (1967).
164. В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Т. В. Годовикова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 1042.
165. В. А. Тартаковский, Л. А. Никонова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 607.
166. Н. С. Зефирова, Л. Н. Приказчикова, Ю. К. Юрьев, ДАН СССР, 152, 869 (1963).
167. В. А. Тартаковский, Н. С. Зефирова, В. Н. Чекулаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1638.
168. R. L. Rowland, W. L. Perry, H. L. Friedmaп, J. Am. Chem. Soc., 73, 1040 (1951).
169. С. В. Аракелян, Л. Г. Рашидян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, сер. хим., 17, 173 (1964).
170. Ю. В. Киссин, И. П. Белецкая, Высокомол. соед., Б11, 297 (1969).
171. J. L. Jerrow, D. Gray, W. D. Closson, J. Org. Chem., 36, 3511 (1971).
172. J. G. Traupman, G. R. Franzen, C. A. Knesel, D. J. Northington, J. Org. Chem., 32, 3286 (1967).
173. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1913.
174. А. Б. Семеновский, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2155.
175. E. E. van Tamelen, Accounts Chem. Research, 1, 111 (1968).
176. W. P. Neumann, U. Blaukat, Angew. Chem., Intern. Ed., 8, 611 (1969).
177. H. C. Brown, P. J. Geoghegan, J. Am. Chem. Soc., 89, 1522 (1967); J. Org. Chem., 35, 1844 (1970).
178. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Am. Chem. Soc., 89, 4744 (1967).
179. G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Am. Chem. Soc., 90, 947 (1968).
180. В. И. Соколов, Ю. А. Устынюк, О. А. Реутов, ДАН СССР, 173, 1103 (1967).
181. Y. Saito, M. Matsuo, Chem. Comm., 1967, 961.
182. W. Kitching, A. J. Smith, P. R. Wells, Austr. J. Chem., 21, 2395 (1968).
183. В. И. Соколов, В. В. Башилов, О. А. Реутов, ДАН СССР, 188, 127 (1969).
184. J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, Tetr. Letters, 1969, 3521.
185. М. Коѳог, М. Gumulka, Tetr. Letters, 1969, 3067.
186. W. Treibs, G. Lucius, H. Kogler, H. Breslaueг, Lieb. Ann., 581, 59 (1953).
187. K. B. Wibers, S. D. Nielsen, J. Org. Chem., 29, 3353 (1964).
188. S. Wolfe, P. G. C. Campbell, Proceedings of the XII International Conference on Coordination Chemistry, p. 54, Sydney, 1969.
189. E. C. Blosser, Steroids, 14, 725 (1969).
190. И. В. Соколов, Н. Б. Родина, О. А. Реутов, ЖОХ, 36, 955 (1966).
191. В. И. Соколов, Н. Б. Родина, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 3, 2089 (1967).
192. И. В. Соколов, В. В. Башилов, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 6, 888 (1970).
193. В. К. Потапов, Ю. С. Шабаров, Р. Я. Левина, ЖОХ, 34, 2512 (1964).
194. W. J. Irwin, F. J. McQuillin, Tetr. Letters, 1968, 1937.
- 194a. S. E. Binns, R. H. Cragg, R. D. Gillard, B. H. Heaton, M. F. Pilbrow, J. Chem. Soc., 1969A, 1227.

195. S. J. Cristol, F. R. Stermitz, P. S. Ramey, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4939 (1956).
196. M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2245, 2248 (1963).
197. V. I. Sokolov, N. B. Rodina, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 477 (1969).
198. J. D. Petke, J. L. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3338 (1968).
199. R. M. Babb, P. D. Gardner, *Chem. Comm.*, **1968**, 1678.
200. B. И. Соколов, *ДАН СССР*, **197**, 362 (1971).
201. H. J. Kabbe, *Lieb. Ann.*, **656**, 204 (1962).
202. C. B. Anderson, S. Winstein, *J. Org. Chem.*, **28**, 605 (1963).
203. K. Ichikawa, S. Uemura, T. Sugita, *Tetrahedron*, **22**, 407 (1966).
204. K. Ichikawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **32**, 493 (1967).
205. W. Sanne, O. Schlichting, *Angew. Chem.*, **75**, 156 (1963).
206. S. Uemura, A. Tabata, M. Okano, K. Ichikawa, *Chem. Comm.*, **1970**, 1630.
207. R. J. Ouellette, G. Kordosky, C. Levin, S. Williams, *J. Org. Chem.*, **34**, 4104 (1969).
208. R. J. Ouellette, D. Miller, A. South, R. D. Robins, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 971 (1969).
209. J. E. Byrd, L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *Chem. Comm.*, **1971**, 40.
210. F. A. L. Anet, *Tetr. Letters*, **1964**, 3399.
211. K. A. Hofmann, J. V. Narbutt, *Ber.*, **41**, 1625 (1906).
212. J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2496, 3413.
213. J. K. Stille, R. A. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5135 (1966).
214. M. Green, R. J. Hancock, *J. Chem. Soc.*, **1967 A**, 2054.
215. R. Palumbo, A. DeRenzi, A. Panunzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3874 (1969).
216. C. B. Anderson, B. J. Burreson, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 181 (1967).
217. H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2387 (1968).
218. M. Tada, J. Kuroda, T. Sato, *Tetr. Letters*, **1969**, 2871.
219. J. K. Stille, L. F. Hines, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1798 (1970).
220. J. K. Stille, D. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1274 (1970).
221. W. A. Whitia, H. M. Powell, L. M. Venanzi, *Chem. Comm.*, **1966**, 310.
222. C. Panattoni, G. Bombieri, E. Forsellini, B. Crociani, U. Belluco, *Chem. Comm.*, **1969**, 187.
223. U. Belluco, B. Crociani, R. Pietropaolo, P. Uguagliati, *Inorg. Chim. Acta Revs.*, **3**, 19 (1969).
224. P. D. Kaplan, P. Schmidt, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4175 (1958).
225. A. Panunzi, A. DeRenzi, R. Palumbo, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2879 (1969).
226. M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. chim. France*, **1951**,
227. J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
228. P. Дж. Пирсон, И. Зонгстад, *Усп. хим.*, **38**, 1223 (1969).
229. W. Hewertson, I. C. Taylor, *Chem. Comm.*, **1970**, 420.
230. A. C. Cope, J. M. Kliegman, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 287 (1967).
231. T. Yukawa, S. Tsutsumi, *Inorg. Chem.*, **7**, 1458 (1968).
232. M. A. Schwartz, T. J. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4007 (1969).
233. D. R. Coulson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 201 (1969).
234. J. Tsuji, *Adv. Org. Chem.*, **6**, 109 (1969).
235. R. Hüttel, *Synthesis*, **1**, 225 (1970).
236. J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1968 A**, 190.

237. P. Uguagliati, B. Crociani, U. Belluco, *J. Chem. Soc.* 1970 A, 363.
238. И. И. Моисеев, π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов Изд. «Наука», 1970.
239. A. Panunzi, A. DeRenzi, G. Paiaro, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 475 (1967).
240. A. Panunzi, A. DeRenzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3588 (1970).
241. M. L. H. Green, A. G. Massey, J. T. Moelwyn-Hughes, P. L. I. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, 8, 511 (1967).
242. B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, 1968, 464.
243. D. D. Davis, C. E. Gray, *J. Organomet. Chem.*, 18, P1 (1969).
244. H. C. Brown, M. H. Rei, *Chem. Comm.*, 1969, 1296.
245. H. C. Brown, K. T. Lui, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3502 (1970).
246. A. M. Kiwan, A. A. Abdel-Hamid, M. F. R. Fonda, *J. Organomet. Chem.*, 23, 19 (1970).
247. R. D. Bach, H. F. Henneike, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5589 (1970).
248. P. Chamberlain, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, 1970 B, 1382.
249. D. J. Pasto, J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7480 (1970).
250. M. Malaiyandi, G. F. Wright, *Canad. J. Chem.*, 41, 493 (1963).
251. И. М. Василькевич, Е. А. Шнлов, *Укр. хим. ж.*, 32, 474, 947 (1966).
252. H. J. Franz, W. Höbold, R. Höhn, G. Müller-Hagen, R. Müller, W. Pritzkow, H. Schmidt, *J. prakt. Chem.*, 312, 622 (1970).
253. G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6611 (1970).
254. J. Strating, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *Chem. Comm.*, 1969, 907.
255. J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, *Tetr. Letters*, 1970, 4579.
255. J. E. Byrd, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6967 (1970).
257. M. Кобор, M. Gumulka, *Tetr. Letters*, 1969, 3521.
258. D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1610 (1961).
259. Н. А. Несмеянов, В. М. Новиков, ДАН СССР, 162, 350 (1965).
260. Н. А. Несмеянов, В. М. Новиков, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, 2, 942 (1966).
261. G. Nagendrappa, D. Devarabhakara, *Tetr. Letters*, 1970, 4687.
262. N. L. Weinberg, *Tetr. Letters*, 1970, 4823.
263. W. F. Bryant, T. H. Kinstle, *J. Organomet. Chem.*, 24, 675 (1970).
264. S. Bentham, P. Chamberlain, G. H. Whitham, *Chem. Comm.*, 1970, 1528.
265. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, Т. К. Устынюк, *ЖОХ*, 30, 359 (1960).
266. Н. Б. Родина, Канд. диссертация, МГУ, 1971.
267. A. DeVoer, C. H. DePuу, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4008 (1970).
268. D. V. Brown, *J. Organomet. Chem.*, 24, 787 (1970).
269. C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2553.
270. E. C. Taylor, A. McKillop, *Accounts Chem. Res.*, 3, 338 (1970).
271. R. J. Ouellette, S. Williams, *J. Org. Chem.*, 35, 3210 (1970).
272. D. A. White, *J. Chem. Soc.*, 1971 A, 143.
273. L. Busetto, A. Palazzi, R. Ros, U. Belluco, *J. Organomet. Chem.*, 25, 207 (1970).
274. B. T. Golding, H. L. Holland, U. Horn, S. Sakrikar *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 9, 959 (1970).
275. G. N. Schrauzer, J. H. Weber, T. M. Beckham, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7078 (1970).
276. G. N. Schrauzer, J. W. Sibert, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1022 (1970).
277. D. D. Davis, C. E. Gray, *J. Org. Chem.*, 35, 1303 (1970).

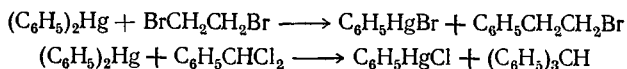
278. A. W. P. Jarvie, *Organomet. Chem. Revs.*, **6**, 153 (1970).
279. L. H. Sommer, R. E. Van Strien, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3056 (1949).
280. D. D. Davis, R. L. Chambers, H. T. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, **25**, C13 (1970).
281. H. G. Kuivila, N. M. Scarpa, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6990 (1970).
282. G. A. Olah, P. R. Clifford, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1261, 2320 (1971).
283. Т. Г. Трейлор, Пленарная лекция на V Международном Конгрессе по металлоорганической химии, Москва, 1971.
284. J. J. Perié, J. P. Laval, J. Roussel, A. Lattes, *Tetr. Letters*, **1971**, 4399.
285. J. J. Perié, J. P. Laval, A. Lattes, *C. r.*, **272**, 1141 (1971).
286. H. Christol, F. Plénat, J. Revel, *Bull.*, **1971**, 4537.
287. K. A. Patnaik, P. L. Noyak, M. K. Pont, *Indian J. Chem.*, **8**, 722 (1970).
288. А. П. Крешков, Л. Н. Балятинская, С. М. Чеснокова, Т. В. Курченко, *ЖОХ*, **41**, 2513 (1971).
289. R. D. Bach, R. F. Richter, *Tetr. Letters*, **1971**, 3915.
290. R. D. Bach, R. N. Brummel, R. F. Richter, *Tetr. Letters*, **1971**, 2879.
291. D. J. Pasto, J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6902, 6909 (1971).
292. T. Shirafuji, I. Yamamoto, H. Nozaki, *Tetr. Letters*, **1971**, 4709.
293. C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen, K. Schaffner-Sabba, *Helv. chim. acta*, **53**, 1618 (1970).
294. C. Ganter, K. Wiener, *Helv. chim. acta*, **53**, 1693 (1970).
295. D. H. Ballard, A. J. Bloodworth, *J. Chem. Soc.*, **1971 C**, 945.
296. D. M. Barlex, R. D. M. Kemmitt, G. W. Littlecott, *Chem. Comm.*, **1971**, 199.
297. S. J. Betts, A. Harris, R. N. Haszeldine, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.*, **1971 A**, 3699.
298. R. N. Haszeldine, R. J. Lunt, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.*, **1971 A**, 3705.
299. L. Ebersson, L. Gomez-Gonzales, *Chem. Comm.*, **1971**, 263.
300. M. A. Bennett, R. Watt, *Chem. Comm.*, **1971**, 94, 95.
301. В. И. Соколов, Н. Б. Родина, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, в печати.
302. P. M. Henry, G. A. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1494 (1971).
303. S. Wolfe, P. G. C. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1497, 1499 (1971).
304. P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1527 (1972).
305. В. И. Соколов, В. В. Башилов, П. В. Петровский, О. А. Реутов (в печати).
306. W. C. Baird, J. H. Surridge, *J. Org. Chem.*, **37**, 1182 (1972).
307. Б. М. Михайлов, *ДАН СССР*, **204**, 1366 (1972).

РАЗНЫЕ РЕАКЦИИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

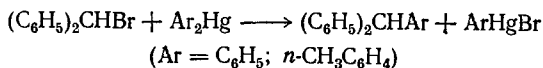
В этой главе будут рассмотрены на материале почти исключительно ртутноорганических соединений некоторые сравнительно мало изученные реакции, связанные с разрывом, а иногда и с образованием связи углерод — металл.

АЛКИЛДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

Первые попытки провести алкилирование ртутноорганических соединений были сделаны более 100 лет назад. Как правило, при этом образовывались смеси продуктов, что можно объяснить разложением исходных соединений. Продукты алкилирования были выделены в единичных случаях. Дифенилртуть с дибромэтаном при нагревании до 180—200 °С в запаянной трубке в течение нескольких часов давала β -фенилэтилбромид¹. В аналогичных условиях с бензальхлоридом получался трифенилметан².



Систематическое исследование реакционной способности галоидных алкилов по отношению к ди-*n*-толилртути провели Уитмор и Тэрман³. При кипячении в толуоле в течение 300 *ч* большинство AlkNaI не вступало в реакцию, в некоторых случаях был выделен только $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgNaI}$. Алкилирование Ar_2Hg удалось осуществить при нагревании с бензгидрилбромидом в толуоле:



4-(Хлормеркур)-дифениловый эфир реагирует с хлористым бензилом в довольно жестких условиях (6—8 *ч* при 110 °С или 2 *ч* при 150 °С), причем наряду с 4-бензилдифениловым эфиром образуется 4,4'-добензилдифениловый эфир⁴. Для объяснения образования добензилированного продукта авторы предположили, что выделяющаяся сулема ртутирует монобензилдифениловый эфир и получившееся соединение реагирует со следующей молекулой алкилирующего агента. Предложенный механизм подтверждается реакцией дифенилового эфира с хлористым бензилом в присутствии сулемы, которая приводит к тем же продуктам, что и реакция моно-

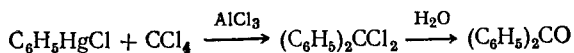
меркурированного дифенилового эфира с хлористым бензилом. Если пара-положение во втором бензольном кольце занято, как, например, в случае 4'-бром-4-(хлормеркур)-дифенилового эфира, то реакция с хлористым бензилом приводит только к монобензилированному продукту. При использовании в качестве алкилирующего агента *трет*-амилхлорида был получен моноалкилированный дифениловый эфир.

Хлористая α -фурилртуть с хлорметилфураном в эфире после перемешивания при комнатной температуре в течение 24 ч дает 9,5% дифурилметана⁶. Диферроценилртуть при кипячении в бензоле с трифенилхлорметаном в течение 4 ч дает 18% трифенилферроценилметана⁶. Таким образом, алкилирование ароматических ртутноорганических соединений проходит с трудом даже в довольно жестких условиях.

При действии трифенилхлорметана в пиридине на 5-(хлормеркур)фурфуриловый спирт происходит протолиз и образуется трифенилметилловый эфир фурфурилового спирта⁷.

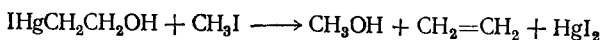
Связь углерод — ртуть необычайно легко разрывается при действии хлористого или бромистого аллила на *о*-(хлормеркур)-фенол в пиридине: уже при -10°C в течение нескольких минут происходит количественное выделение галоидной ртути⁸ (однако авторам удалось выделить лишь комплекс галоидной ртути с пиридином и галоидным аллилом). Этот результат является неожиданным, так как обычно при нагревании меркурированных фенолов и анилинов с галоидными алкилами, например с иодистым метилом, связь C—Hg не затрагивается; в случае фенолов образуются меркурированные алкоксибензолы⁹, а в случае аминов — меркурированные четвертичные основания¹⁰. Для протекания обеих реакций можно предложить два механизма, а именно: под действием атакующего агента происходит разрыв связи O—H и выделяется галоидоводород, который затем расщепляет связь C—Hg (т. е. разрыв связи C—Hg не связан с реакцией алкилирования), и, что менее вероятно, под действием алкилирующего агента происходит разрыв связи C—Hg и продукт алкилирования подвергается вторичным превращениям. Поэтому нельзя утверждать, что в данном случае протекает алкилирование по связи углерод — ртуть.

Найдено, что алкилирование фенилмеркурхлорида четыреххлористым углеродом легко протекает в присутствии хлористого алюминия¹¹. После нагревания реакционной смеси в течение 1 ч при 90°C был получен с 66%-ным выходом бензофенон:

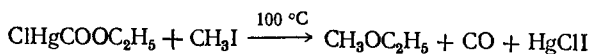


Эта реакция является первым примером катализируемого алкилирования ароматических ртутноорганических соединений в мягких условиях.

Действие галоидных алкилов на продукты оксимеркурирования олефинов приводит к элиминированию непредельного соединения¹²

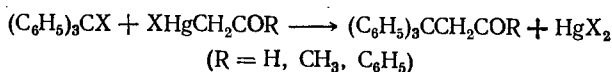


так же как алкилирование карбэтоксимеркурхлорида¹³ привело к выделению окиси углерода

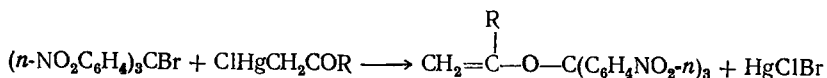


что послужило основанием для гипотезы о комплексном строении этих соединений (см. гл. 4).

Примеры алкилирования алифатических ртутноорганических соединений, в которых связь С—Hg не активирована сопряжением, неизвестны, но даже активированные соединения реагируют только с наиболее активными галоидными алкилами. Так, α-меркурированные карбонильные соединения¹⁴⁻¹⁷ в мягких условиях, когда они не разлагаются, не алкилируются большинством галоидных алкилов. Только тритилбромид (или хлорид) дает с высоким выходом С-алкилированные продукты.



Однако три-(*n*-нитрофенил)-бромметан атакует исключительно кислород с образованием соответствующих виниловых эфиров¹⁴



что связано, вероятно, с повышенной электрофильностью агента.

Была предпринята попытка катализировать¹⁸ реакцию алкилирования добавкой SnCl₄. При алкилировании хлормеркурацетальдегида разными алкилирующими агентами в присутствии SnCl₄ и без него продукты алкилирования были получены со следующими выходами (в %):

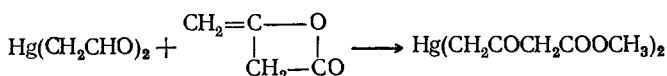
	Без катализатора	SnCl ₄ [(эквимолярное количество)]
(C ₆ H ₅) ₂ CHX	0*	37
(C ₆ H ₅) ₂ CClCH ₃	7,5	8,0
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CHClC ₆ H ₅	70	—
(CH ₃) ₃ CCl	0	0

* По данным¹⁹, дифенилбромметан в бензоле реагирует с CINHgCH₂CHO, давая продукт С-алкилирования с выходом 20%.

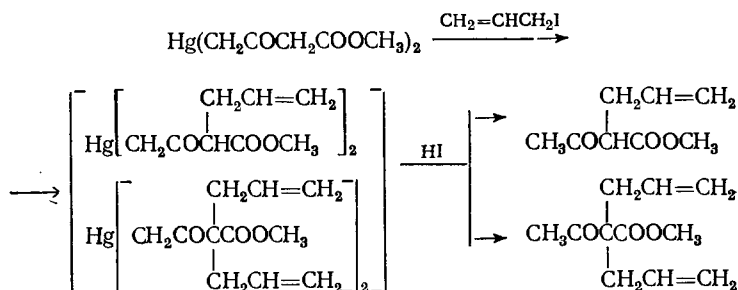
При алкилировании меркур-бис-ацетальдегида Hg(CH₂CHO)₂ иодистым бутилом реакция протекала с переносом реакционного центра²⁰. Однако с Hg(CH₂COOCH₃)₂ иодистый бутил не реагировал.

Продукт реакции димера кетена с меркур-бис-ацетальдегидом

или ацетатом ртути в метиловом спирте²¹, оказавшийся γ -меркурированным ацетоуксусным эфиром, что установлено с помощью ПМР-спектроскопии²²

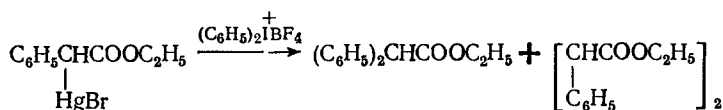


не реагирует с галоидными *n*-алкилами даже при длительном нагревании. Реакция его с иодистым аллилом приводит к сложной смеси продуктов, содержащих аллильную группу только при α -, но не при γ -углеродном атоме. Первичные продукты демеркурируются выделяющимся в ходе реакции иодистым водородом:



Таким образом, при алкилировании α -меркурированных карбонильных соединений и сложных эфиров иногда получают продукты С-алкилирования.

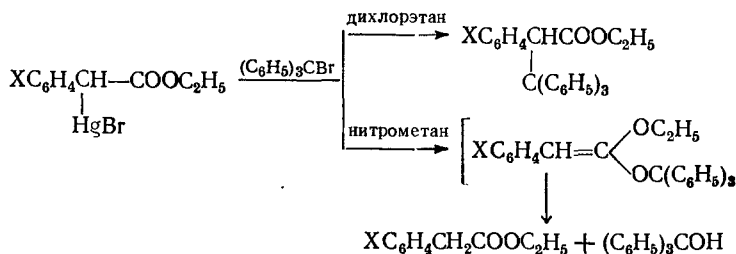
Описан один пример замещения ртути при углероде бензильного типа на фенильную группу²³. Арилирование осуществляли действием борфторида дифенилиодония при длительном нагревании в диметилсульфоксиде или диметилформамиде:



Выход продукта С-арилирования весьма мал; одновременно образуется эфир 1,2-дифенилантарной кислоты (несомненно, продукт радикальной реакции), так что механизм образования дифенилуксусной кислоты неясен.

Первые шаги к установлению механизма алкилирования ртутьноорганических соединений были сделаны на примере реакции с наиболее активным галогенидом — трифенилбромметаном^{24, 25}. Удалось найти условия, когда в реакцию вступают не только α -карбониль-

ные, но и другие ртутноорганические соединения*. Высокая реакционная способность Ag_3CBr ограничивает круг возможных растворителей сравнительно инертными (дихлорэтан, нитрометан, ацетонитрил). Состав продуктов алкилирования эфиров α -броммеркурарилуксусных кислот зависит от растворителя:



При проведении реакции в дихлорэтано электрофильная атака осуществляется только по углероду (этиловый эфир тетрафенилпропионовой кислоты выделен с выходом 80%). Анализ продуктов реакции методом тонкослойной хроматографии показывает наличие лишь следов соединений, образующихся в результате атаки по кислороду. ИК-Спектры реакционной смеси не содержат полос поглощения, характерных для ацеталей кетенов. Введение заместителей в бензольное кольцо ($X = n\text{-(CH}_3)_3\text{C}$, $n\text{-NO}_2$) не изменяет направления атаки.

Применение в качестве растворителя нитрометана привело к почти полному изменению направления реакции**. Препаративно были выделены этиловый эфир фенилуксусной кислоты и трифенилкарбинол, образующиеся, по-видимому, в результате разложения ацетала кетена под действием нитрометана. Заместители в бензольном кольце фенилуксусной кислоты не влияют на направление реакции. Соль ртути, выделяющаяся в процессе реакции в нитрометане или специально добавленная в избытке, не вызывает изомеризации О-продукта в С-продукт (возможно, вследствие нестабильности О-продукта в этом растворителе), как это происходит в случае силил-оксвиниловых эфиров²⁶.

Бромная ртуть, выделяющаяся в ходе реакции, образует, как и другие кислоты Льюиса, комплекс с Ag_3CBr , что приводит к изменению природы алкилирующего агента. Поэтому кинетические измерения проводились в условиях полного комплексобразования

* Получение ферроценилтрифенилметана из трифенилхлорметана и диферроценилртути было описано ранее²⁷.

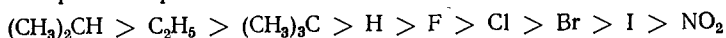
** При аналогичной реакции между R_3SiI и эфирами меркур-бис-уксусной кислоты²⁶ направление атаки также меняется в зависимости от природы растворителя: в бензоле и CCl_4 силилирование происходит по кислороду, а в дихлорэтане и CHCl_3 — по углероду. Эти изменения должны быть интерпретированы на основании общих закономерностей, управляющих реакционной способностью амбидентных систем.

(большой избыток HgBr_2) в нитрометане с трифенилбромметаном, а в дихлорэтано — с три-(*n*-толил)-бромметаном, поскольку $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ в этом растворителе реагирует чрезвычайно быстро. Независимо от того, происходит атака по кислороду или по углероду, влияние заместителей в пара-положении бензольного кольца эфиров α -броммеркурарилюксовых кислот одинаково (табл. 36).

Таблица 36. Скорости алкилирования этиловых эфиров α -броммеркурарилюксовых кислот $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ триарилбромметаном

X	HgBr в нитрометане и дихлорэтано ²⁹			
	k_2 , л/(моль·сек)	$k_{\text{отн}}$	k_2 , л/(моль·сек)	$k_{\text{отн}}$
	В нитрометане (при 35 °C)		В 1,2-дихлорэтано (при 50 °C)	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	28,3	5,6	25,7	3,35
CH_3CH_2	27	5,3	21,8	2,83
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	7,4	1,46	10,3	1,34
H	5,1	1	7,7	1
F	4,9	0,98	5,1	0,66
Cl	4,4	0,86	2,9	0,58
Br	3,3	0,64	2,2	0,29
I	2,8	0,56	1,9	0,25
NO_2	2,1	0,42	1,4	0,18

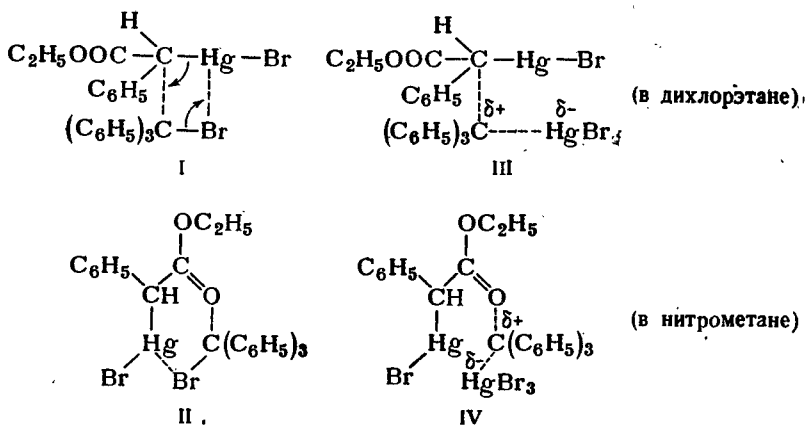
Электронодонорные заместители ускоряют, а электроноакцепторные тормозят реакцию²⁹:



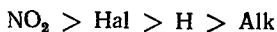
К обеим сериям реакций применимо уравнение Гамметта, но выпадает точка, соответствующая нитрогруппе, причем для реакции в дихлорэтано (алкилирование по углероду) лучшую корреляцию дают σ -константы Гамметта, $\rho = -2,5$, а для реакции в нитрометане (алкилирование по кислороду) — соответственно σ^+ -константы Окамото—Брауна, $\rho = -2,1$. Интересно, что в обоих растворителях добавка бромной ртути приводит к уменьшению скорости реакции.

Известно, что комплексы галоидных алкилов с льюисовыми кислотами более поляризованы и являются более сильными алкилирующими агентами, чем сами галоидные алкилы. Показано, что это касается и металлоорганических соединений¹¹. Так, алкилирование и ацилирование оловоорганических соединений, а также дифенилртути и фенилмеркурбромиды облегчается в присутствии хлористого алюминия. Поэтому полученный результат торможения реакции бромной ртутью мог показаться аномальным. Более того, оказалось, что с более сильной кислотой Льюиса — четыреххлористым оловом, образующим с трифенилбромметаном ионизированное соединение,

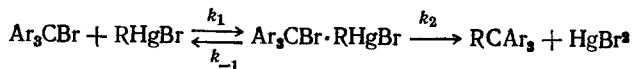
реакция вообще не происходит. Отрицательный результат был получен также при использовании чисто ионного трифенилметилперхлората. По-видимому, при алкилировании триарилбромметаном и его комплексом с бромной ртутью образуются разные структуры переходных состояний: замкнутая (I или II) в случае трифенилбромметана и более открытая (III или IV) в случае его комплекса с бромной ртутью:



Это предположение подтверждается изучением влияния заместителей в отсутствие бромной ртути. Для изучения кинетики использован три-(*n*-толил)-бромметан, так как в этих условиях реакция с тритилбромидом идет в обоих растворителях с очень большой скоростью. Оказалось, что влияние заместителей, находящихся в бензольном кольце ртутноорганического соединения, в отсутствие HgBr_2 полностью инвертировано: реакция ускоряется электроноакцепторными и тормозится электронодонорными заместителями:



К сожалению, поскольку строгое кинетическое изучение в этих условиях невозможно из-за влияния выделяющейся бромной ртути, полученные результаты носят качественный характер. При сливании растворов происходит резкое увеличение оптической плотности, что, по-видимому, связано с быстрым образованием комплекса $\text{Ar}_3\text{CBr} \cdot \text{RHgBr}$, и последующее ее падение, обусловленное внутримолекулярной реакцией. Суммарный порядок реакции становится первым, что подтверждено изучением] скорости реакции при различных концентрациях реагентов.



Стадия образования комплекса является предкинетической.

Различие в скоростях реакции для изученных заместителей, по-видимому, не связано с различной концентрацией образующихся комплексов, так как оптические плотности растворов (полученные экстраполяцией кривых $D = f(\tau)$ к $\tau = 0$) практически совпадают.

Обращение влияния заместителей при комплексообразовании, вызванное изменением соотношения нуклеофильности и электрофильности одного из реагентов, в другом варианте наблюдалось³⁰ для изотопного обмена ртутноорганических соединений (см. стр. 26). В данном случае уменьшение способности к нуклеофильному содействию, по-видимому, перекрывает повышенную электрофильность тритильного углерода. При варьировании концентрации HgBr_2 в дихлорэтано удалось зафиксировать соотношение реагентов, при котором происходит изменение влияния заместителей (табл. 37).

Таблица 37. Влияние бромной ртути на скорость алкилирования замещенных ртутированных эфиров $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

X	Время полупревращения ($\tau_{1/2}$ в мин) при разных соотношениях $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{HgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5 : \text{HgBr}_2 : \text{Ar}_3\text{CBr}$			
	HgBr			
	три-(<i>n</i> -толил)-бромметаном Ar_3CBr в дихлорэтано			
	1:1:1	1:2:1	1:4:1	1:10:1
C_2H_5	7,0	9,0	14,5	21,0
H	6,0	8,0	14,0	27,0
Cl	4,5	7,5	13,5	40,0
I	2,5	7,0	14,0	51,0

При переходе от трифенилбромметана к более ионизированному три-(*n*-толил)-бромметану скорость реакции уменьшается, а с три-(*n*-нитрофенил)-бромметаном, который вообще не ионизирован, алкилирование не происходит вовсе. Все эти данные указывают на важность оптимального соотношения между электрофильной и нуклеофильной активностью двух реакционных центров молекулы. Этому требованию удовлетворяют алкилирующие агенты, в которых ионность связи C—Br находится в некоторых пределах: связь ни чисто ионная, ни чисто ковалентная.

Дальнейшее подтверждение этому было найдено при изучении действия различных кислот Льюиса. Наибольший каталитический эффект при алкилировании и ацилировании различных R_2Hg показал бромистый алюминий, который, по-видимому, и дает такой оптимально поляризованный комплекс, где возможно осуществление циклического переходного состояния и положительный заряд на электрофильном углероде достаточно велик. Менее реакционно-способные ArHgX алкилируются в присутствии иодида тетрабутил-аммония, который снимает ингибирующее действие выделяющейся

HgBr_2 , а возможно, также превращает Ag_3CBr в более активный Ag_3Cl .

Исследование алкилирования арилмеркургалогенидов^{31, 32} показало, что они не образуют комплексов с Ag_3CBr и реакция следует второму порядку. Бромная ртуть тормозит реакцию, но не изменяет порядка влияния заместителей ($\text{CH}_3 > \text{H} > \text{NO}_2$). Переходное состояние, по-видимому, имеет структуру, близкую к открытой, что связано с большей подверженностью арильного радикала электрофильной атаке и пониженной склонностью ртути в AgHgX к координации. В случае арилмеркургалогенидов удается провести алкилдемеркурирование достаточно сильным электрофилом (третилперхлоратом) без нуклеофильного содействия.

Для устранения тормозящего влияния HgBr_2 алкилирование $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ трифенилбромметаном проводили в присутствии избытка $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NI}$ (при этом количественно образуется тетрафенилметан). В таких условиях было кинетически исследовано поведение различных замещенных фенилмеркурбромидов, содержащих заместитель X в пара-положении кольца (табл. 38).

Таблица 38. Константы скорости и параметры активации реакции алкилирования замещенных фенилмеркурбромидов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{HgBr}$ трифенилбромметаном в присутствии избытка иодид-иона^{31, 32}

X	k_2 (при 20 °C) л/(моль·сек)	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
CH_3O	35,5	15,6	-0,2
C_6H_5	9,2	15,8	-2,4
CH_3	6,6	15,2	-5,1
H	2,0	15,6	-6,7
I	0,55	16,0	-6,9
COOC_2H_5	0,25	15,5	-7,1
NO_2	0,11	16,1	-7,9

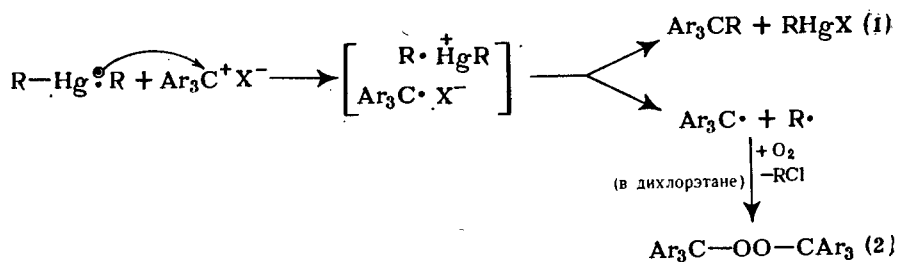
Скорость реакции при практически постоянной энергии активации определяется энтропийным фактором. Влияние заместителей описывается уравнением Юкава — Цуно с $\rho = -1,68$, $r = 0,75$.

При изучении алкилирования более реакционноспособных симметричных соединений R_2Hg ^{33, 37} было обнаружено, что наряду с продуктом алкилдемеркурирования образуется перекись трифенилметила, количество которой возрастает по мере увеличения полярности растворителя и ускорения реакции соответствующими заместителями. Направление реакции различно для арильных и алкильных производных. Состав продуктов реакции между триарилбромметаном и диарил- или дивинилртутью зависит от растворителя.

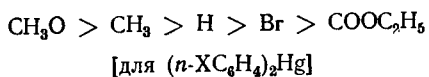
Соотношение выходов перекиси $[(C_6H_5)_3CO]_2$ и продукта алкилирования $(C_6H_5)_3CR$ в зависимости от R в R_2Hg оказалось следующим:

R в R_2Hg	В дихлорэтано	В бензоле
$CH_2=CH$	90/10	30/70
C_6H_5	60/40	15/85
$n-CH_3OC_6H_4$	100/0	—
$n-ClC_6H_4$	20/80	—

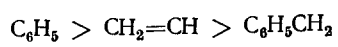
В отсутствие кислорода воздуха методом ЭПР в системе было зарегистрировано возникновение радикала $(C_6H_5)_3C\cdot$, из которого, несомненно, и образуется перекись. Это свидетельствует о том, что в реакционном комплексе происходит одноэлектронный перенос, причем донором электрона является ртутноорганическое соединение. Механизм взаимодействия можно описать схемой, включающей стадию передачи электрона от R_2Hg к триарилметильному катиону или к поляризованной молекуле Ar_3CBr :



Образующиеся радикалы либо рекомбинируют в «клетке» (1), либо выходят из нее и претерпевают дальнейшие превращения (2). Преобладающее направление определяется растворителем, но механизм этого влияния неизвестен. Как и в случае $AgHgHal$, заместители в Ag_2Hg располагаются по их влиянию на скорость реакции в следующий ряд:



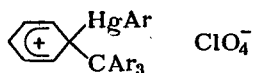
Общее влияние природы радикалов в R_2Hg



также соответствует представлениям о бимолекулярном электрофильном замещении.

Авторы³⁷ считают, что одноэлектронный перенос имеет место и в реакции Ar_3CBr с $AgHgBr$, где удалось методом ЭПР зафиксиро-

вать образование радикала $(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot$ в дихлорэтано. Предлагаемый механизм согласуется с наблюдаемыми закономерностями и требования его совпадают с требованиями электрофильного замещения. В настоящее время нельзя сказать, происходит ли перенос электрона в кинетически лимитирующей стадии или этой стадией является образование σ -комплекса типа



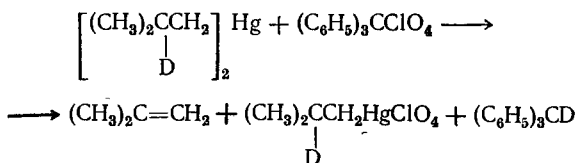
В пользу существования в растворе парамагнитных частиц, образующихся из Ar_3CX при тритилдемеркурировании $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$, свидетельствуют данные ЯМР³³⁻³⁷. При этом наблюдается эффект химически индуцированной динамической поляризации ядер протонов Ar_3CBr и продукта реакции $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CAr}_3$, что указывает на образование последнего из частиц радикальной природы.

Динамическая поляризация ядер вследствие химического процесса (ХПЯ), впервые обнаруженная в 1967 г.^{38, 39}, быстро становится инструментом исследования механизмов химических реакций⁴⁰. Благодаря предоставляемой методом ХПЯ уникальной возможности проследить судьбу промежуточных парамагнитных частиц в стабильных продуктах, удалось обнаружить участие радикальных промежуточных частиц в реакциях, которые традиционно считались несомненно гетеролитическими (см., например,⁴¹⁻⁴²). Возможно, что участие ртутноорганических соединений в процессе одноэлектронного переноса открывает новые перспективы для исследования механизмов реакций металлоорганических соединений вообще. Следует указать, что ранее наблюдался одноэлектронный перенос в системе фенилмеркурацетат — ферроцен в присутствии HClO_4 , где акцептором электрона служил фенилмеркурацетат⁴³.

Экстраполяция результатов, полученных для некоторой реакции с участием субстратов, обладающих экстремальными свойствами, на механизм реакции в общем случае является довольно опасной процедурой. Поэтому следует соблюдать большую осторожность при трактовке новых данных по одноэлектронному переносу, который в ряде случаев наблюдался для реакций, ранее считавшихся гетеролитическими. Открытие того факта, что эти системы иногда могут предпочитать гомолитический путь, представляет собой крупный вклад в изучение механизмов реакций. Однако ближе к истине представляется точка зрения, что переходное состояние в одних случаях может иметь характер ионной пары, а в других — ион-радикальной пары.

Преобладающим направлением реакции диалкилртути с тритилперхлоратом в дихлорэтано является не алкилирование, а отрыв гидрид-иона катионом Ar_3C^+ из β -положения по отношению к атому ртути³⁵. Применение избирательно дейтерированной диизобутил-

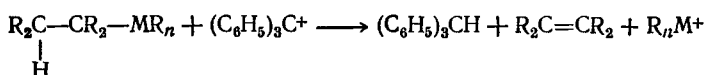
ртути позволило установить, что именно β -водород переходит в молекулу трифенилметана:



При наличии третичного β -водорода реакция завершается за 20 мин при 20 °С; если же β -водород вторичный или первичный — реакция идет значительно медленнее (6 ч при 40 °С для ди-второбутилртути и более 200 ч при 40 °С для диэтилртути). Диметилртуть, не имеющая β -водородных атомов, реагирует очень медленно с образованием продукта алкилирования — 1,1,1-трифенилэтана.

Переход от трифенилперхлората к трифенилбромметану приводит к образованию, наряду с трифенилметаном, продуктов алкилирования, причем методом ЭПР было также зарегистрировано образование тритильного радикала, а в присутствии кислорода наблюдалось образование перекиши трифенилметила. Добавление кислот Льюиса (ZnCl_2), повышающих степень ионности связи С—Вг, увеличивало выход трифенилметана и уменьшало выход продукта алкилирования. По-видимому, в этих условиях происходит конкурирующее образование шестичленного переходного состояния (восстановление) и четырехчленного (алкилирование).

Реакция отрыва гидрид-иона из β -положения тритил-катионом была распространена на производные других металлов (дегидрометаллирование)^{167, 167}:



Соединения, не содержащие β -водородного атома по отношению к металлу, например бензилтриметилолово, не реагируют.

Ниже приведены значения констант скорости реакции (k_2) между тритилборфторидом и некоторыми донорами гидрид-иона при 29,8 °С в ацетонитриле¹⁶⁷:

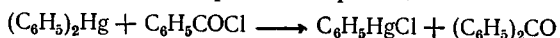
	k_2 , л/(моль·сек)
Циклогептатриен C_7H_8	0,413
Диэтилртуть $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	0,9
Тетраэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	5,9
Тетраэтилолово $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	0,01
Тетраэтилгерманий $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Тетраэтилкремний $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$

Эти результаты трактуются Трейлором с позиций общей концепции σ, π -сопряжения с участием связи углерод — металл¹⁶⁷.

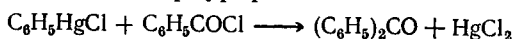
Однако в настоящее время существует и другое мнение, что реакция межмолекулярного гидридного перемещения происходит по двухстадийному механизму, причем первым актом является перенос электрона, за которым следует отрыв атома водорода¹⁶⁸. Методом ХПЯ показано³⁷, что реакция дибутилртути, а также триэтилсилана с трифенилметилгалогенидами и перхлоратом происходят именно по такому механизму. Метиновые протоны образующегося трифенилметана обнаруживают в ходе реакции значительную положительную поляризацию. Рассмотрена возможность образования наблюдаемой смеси продуктов с точки зрения природы возникающей ион-радикальной пары³⁷.

АЦИЛДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

В 1870 г. Отто⁴⁴ впервые описал ацилирование ртутноорганических соединений с разрывом связи углерод—ртуть. При нагревании в запаянной трубке эквимольных количеств дифенилртути и хлористого бензоила при 180 °С протекает реакция:

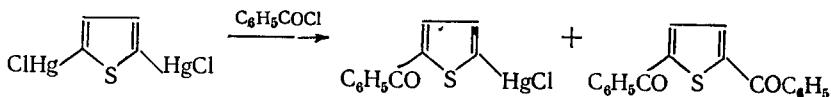


При повышении температуры до 240 °С фенилмеркурхлорид также подвергается ацилдемеркурированию:

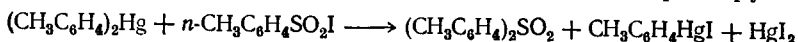


Однако при взаимодействии дифенилртути с бензолсульfoxлоридом после кипячения реагентов в бензоле в течение 8 ч не было обнаружено даже следов фенилмеркурхлорида. В более жестких условиях (запаянная трубка, 160 °С) фенилмеркурхлорид образуется в значительных количествах, но выход дифенилсульфона составляет всего 8%.

В 1892 г. Фольгард⁴⁵ изучил реакцию α -хлормеркуртиофена с галоидными ацилами и показал, что хлорангидриды одноосновных карбоновых кислот (ацетил- и бензоилхлориды) дают с высоким выходом соответствующие α -тиенилкетоны, в то время как хлорангидриды двухосновных кислот (сукцинилхлорид, фосген) не реагируют. Ацилирование 2,5-ди-(хлормеркур)-тиофена хлористым бензоилом при нагревании в нитробензоле дало продукты моно- и диацилирования (с низким выходом)⁴⁶:



При нагревании 4-(хлормеркур)-дифенилового эфира с бензоилхлоридом в бензоле при 150 °С в течение 4 ч образуется с 70%-ным выходом 4-бензоилдифениловый эфир⁴. С хорошим выходом проходит реакция ди-(*n*-толил)-ртути с *n*-толуолсульфоидидом при длительном кипячении в толуоле, но сульfoxлорид не реагирует⁶⁰.



Недавно было показано³³, что реакция R_2Hg с арилсульfoxло-ридами катализируется бромистым алюминием; при этом сульфоны получаются с хорошими выходами и в мягких условиях. Тозилперхлорат, получаемый *in situ*, реагирует с дифенилртутью даже при $-20^\circ C$ в нитрометане, образуя фенил-(*n*-толил)-сульфон с 43%-ным выходом.

Ацилирование дифенил- и ди-(*n*-толил)-ртути изучалось неоднократно^{3, 11, 51-53}. Гильман и Нельсон⁵² установили, что реакционная способность галоидных бензоилов в этой реакции падает в ряду:

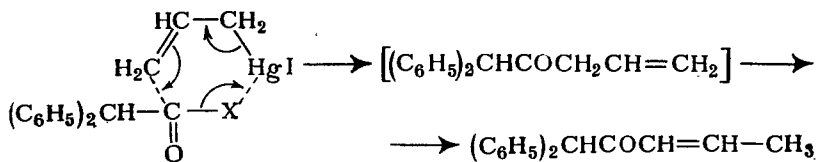


А. П. Сколдинов и К. А. Кочешков¹¹ придали реакции препаративный характер, применив катализ $AlCl_3$ (как и в случае алкилирования); выход бензофенона из C_6H_5HgCl оказался выше, чем из $(C_6H_5)_2Hg$. Аналогично был получен ацетофенон⁵³. Дибенилртуть и бензилмеркурхлорид не реагировали с хлористым ацетилом⁵², тогда как из диэтилртути удалось получить с небольшим выходом метилэтилкетон⁵⁴.

Описано также ацилирование хлорангидридами ртутноорганических производных фурана⁴⁷, селенофена⁴⁸, тионафтена⁴⁹, бензселенофена^{49a}, а также ацилирование кетеном ряда производных фурана⁷. Диферроценилртуть реагирует с ацетилхлоридом и *n*-толуолсульfoxлоридом труднее, чем с трифенилхлорметаном; при длительном нагревании в бензоле кетон и сульфен были выделены с незначительными выходами⁶.

Недавно было систематически изучено каталитическое ацилирование^{55, 56, 169}. Показано, что лучшим катализатором является $AlBr_3$, в присутствии которого получают высокие выходы кетонов из различных R_2Hg^* .

Ацилирование аллилмеркуриодида изучалось⁵⁷ в расчете на характерное свойство аллильных систем реагировать с переносом реакционного центра. Оказалось, что направление реакции зависит от природы хлорангидрида кислоты. Хлорангидрид дифенилуксусной кислоты, по-видимому, реагирует через шестизвенное циклическое переходное состояние, а образующийся аллилкетон в процессе выделения превращается в изомерное соединение:



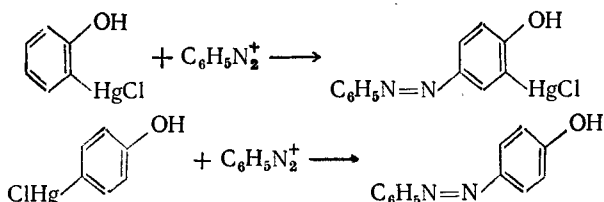
* Нельзя исключить возможность того, что на самом деле реагирующей частью (переносчиком радикала) является алюминийорганическое соединение $RAlBr_2$.

Наибольший выход (24%) продукта реакции (1) был получен для $R = \text{изо-C}_4\text{H}_9$ и $R' = \text{CH}_3$ при одновременном образовании (43%) продуктов реакции (3).

Ацилирование β -меркурированных спиртов дает O -ацильные производные⁶⁴ или приводит к элиминированию непредельного соединения, что непременно происходит в случае β -меркурированных простых эфиров^{64, 65}. β -Меркурированные ацетали и ацилали ацилируются по кислороду⁶⁶, как и соответствующие карбонильные соединения; α -меркурированные формали инертны⁶⁷.

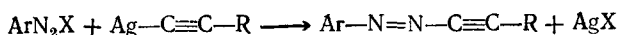
РЕАКЦИИ С АЗОСОДЕРЖАЩИМИ ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

Замещение ртути при ароматическом углероде на азогруппу описано Уитмором⁶⁸ для реакции соли фенилдиазония с o - или p -хлормеркурфенолом. Однако в этом случае определяющим является влияние фенольного гидроксила, поскольку независимо от положения ртути фенилазогруппа вступает почти исключительно в пара-положение:



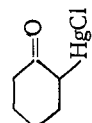
При изучении реакции цинкорганических соединений с солями арилдиазония, приводящей к синтезу с высокими выходами соответствующих арилазосоединений^{69, 70}, Кэртин нашел, что добавки дифенилртути влияют на стереохимию продукта, образующегося из $R_2\text{Zn}$, хотя сама она не реагирует с борфторидом фенилдиазония. С увеличением содержания дифенилртути возрастает (до 80%) выход менее стабильного *цис*-азобензола. Авторы высказали предположение, что здесь играют роль комплексообразующие свойства дифенилртути.

Известны единичные примеры замены на азогруппу магния⁷¹, кремния (внутримолекулярная циклизация o -диазобензилтриметилсилана в индазол)⁷², меди и серебра (в ацетиленидах)^{73, 74}. В последнем случае образуется интересная система кратных связей, иным путем практически недоступная:

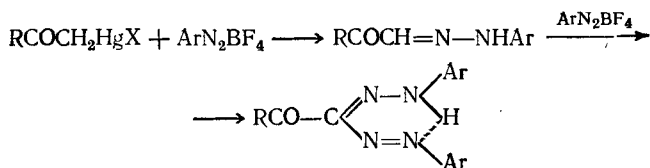


Исследование поведения различных RHgX по отношению к солям арилдиазония⁷⁵ показало, что замещение ртути на арилазогруппу происходит только при определенной активации связи $\text{C}-\text{Hg}$. Борфториды n -нитро- и 2,4-динитрофенилдиазония реагируют с α -меркурированными карбонильными соединениями, но не вступают в реакцию с обычными алкил- или арилртутными солями.

Т а б л и ц а 39. Продукты реакции ртутиорганических солей с солями арилдиазония¹⁵

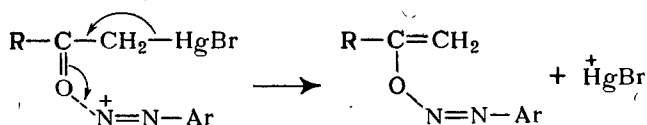
Ртутиорганическая соль	Соль диазония	Растворитель	Катализатор	Продукты реакции (выход в %)
$C_6H_5CH(HgBr)COOC_2H_5$	$n-NO_2C_6H_4N_2BF_4$	DMCO	—	Арилгидразон (69)
»	»	CH_3NO_2	—	Арилгидразон (75)
»	$2,4-(NO_2)_2C_6H_3N_2BF_4$	»	—	Арилгидразон (77)
»	»	DMФ	—	Арилгидразон (41)
	$n-NO_2C_6H_4N_2BF_4$	CH_3NO_2	—	Озон циклогександиона (53)
$C_6H_5COCH_2HgBr$	$2,4-(NO_2)_2C_6H_3N_2BF_4$	DMФ	NaOH	Формазан (20)
CH_3COCH_2HgBr	»	»	<i>n</i> -Нитроглюколизол	Арилгидразон (10)
»	»	»	—	<i>цис</i> -Арилгидразон (30) + формазан (10)
$(CH_3)_2COCH_2HgBr$	»	»	KCN	<i>транс</i> -Арилгидразон (60) + формазан (10)
α -Бензил- α -броммеркуркамфора	»	CH_3NO_2	<i>n</i> -Нитроглюколизол	α -Бензил- α -арилвазокамфора (84)

В апротонных биполярных растворителях (ДМФ, ДМСО, нитрометан) замещение приводит к различным продуктам в зависимости от строения исходного вещества (табл. 39). Первоначально образуются арилгидразоны соответствующих α -дикарбонильных соединений (которые могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров). Если имеется еще один атом водорода, он также может замещаться второй молекулой диазониевой соли с образованием 3-ацил-1,5-бис-арилформазанов:

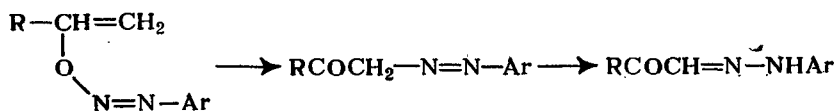


Иногда реакцию α -оксортутноорганических соединений с солями диазония удается провести только в присутствии каталитических количеств веществ, способных давать комплексы с ртутноорганическими соединениями (CN^- , OH^- , тиоэферы).

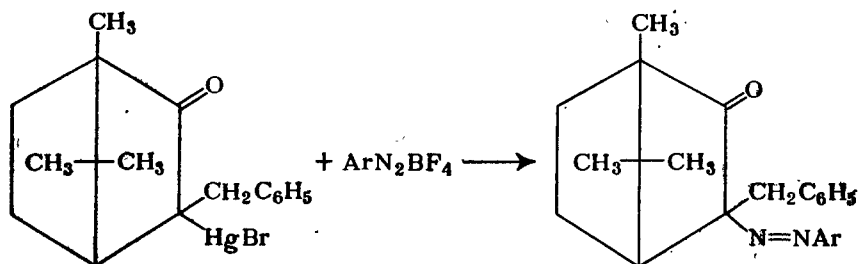
А priori нельзя исключить возможность протекания реакции с переносом реакционного центра



и с дальнейшей перегруппировкой образующегося О-диазоэфира:

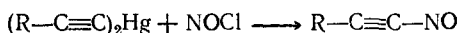


Однако α -бензил- α -броммеркуркамфора, для которой образование О-диазоэфира невозможно, реагирует с борфторидом 2,4-динитрофенилдиазония, давая с выходом более 80% соответствующее азосоединение:

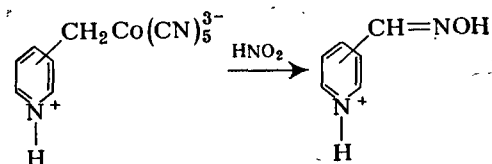


В наиболее полярном растворителе — воде — должна существовать наиболее полярная и наименее окрашенная (желтая) форма IIа, в менее полярном растворителе — метаноле — преобладает достаточно полярная и наиболее окрашенная (зеленая) форма IIг; в неполярном растворителе — бензоле — преобладают наименее полярные формы IIб и IIв (красное окрашивание). Наличие равновесия между четырьмя формами 3-пивалил-1,5-бис-(2,4-динитрофенил)-формаза доказано изучением УФ-спектров.

Родственной является реакция с другим азотистым электрофилом — нитрозирование. В ароматическом ряду замена ртути при действии нитрозирующих агентов была открыта еще Бамбергером⁷⁶ и впоследствии применялась многими исследователями. Недавно было осуществлено нитрозирование ацетиленов ртути⁷⁷ с образованием весьма реакционноспособных нитрозоацетиленов:



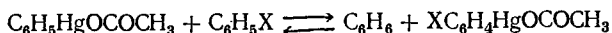
Кинетика нитрозодемеркурирования не изучена, но проведено⁷⁸ кинетическое исследование нитрозирования азотистой кислотой в водной $HClO_4$ ионов бензил- и пиридилметилпентацианкобальтата(III), а также пентааквопиридилметилхрома(III). Продуктами реакции являются соответствующие альдоксимы. Реакция представляет собой бимолекулярное электрофильное замещение металла у насыщенного атома углерода, которое осуществляется двумя активными частицами: $NOCl$ и $H_2NO_2^+$. Первоначально возникающее С-нитрозо соединение быстро перегруппировывается в оксим:



Скорость реакции велика и близка к скорости диазотирования моно- и динитроанилинов.

ПЕРЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

В 1965 г.^{79, 80} Койман, Уолтерс и сотр.^{79, 80} обнаружили, что группа HgX может быть передана от одного арильного ядра другому, и при достаточной длительности реакции устанавливается равновесие:



Для реакции требуются высокие температуры ($150^\circ C$) и равновесие достигается не скоро (40—200 ч); тем не менее реакция проходит весьма гладко. Почти полное отсутствие побочных продуктов было интерпретировано как довод против радикального механизма. Было предложено рассматривать эту реакцию как электрофильное заме-

щение, своеобразный вариант протолиза, считая, что жесткие условия объясняются низкой протонной подвижностью ароматического водорода. Смесь арилртутных солей выделялась в виде AgHgCl , после чего переводилась в арилбромиды или иодиды, подвергавшиеся газохроматографическому анализу. Интересной особенностью реакции было отличие распределения изомеров по достижении равновесия от наблюдаемого при прямом меркурировании, как правило, в сторону аномально высокого содержания орто-изомера (выход в %):

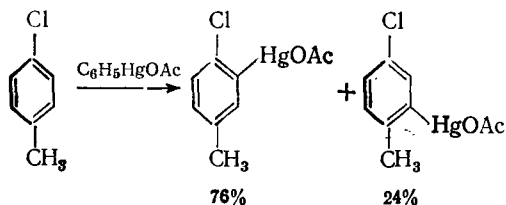
X	Орто-	Мета-	Пара-	X	Орто-	Мета-	Пара-
CH_3	37	39	24	Cl	72	19	9
C_2H_5	34	40	26	Br	65	25	10
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	0	62	38	I	51	35	14
F	86	8	6	CH_3O	77	15	8

С целью определения природы этого эффекта исследование было распространено на 1,2-дизамещенные бензола (выход в %) ⁸¹:

X	3-	4-	X	α	β
Cl	75	25	$-(\text{CH}_2)_3-$	73	27
CH_3O	62	38	$-(\text{CH}_2)_4-$	53	47
CH_3	35	65	$-(\text{CH})_4-$ (нафталин)	60	40
C_2H_5	30	70			

При прямом меркурировании нафталина ацетатом ртути при 96°C получается примерно такое же распределение изомеров, как при перемеркурировании ($\alpha : \beta = 65 : 35$); для других приведенных соединений распределение существенно отличное.

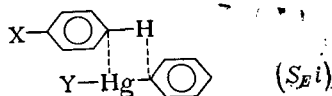
При перемеркурировании *o*-ксилола соотношение изомеров практически не изменялось по ходу реакции от 3% превращения (30 : 70) до 95% (35 : 65). В случае индана доля α -изомера в этих условиях возрастала от 50 до 73%, а в случае *n*-хлортолуола — уменьшалась от 37 до 24%.



Для двух систем удалось получить параметры уравнения Аррениуса ⁸¹:

	E , ккал/моль	A
<i>o</i> -Ксилол	22	$5 \cdot 10^8$
Индан	24 ± 2	$5 \cdot 10^{10}$

Предложенный ранее Уолтерсом⁷⁹ четырехцентровый механизм электрофильного замещения

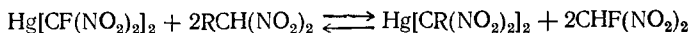


по-видимому, согласуется с параметрами уравнения Аррениуса; таким образом, реакция перемеркурирования, возможно, близка к реакции обмена радикалами*, рассмотренным в гл. 1.

Отклонения от аддитивности приписаны «вицинальному эффекту», в некоторых случаях — «эффекту поддержания»⁷⁹⁻⁸¹. Величина его меньше, чем в реакциях «перебромирования», изученных ранее. Это связывается с меньшими стерическими требованиями ртути из-за большей длины связи C—Hg (2,1 Å) по сравнению с C—Br (1,9 Å).

При наличии в бензольном кольце таких заместителей, как NH₂, N(CH₃)₂, SH, SCH₃, OH, происходят побочные процессы — восстановительное демеркурирование с выделением металлической ртути.

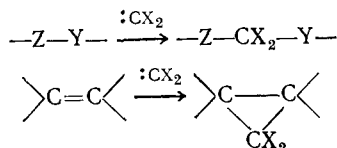
Болеe ясный с точки зрения механизма пример перемеркурирования описан⁸² для полных ртутноорганических соединений, содержащих несколько нитрогрупп:



Положение равновесия зависит от константы ионизации RCH(NO₂)₂ и сильно сдвинуто вправо, когда она превосходит константу ионизации динитрофторметана.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КАРБЕНОВ И КАРБЕНОИДОВ

Чрезвычайно высокая реакционная способность частиц, формально являющихся производными двухвалентного углерода, позволяет им участвовать в разнообразных реакциях присоединения и внедрения по схемам:

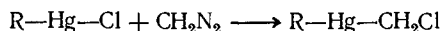


После открытия в 1953 г. Дерингом и Гоффманом синтеза дихлорциклопропанов через дихлоркарбены в качестве промежуточных частиц началось бурное развитие этой области химии, которое сопровождалось энергичным поиском новых экспериментальных ме-

* С другой стороны, эта реакция является частным случаем меркурирования — под действием ртутноорганического соединения. Реакции меркурирования были рассмотрены в обзоре¹⁵⁶.

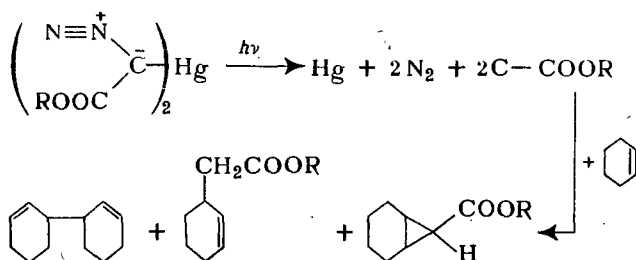
тодов генерирования карбенов и применением их для синтеза различных типов соединений⁸³.

Внедрение простейшего карбеноида — метилена — по связи Hg—HAl было открыто еще в 1932 г. (реакция Хеллермана)^{84a}:



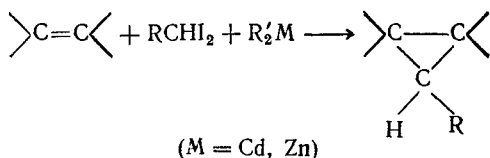
В дальнейшем оказалось, что в получаемых хлорметильных производных ртути нуклеофильное замещение хлора чрезвычайно сильно ускоряется^{84b}. В этой связи стоит упомянуть металлизированные диазосоединения, являющиеся потенциальным источником металл-содержащих карбенов⁸⁵.

Фотолиз меркур-бис-диазоуксусного эфира при $-196^\circ C$ в матрице⁸⁶ позволил идентифицировать частицу — производное одновалентного углерода, — образующуюся с одновременным выбросом азота и атома ртути. Проведение реакции в циклогексене дало продукты, соответствующие протеканию конкурирующих процессов, характеризующих радикальную и карбеновую реакционную способность этой частицы:

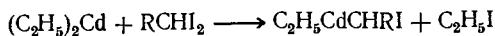


Реакция Симмонса — Смита^{87, 88} в настоящее время стала важнейшим и широко применимым методом синтеза циклопропановых соединений из олефиновых. Природа активной частицы, осуществляющей циклопропанирование двойной связи, еще не вполне выяснена. Здесь, по-видимому, трудно провести четкую грань между истинным металлоорганическим соединением, имеющим σ -связь углерод — металл (в классическом варианте — медь или цинк), и карбеноидным комплексом металла. Соединения других активных металлов также могут служить агентами циклопропанирования⁸⁹⁻⁹¹.

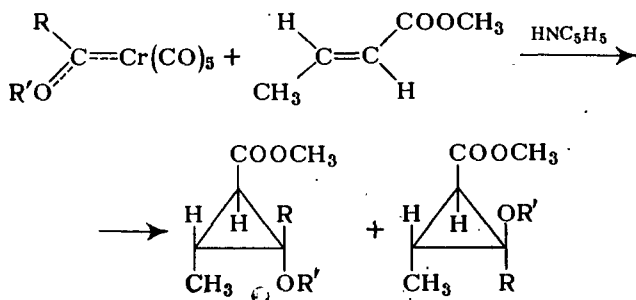
Фурукава⁹²⁻⁹⁴ развил модификацию реакции Симмонса — Смита, применив диалкильные производные цинка или кадмия, что позволило использовать различные *гем*-дидиоалканы и таким образом получать алкилзамещенные циклопропаны:



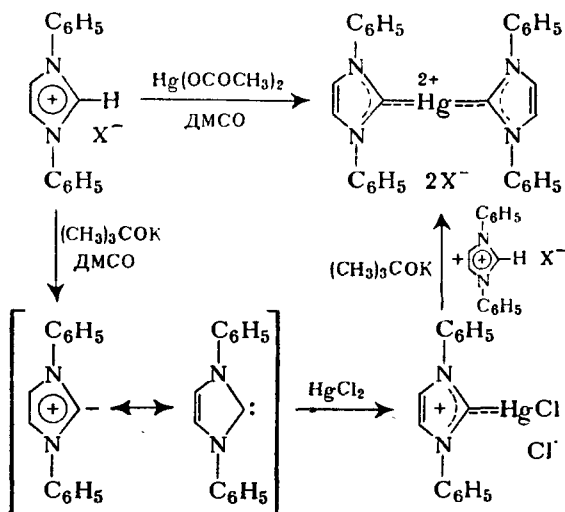
Предложен механизм реакции, включающий образование нескольких промежуточных частиц⁹⁴; в частности, на первой стадии образуется активное кадмийорганическое соединение:



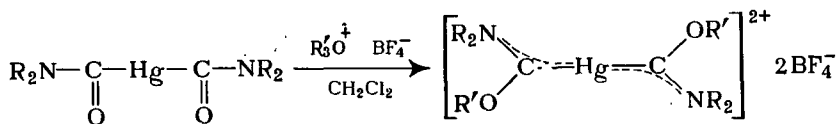
В последние годы, особенно в работах Э. О. Фишера⁹⁵, развивается новая область органической химии переходных металлов — стабильные π -комплексы с карбенами для таких металлов, как хром, молибден и т. д. С помощью карбеновых комплексов^{96, 97} удалось осуществить стереоспецифическое *цис*-циклопропанирование двойной связи:



С другой стороны, развитие химии нуклеофильных карбенов⁹⁸ привело к получению своеобразных ртутьорганических соединений, рассматриваемых как комплексы солей ртути с карбенами⁹⁹:

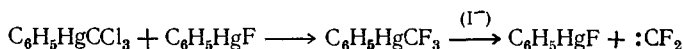


Другой родственный пример представляют не имеющие углерод-углеродных связей ртутные комплексы карбенов¹⁰⁰, которые получают алкилированием интересных бис-карбоксильных производных ртути (см. гл. 4):



Таким образом, экспериментальные данные явно свидетельствуют об отсутствии резкой грани в свойствах частиц, образующихся при взаимодействии карбенов с переходными и непереходными металлами.

Дигалоидкарбены внедряются по связи Hg—Hal с образованием полных несимметричных тригалоидметильных производных^{101, 102}, оказавшихся весьма удобным источником различных галоидкарбенов*. В многочисленных работах Сейферта и сотр.^{103–106} описано применение таких соединений для проведения всевозможных карбеновых реакций. Особенно следует отметить, что фенилтрифторметилртуть, оказавшаяся удобным источником дифторкарбена, была приготовлена довольно неожиданным образом¹⁰⁷:



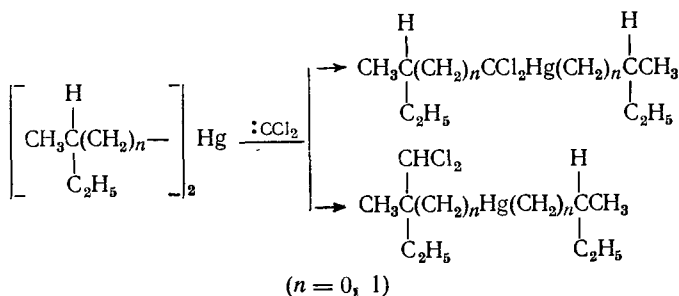
Очень интересным моментом в этой серии работ является сильное ускорение реакции и повышение выхода дигалоидкарбенов в присутствии иодид-иона^{108, 161} (нуклеофильный катализ!). Важное преимущество метода Сейферта — мягкие температурные условия и использование инертного растворителя.

Менее разработаны, но в принципе аналогичны реакции синтеза и разложения ди- и тригалоидметильных производных некоторых других металлов, в частности олова¹⁰⁹.

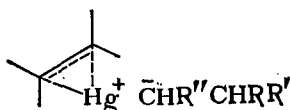
Более неожиданным оказалось наблюдение, что дихлоркарбен способен внедряться по связи C—Hg в диалкилртути. Ландгребе и сотр.^{110, 111} подробно исследовали эту реакцию, в том числе на примере оптически активных ди-(втор-бутил)-ртути и ди-(2-метилбутил)-ртути и нашли, что внедрение происходит с полным сохранением конфигурации, причем одновременно дихлоркарбен атакует

* Обычный способ получения соединений $RHgCHAl_3$, как было установлено¹⁰⁶, представляет собой не истинную реакцию внедрения, а нуклеофильное замещение тригалоидметильным анионом у атома ртути.

еще и β -связь углерод — водород. Соотношение этих двух направлений реакции определяется структурой R_2Hg .



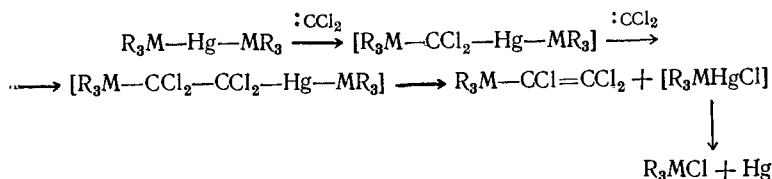
После бромирования и последующего гидролиза удалось выйти к известным оптически активным дикарбоновым кислотам и показать, что внедрение по связи C—H происходит с частичным сохранением конфигурации (20—30%). Авторы предлагают объяснение с помощью промежуточного илидного комплекса I $(RR'\text{CHCHR}'')_2\text{Hg}^{\pm}\text{CCl}_2^{\mp}$ или иона меркурия II (в виде ионной пары)



Интересно, что водород в β -положении оказывается достаточно подвижным для внедрения дихлоркарбена только в том случае, если он находится у третичного углерода.

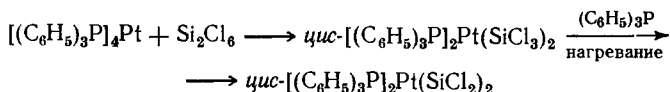
Внедрение дихлоркарбена по β -связи углерод — водород наблюдалось также для производных олова, германия и кремния^{112, 165, 166}.

Родственной реакцией является внедрение дигалоидкарбена по связи металл — металл^{113, 114}, причем в конкретных случаях ртуть — кремний и ртуть — германий процесс на этом не останавливается, и повторное внедрение, уже по связи углерод — металл, приводит к деградации молекулы:



В последнее время найдено^{114a}, что в качестве лигандов в π -комплексах могут выступать производные двухвалентного кремния — дигалоидсилилены SiX_2 . Изображенные ниже комплексы платины

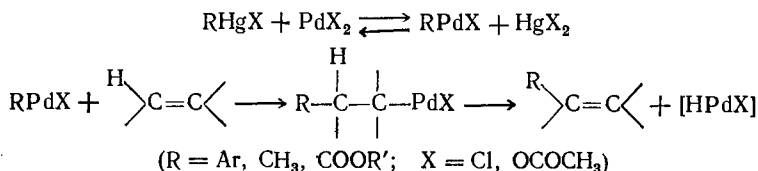
получаются с высоким выходом и обладают своеобразной реакционной способностью.



Общий характер стабилизирующего действия, которое оказывает π -комплексобразование на нестабильные в основном состоянии частицы различного строения (карбеноиды, циклобутadiен, триметиленметан и т. д.), позволяет ожидать дальнейшего развития исследований в этом направлении.

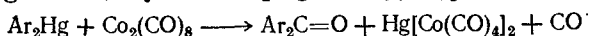
РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В этом разделе будут рассмотрены разные процессы, объединяемые тем, что необходимым компонентом реагирующих систем являются ртутноорганические соединения и соли или иные производные переходных металлов. В первую очередь здесь следует назвать обширный цикл работ Хека^{115, 116}, который разработал препаративный метод введения арильной, метильной или карбалкоксильной группы к двойной связи при взаимодействии непредельных соединений с $RHgX$ и солями металлов VIII группы. Наиболее удобным оказался хлористый палладий (часто анион $PdCl_4^{2-}$), который исследован подробно, но пригодны также соли родия и рутения. Добавляя окислитель для палладия (воздух, ион Cu^{2+}), удалось сделать реакцию каталитической. Первой стадией, несомненно, является перенос радикала R от ртути к палладию; затем, вероятно, следует присоединение нестойкого палладийорганического соединения по двойной связи и элиминирование элементов $[HPdX]$ с выделением металла:

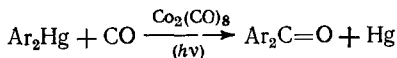


Метод арилирования двойной связи обладает почти универсальной применимостью, практически не зависит от пространственных затруднений, во многих случаях дает хорошие выходы или позволяет выйти к весьма трудно доступным иным путем соединениям. Чрезвычайно полезным представляется введение сложноэфирной группы — прямое превращение oleфинов в α, β -непредельные кислоты. Донором арильного радикала могут быть, кроме $RHgX$, также соединения олова или свинца. Стереохимия и механизм реакции арилирования были изучены¹¹⁶ с применением $Pd(O_2CCH_3)_2$.

Удобный синтез диарилкетонов был развит на основе реакции между Ar_2HgX или, лучше, Ar_2Hg с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^{117, 118}.



Воспользовавшись тем, что ртутные соли карбониллов металлов (еще мало изученный тип соединений) распадаются под действием УФ-облучения^{119, 120}, авторы превратили эту реакцию в каталитическую, согласно уравнению:



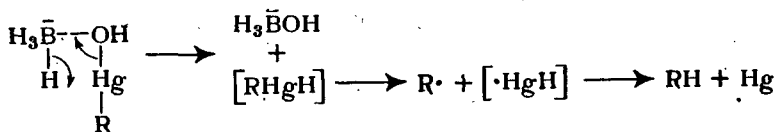
Таким способом, например, бензофенон был получен при комнатной температуре с выходом 91%.

Это весьма перспективное направление еще почти совсем не разработано; в ближайшем будущем можно ожидать его интенсивного развития.

ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

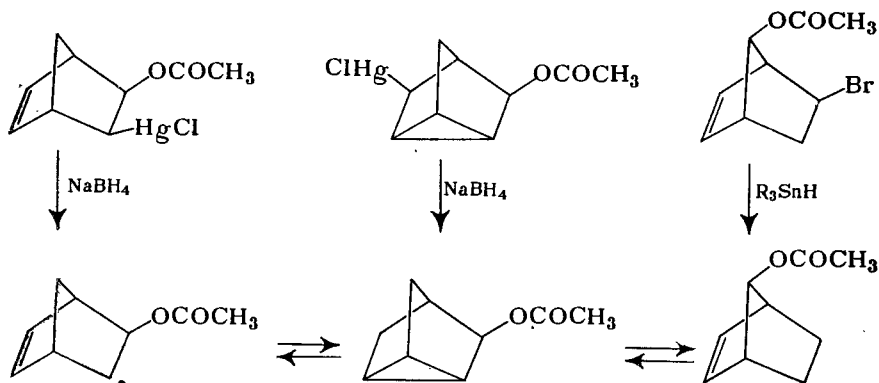
Демеркурированием называют такие реакции ртутьорганических соединений, при которых выделяется металлическая ртуть*. Механизм их различен, здесь встречаются и гомолитические, и гетеролитические процессы. Распространенной синтетической процедурой является восстановительная замена ртути на водород, что выполняется либо действием амальгамы натрия в водной или спиртовой среде, либо действием таких реагентов, как алюмогидриды и боргидриды¹²¹. Амальгама натрия, по-видимому, самый надежный восстановитель, поскольку она не дает побочных продуктов, и замена ртути на водород происходит с полным сохранением конфигурации, что было установлено с помощью дейтерия¹²². Стереоспецифичность в этом случае, вероятно, связана с тем, что реагируют молекулы, адсорбированные на поверхности ртути.

Механизм действия другого удобного и часто употребляемого реагента — боргидрида натрия в щелочной среде — изучался в ряде работ. Бордуэлл и Дуглас¹²³ сделали вывод о сохранении конфигурации благодаря образованию замкнутого переходного состояния, однако возникали некоторые сомнения относительно общего характера этого заключения. Позже Пасто и Гонтарь¹²⁴ привели примеры полной потери конфигурации при восстановлении NaBD_4 диастереомерных 3-окси-2-ацетоксимеркурбутанов и некоторых других субстратов. На этом основании они предложили промежуточное образование радикала при разложении неустойчивого гидрида:



* Фотолит, термолит и электролит ртутьорганических соединений рассматриваться не будут.

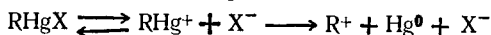
Оказывается, судьба радикала сильно зависит от его структуры. Возможные пути восстановления боргидридом были уточнены Джексоном и сотр.^{125, 158, 159}, установившими, что в норборнильной системе радикал способен к перегруппировке:



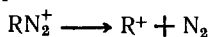
Восстановление обычно изучалось на соединениях, содержащих вблизи ртути другой заместитель, что могло повлиять на стереохимию реакции. Однако образование алкильных радикалов было показано и при восстановлении чисто алкилртутных солей¹⁶⁰.

Восстановление боргидридом натрия ртутноорганических соединений, получаемых по реакции сопряженного меркурирования, как уже указывалось в гл. 4, стало важным синтетическим методом введения функциональных групп по месту двойной связи. Надо заметить, что при $\text{pH} \leq 7$ боргидрид натрия помимо восстановления вызывает элиминирование аддуктов оксимеркурирования. Такое поведение свойственно и алюмогидриду лития. Еще в 1959 г. Трейлор¹²¹ предположил, что в данной реакции промежуточно образуются алюминийорганические соединения. Это объясняет, в частности, почему *транс*-изомеры 1-метокси-2-хлормеркурциклогексана (циклопентана) дают почти исключительно олефины, а *цис*-изомеры — преимущественно циклоалкилметилловые эфиры (предпочтительное *анти*-элиминирование).

Сольволитическое демеркурирование является гетеролитическим процессом; оно представляет собой нуклеофильное замещение у атома углерода¹²⁷. Если ртутноорганическая соль способна к ионизации по связи $\text{Hg}-\text{X}$, то можно ожидать распада алкилртутного катиона с образованием иона карбония:

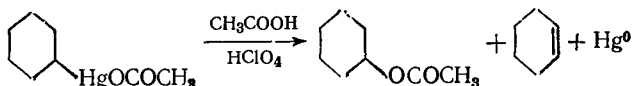


Имеющиеся весьма неполные термодинамические данные¹²⁸ указывают на неустойчивость иона RHg^+ в газовой фазе; в растворах эти катионы, несомненно, сильно сольватированы¹²⁹. Демеркурирование RHg^+ аналогично разложению катионов диазония:



Обоим этим процессам благоприятствует происходящая при выделении электронейтральной частицы регибридизация, приводящая к выигрышу энергии¹³⁰, который, однако, в случае распада RHg^+ не так велик, как при освобождении молекулы азота. Поэтому для осуществления демеркурирования обычно требуется содействие в виде атаки по углероду, которое и происходит в сольволитических условиях.

Разложение ртутьорганических соединений с выделением металлической ртути (или ее закисных солей) наблюдалось многократно, но интерес к механизму этих процессов возник недавно. Робсон и Райт¹³¹ изучали реакции разложения продуктов оксимеркурирования, которое они называли «аутоокислением». Они отметили, что разложение происходит гораздо быстрее в случае более ионных солей (трифторацетата, нитрата, перхлората). Кинетику сольволиза бензилмеркурацетатов в водной CH_3COOH в присутствии $HClO_4$ изучали Ичикава и сотр.¹³², которые правильно установили ионный характер реакции. На общий характер сольволитической реакции ионизированных алкилртутных солей указали в 1960 г. Гейл, Дженсен и Ландгребе¹³³. В дальнейшем эта реакция была изучена в основном Дженсеном и Уэллеттом^{134, 135}. Сольволиз обычно проводят в уксусной кислоте с небольшим содержанием воды; продуктами являются сложный эфир, олефин и металлическая ртуть. Например:



Добавки хлорной кислоты каталитически ускоряют реакцию за счет образования более ионного алкилмеркурперхлората, поскольку скорость сольволиза определяется степенью ионности связи $Hg-X$. Влияние характера аниона на скорость демеркурирования ртутьорганических солей $C_6H_{11}HgX$ иллюстрируется следующими данными:

ClO_4	1	$OSOCH_3$	$1,44 \cdot 10^{-5}$
BF_4	0,193	Br	Очень
$OSO_2C_6H_4CH_3$	0,037		медленно

Однако состав продуктов реакции (для $C_6H_{11}HgX$ — 89,5% циклогексена и 10,5% циклогексилацетата) не зависит от природы аниона, что свидетельствует об образовании одной и той же промежуточной частицы, вероятно, иона карбония.

Исследовалась стереохимия этой реакции¹³⁴, и в полном согласии с представлениями о S_N1 -механизме найдено, что при сольволизе оптически деятельного $D-(+)$ -втор-бутилмеркурацетата $([\alpha]_D = +7,50^\circ)$ в уксусной кислоте образуется главным образом рацемический и частично инвертированный $L-(-)$ -втор-бутилацетат $([\alpha]_D = -0,58^\circ)$.

Влияние растворителя на скорость реакции довольно сложно, оно определяется соотношением его нуклеофильности и ионизирую-

щей способности, причем эти два фактора могут действовать в противоположных направлениях (табл. 40). При одинаковой или близкой ионизирующей силе растворителей скорость реакции будет меньше в более нуклеофильном растворителе. По мнению авторов¹³⁵, основная роль растворителя связана с его способностью сольватировать атом ртути, а сольватация карбониевого иона значительно менее существенна. Изменение скорости реакции определяется в основном изменением энергии активации, хотя общий характер изменения параметров активации сложен и неоднозначен.

Таблица 40. Влияние растворителя на скорость и термодинамические параметры реакции демеркурирования циклогексилмеркурперхлората¹³⁵

Растворитель	$k_{\text{отн}}$ (при 25 °C)	ΔF^\ddagger , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Уксусная кислота	1	22,1	25,3	10,9
Диоксан	0,6	22,4	25,3	9,9
Ацетон	0,204	23,0	29,1	20,5
Вода	0,098	23,4	28,5	17,1
Метанол	0,030	24,1	29,6	18,4
Этанол	0,017	24,5	30,3	19,6
<i>n</i> -Бутанол	0,0165	24,5	30,3	19,5

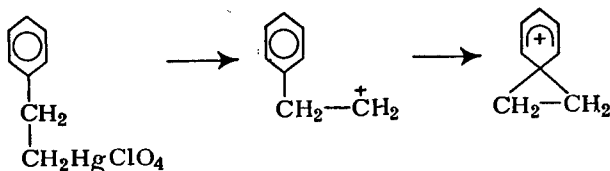
Изучено влияние алкильной группы R в R₂HgX на скорость реакции демеркурирования¹³⁵. Реакция оказалась чрезвычайно чувствительной к структуре радикала ($k_{\text{C(CH}_3)_3\text{C}}/k_{\text{CCH}_3} \approx 10^{13}$). Выше уже отмечалось, что сольволиз ртутноорганических соединений отличается от большинства реакций S_N1-типа тем, что в данном случае уходящая группа (ртуть) не способна принимать участие в стабилизации образующегося карбониевого иона, поэтому взаимодействие углерода, несущего положительный заряд, со своим α-окружением, т. е. структура карбониевого иона, приобретает особенно большое значение. Предполагается, что столь сильное влияние характера алкильного радикала связано с наличием на центральном атоме углерода в переходном состоянии большого положительного заряда и подтверждает отсутствие специфической сольватации этого заряда. При разложении *n*-бутилмеркурперхлората в уксусной кислоте реакция протекает на 10% с перегруппировкой, что также подтверждает наличие большого положительного заряда на атоме углерода. Доказательство отсутствия специфической сольватации карбониевого иона авторы¹³⁵ видят в том факте, что изменения свободной энергии и энтальпии при переходе от воды к уксусной кислоте для всех ртутноорганических соединений, кроме метилмеркурперхлората, оказались очень близкими (табл. 41).

Однако изменения свободной энергии для таких соединений, как этилмеркурперхлорат и β-фенилэтилмеркурперхлорат, при переходе от уксусной кислоты к муравьиной оказываются существенно раз-

Таблица 41. Влияние алкильных радикалов на скорость реакции демеркурирования RHgClO_4 и на изменение параметров ΔH^\ddagger и ΔF^\ddagger при переходе от воды к уксусной кислоте

R в RHgClO_4	k отн. (в CH_3COOH при 25 °С)	$\Delta F^\ddagger_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta F^\ddagger_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, ккал/моль	$\Delta H^\ddagger_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\ddagger_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, ккал/моль
CH_3	1	0,7	0,4
C_2H_5	$1,19 \cdot 10^3$	1,6	3,0
<i>n</i> - C_4H_9	$1,7 \cdot 10^3$	1,8	3,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$4,1 \cdot 10^7$	2,0	—
<i>втор</i> - C_4H_9	$8,1 \cdot 10^7$	1,4	3,3
цикло- C_6H_{11}	$1,3 \cdot 10^8$	1,35	3,2
<i>трет</i> - C_4H_9	$6,6 \cdot 10^{12}$	—	—

личными (табл. 42). Сравнение скоростей разложения этих соединений показывает сильное влияние фенольной группы на стабильность образующегося карбониевого иона. Согласно принятой точке зрения, причиной является образование иона фенониевго типа, в котором происходит делокализация заряда:



Интересно, что это влияние оказывается значительно большим, чем наблюдаемое при мономолекулярном сольволизе соответствующих тозилатов ($k_1^{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4/k_1^{\text{C}_2\text{H}_5} = 2$). Введение заместителей в мета- и особенно в пара-положение бензольного кольца приводит к дополнительному ускорению реакции. Значительное ускорение наблюдается при введении метильных групп в β -положение (радикал неофил).

Таблица 42. Влияние радикалов, содержащих арильную группу, на скорость и параметры активации реакции демеркурирования RHgClO_4 в уксусной и муравьиной кислотах

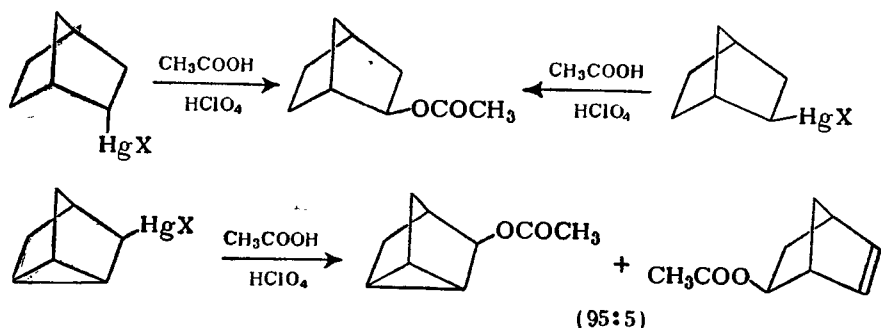
R в RHgClO_4	в CH_3COOH			в HCOOH		
	$k_1 \cdot 10^7$, сек ⁻¹ (при 75 °С)	ΔS^\ddagger , э. ед.	ΔH^\ddagger , ккал/моль	$k_1 \cdot 10^7$, сек ⁻¹ (при 50 °С)	ΔS^\ddagger , э. ед.	ΔH^\ddagger , ккал/моль
CH_3CH_2	2,4	-6,1	27,2	2,62	11,7	32,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	19,9	5,1	29,8	79,5	16,4	31,8
<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$	43,2	4,0	29,4	25,4	15,3	30,7
<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$	1420	3,7	27,8	1310	14,2	29,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	18 100	4,1	26,4	19 860	16,8	28,3

Анализ кинетических данных по сольволизу 4-арилбутилмеркурперхлоратов указывает на одновременное протекание двух процессов: с участием и без участия ароматической системы¹⁶⁴.

На примере циклических и бициклических систем изучено также влияние размеров кольца и конформационного фактора на скорость сольволиза циклических меркурперхлоратов $RHgClO_4$ в уксусной кислоте:

R в $RHgClO_4$	$k_1 \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_{отн}$
Циклопентил	49,5	1
Циклогексил	40,8	0,82
<i>транс</i> -4-Метилциклогексил	7,46	0,151
<i>цис</i> -4-Метилциклогексил	75,9	1,53
<i>транс</i> -4-(<i>трет</i> -Бутил)-циклогексил (ε -HgX)	3,99	0,081
<i>цис</i> -4-(<i>трет</i> -Бутил)-циклогексил (α -HgX)	79,6	1,61
<i>эндо</i> -Норборнил	1,66	0,033
<i>экзо</i> -Норборнил	2700	54,5

Как видно из этих данных, в случае экваториального расположения ртути в циклогексановом кольце демеркурирование происходит гораздо медленнее*. Особенно велико различие между *эндо*- и *экзо*-производными норборнана ($k_1^{экзо}/k_1^{эндо} \approx 1600$, а по данным Уинштейна и сотр.¹⁴⁰, даже ~ 5000). Последние авторы воспользовались этим обстоятельством при разработке препаративного метода выделения *эндо*-норборнилмеркурхлорида из его смеси с *экзо*-изомером, получаемой из реактива Гриньяра. При демеркурировании каждого изомера получается только *экзо*-норборнилацетат и следы нортрициклена, а сольволиз нортрициклилмеркурацетата приводит к смеси двух продуктов — нортрициклилацетата и дегидронорборнилацетата в отношении 95 : 5¹⁴¹:



* Между прочим, сравнивая величины k_1 , можно сделать вывод, что для группы HgX разность свободных энергий экваториального и аксиального конформеров практически равна нулю. Такое поведение ртути согласуется с результатами других исследований^{136,139}, хотя еще не получило удовлетворительного объяснения.

Состав продуктов совершенно такой же, как при сольволизе брозилата нортрицикланола, поскольку он определяется свойствами одного и того же промежуточно образующегося неклассического иона карбония. Порядок изменения скоростей в этом ряду одинаков для сольволиза и демеркурирования, но различие между соединениями резко выражено во второй реакции (например, для сольволиза норборнилброзилатов отношение $k_{\text{экзо}}/k_{\text{эндо}}$ составляет 350 при титрометрическом определении, но 1500 при определении поляриметрическим методом¹⁴²).

Как и в других реакциях, где образуются ионы карбония, при демеркурировании происходят гидридные перемещения и перегруппировки. Важное исследование перегруппировки β -фенилэтильного катиона, образующегося при сольволизе ртутноорганической соли в различных растворителях, провели Ли и Тевари¹³⁶ с использованием ¹⁴C. При сольволизе β -фенилэтилмеркурперхлората и β -фенилэтилтозилата в разных растворителях найден следующий процент перегруппировки β -фенилэтильного катиона:

	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{HgClO}_4^{136}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^{137}$
Этанол	7	0,3
Уксусная кислота . . .	44	5,0
Муравьиная кислота . .	45	45,0

Сравнение поведения иона карбония, образующегося из ртутноорганического соединения и из тозилата, показывает, что в первом случае образуется более активный катион, в котором фенолиевая структура заметно выражена даже в самом нуклеофильном из примененных растворителей — этаноле. Предельный процент перегруппировки достигается для обоих ионов в наиболее ионизирующем растворителе — муравьиной кислоте. Важным выводом из этой работы является то, что различие в скоростях сольволиза нельзя прямо использовать как меру анхимерного содействия, поскольку нет соответствия между отношениями скоростей и процентов перегруппировки, найденных прямым изотопным методом.

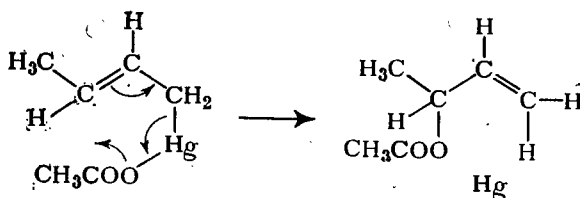
Интересное сравнительное исследование изомеризации циклогексил- и циклопентил-катионов, получаемых различными путями, было выполнено с применением тритиевой метки^{143, 144}. Оказалось, что процент изомеризации циклопентил- и циклогексил-катионов, генерируемых при различных реакциях^{143, 144}, следующий:

	Циклопентил-	Циклогексил-
При дезаминировании	$8 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,3$
При демеркурировании	18 ± 2	35 ± 3
При ацетоллизе	$4 \pm 0,2$	28 ± 3
При формоллизе	34 ± 2	60 ± 6

Как видно из этих данных, здесь соотношение несколько иное, чем в случае β -фенилэтильной системы, что, по-видимому, связано как с различным характером соседних групп, так и с конформационными особенностями структур. При демеркурировании циклоалкил-1-Т-меркурацетатов была определена степень 1,3-гидридного пере-

хода, оказавшаяся равной 6,8% для C_5 - и 7,3% для C_6 -производных. Изотопный обмен со средой карбониевых ионов, образующихся при димеркурировании или дезаминировании, отсутствует, что согласуется с отмеченной аналогией между этими двумя реакциями.

Параллельное исследование электрофильного и нуклеофильного замещения провели Слизер, Уинштейн и Янг¹⁴⁵ на ртутноорганических соединениях аллильного типа $RCH=CHCH_2HgX$ ($R = CH_3, C_6H_5$). Одновременно изучался протолиз (см. стр. 100) и сольволиз в разбавленной уксусной кислоте. Обе реакции практически полностью проходят с аллильной перегруппировкой в результате реализации циклических переходных состояний:



Частичная замена уксусной кислоты на хлорную приводит к ускорению сольволиза и появлению неперегруппированного продукта, сохраняющего исходную *транс*-конфигурацию. Продукты сольволиза *транс*-кротилмеркурацетата в зависимости от условий образуются в следующих отношениях (в %)

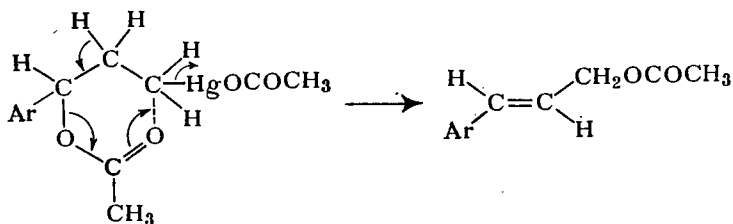
	$\begin{matrix} CH_3CHCH=CH_2 \\ \\ OAc \end{matrix}$	<i>транс</i> - $CH_3CH=CHCH_2OAc$
В уксусной кислоте, 50 °С .	99,5	0,5
В уксусной кислоте + 0,15 M $HClO_4$, 25 °С	71	28,5

Соотношение α - и γ -метилаллилацетатов соответствует наблюдаемому при сольволизе кротилгалогенидов, протекающем через карбониевый ион аллильного типа.

При сольволитическом димеркурировании 3-арил-3-ацетоксипропилмеркурацетатов¹⁴⁶, получаемых ацетоксимеркурированием арилциклопропанов (см. гл. 4), возможно, происходит внутримолекулярная нуклеофильная атака ацетоксильной группой по углероду, связанному со ртутью. Это подтверждается тем, что ацетоксильная группа заметно ускоряет сольволиз

R в $RHgOCOCH_3$	$k_{отн}$
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2$	1
$C_6H_5CHCH_2CH_2$	18
$n-CH_3OC_6H_4CHCH_2CH_2$	510

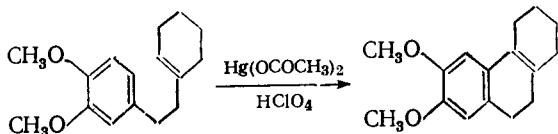
и единственным продуктом сольволиза является циннамилацетат, что естественно было бы объяснить образованием циклического переходного состояния:



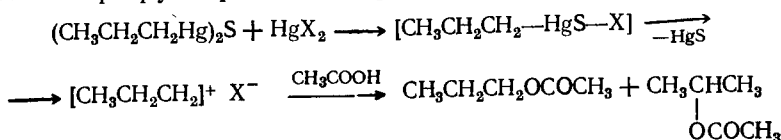
Уэллетт и Робинс¹⁴⁶ приводят эти результаты в подтверждение своего предположения, что при окситаллировании и оксиплюмбировании циклопропанов образуются аналогичные ртутным производные таллия и свинца, которые демегаллируются прежде, чем могут быть выделены. Несомненно, что демегаллирование является во многих случаях непременным спутником оксиметаллирования олефинов и циклопропанов (см. гл. 4) и, как было показано, облегчается присутствием кислородных функций в β - или γ -положении. Металлическая ртуть выделяется, например, при аллильном ацетоксилировании по реакции Трайбса^{122, 147}. Другие окислительные реакции, осуществляемые с помощью ацетата ртути¹⁴⁸, возможно, не проходят через стадию образования ртутноорганических соединений.

Подробное обсуждение механизма окисления олефинов солями ртути можно найти в содержательном обзоре¹⁶².

Образование ионов карбония при демегаллировании нашло некоторое применение в органическом синтезе¹⁴⁹⁻¹⁵² для алкилирования достаточно нуклеофильных соединений, в первую очередь ароматических углеводородов или карбонильных соединений, имеющих активный водород. Наиболее полезной, вероятно, является окислительная циклизация^{153, 163}, позволяющая с хорошим выходом и быстро выйти к полициклическим системам, например:



Еще один способ гетеролитического демеркурирования основан на отщеплении устойчивой молекулы сульфида ртути из алкилмеркаптидов ртути¹⁵⁴. В нуклеофильных средах ион карбония дает частично перегруппированные продукты:



Этот путь имеет формальное сходство с элиминированием RbX_2 из RbX_3 и TlX из RtX_2 . Существенное отличие состоит в том, что свинец и таллий при этом понижают свою валентность. На этом основан, между прочим, предложенный недавно метод синтеза арлиодидов¹⁵⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Dreher, R. Otto, Lieb. Ann., 154, 93 (1870).
2. A. Kekule, A. Franckhmont, Ber., 5, 907 (1872).
3. F. C. Whitmore, E. N. Turman, J. Am. Chem. Soc., 51, 1491 (1929).
4. W. D. Schraeder, R. G. Brewster, J. Am. Chem. Soc., 60, 751 (1938).
5. H. Gilman, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 55, 3302 (1933).
6. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН СССР, 119, 288 (1958).
7. W. J. Chute, W. M. Orchard, G. F. Wright, J. Org. Chem., 6, 157 (1941).
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Шацкая, ЖОХ, 5, 1268 (1935).
9. O. Dimroth, Ber., 32, 764 (1899).
10. L. Pesci, Gazz. chim. ital., 23 (11), 532, 537 (1893); Z. Anorg. Chem., 15, 219 (1899).
11. А. П. Сколдинов, К. А. Кочешков, ЖОХ, 12, 398 (1942).
12. K. A. Hofmann, J. Scand. Ber., 33, 1348 (1900).
13. W. Mancho, Ber., 53, 984 (1920).
14. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, 1002.
15. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН СССР, 59, 707 (1948).
16. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1949, 601.
17. И. Ф. Луценко, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1956.
18. D. Y. Curtin, M. Hurgwitz, J. Am. Chem. Soc., 74, 5381 (1952).
19. Э. Г. Перевалова, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1962.
20. В. Л. Фосс, Диссертация, Москва, МГУ, 1963.
21. М. А. Казанкова, И. Ф. Луценко, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 35, 1447 (1965).
22. М. А. Казанкова, Л. И. Петровская, И. Ф. Луценко, Ж. орг. хим., 7, 58 (1971).
23. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, В. Н. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1966.
24. О. А. Максименко, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 662.
25. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 2, 1129 (1966).
26. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, И. Ф. Луценко, ДАН СССР, 157, 119 (1964).
27. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН СССР, 119, 228 (1958).
28. О. В. Литвинова, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ДАН СССР, 173, 578 (1967).
29. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, В. Б. Вольева, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 2, 1132 (1966).
30. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН СССР, 155, 596 (1964).
31. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, О. А. Реутов, ДАН СССР, 168, 333 (1966).
32. О. А. Максименко, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Ж. орг. хим., 2, 1137 (1966).

33. В. Б. Вольева, Диссертация, Москва, МГУ, 1970.
34. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, В. Б. Голубев, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1197.
- 35а. О. А. Реутов, Э. В. Углова, В. Д. Махаев, В. С. Петросян, Ж. орг. хим., 6, 2153 (1970).
- 35б. Э. В. Углова, В. Д. Махаев, О. А. Реутов, ДАН СССР, 188, 838 (1969).
36. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, О. А. Реутов, ДАН СССР (в печати).
37. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, С. В. Кессених, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972 (в печати).
38. H. R. Ward, R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc., 89, 5518 (1967).
39. J. Vargon, H. Fischer, U. Johnsen, Z. Naturforsch., 22a, 1551 (1967).
40. K. H. Nausser, D. Stehlik, Adv. Magnetic Resonance, v. 3, 79 (1968).
41. H. Fischer, J. Vargon, Accounts Chem. Res., 2, 110 (1969).
42. A. P. Lerley, Chem. Comm., 1969, 1460.
43. C. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2339 (1963).
44. R. Otto, Ber., 3, 197 (1870); 18, 246 (1885).
45. J. Volhard, Lieb. Ann., 267, 174 (1892).
46. W. Steinfort, A. Killingstad, Lieb. Ann., 532, 288 (1937).
47. H. Gilman, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 55, 3302 (1933).
48. S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 155 (1939).
49. F. Challenger, S. A. Miller, J. Chem. Soc., 1939, 1005.
- 49а. L. Christians, R. Dufaer, M. Renson, Bull. Soc. chim. Belg., 79, 143 (1970).
50. F. C. Whitmore, E. N. Turman, J. Am. Chem. Soc., 45, 1068 (1923).
51. H. O. Calvery, J. Am. Chem. Soc., 48, 1009 (1926).
52. H. Gilman, J. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 61, 742, 743 (1939).
53. М. С. Малиновский, Труды Горьковского государственного пединст., 1940, стр. 39.
54. Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая, ЖОХ, 7, 465 (1937).
55. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, А. Л. Курц, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, ДАН СССР, 173, 578 (1967).
56. Ju. G. Bundel, V. I. Rosenberg, A. L. Kurts, N. D. Антонова, О. А. Reutov, J. Organomet. Chem., 18, 209 (1969).
57. I. Kuwajima, K. Nagasaka, T. Mukaayama, Tetrahedron Letters, 1967, 4281.
58. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 16 (1950).
59. И. Ф. Луценко, З. С. Крайц, ДАН СССР, 135, 360 (1960).
60. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. С. Крайц, А. П. Бокковой, ДАН СССР, 124, 1251 (1958).
61. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, В. А. Дубовицкий, ЖОХ, 29, 2817 (1959).
62. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1953, 655.
63. И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 169, 117 (1966).
64. G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 57, 1993 (1935).
65. И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, Л. В. Елисеева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, 181.
66. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, 942.
67. М. А. Казанкова, М. А. Белкина, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 37, 1710 (1967).
68. Ф. Уитмор, Органические соединения ртуты, ОНТИ, 1938, стр. 210.
69. D. Y. Curtin, J. A. Ursprung, J. Org. Chem., 21, 1221 (1956).

70. D. Y. Curtin, J. L. Tveten, *J. Org. Chem.*, **26**, 1764 (1961).
71. H. Hodgson, E. Marsden, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 274.
72. R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 253 (1952).
73. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1552.
74. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Т. Н. Горшкова, *Ж. орг. хим.*, **2**, 1456 (1966).
75. И. П. Белецкая, К. П. Бутин, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1711; **1966**, 1382.
76. E. Vamberger, *Ber.*, **30**, 506 (1897).
77. E. Robson, J. M. Tedder, D. J. Woodcock, *J. Chem. Soc.*, **1968** (C), 1324.
78. E. H. Bartlett, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1970** (A), 523.
79. J. Wolters, *Dissertatie*, Leiden, 1965.
80. E. C. Kooyman, J. Wolters, J. Spierenburg, J. Reedijk, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 487 (1965).
81. J. Verweij, *Dissertatie*, Leiden, 1969.
- 81a. J. Spierenburg, *Dissertatie*, Leiden, 1970.
- 81b. A. V. Huugens, J. Wolters, E. C. Kooyman, *Tetr. Letters*, **1970**, 3341.
82. Л. В. Охлобыстина, Г. Я. Легин, А. А. Файнзильберг, *ДАН СССР*, **176**, 1086 (1967).
83. В. Кирмсе, *Химия карбенов*, Изд. «Мир», 1966.
- 84a. L. Hellerman, M. D. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2859 (1932).
- 84b. A. Ledwith, L. Philipps, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3796.
85. E. Buchner, *Ber.*, **28**, 215 (1895); T. Daminh, O. P. Strausz, H. E. Gunning, *Tetr. Letters*, **1968**, 5237.
86. T. Daminh, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6785 (1967).
87. H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5323 (1958).
88. H. E. Simmons, E. P. Blanchard, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1347 (1964).
89. H. Hoberg, *Lieb. Ann.*, **656**, 1 (1962).
90. G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Lieb. Ann.*, **650**, 1 (1962).
91. A. Zurqiyah, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **35**, 1504 (1970).
92. J. Furukawa, N. Kawabata, T. Fujita, *Tetrahedron*, **26**, 243 (1970).
93. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron*, **24**, 53 (1968).
94. S. Sawada, Y. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2669 (1970).
95. Е. О. Фишер, Пленарная лекция на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, 1971.
96. P. W. Jolly, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5044 (1966).
97. E. O. Fischer, K. H. Dotz, *Chem. Ber.*, **103**, 1273 (1970).
98. H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **1**, 75 (1962).
99. H. J. Schonherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.*, **103**, 1037 (1970).
100. U. Schöllkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.*, **79**, 578, 819, 990 (1967).
101. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Л. А. Никитина, *Труды по химии и хим. технологии (Горький)*, **3**, 638 (1960).
- 101a. О. А. Реутов, А. Н. Ловцова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1960**, 1716, *ДАН СССР*, **139**, 622 (1961).
102. M. E. Gordon, K. V. Darragh, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 183 (1966).
103. D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minas, J. Y. P. Mui, H. D. Simmons, A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4259 (1965).

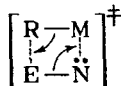
- 104² M. E. Gordon, K. V. Darragh, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1831 (1966).
105. D. Seyferth, M. E. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 681 (1965); **89**, 957 (1967).
106. D. Seyferth, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1757 (1962).
- 106a. T. J. Logan, *J. Org. Chem.*, **28**, 1129 (1963).
107. D. Seyferth, S. P. Hopper, K. V. Darragh, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6536 (1969).
108. D. Seyferth, M. E. Gordon, J. Y. P. Mui, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 959 (1967).
109. D. Seyferth, H. Dertouzos, R. Suzuki, J. Y. P. Mui, *J. Org. Chem.*, **32**, 2980 (1967).
110. J. A. Landgrebe, R. D. Mathis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 524 (1964); **88**, 3545, 3552 (1966).
111. J. A. Landgrebe, D. E. Thurman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6256 (1968); **91**, 1759 (1969).
112. D. Seyferth, S. S. Washburne, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 389 (1966).
113. D. Seyferth, R. J. Cross, B. Prokai, *J. Organomet. Chem.*, **7**, P20 (1967).
114. D. Seyferth, F. M. Armbrrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2790 (1967).
- 114a. G. Schmid, H. J. Balk, *Chem. Ber.*, **103**, 2240 (1970).
115. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5518, 5526, 5531, 5535, 5538, 5542, 5546 (1968).
116. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6707 (1969).
117. D. Seyferth, R. J. Spohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3037 (1969).
118. D. Seyferth, R. J. Spohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6192 (1969).
119. G. Peyronel, A. Ragni, E. F. Troqu, *Cazz. Chim. Ital.*, **97**, 1327 (1967).
120. J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4562, 4563 (1969).
121. T. G. Traylor, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1223.
122. S. Wolfe, P. G. C. Campbell, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1184 (1965).
123. F. G. Bordwell, M. L. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 993 (1966).
124. D. J. Pasto, J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 719 (1969).
125. G. A. Gray, W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6205 (1969).
126. H. C. Brown, P. J. Gheoghegan, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1522 (1967).
127. F. R. Jensen, R. J. Ouellette, G. Knutson, D. A. Babbe, R. Hartgerink, *Trans. New York Acad. Sci.*, **30**, 751 (1968).
128. W. Kitching, *Revs. Pure Appl. Chem.* (Melbourne), **19**, 1 (1969).
129. P. L. Gogin, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1945 (1962).
130. E. J. Corey, J. Casanova, P. A. Vatakencherry, R. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 169 (1963).
131. J. H. Robson, G. F. Wright, *Canad. J. Chem.*, **38**, 21 (1960).
132. K. Ichikawa, H. Ouchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3876 (1960).
133. L. H. Gale, F. R. Jensen, J. Landgrebe, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 118.
134. F. R. Jensen, R. J. Ouellette, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4477, 4478 (1961); **85**, 363, 367 (1963).
135. F. R. Jensen, R. J. Ouellette, C. Knutson, D. A. Babbe, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 339.
136. C. C. Lee, R. J. Tewari, *Canad. J. Chem.*, **45**, 2256 (1967).
137. C. C. Lee, G. P. Slater, J. W. Spinks, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1417 (1957).
138. Дж. Хирш, в кн. «Избранные проблемы стереохимии», под ред. Э. Илиэла, Н. Аллижера, Изд. «Мир», 1970, стр. 212, 213.

139. F. R. Jensen, C. H. Bushweller, B. H. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 344 (1969).
140. S. Winstein, E. Vogelfanger, K. C. Pande, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 2061.
141. S. Winstein, E. Vogelfanger, K. C. Pande, H. F. Ebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4993 (1962).
142. S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe, E. Vogelfanger, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 376 (1965).
- 142a. B. G. van Leuwen, R. J. Ouellette, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7056, 7061 (1968).
143. М. Н. Рябцев, Диссертация, Москва, МГУ, 1968.
144. Ю. Г. Бундель, К. Г. Панкратова, М. Реали, Н. М. Пржевальский, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **7**, 425 (1971).
145. P. D. Sleezer, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1890 (1963).
- 145a. Z. Rappoport, P. D. Sleezer, S. Winstein, W. G. Young, *Tetr. Letters*, **1965**, 3719.
146. R. J. Ouellette, R. D. Robins, *Tetr. Letters*, **1968**, 397.
147. W. Treibs, G. Lucius, H. Kogler, H. Breslauer, *Lieb. Ann.*, **581**, 59 (1953).
148. N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer, V. W. Gash, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 439 (1955).
149. K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, M. Fujiwara, T. Ueno, *J. Org. Chem.*, **31**, 447 (1966).
150. K. Ichikawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **32**, 493 (1967).
151. K. Ichikawa, S. Uemura, T. Sugita, *Tetrahedron*, **22**, 407 (1967).
- 151a. K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1240 (1968).
152. И. П. Белецкая, И. С. Морозова, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР*, сер. хим., **1967**, 2083.
153. M. Julia, R. Labia, *Tetr. Letters*, **1969**, 501.
154. Ю. Г. Бундель, В. А. Никаноров, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР*, в печати.
155. A. McKillor, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, G. McGillivray, *Tetr. Letters*, **1969**, 2423, 2427.
156. W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev.*, **3**, 35 (1968).
157. Т. Г. Трейтор, Пленарная лекция на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, 1971.
158. V. M. A. Chambers, W. R. Jackson, G. W. Young, *Chem. Comm.*, **1970**, 1275.
159. G. A. Gray, W. R. Jackson, V. M. A. Chambers, *J. Chem. Soc.*, **C**, **1971**, 200.
160. G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6611 (1970).
161. D. Seyferth, S. P. Hopper, *J. Organomet. Chem.*, **26**, C62 (1971).
162. H. Arzoumanian, J. Metzger, *Synthesis*, **1**, 527 (1971).
163. M. Julia, E. Colomer, *C. r.*, **270 C**, 1305 (1970).
164. R. J. Ouellette, R. Papa, M. Attea, C. Levin, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4893 (1970).
165. D. Seyferth, S. S. Washburne, C. J. Attridge, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4405 (1970).
166. D. Seyferth, H. Shih, P. Mazerolles, M. Lesbre, M. Joanny, *J. Organomet. Chem.*, **29**, 371 (1971).
167. J. M. Jerkunica, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6278 (1971).
168. M. Ballester, J. Rieva-Figueras, J. Castaffer, A. Rodviguez—Siurana, *Tetr. Letters*, **23**, 2079 (1971).
169. A. L. Kurts, I. A. Savchenko, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **17**, P21 (1969).

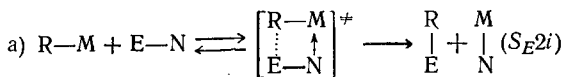
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В РЯДУ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ СОДЕЙСТВИЕ

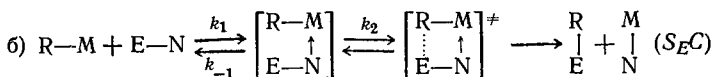
Большинство реакций электрофильного замещения в ряду металлоорганических соединений протекает по механизму S_E2 , при котором наиболее важной стадией является атака электрофила по атому углерода, связанному с металлом. Однако важным фактором в этих реакциях, иногда определяющим даже самую возможность их осуществления, является координация нуклеофильной части N электрофильного агента $E-N$ с атомом металла, что обуславливает реализацию многоцентровых, в частности четырехцентровых, переходных состояний (механизм S_Ei):



Нуклеофильная координация по атому металла может происходить синхронно с электрофильной атакой (а) по атому углерода или опережать ее (б). В соответствии с этим предложено¹ классифицировать эти механизмы как S_E2i или S_Ei :



$$w = k [\text{R}-\text{M}] [\text{E}-\text{N}]$$



$$w = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{R}-\text{M}] [\text{E}-\text{N}]$$

$$\text{при } k_{-1} \gg k_2 \quad w = K k_2 [\text{R}-\text{M}] [\text{E}-\text{N}] = k_{2\text{эф}} [\text{R}-\text{M}] [\text{E}-\text{N}]$$

Кинетически эти механизмы неразличимы, так как при реализации любого из них наблюдается суммарный второй порядок с первым порядком по каждому реагенту. Оба они, как следует из структуры переходного состояния лимитирующей стадии, относятся к типу S_Ei . Однако, в принципе, возможны реакции, для которых лимитирующей стадией является нуклеофильная атака N по атому металла:

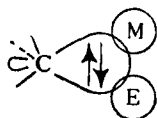
$$k_2 \gg k_{-1} \quad w = k_1 [\text{R}-\text{M}] [\text{E}-\text{N}]$$

где k_1 также константа реакции второго порядка.

Примеров таких реакций пока немного, однако можно указать на изученный Десси с сотр. протолиз карбоновыми кислотами RCOOH триэтилбора. Свидетельством в пользу этого механизма является влияние заместителей, в частности в приведенном примере наиболее сильные кислоты оказываются наименее реакционноспособными. Для такого механизма был предложен¹ символ $S_E Ci$.

Наконец, существует очень незначительное число реакций, которые можно отнести к «чистому» механизму $S_E 2$, например расщепление дифенилртути хлорной кислотой в уксусной кислоте или реакцию Alk_2Hg с нитратом ртути. Однако и в этих случаях можно представить себе существование, хотя и очень слабой, нуклеофильной координации по атому металла.

До последнего времени было принято считать, что стереохимическим результатом реакций $S_E 2$ (и $S_E i$) является сохранение конфигурации*, поскольку отщепление металла и атака электрофила происходят с одной и той же стороны реакционного центра:



Однако в самое последнее время были найдены примеры реакций бимолекулярного электрофильного замещения с обращением конфигурации (см. гл. 3).

Итак, за исключением реакций типа $S_E Ci$, в реакциях бимолекулярного электрофильного замещения (механизмы $S_E 2$ и $S_E i$) определяющей является электрофильная атака E по атому углерода. Поэтому в ряду соединений одного и того же металла, но с разными углеводородными остатками скорость реакции должна зависеть от нуклеофильности органической группы, и связь $R-M$ будет расщепляться тем быстрее, чем более нуклеофильной является группа R . Этот факт подтвердился на многочисленных изученных реакционных сериях, включающих различные металлоорганические соединения и электрофильные агенты: введение электронодонорных заместителей в радикал R способствует, а введение электроноакцепторных заместителей препятствует осуществлению процессов электрофильного замещения. В случае применимости корреляций по типу уравнения Гамметта наблюдается отрицательная величина константы реакции ρ . Однако, как уже указывалось (см. стр. 81), скорость таких реакций не может служить мерой нуклеофильности радикала R , так как изменение природы радикала влияет не только на электрофильную атаку, но и на способность атома металла подвергаться нуклеофиль-

* В недавно выполненной расчетной работе² переходное состояние, отвечающее обращению конфигурации в реакции $S_E 2$ без учета сольватации, оценено как более предпочтительное на 0,23 эв. Для $S_N 2$ аналогичная величина составляет 0,64 эв.

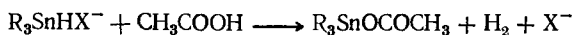
ной координации, а также изменяет способность соединения к сольватации. В результате противоположного действия полярных эффектов заместителей на эти процессы их влияние оказывается частично нивелированным.

В реакциях металлоорганических соединений важную роль играет нуклеофильный катализ, оказываемый анионами или нейтральными нуклеофилами. Значение нуклеофильного катализа в реакциях электрофильного замещения неоднократно отмечалось в предыдущих главах. Представления о нуклеофильном содействии или нуклеофильном катализе за счет координации молекул электронодонорного характера с атомом элемента, способным к расширению своей электронной оболочки, в последние годы получили заслуженно широкое распространение при рассмотрении механизмов реакций элементоорганических соединений³. В широком смысле термин нуклеофильный катализ включает также явление специфической сольватации. В реакциях металлоорганических соединений роль сольватации молекулами растворителя чрезвычайно велика. Такая сольватация способствует поляризации связи углерод — металл и помогает ее гетеролизу, увеличивая нуклеофильность субстрата.

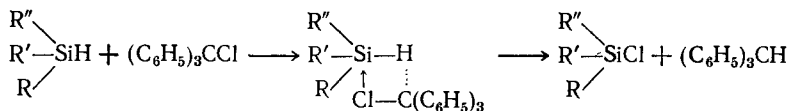
Использование биполярных апротонных растворителей создает возможность осуществления реакций, которые не происходят в углеводородных средах и даже в эфирах, и позволило широко варьировать реакционную способность металлоорганического соединения. Этот вопрос подробно рассмотрен в обзоре О. Ю. Охлобыстина, посвященном влиянию растворителя на реакции металлоорганических соединений⁴, а также в обзоре Нормана, в котором рассматривается применение в реакциях металлоорганических соединений гексаметапола (гексаметилтриамидофосфата)⁵. Однако следует указать, что роль растворителя достаточно сложна, и известны случаи (в основном для реакций присоединения), когда переход к более сильно сольватирующему растворителю приводит к уменьшению скорости реакции. Например, при взаимодействии реактивов Гриньяра с кетонами скорость реакции и выход продукта уменьшаются при замене эфира на тетрагидрофуран⁶. Аналогичным образом с увеличением сольватирующей способности среды уменьшается скорость реакции этилмагнийбромида с замещенными бензонитрилами⁷. Примеры торможения процессов обмена радикалами в ряду металлоорганических соединений при добавлении в реакционную среду сольватирующих соединений уже приводились в гл. 1 (стр. 56). Естественно, что такое неоднозначное влияние растворителя в реакциях металлоорганических соединений объясняется реализацией замкнутых переходных состояний и конкуренцией между «внешним» катализатором — растворителем и «внутренним» катализатором — нуклеофильной частью N электрофильного агента E—N.

Нуклеофильный катализ, естественно, проявляется и в тех реакциях, где не происходит разрыва связи углерод — элемент (они, как правило, представляют собой нуклеофильное замещение у атома элемента и в данной книге не рассматриваются). Так, реакция

гидрида трибутилолова с уксусной кислотой в ДМСО катализируется солями, анионы которых способны образовывать комплекс R_3SnHX^{-8} :



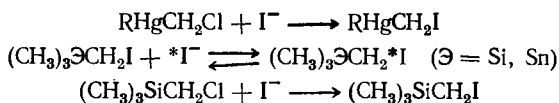
Реакция оптически активного метил- α -нафтилфенилсилана с тритилхлоридом в бензоле⁹ протекает с сохранением конфигурации, что было объяснено внутренней координацией:



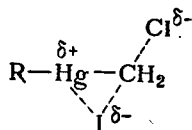
Однако изотопный обмен соответствующего хлорсилана с $(C_4H_9)_4N^*Cl$ в бензоле проходит с полным сохранением конфигурации¹⁰.

Отметим, что по данным¹⁰⁰ реакция метил- α -нафтилфенилсилана с тритилхлоридом или тритилбромидом в бензоле происходит с небольшим сохранением конфигурации, в хлороформе — с обращением, а в метиленхлориде — с рацемизацией.

Известен ряд примеров ускорения нуклеофильного замещения галогена, находящегося при атоме углерода, связанном с металлом¹¹⁻¹⁴:



Ускорение обмена в $\sim 10^6$ раз позволило авторам¹¹ предположить, что образованию переходного состояния предшествует координация иодид-иона со ртутью:



Электрофильный катализ в нуклеофильном замещении хорошо известен (например, действие ионов Ag^+ и Hg^{2+} при сольволизе галогидных алкилов RX), но нет никаких данных относительно образования в этих случаях достаточно прочных комплексов катализаторов с реагентами. Наоборот, при электрофильном замещении нуклеофильный реагент, как правило, образует такие комплексы с реагирующей молекулой.

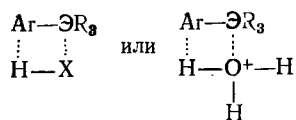
Частным случаем каталитического действия является «внутренний катализ», который осуществляется не «внешним», посторонним нуклеофилом, а самим электрофильным агентом за счет координации между атомом металла и нуклеофильной частью молекулы. Это

неизбежно приводит к реализации замкнутого переходного состояния (механизм S_{Ei}).

Относительная важность «внешнего» и «внутреннего» нуклеофильного катализа зависит от структуры металлоорганического соединения. Примером может служить относительная реакционная способность ртутноорганических соединений типов R_2Hg и $RHgX$. Диалкил-, а особенно диарилртуть обладают меньшей способностью к комплексообразованию по атому ртути сравнительно с соответствующими $RHgX$, но соседний с металлом атом углерода в них больше подвержен электрофильной атаке. Вследствие этого оказывается

возможным протолиз под действием $RCOON_2^+$ и электрофильное галогидметаллирование молекулярным галогеном. «Внешний» катализ играет для соединений R_2Hg сравнительно незначительную роль. Поэтому фенилртутибромид, например в условиях катализа анионами, может оказаться более активным по отношению к HCl , чем дифенилртуть. Таким образом, порядок реакционной способности в любом ряду соединений имеет смысл только для определенных условий реакции.

Весьма сложным является вопрос о количественной оценке степени внутреннего нуклеофильного содействия, иными словами, степени близости переходного состояния к одному из двух предельных случаев — открытому (S_{E2}) или полностью замкнутому (S_{Ei}). Сейчас ясно, что оперировать только этими предельными структурами — значит допускать слишком сильное упрощение. Требуется более гибкий инструмент для характеристики континуума переходных состояний, который может осуществляться в реальных системах. Такой попыткой является применение параметров уравнения Юкава — Цуно, о чем уже упоминалось ранее (см. стр. 187). В табл. 43 приведены величины ρ и r , рассчитанные для протолиза ароматических производных типа $ArEX_n$:



Как видно из данных табл. 43, значения ρ и r в ряду производных Si, Ge, Sn, Pb уменьшаются. Обычно уменьшение ρ при электрофильном ароматическом замещении связано с увеличением электрофильности агента. Однако увеличение основности ароматического соединения должно иметь такое же следствие (уменьшение селективности замещения, т. е. чувствительности реакции к влиянию полярных факторов). Так как при протодеметаллировании производных IV группы электрофильность агента остается постоянной, а при переходе к ртутноорганическим соединениям даже падает, то наблюдаемое уменьшение ρ и r может быть связано только с разной нуклеофильностью соединений $ArEX_n$. Но различие в электроотрицательности рассматриваемых групп Alk_3 не могло бы привести к столь

Таблица 43. Значения параметров ρ и r для реакций протодеметаллирования в ароматическом ряду

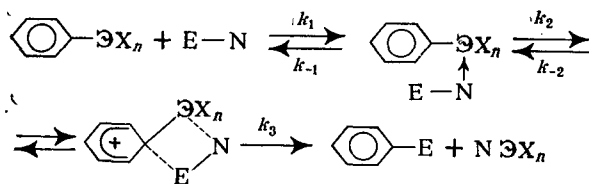
Реакция	ρ	r
Протодесилирование		
$\text{HClO}_4\text{—CH}_3\text{OH—H}_2\text{O}$	-5,3	0,75
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{COOH—H}_2\text{O}$	-5,0	0,7
Протодегермирование		
$\text{HClO}_4\text{—CH}_3\text{OH—H}_2\text{O}$	-4,6	0,65
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{COOH—H}_2\text{O}$	-4,4	0,62
Протодестаннирование		
$\text{HClO}_4\text{—C}_2\text{H}_5\text{OH—H}_2\text{O}$	-3,8	0,4
Протодепльомбирание	-2,5	0,4
Протодемеркурирование*		
HCl—DMF	-2,5	0,6
HBr—DMF	-2,1	0,4

* В ДМФ, согласно¹⁵, для пара-замещенных бензойных кислот $\rho = -2,67$, т. е. истинная селективность рассматриваемых реакций $\text{Ar}\text{ЭAlk}_3$ еще меньше.

большим различиям скоростей реакций (особенно резко проявляющимся при переходе от производных Si и Ge к производным Sn и Pb) и к столь существенным изменениям значений ρ и r . По-видимому, различия скоростей вызваны проявлением нуклеофильного катализа или нуклеофильного содействия со стороны самого атакующего реагента. Это приводит к одновременному усилению нуклеофильности элементоорганического соединения и электрофильности агента, следствием чего является снижение селективности реакции. Такие представления находятся в полном согласии со способностью данных соединений к координации с анионом, которая вследствие увеличения размера атома элемента и доступности его d -орбиталей увеличивается в том же ряду, в котором происходит уменьшение значения ρ и увеличение скорости реакции.

Таким образом, предполагается, что значения ρ и r в ряду металлоорганических соединений не служат критерием отклонения структуры переходного состояния от π - или σ -комплекса, а являются мерой степени «жесткости» замкнутой структуры образующегося циклического переходного состояния. Иными словами, в отличие от других реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду, уменьшение селективности в ряду реакций элементоорганических соединений не связано с приближением структуры переходного состояния к структуре π -комплекса, хотя можно полагать, что нарушение π -электронной системы при реализации замкнутого переходного состояния действительно меньше, чем в случае образования переходного комплекса со структурой Уэланда. Что касается значения r , которое по определению представляет собой отношение прямого сопряжения заместителя с реакционным центром к тому, которое учитывается при использовании σ^+ , то, естественно, что по мере от-

клонения структуры переходного состояния от структуры Уэланда, т. е. по мере нарушения сопряжения в системе, значение r также должно уменьшаться, что и наблюдается на опыте. Поэтому величина r в реакциях элементоорганических соединений может служить в какой-то степени мерой вклада нуклеофильного содействия в общую реакционную способность этих соединений. Таким образом, наличие двух процессов при электрофильном замещении в ряду элементоорганических соединений: нуклеофильной координации по атому элемента и электрофильной атаки по углероду (предполагается, что они могут происходить не синхронно, а последовательно) — приводит к определенной нивелировке влияния заместителей.



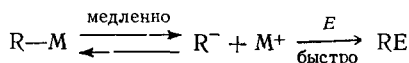
С этих же позиций объясняются изменения значений ρ и r при переходе от элементоорганических соединений IV группы к ртутно-органическим соединениям, хотя различия структуры соединения и условий реакций не позволяют считать такое сравнение достаточно строгим.

Изменения параметров уравнения Юкава — Цуно, наблюдаемые при переходе от HCl к HBr, также согласуются с предлагаемой трактовкой структуры переходного состояния. Следует отметить, что хотя различия эти невелики по абсолютной величине, относительное их изменение, учитывая низкую селективность реакции, является достаточно существенным.

РЕАКЦИИ S_{E1}

Большинство реакций электрофильного замещения в ряду металлоорганических соединений протекает по механизму S_{E2} (или S_{Ei}), при котором наиболее важной стадией является атака электрофила по атому углерода, связанному с металлом. Однако в настоящее время известно большое число реакций, закономерности которых могут быть поняты только в рамках механизма S_{E1} .

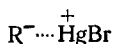
Механизм S_{E1} был впервые сформулирован Хьюзом и Инголдом¹⁶ в 1935 г. Согласно их схеме



лимитирующей стадией превращения является гетеролиз связи R—M.

Было предположено, что скорость таких реакций не должна зависеть от концентрации электрофильного агента, а в случае оптически активных соединений реакции типа S_{E1} должны сопровождаться

рацемизацией. Однако прошло более 20 лет, прежде чем появился первый кинетически доказанный пример S_E1 -реакции. Было найдено¹⁷, что реакция изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью, меченной ^{203}Hg , протекает в ДМСО по механизму мономолекулярного электрофильного замещения и сопровождается рацемизацией¹⁸. В отличие от Хьюза и Инголда¹⁸, авторы предположили, что в лимитирующей стадии реакции происходит не диссоциация по связи $\text{C}-\text{Hg}$, а ионизация с образованием ионной пары



которая затем в быстрой стадии реагирует с молекулой бромной ртути.

Очевидно, что при осуществлении реакций по механизму S_E1 ионизация (или в предельном случае диссоциация) должна облегчаться при введении в группу R электроноакцепторных заместителей, способствующих стабилизации карбаниона R^- . В случае применимости корреляционных уравнений константа ρ должна иметь положительный знак.

В этой главе мы обсудим примеры реакций металлоорганических соединений, протекающих по механизму S_E1 , и рассмотрим критерии, позволяющие отнести реакцию к тому или иному механизму.

Одним из важнейших критериев, позволяющих отнести реакцию к механизму S_E1 , является первый кинетический порядок реакции по металлоорганическому соединению и нулевой — по электрофильному агенту. Однако ионизация связи с образованием карбанионного центра всегда происходит с участием нуклеофила, роль которого может играть не только молекула растворителя или катализатора, но и нуклеофильная часть молекулы электрофильного агента. В связи с этим кинетический критерий может оказаться неоднозначным, а наблюдение второго порядка еще не дает основания отнести реакцию к типу S_E2 (или S_{Ei}).

Вторым критерием может служить стереохимический результат реакции. Если в результате реакции происходит рацемизация оптически активного радикала, связанного с металлом, то эту реакцию можно отнести к типу S_E1 . Однако представление об ионизационном механизме с образованием ионной пары



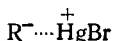
в которой не происходит полной перегибридизации ($sp^3 \rightarrow sp^2$) криптокарбаниона, позволяет предположить, что стереохимическим результатом реакций S_E1 -типа может быть не только рацемизация. В частности, для реакций, в которых электрофильный агент участвует в переходном состоянии лимитирующей стадии за счет осуществления координации $\text{M} \leftarrow \text{N} - \text{E}$, следует ожидать сохранения конфигурации. Таким образом, при отсутствии рацемизации, стереохимический результат также не может служить достаточным критерием выбора механизма.

Не менее важным критерием для отнесения реакции к типу S_E1 является влияние структуры органической группы на легкость осуществления электрофильной реакции. Однако и в этом случае следует иметь в виду, что для реакций, протекающих по механизмам S_E1 и S_E1i , влияние заместителей должно совпадать.

Примеров кинетически доказанных реакций S_E1 в настоящее время известно довольно мало, а потому эти данные до сих пор не были систематизированы. В недавно появившемся обзоре Китчинг¹⁹ высказал мнение, что S_E1 -реакции в металлоорганической химии вообще невозможны, а имеющиеся в литературе примеры являются ошибочными. Эта точка зрения основывается на неверном представлении о механизме таких реакций, которые представляются автору как результат самопроизвольной диссоциации по связи С—М с образованием свободных карбанионов. В связи с этим Китчинг с сотр.¹⁹ предприняли неудавшуюся попытку обнаружить в реакции этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с $^{203}\text{HgBr}_2$ в присутствии воды продукт взаимодействия воды с карбанионом — этиловый эфир α -фенилуксусной кислоты (ср. стр. 109). Однако из данных по мономолекулярному нуклеофильному замещению хорошо известно, что скорость реакции ионной пары



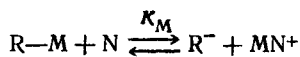
с нуклеофильными агентами Y и Z может быть различной, хотя лимитирующей стадией является образование ионной пары. Естественно, что в рассматриваемом случае электрофильность воды может оказаться недостаточной для того, чтобы прошла ее реакция с ионной парой



Таким образом, мы еще раз хотим подчеркнуть, что реализация механизма S_E1 вовсе не означает, что в растворе происходит генерирование свободных карбанионов. Однако, если скорость расщепления связи углерод — металл под действием электрофильного агента увеличивается с ростом стабильности соответствующего карбаниона, существует большая вероятность, что эта реакция относится к типу S_E1 .

Стабильность карбанионов

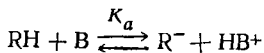
Термодинамическую стабильность карбаниона R^- , входящего в состав металлоорганического соединения R—M , можно определить как константу равновесия реакции



где $K_M = \frac{[\text{R}^-][\text{MN}^+]}{[\text{RM}][\text{N}]}$ (N—нуклеофильный агент)

Чем больше величина K_M , тем более стабилен карбанион R^- . Константа равновесия K_M характеризует также сродство карбаниона к катиону металла M^+ .

Величина K_M в большинстве случаев неизвестна (исключение составляют очень стабильные карбанионы типа CN^-), поэтому об относительной стабильности карбанионов судят по величинам констант кислотной диссоциации²⁰ (K_a) соответствующих углеводородов RH :



Ранее было показано²⁰, что между величиной pK_a , характеризующей сродство O- и N-оснований к протону, и величиной pK_M , характеризующей их сродство к катиону металла (ртути), существует линейная зависимость. В этой же работе были приведены доводы в пользу существования такой зависимости для CN -кислот:

$$\lg K_M = A \lg K_a + B \quad (1)$$

Если предположить, что закономерность, найденная для ртути, сохраняется и для других элементов, т. е. сродство карбанионов к катиону металла и к протону изменяется симбатно, то можно использовать величины pK_a для характеристики термодинамической стабильности карбанионов в растворе, содержащем акцептор M^+ .

Величины pK_a некоторых CN -кислот RH по шкале МСЭД* приведены ниже²¹:

R в RH	pK_a	R в RH	pK_a
цикло- C_6H_{11}	45	$(CF_3)_2CH$	22
$(CH_3)_2CH$	44	$CHF_2COOC_2H_5$	21
C_2H_5	42	<i>m</i> -Баренил	21
CH_3	40	$CF_3=CF$	20
цикло- C_3H_5	39	$C_6H_5C\equiv C$	18,5
C_6H_5	37	$CFClCOOC_2H_5$	18
$CH_2=CH$	36,5	<i>o</i> -Баренил	16
$C_6H_5CH_2$	35	$CN(CF_3)COOC_2H_5$	16
<i>n</i> -Баренил	33	цикло- C_5H_5	15,5
$C_6H_5SO_2CH_2$	27	CCl_3	15
CF_3	26,5	$CF(CF_3)COOC_2H_5$	14
$CF_2COOC_2H_5$	25	$C(CF_3)_2COOC_2H_5$	14
CH_2COOCH_3	24	CN	12
C_6F_5	23	$CVBr_3$	9
$(CF_3)_2CF$	22,5	$(CF_3)_3C$	7

Подробное обсуждение влияния строения углеводородов на их кислотность можно найти в монографии Крама²¹ и обзоре Стрейтвизера²³.

* Шкала МСЭД не учитывает влияния растворителя на кислотность углеводородов, однако для качественного сравнения этим влиянием можно пренебречь.

Использование величин pK_a для выяснения связи между строением и реакционной способностью металлоорганических соединений в реакциях типа S_E1 основано на применении принципа Бренстеда:

$$\lg k_1 = \alpha \lg K_M + C \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости диссоциации металлоорганического соединения под действием нуклеофила N; α — экспонента Бренстеда (обычно $0 < \alpha < 1$); C — константа.

Из уравнений (1) и (2) следует, что

$$\lg k_1 = -\alpha \text{Alg } K_a + \text{const} \quad (3)$$

т. е. должна существовать линейная зависимость между логарифмами констант скорости диссоциации металлоорганических соединений и кислотностью соответствующих СН-кислот RH.

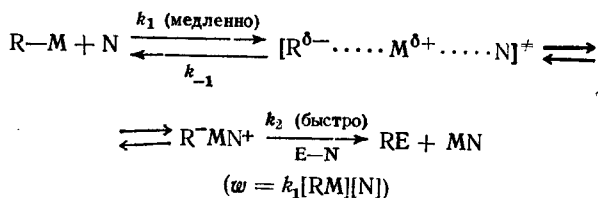
Однако следует учитывать, что S_E1 -механизм по своей природе является ионизационным, а не диссоциационным, и поэтому конфигурация криптокарбаниона в ионной паре может отличаться от конфигурации свободного карбаниона в растворе. Например, при наличии в α -положении заместителей, способных к сопряжению (NO_2 , COR, CN и др.), свободный карбанион является плоским, но в ионной паре, вследствие неполного разделения зарядов, конфигурация карбаниона может быть промежуточной между sp^2 - и исходной sp^3 -гибридизацией, которая осуществляется в металлоорганическом соединении. Поэтому полярное влияние заместителей в свободном карбанионе и в карбанионе, входящем в состав ионной пары, может не совпадать (как, например, в рассмотренных Хайном²⁴ случаях $\alpha\text{-F}$ - и $\alpha\text{-OCH}_3$ -заместителей) и таким образом зависимость между $\lg k_1$ реакций S_E1 и величинами pK_a [см. уравнение (3)] может оказаться нелинейной или вообще отсутствовать*.

ПРИМЕРЫ КИНЕТИЧЕСКИ ИЗУЧЕННЫХ РЕАКЦИЙ S_E1

Специфика известных в настоящее время реакций S_E1 состоит в том, что на стадии, определяющей скорость процесса, происходит атака субстрата каким-либо нуклеофильным агентом, присутствующим в растворе, а взаимодействие с электрофильным агентом происходит в быстрой стадии. Если в системе нет подходящего нуклеофильного катализатора, то реакция, как правило, не идет или осуществляется по механизму S_E2 (при условии, что нуклеофильность радикала R и электрофильность атакующего агента достаточно высоки). В связи с этим процессы мономолекулярного электрофильного замещения следует классифицировать как реакции $S_E1 - N$. Предполагается, что атака нуклеофила вызывает ионизацию по связи

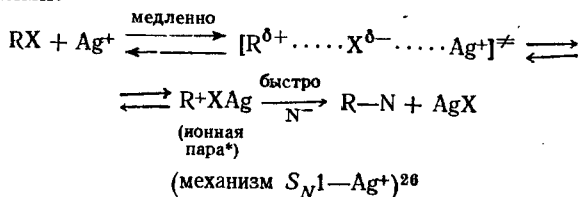
* Нелинейность зависимости $\lg k_1$ от pK_a может быть также обусловлена изменением величины коэффициента α в уравнении (2), которое должно наблюдаться, если интервал изменения $\lg K_M$ в рассматриваемой серии производных R—M достаточно широк²⁵.

S_M , а затем равновесие быстро смещается под влиянием электрофильного агента:



Роль нуклеофила N могут выполнять анионы или нейтральные молекулы (например, молекулы растворителя, способные координироваться с атомом металла металлоорганического соединения). Наконец, возможны реакции, в которых функции нуклеофильного катализатора выполняет нуклеофильная часть N электрофильного агента E—N. В этом случае особенно трудно сделать выбор между механизмами S_E1 и S_E2 (S_ECi), так как наблюдаемый формальный кинетический порядок должен равняться двум.

Следует отметить общность такой трактовки механизма S_E1 -реакций металлоорганических соединений с механизмом S_N1 -реакций галогидных алкилов, катализируемых катионами или донорами протона, например молекулами фенола или вообще протонными растворителями:

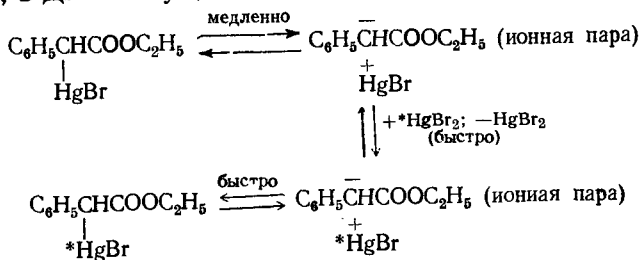


Учитывая важность стадии нуклеофильной координации для осуществления механизма S_E1-N , можно предполагать, что поиск реакций должен охватывать металлоорганические соединения, отвечающие следующим требованиям: 1) атом металла должен быть связан с группами, которым соответствуют достаточно стабильные карбанионы (малые величины ρK_a соответствующих углеводородов); 2) атом металла должен быть электронодефицитным. Отсюда, например, следует, что механизм S_E1-N должен легче реализоваться для несимметричных ртутноорганических соединений $RHgX$, чем для симметричных R_2Hg , содержащих те же радикалы, так как R_2Hg обладают меньшей способностью к комплексообразованию²⁷. Как будет видно из дальнейшего, такая закономерность действительно наблюдается.

Рассмотрим доказанные кинетически примеры реакций типа S_E1-N , которые ранее уже упоминались в соответствующих разделах.

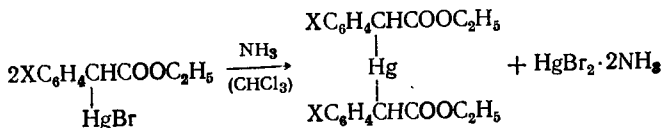
* Термин «ионная пара» в данном случае условен, так как в ее состав входит только катион.

Этиловый эфир α -броммеркурфенилуксусной кислоты. Как уже указывалось, реакция этого соединения с бромной ртутью, меченой ^{203}Hg , в ДМСО осуществляется по схеме¹⁷:

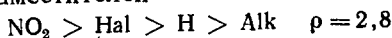


На первой стадии происходит ионизация ртутноорганического соединения, которой способствуют апротонные биполярные растворители (например, ДМСО), а на второй — образующаяся ионная пара быстро реагирует с электрофилом. По-видимому, степень ионизации в переходном состоянии зависит от силы нуклеофила и стабильности карбаниона, входящего в состав ионной пары. Довольно стабильный карбанион фенилуксусного эфира ($pK_a = 17$) быстро принимает плоскую конфигурацию, следствием чего является рацемизация¹⁸.

Ранее при изучении реакции симметризации этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты под действием аммиака в хлороформе

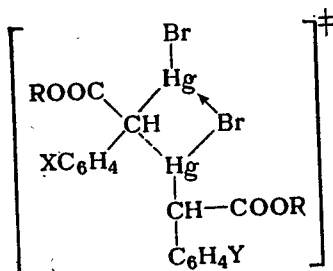


было показано, что реакция имеет второй порядок по ртутноорганическому соединению и второй порядок по аммиаку²⁸, однако наблюдаемое влияние заместителей



не согласуется с представлениями о реакции S_E2 -типа²⁹.

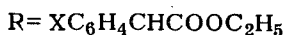
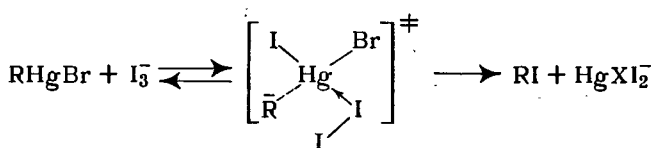
Предполагалось, что реакция осуществляется через переходное состояние четырехцентрового типа, в котором разрыв «старой» связи C—Hg опережает образование «новой» связи углерод — ртуть. Ранее эта реакция была отнесена к типу S_{Ei} :



Было показано, что, если X и Y — разные по полярному влиянию заместители, то скорость процесса возрастает («эффект сосимметризации») и в переходном состоянии молекулы располагаются таким образом, что облегчается координация брома по ртути (если Y — электронодонорный заместитель) и разрыв связи C—Hg (если X — электроноакцепторный заместитель)³⁰. В свете развиваемых представлений все эти факты легко объяснить, если предположить, что истинным механизмом реакции является механизм S_E1-N , а роль нуклеофильного катализатора наряду с молекулой аммиака (учитывая координационные возможности ртути) выполняет вторая молекула реагента.

При использовании ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты для рассмотренной реакции было показано полное сохранение конфигурации, что не противоречит принятой трактовке механизма, так как наличие координации Br→Hg приводит к жесткой ориентации молекул и направляет атаку электрофильной части по месту разрыва связи.

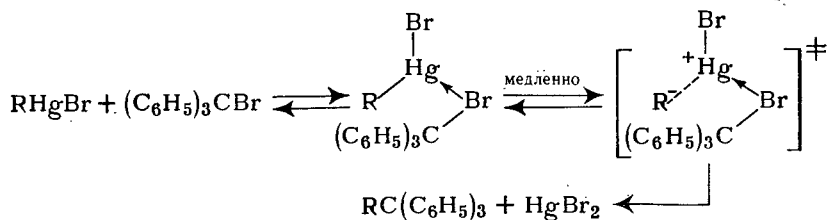
Аналогичным образом можно объяснить формальный второй кинетический порядок и «аномальное» с точки зрения S_E2 -механизма влияние заместителей в реакции этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с I_3^- ³¹ (величина ρ в уравнении Гамметта положительна и равна 2,3):



В этом случае I_3^- также выступает в роли не только иодирующего агента, но и нуклеофильного катализатора (механизм $S_E1-I_3^-$).

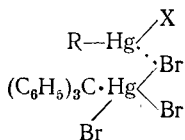
Можно предположить, что начальной стадией такой реакции является образование комплекса $RHgX \cdot I_3^-$, который медленно ионизируется по связи C—Hg; такая предравновесная стадия всегда существует, когда функцию нуклеофила выполняет растворитель. По-видимому, особенно наглядным примером подобного пути реакции может служить взаимодействие эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с трифенилбромметаном³². Эта реакция, которая в зависимости от природы растворителя может приводить к образованию C- или O-продуктов тритилирования³³, проходит через стадию быстрого образования комплекса $RHgBr \cdot (C_6H_5)_3CBr$. В дальнейшем этот комплекс распадается по реакции первого порядка, причем влияние заместителей в фенильном кольце ($NO_2 > Hal > H > Alk$)

согласуется с предположением, что лимитирующей стадией является ионизация связи C—Hg³⁴:



Таким образом трифенилбромметан также является не только электрофильным агентом, но и нуклеофильным катализатором, а механизм этой реакции можно отнести к типу S_E1 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$.

Интересно отметить, что при проведении этой реакции с комплексом $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot \text{HgBr}_2$ наблюдаются кинетические закономерности реакции второго порядка, а влияние заместителей соответствует процессам S_E2 -типа ($\text{Alk} > \text{H} > \text{Hal} > \text{NO}_2$); величина ρ отрицательна. Существенно, что даже в этой реакции, вероятно, в какой-то мере осуществляется координация $\text{Br} \rightarrow \text{Hg}$ (т. е. реализуется механизм S_{Ei}), так как более сильный, но неспособный к нуклеофильному содействию электрофильный агент $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CClO}_4$ оказывается нереакционноспособным. Остается предположить, что слабая координация, которая возникает в этой реакции



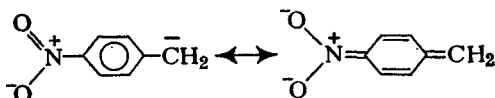
неспособна обеспечить достаточную ионизацию связи C—Hg, но одновременно увеличивая нуклеофильность субстрата и электрофильность агента, оказывается достаточной для осуществления реакции по механизму S_{Ei} . Разобранный пример наглядно показывает, что между предельными случаями реакций S_E1 - и S_E2 -типа лежит область наиболее часто реализуемых реакций промежуточного типа, различающихся лишь по степени ионизации связи углерод — металл в переходном состоянии.

***n*-Нитробензилмеркуробромид.** Изучение реакций изотопного обмена замещенных бензилмеркуробромидов с бромной ртутью в хинолине и ДМСО показало, что они являются реакциями второго порядка. Исключение составляет лишь *n*-нитропроизводное, реакция которого в ДМСО осуществляется по механизму S_E1-N^{35} . Таким образом, введение в молекулу бензилмеркуробромида α -карбэтоксигруппы или *n*-нитрогрупп способно изменить механизм реакции. Причиной этого несомненно является тот факт, что введение электроноакцепторного заместителя увеличивает как стабильность карбаниона, так

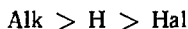
и способность атома металла подвергаться нуклеофильной атаке. Влияние, оказываемое *n*-нитрогруппой, как и следовало ожидать, меньше влияния α -карбэтоксигруппы:

	$k_1 \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$
$n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr} \dots \dots \dots$	2,3 (при 70 °С)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{HgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots$	3,3 (при 30 °С)

Стабильность бензильного карбаниона мала ($pK_a = 35$), однако введение *n*-нитрозаместителя, по-видимому, приводит к весьма существенной его стабилизации, возможно, за счет резонанса с участием аниона *аци*-формы нитросоединения*



Необычно сильное влияние нитрогруппы наблюдалось также в реакциях замещенных бензилртухлоридов с I_3^{37} , которые следуют второму порядку. По влиянию на скорость реакции заместители, за исключением *n*- NO_2 -группы, располагаются в обычный для реакций S_E2 (или S_Ei) ряд:

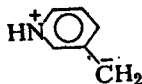


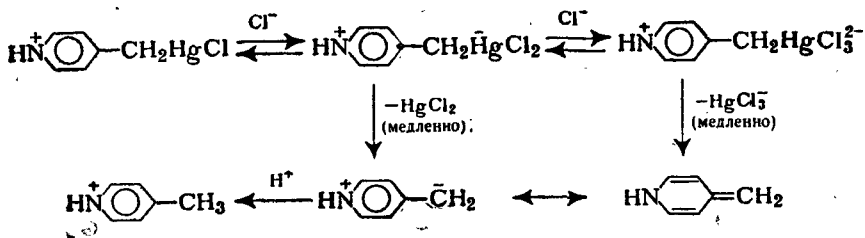
n-Нитробензилртухлорид в условиях реакции реагировал мгновенно. Естественно предположить, что в этом случае происходит изменение механизма реакции.

α -(4-Пиридиний)-метилртухлорид. Очень интересным примером реакции S_E1-N является катализируемое хлорид-ионом разложение разбавленным раствором HClO_4 α -(4-пиридиний)-метилртухлорида³⁸. Это соединение вполне стабильно в водном растворе разбавленной хлорной кислоты, но легко разлагается при добавлении хлорид-ионов. Стабилизация образующегося в этом случае карбаниона** напоминает рассмотренную выше для *n*-нитробензил-аниона. Механизм, предлагаемый авторами³⁸, состоит в образовании в предкинетической стадии комплексов RHgX с хлорид-ионом состава 1 : 1 и 1 : 2 и их медленной диссоциации (однако и в этом случае возможна не диссоциация, а лишь ионизация связи $\text{C}-\text{Hg}$):

* Недавно появившиеся данные³⁶ позволяют оценить стабильность *n*-нитробензил-аниона на основании применения уравнения Гамметта к величинам pK_a толуола, 2,6-динитро- и 2,4,6-тринитротолуолов. Из корреляции следует, что величина pK_a *n*-нитротолуола составляет 26.

** Интересно отметить, что соответствующее 3-замещенное соединение в этих условиях не разлагается из-за неустойчивости карбаниона

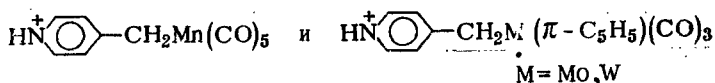




На примере рассматриваемой реакции впервые для механизма типа S_E1-N было обнаружено влияние общего иона³⁹. Так, при добавлении избытка HgCl_2 и Cl^- скорость протолиза становится чувствительной к концентрации кислоты, что, по мнению авторов, связано с «перехватом» карбаниона. Иными словами, $k_{-1}[\text{Hg}^{II}]$ становится соизмеримой с $k_2[\text{H}^+]$, где Hg^{II} — различные электрофильные агенты HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , способные конкурировать с H^+ за захват карбаниона.

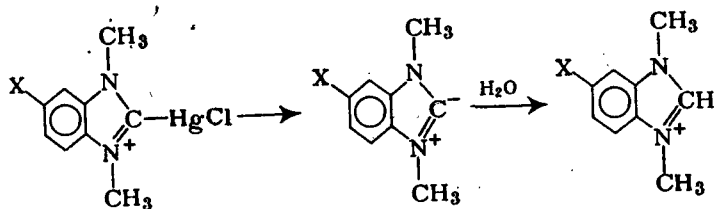
Интересно, что изотопный обмен α -(4-пиридиний)-метилмеркурхлорида с $^* \text{HgCl}_2$ происходит только в присутствии Cl^- , однако наряду с механизмом $S_E1 - \text{Cl}^-$ существенным становится вклад механизма S_E2 с участием HgCl_3^- ⁴⁰. Таким образом, для соединений, в которых группа R соответствует RN с относительно небольшой кислотностью, при повышении нуклеофильности субстрата за счет координации с анионом (Cl^- или HgCl_3^-) возможна конкуренция между двумя механизмами.

Мономолекулярный механизм был предложен недавно для гидролиза

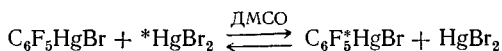


в водных растворах HClO_4 , HCl и NH_4^+ ⁹⁶.

2-Хлормеркур-1,3-диметилбензимидазольевый ион. Его мономолекулярный протолиз, катализируемый хлорид-ионом, наблюдался недавно¹⁰¹ (см. гл. 2). Этот ртутноорганический катион стабилен в водном растворе HClO_4 при 65°C , но быстро разлагается в присутствии хлорид-ионов:



Пентафторфенилмеркуробромид. На примере реакции изотопного обмена пентафторфенилмеркуробромида в ДМСО с бромной ртутью, меченной ^{203}Hg , был реализован механизм S_E1 — N у ароматического атома углерода⁴¹:



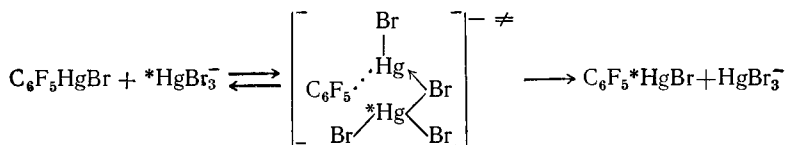
Реакция имела суммарный первый порядок (первый по металлоорганическому производному и нулевой по HgBr_2).

Естественно, что введение пяти атомов фтора в молекулу ртутно-органического соединения приводит к усилению координации $\text{Hg} \leftarrow \text{ДМСО}$ и стабилизации карбанионного центра (для $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ $pK_a = 23$, для C_6H_6 $pK_a = 37$). Как и следовало ожидать, скорость этой реакции меньше, чем S_E1 -реакции изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты в том же растворителе, но больше, чем реакции n -нитробензилмеркуробромида:

	$k_1, \text{сек}^{-1}$	pK_a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	17
 HgBr		
$\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	23
$n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	26

В случае пентафторфенилмеркуробромида также предполагается двухстадийный механизм реакции с образованием криптоанионного переходного состояния.

Без нуклеофильного катализа, например в бензоле, изотопный обмен $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$ с ${}^*\text{HgBr}_2$ практически не идет. Однако при добавлении в реакционную смесь бромистого тетрабутиламмония (соотношение $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr} : \text{HgBr}_2 : \text{Br}^- = 1 : 1 : 1$) обмен проходит с большой скоростью, причем наблюдается второй кинетический порядок реакции. Предполагается, что в этом случае роль нуклеофильного катализатора выполняет сам электрофильный агент HgBr_3^- , т. е. осуществляется механизм $S_E1 - \text{HgBr}_3^-$, лимитирующей стадией которого является ионизация молекулы RNgX по связи $\text{C}-\text{Hg}$.



Если учесть, что электрофильности бромной ртути недостаточно для осуществления обмена, то в присутствии бромид-иона, когда возможно образование комплекса HgBr_3^- , в котором резко понижены электрофильные свойства агента, трудно ожидать осуществления механизма S_E2 -типа. Таким образом, этот пример еще раз показывает недостаточность одного кинетического критерия для суждения о механизме реакции.

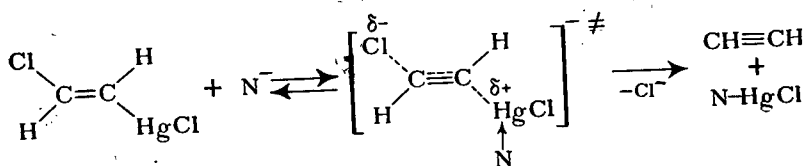
Кинетически неразличимы также механизмы с предварительной координацией R_FHgBr с $HgBr_3^-$ (такая координация $N \rightarrow Hg$, несомненно, происходит, когда нуклеофильным катализатором является растворитель — ДМСО) и синхронный механизм, при котором ионизация связи происходит одновременно с координацией.

Аналогично рассмотренной реакции происходит взаимодействие пентафторфенилртутибромид с иодом⁴²: в ДМФ эта реакция следует первому порядку*, а в бензоле в темноте происходит только при действии I_3^- .

β -Хлорвинилртутихлорид. Найдено, что реакции прото- и иод-демеркурирования *транс*- β -хлорвинилртутихлорида происходят по механизму S_E2 в диоксане, но изменяют механизм на $S_E1 - N$ при использовании в качестве растворителя ДМСО^{43, 44}. В связи с тем, что стабильность карбаниона $ClCH = CH^-$ относительно мала ($pK_a = 31,5$), в этом случае оказались возможными как механизм S_E2 , для которого требуется, чтобы радикал был достаточно нуклеофильным, так и механизм $S_E1 - N$ (при действии ДМСО как нуклеофила).

При использовании более сильных нуклеофилов, чем ДМСО — галогенид-анионов, происходит элиминирование ацетилен⁴⁵.

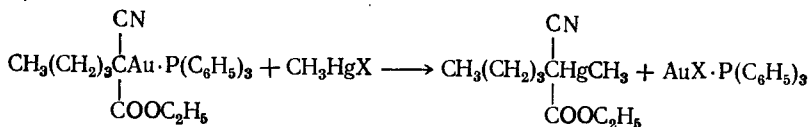
Можно предположить, что переходное состояние этой реакции также близко к $S_E1 - N$; стабилизация карбанионного центра осуществляется путем отщепления хлорид-аниона из β -положения, в результате чего образуется ацетилен:



(1-Циан-1-карбэтоксамил)-золото. Все предыдущие кинетически доказанные механизмы S_E1 относились к реакциям ртутьорганических соединений. Недавно Инголду и Грегори⁴⁶ удалось реализовать реакцию S_E1 -типа для золотоорганического соединения. Как уже указывалось, реакция трифенилфосфинового комплекса (1-циан-1-карбэтоксамил)-золота с солями ртути HgX_2 и ртутьорганическими солями $RHgX$ в диоксане происходит по механизму S_E2 ,

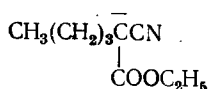
* Следует указать, что для реакции C_6F_5HgBr с I_2 в ДМФ константа скорости реакции первого порядка хорошо выдерживается при эквимольных соотношениях реагентов, но при повышении концентрации иода величина константы увеличивается, что свидетельствует о достаточно сложном механизме реакции.

но в ДМСО изменяет свой механизм на мономолекулярный (первый порядок по золотоорганическому соединению и нулевой по ртутной соли):



Константа скорости первого порядка не зависела от характера ртутноорганической соли RHgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCOCH}_3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

Авторы полагают, что реакция проходит с образованием в лимитирующей стадии карбаниона



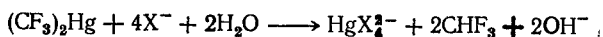
который затем быстро реагирует с RHgX .

Как видно из приведенных примеров, изучение реакций $\text{S}_{\text{E}}1$ -типа до сих пор не носило систематического характера и обнаруживались они, как правило, случайно. Однако в последние годы накопилось значительное число реакций, которые, несмотря на отсутствие кинетических исследований, могут быть несомненно отнесены к типу $\text{S}_{\text{E}}1-\text{N}$. Рассмотрение этих реакций позволяет определить, в каких случаях следует ожидать осуществления реакции по механизму $\text{S}_{\text{E}}1$.

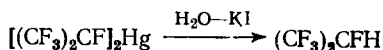
ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ РЕАКЦИИ $\text{S}_{\text{E}}1$

Примерами реакций, закономерности которых легче всего могут быть поняты в рамках $\text{S}_{\text{E}}1-\text{N}$ -механизма, являются катализируемые анионами сольволитические реакции перхлорированных и перфторированных производных некоторых металлов.

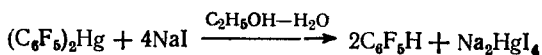
Известно, что бис-(трифторметил)-ртуть гидролизует водой в присутствии галогенид-ионов^{47, 48}:



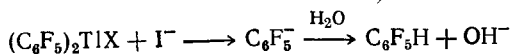
Показано⁴⁹, что бис-(перфторизопропил)-ртуть устойчива в кипящей воде, но легко гидролизует в присутствии KI (или Na_2S):



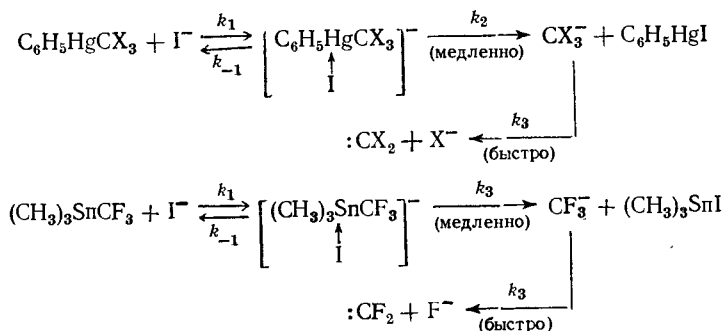
Бис-(перфторфенил)-ртуть практически количественно расщепляется иодид-ионом в кипящем водном этаноле⁵⁰:



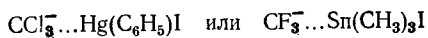
Автор предполагает, что в реакции образуется анион $C_6F_5^-$. Аналогичный механизм предлагается для реакции $(C_6F_5)_2TlX$ ($X = Br, Cl, OCOCH_3$) с иодид-ионом в протонных растворителях⁵¹:



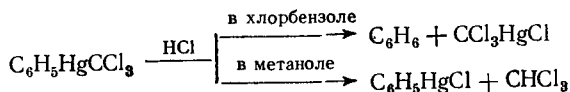
В работах Сейферта с сотр. подробно изучены катализируемые иодид-ионом реакции образования дигалокарбенов из тригалогенметильных производных ртути⁵²⁻⁵⁴ и олова^{55, 56}. Авторы предлагают для этих реакций механизм, включающий образование комплекса металлоорганического соединения с иодид-ионом и его медленную диссоциацию, приводящую к свободному карбаниону CX_3^- :



Однако не исключено, что иодид-ион не «вытесняет» анион CX_3^- из молекулы, а элиминирование дигалокарбена происходит уже на стадии образования ионной пары* при действии иодид-иона:



Роль нуклеофила в этой реакции, как следует из работы А. Н. Несмеянова и сотр.⁵⁷, может выполнять растворитель или анион Cl^- (образующийся при диссоциации HCl). Этим можно объяснить различный состав продуктов, образующихся при расщеплении хлористым водородом $C_6H_5HgCCl_3$ в неионизирующих (хлорбензол) и ионизирующих (метанол) растворителях^{53, 57}:

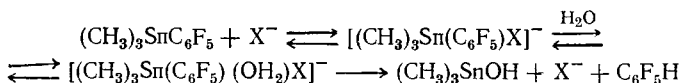


Хлороформ $CHCl_3$ может образоваться и за счет внедрения карбена по связи $H-Cl$ ⁵³.

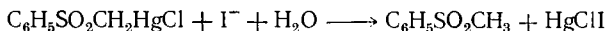
В случае оловоорганических соединений также была показана возможность изменения направления электрофильной атаки в ката-

* В этом случае термин «ионная пара» также условен (см. стр. 326), так как в ее состав входит только анион, но не входит катион.

литических условиях. Так, реакция $C_6F_5Sn(C_6H_5)_3$ с HCl приводит к образованию бензола, однако расщепление $C_6F_5Sn(CH_3)_3$ и $C_6Cl_5Sn(CH_3)_3$ в водном этаноле в присутствии каталитических количеств KF приводит к образованию пентафторбензола⁵⁸ и пентахлорбензола⁹⁴ соответственно. В роли нуклеофильных катализаторов помимо аниона F^- могут выступать также анионы Hal^- , CN^- и др. На основании того, что продуктом реакции наряду с C_6F_5H является гидроокись триметилолова, а не фторид, был предложен механизм, в котором в комплекс, образующийся до стадии ионизации, внедряется молекула воды и возникает комплекс шестикординционного олова:

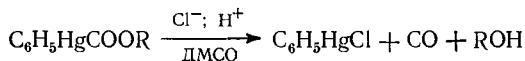


А. Н. Несмеяновым, Д. Н. Кравцовым и сотр.⁵⁹ было показано, что α -меркурированные сульфоны $C_6H_5SO_2CH_2HgCl$ с трудом реагируют с HCl и Br_2 , но легко расщепляются водой в присутствии иодид-ионов с образованием сульфона:



Смешанные соединения типа $C_6H_5SO_2CH_2HgC_6H_5$ реагируют с электрофильными агентами по связи C_6H_5-Hg , но в присутствии нуклеофилов более лабильной становится связь CH_2-Hg . Карбанион $C_6H_5SO_2\bar{C}H_2$ гораздо стабильнее ($pK_a = 27$), чем фенильный карбанион ($pK_a = 37$), поэтому данную реакцию с большой вероятностью можно отнести к механизму S_E1-N .

Возможно, подобный же механизм справедлив для изученного Десси с сотр.⁶⁰ кислотного расщепления $C_6H_5HgCOOR$ и $ClHgCOOR$, катализируемого нуклеофилами (анионами и нейтральными молекулами). Как уже говорилось, эти соединения устойчивы в растворах уксусной кислоты, но разлагаются при добавлении хлорид-ионов:



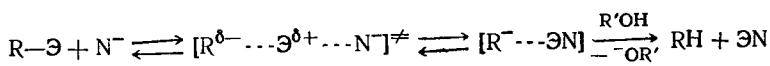
Эта реакция напоминает разложение соединений типа $C_6H_5HgCX_3$.

Одним из субстратов, наиболее склонных к S_E1-N -реакциям, должны быть циклопентадиенильные и инденильные производные ртути* в связи с высокой стабильностью соответствующих анионов с делокализованным зарядом. К сожалению, кинетически реакции (*цикло*- C_5H_5)₂Hg и *цикло*- C_5H_5HgX не исследованы. Однако быстрый

* Длительная дискуссия о строении этих производных⁶² в настоящее время, по-видимому, закончена, поскольку новейшие данные⁶³ однозначно доказывают структуру с σ -связью углерод — ртуть (моногаптоциклопентадиенилртутные соединения).

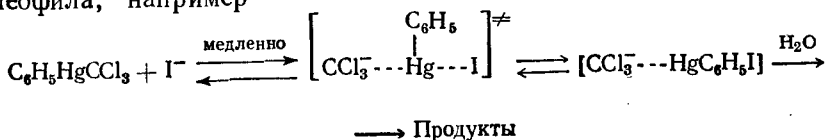
гидролиз связи С—Hg под действием анионов CN⁻ или Br⁻, а также симметризация *цикло*-C₆H₅HgX аммиаком⁶¹, по-видимому, свидетельствуют в пользу этого механизма, представляя яркий пример нуклеофильного катализа.

Рассмотренные реакции не могут быть отнесены к типу S_E2, так как введение сильных электроноакцепторных заместителей в радикал R приводит к тому, что разрыв связи R—M в условиях реакции S_E2 не происходит или происходит с очень малой скоростью. Например, протолиз несимметричного ртутноорганического соединения C₆F₅HgC₆H₅ под действием HCl в отсутствие растворителя приводит только к образованию бензола⁶⁴. Между тем рассмотренные реакции осуществляются в очень мягких условиях. Авторы одной из работ⁶⁵, в которой рассматриваются реакции с участием (C₆F₅)₂Hg, указывают, что причиной реакционной способности этого соединения является большая чувствительность атома ртути к нуклеофильной атаке. Таким образом, наиболее вероятным является ионизационный механизм S_E1—N:



Остаются нерешенными два вопроса:

1) происходит ли ионизация связи С—Э синхронно с атакой нуклеофила, например

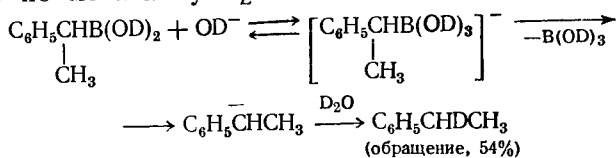


или существует предравновесная стадия комплексообразования с дальнейшей медленной ионизацией;

2) происходит ли взаимодействие с растворителем (или электрофилом) на стадии образования ионной пары или нуклеофил вытесняет карбанион из внутренней координационной сферы металла и реагирующей частицей является карбанион.

К сожалению, изучение кинетики не может дать ответа на эти вопросы.

Стереохимическое изучение расщепления связи С—В в оптически активной дейтерированной α-фенилэтанборной кислоте под действием NaOD в D₂O привело к образованию продукта с обращением конфигурации на 54%⁹⁷. Авторы полагают, что в первой стадии реакции образуется борат-анион, который затем подвергается гетеролизу по механизму S_E1:

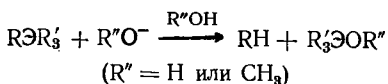


Щелочное расщепление связи углерод—элемент в производных элементов IV группы

Анализ данных по реакциям щелочного расщепления элементоорганических производных IV группы позволяет обнаружить значительное число примеров реакций типа $S_{E1}-N$.

Известно, что кислотное расщепление соединений $R\text{Э}R'_3$ осуществляется по S_{E2} -механизму, о чем свидетельствует зависимость скорости разрыва связи $R-\text{Э}$ от природы радикала R . В случае $R = \text{Ar}$ скорость увеличивается при введении электронодонорных и уменьшается при введении электроноакцепторных заместителей (см. гл. 2).

В последние годы появилось большое число работ по изучению расщепления соединений типа $R\text{Э}R'_3$ под действием щелочей в воднометанольных растворах. В общем виде реакция записывается следующим образом:



К настоящему времени подробно изучены следующие серии производных:

1. $R = \text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$; $R' = \text{Alk}$ или Ar ; $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}^{66}$.

В случае $\text{Э} = \text{Sn}$ реакция происходит уже в нейтральной воднометанольной среде при 20°C . Аналогично фенилэтинильным производным при действии водной щелочи расщепляются циклопропенилтриалкилсиланы⁶⁸.

2. $R = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$, флуоренил-9; $R' = \text{Alk}$; $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}^{68}$.

3. $R = \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; $R' = \text{Alk}$; $\text{Э} = \text{Si}, \text{Sn}^{67-69}$.

Бензильное производное германия в этих условиях не реагирует; при расщеплении $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на 62% аналогичное производное германия расщепляется лишь на 4%. Отмечается⁶⁵ легкость расщепления щелочными агентами связи $\text{C}-\text{Si}$ в $^-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiR}_3$.

4. $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2$; $R' = \text{Alk}$; $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}^{70}$.

5. $R = \text{XC}_6\text{H}_4$; $R' = \text{Alk}$; $\text{Э} = \text{Sn}, \text{Si}^{71,99}$.

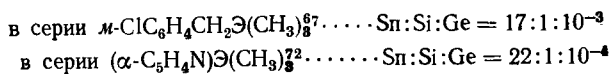
Щелочное расщепление производных кремния проводилось в смеси $\text{H}_2\text{O} : \text{DMCO} = 1 : 9$ (по объему).

6. $R = \alpha\text{-пиридил}$; $R' = \text{Alk}$; $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}^{72}$.

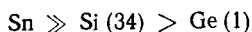
7. $R = \alpha\text{-фурил}$; $R' = \text{Alk}$; $\text{Э} = \text{Si}$, а также $\left[\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}^{73}$.

При сопоставлении полученных результатов с данными по кислотному расщеплению связи углерод — элемент бросаются в глаза следующие отличия.

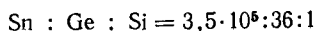
1. Хотя реакционная способность оловоорганических соединений в обоих типах реакций значительно выше, чем у кремний- и германийорганических соединений, однако при щелочном расщеплении кремнийорганические соединения реагируют с большей скоростью, чем германийорганические соединения. Например, отношение скоростей расщепления составляло:



В отличие от этого в серии $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CЭ}(\text{CH}_3)_3$ различия реакционной способности производных кремния и германия не очень велики, но и те и другие сильно отличаются от оловоорганических соединений⁶⁶:



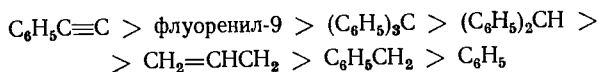
Напомним, что при кислотном расщеплении в серии $\text{C}_6\text{H}_5\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ряд реакционной способности для производных олова, германия и кремния выглядит следующим образом⁶²:



Следует отметить, что при щелочном расщеплении 9-флуоренильных производных, когда группа R' становится более объемистой, германийорганические соединения реагируют быстрее, чем кремнийорганические⁶⁷.

Закономерность во влиянии природы элемента при щелочном расщеплении ($\text{Sn} > \text{Si} > \text{Ge}$) совершенно аналогична последовательности, наблюдаемой в реакциях нуклеофильного замещения у атома элемента при гидролизе соединений $\text{R}_3\text{ЭHal}^{75}$ и щелочном сольволизе в водном этаноле соединений $\text{R}_3\text{ЭN}^{64}$ (реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ у атома элемента), где такой порядок объясняется легкостью координации атома Э с основанием "OR".

2. По способности к отщеплению группы R располагаются в ряд, противоположный их нуклеофильности (в частности, противоположный их положению в ряду Хараша*):



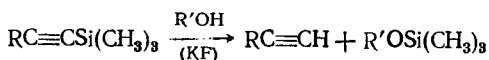
Например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ реагирует в $2 \cdot 10^7$ раз⁶⁶, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в $\sim 10^4$ раз⁷⁰ быстрее, чем $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Этот ряд совпадает с изменением реакционной способности соответствующих углеводородов в реакциях катализируемого основаниями изотопного обмена водорода и качественно отвечает изменению стабильности карбанионов.

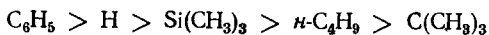
* Фенильные и винильные производные кремния и германия в этих условиях вообще неактивны.

3. Влияние заместителей в фенильном кольце в отдельных реакционных сериях (фенилэтинильной, бензильной, фенильной) не соответствует реакциям S_E2 -типа: электроноакцепторные заместители ускоряют, а электронодонорные тормозят реакцию. Для бензильной серии $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ была показана корреляция $\lg k$ щелочного расщепления с логарифмами констант катализируемого основаниями изотопного обмена α -водорода в серии $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ⁶⁸. Некоторое исключение⁷¹ представляет серия $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, в которой наряду с электроноакцепторными заместителями ускоряющее действие, хотя и значительно более слабое, оказывают сильные электронодонорные заместители ($n\text{-OCH}_3$, $n\text{-NH}_2$).

К рассмотренной группе исследований примыкает также работа⁷⁷ по расщеплению в спиртовой среде этинильных производных кремния $\text{RC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, катализируемому солями щелочных металлов. Особенно эффективным катализатором оказался KF:

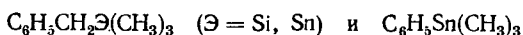


Влияние природы R



согласуется с эффектом заместителей при щелочном расщеплении. В работе есть упоминание, что аллильные и бензильные производные менее реакционноспособны, а фенильные и винильные производные вообще не расщепляются в этих условиях.

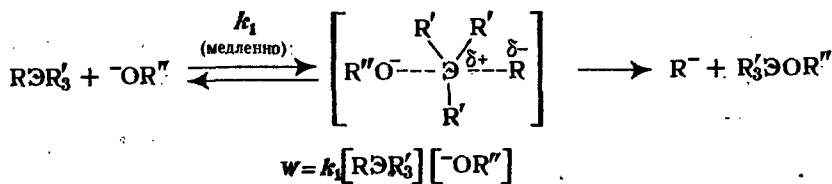
Иборн с сотр.^{66, 67}, а вслед за ними и другие авторы⁷⁰ высказали мнение, что во всех рассмотренных реакциях в качестве промежуточной частицы образуется карбанион, поэтому скорость таких реакций должна определяться его стабильностью. Однако недавно было показано⁷⁸, что в реакциях соединений



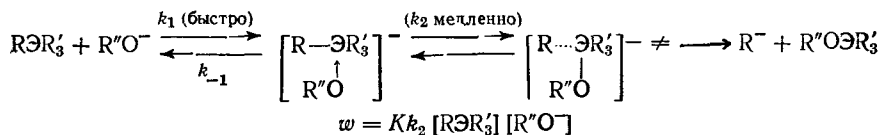
в системе $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NaOH}$ (1 н.) при замене метанола на дейтерометанол CH_3OD наблюдается значительный изотопный эффект. Это свидетельствует о том, что по крайней мере в данных реакционных сериях свободные карбанионы не образуются.

Для реакций расщепления связи C—Э, катализируемых щелочами, рассматриваются три альтернативных механизма⁷¹.

1. Синхронный механизм, при котором отщепление карбаниона R^- (а точнее, ионизация связи C—Э) происходит одновременно с атакой нуклеофила $\text{R}''\text{O}^-$:

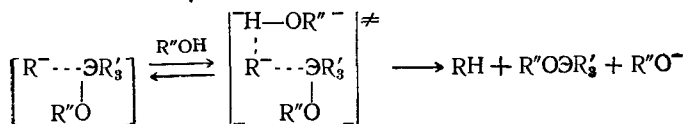


2. Механизм, включающий образование в предравновесной стадии пентакоординационного комплекса субстрата с $R''O^-$ и медленную ионизацию этого комплекса:

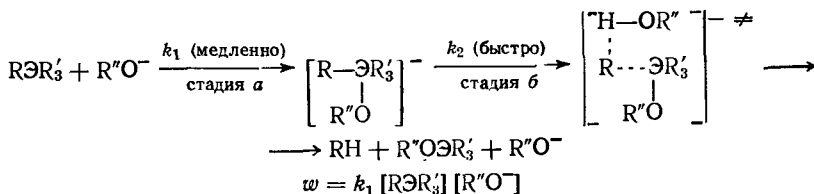


Для обоих механизмов общей стадией является быстрое взаимодействие карбаниона R^- или ионной пары $\left[\begin{array}{c} R^- \cdots \cdots \text{ЭR}'_3 \\ | \\ R''O \end{array} \right]$ с раство-

рителем:

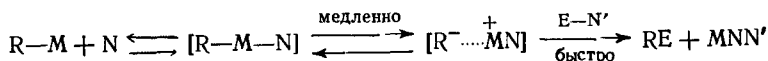


3. Механизм, где лимитирующей стадией является комплексообразование, вслед за которым происходит быстрый разрыв связи $R-\text{Э}$ (такой механизм, в частности, предлагается в⁷²):



Все рассмотренные выше механизмы приводят к одинаковому кинетическому выражению для скорости реакции ω (т. е. кинетически неразличимы) и способны объяснить наблюдаемое влияние заместителей.

Механизмы (1) и (2) полностью аналогичны механизму $S_E1 - N$, рассмотренному выше для других металлоорганических соединений; трудности, возникающие при их разграничении, уже обсуждались. Вопрос о предравновесии не возникает, когда в качестве нуклеофильного агента N выступает растворитель



или когда комплексообразование с N происходит практически полностью. По аналогии с реакциями гидролиза $R_3\text{ЭN}$ и $R_3\text{ЭNaI}$ по связям $\text{Э}-\text{N}$ и $\text{Э}-\text{NaI}$ механизм $S_E1 - N$ можно также трактовать как S_N2 -механизм у атома элемента. Однако в реакциях с участием связи углерод — элемент принято классифицировать механизмы,

учитывая тип замещения у атома углерода, поэтому его лучше отнести к типу $S_E1 - OH^-$.

Механизм (3) отличается от первых двух принципиально, так как в этом случае не предполагается ионизация связи C—Э. Несмотря на то, что атака электрофильного агента происходит в быстрой стадии, этот механизм по сути близок к механизму S_E1 , в котором определяющей скоростью стадией является нуклеофильная атака N по атому металла, причем N входит в состав электрофильного агента E—N. Этот случай уже рассматривался на примере реакции триэтилбора с карбоновыми кислотами (см. стр. 118).

Из рассмотренных ранее примеров $S_E1 - N$ -реакций других металлоорганических соединений видно, что по ионизационному механизму реагируют обычно соединения, содержащие достаточно электроноакцепторные радикалы, которым отвечают достаточно стабильные карбанионы. Поэтому трудно предположить, что такой механизм реализуется для $R\dot{E}R_3$ в бензильной и тем более в фенильной сериях (при $R = C_6H_5CH_2$ и C_6H_5). В таких случаях, учитывая, что атом элемента при увеличении нуклеофильности радикала труднее подвергается атаке нуклеофила, например R^+O^- , скорее можно предположить реализацию механизма (3).

Некоторым подтверждением такого предположения служит построенная нами по литературным данным зависимость $\lg k$ щелочного расщепления кремнийорганических соединений $RSi(CH_3)_3$ от pK_a соответствующих углеводородов RH (рис. 35). Как видно из приведенного графика, эти величины изменяются симбатно, если R^- достаточно стабилен. Аналогичная зависимость прослеживается и в случае германийорганических соединений; последние менее реакционноспособны и более чувствительны к изменению природы органической группы. Можно поэтому предположить, что в рассматриваемых реакциях реализуется ионизационный механизм $S_E1 - N$.

Следует иметь в виду, что величина константы скорости реакции определяется не только стабильностью R^- , но и способностью соединения подвергаться нуклеофильной атаке, которая в ряду производных одного элемента, по-видимому, также возрастает симбатно с увеличением электроноакцепторных свойств радикала R, характеризующихся величиной pK_a . Это может служить объяснением различной реакционной способности кремний- и германийорганических соединений ($Si > Ge$) и их различной чувствительности к изменению природы группы R.

Как видно из рис. 36, бензильные и фенильные производные реагируют со значительно меньшей скоростью, чем можно было ожидать на основании величин pK_a толуола и бензола.

Остается неясным вопрос о существовании изотопного эффекта в рассмотренных реакциях. В рамках всех трёх рассмотренных механизмов электрофильная атака растворителя происходит в быстрой стадии. Однако вполне реально предположение, что при реализации механизма (3) стадия, включающая электрофильную атаку (стадия б),

вносит существенный вклад в общую кинетику процесса. С этим связано наличие изотопного эффекта в бензильной и фенильных сериях и относительно малая чувствительность подобных реакций к полярному влиянию заместителей. В таком случае легко объяснить наблюдаемое влияние заместителей при щелочном расщеплении $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (см. стр. 339) тем, что вклад стадий *b* и *a* в общую скорость процесса при разных заместителях *X* различен.

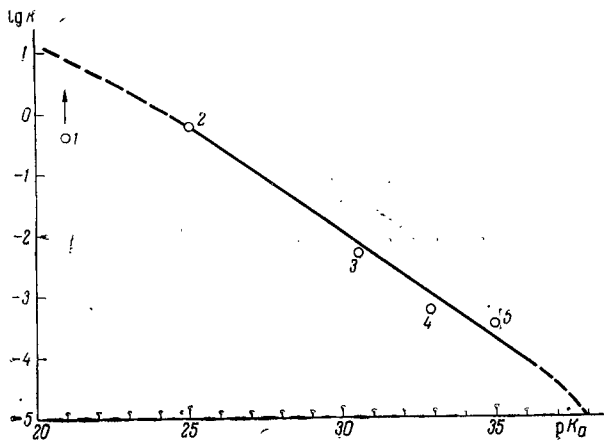


Рис. 35. Зависимость $\lg k$ для реакции щелочного расщепления $\text{RSi}(\text{CH}_3)_3$ от pK_a RH (по шкале МакИвена):

1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$; 2 — 9-флуоренил; 3 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$; 4 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$; 5 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$.

Значение pK_a для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$ вычислено из уравнения:

$$pK_a(\text{CH}_4) - pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = pK_a(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3) - pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3)$$

Разность pK_a для CH_4 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ равна 5 ед. по шкале МСЭД, для $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ $pK_a=36$, отсюда для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $pK_a=31$.

Аналогичная закономерность (частичное нивелирование влияния заместителей) наблюдается в реакциях S_{Ei} - и $S_{E}Ci$ -типов. Это согласуется с величиной $\rho = -0,94$ для реакции триэтилбора с карбоновыми кислотами.

Прото- и галодемеркурирование ртутноорганических соединений, содержащих электроноакцепторные группы

Сравнение субстратов, в реакциях которых наблюдался кинетический первый порядок, показывает, что все они содержат органическую группу R , которой соответствует достаточно стабильный карбанион R^- . Поэтому можно ожидать, что в реакционной серии, содержащей такие группы, скорость реакции будет возрастать по мере увеличения стабильности R^- , т. е. с уменьшением pK_a соответ-

ствующей СН-кислоты RH. Это предположение было проверено в реакциях прото- и галодемеркурирования ртутноорганических соединений.

Полярографически были измерены⁷⁹ начальные скорости протолитического расщепления R_2Hg , катализируемого иодид-ионом (90% ДМФ — 10% H_2O ; 25 °C; $[R_2Hg] = 2 \cdot 10^{-4} M$; $[(C_4H_9)_4NI] = 5 \cdot 10^{-2} M$):

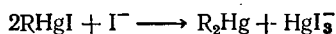
R в R_2Hg	$k_1 \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$
CFCICOOC ₂ H ₅	295
о-Баренил	40
C ₆ H ₅ C≡C	41
CHFCOOC ₂ H ₅	33
C ₆ F ₅	4,6
CH ₂ COOCH ₃	2,4
CF ₂ COOC ₂ H ₅	2,0
CF ₃	0,3

Из приведенных данных видно, что скорость разложения сильно зависит от природы R. Скорости реакции $Hg(CFCICOOC_2H_5)_2$ и $Hg(CF_3)_2$ в этих условиях различаются на три порядка.

Все испытанные соединения в отсутствие иодид-иона, а также в безводном ДМФ, содержащем тетрабутиламмониййодид, вполне стабильны. Во всех случаях по мере протекания реакции накапливается HgI_2 , но не обнаруживается $RHgI$:



Этот факт можно объяснить быстрой симметризацией $RHgI$ в избытке иодид-иона



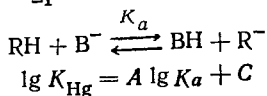
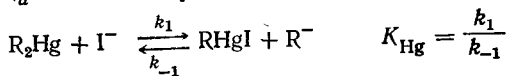
или быстрым его разложением водой, также катализируемым иодид-ионом:



В связи с тем, что сравнительные скорости этих двух реакций для различных $RHgI$ не изучались, расчет приведенных выше констант скорости расщепления проводился при небольших глубинах превращения, а полученные значения констант экстраполировались к нулевому времени.

Учитывая, что рассматриваемая реакция проводилась в условиях псевдомолекулярности (в избытке воды), возможность использования кинетического критерия для выяснения механизма здесь отсутствует. Основанием для отнесения реакции к типу S_E1-N ,

по мнению авторов⁷⁹, может служить симбатность изменений величин $\lg k_1$ и ρK_a соответствующих RH:



Согласно принципу Бренстеда должна существовать линейная зависимость между $\lg k_1$ и $\lg K_{Hg}$:

$$\lg k_1 = \alpha \lg K_{Hg} + B$$

Отсюда получаем уравнение:

$$\lg k_1 = -\alpha \rho K_a + \text{const}$$

График, представленный на рис. 36, показывает, что такая зависимость действительно существует и, следовательно, описанная реакция катализируемого иодид-ионами гидролиза выбранных R_2Hg может быть отнесена к типу $S_E1 - N$.

Если продолжить прямую на рис. 36 в область низкой кислотности, можно вычислить период полупревращения $\tau_{1/2}$, который для дибензилртути ($\rho K_a = 35$) составит 18 лет, а для дифенилртути 67 лет (для сравнения укажем, что для $Hg(CFCICOOC_2H_5)_2$ $\tau_{1/2} = 35$ мин, а для $Hg(CF_3)_2$ $\tau_{1/2} = 24$ дня). Таким образом, в системе 90% ДМФ — 10% H_2O — 0,05 М $(C_4H_9)_4NI$ диарильные и диалкильные производные ртути практически совершенно устойчивы. Из этого следует, что реализовать механизм $S_E1 - N$ для таких соединений чрезвычайно трудно. Естественно, можно повысить скорость таких процессов, повышая температуру (однако это потребовало бы столь высоких температур, при которых доминирующими стали бы процессы окисления и термического разложения) или увеличивая нуклеофильность катализатора. Гораздо большим средством к ртути, чем иодид-ион, обладает сульфидный ион⁸⁰: значение $\lg K_{Hg}$ для реакции $CH_3Hg^+ + S^{2-}$

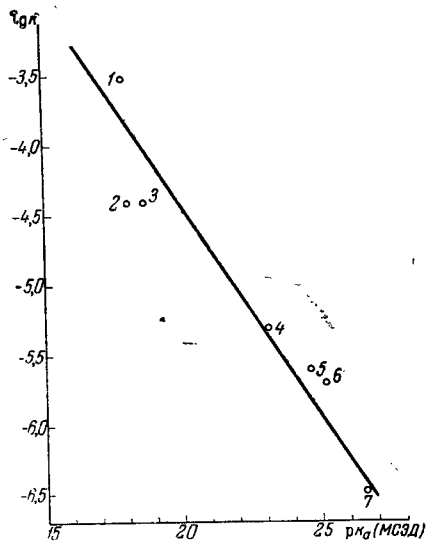


Рис. 36. Зависимость $\lg k$ для реакции расщепления R_2Hg в системе ДМФ— H_2O — $(C_4H_9)_4NI$ от $\rho K_a RH$:
 1 — $CFCICOOC_2H_5$; 2 — *o*-карборан;
 3 — $C_6H_5C \equiv C$; 4 — C_6F_5 ; 5 — CH_3COOCH_3 ;
 6 — $CF_3COOC_2H_5$; 7 — CF_3 .

в воде равно 21,2, в то время как для иодида — 8,6. Не исключена возможность, что при катализе сульфид-ионом границу экспериментально обнаруживаемого S_E1-N -механизма при реакции R_2Hg с водой можно будет сдвинуть в сторону ртутноорганических соединений, являющихся производными менее кислых углеводов, чем CF_3H ($pK_a = 26,5$).

Другой возможный путь осуществления S_E1-N -реакций для алкильных и арильных систем, не содержащих сильных электроноакцепторных заместителей, состоит в использовании в качестве ну-

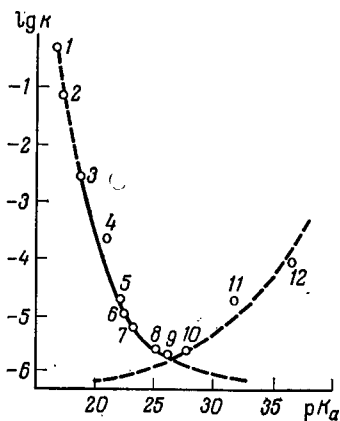


Рис. 37. Зависимость lgk для протолиза R_2Hg под действием HCl в ДМФ от pK_a RH :

- 1 — $CH(CF_3)COOC_2H_5$; 2 — $C_6H_5CHCOOC_2H_5$;
 3 — $C_6H_5C \equiv C$; 4 — $CF_2=CF$; 5 — $(CF_3)_2CH$;
 6 — $(CF_3)_2CF$; 7 — C_6F_5 ; 8 — $CF_2COOC_2H_5$;
 9 — CF_3 ; 10 — $C_6H_5SO_2CH_3$; 11 — $CH=CHCl$;
 12 — C_6H_5 .

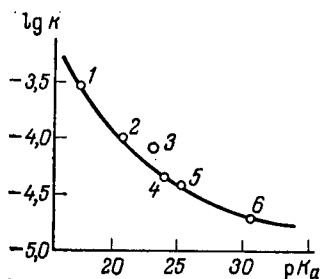
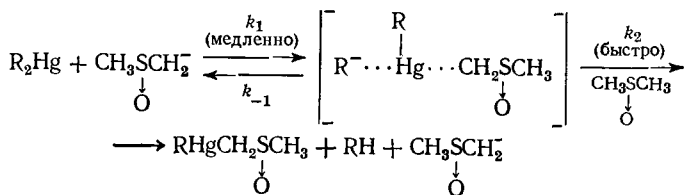


Рис. 38. Зависимость lgk для реакции иоддемеркурирования $RHgX$ в ДМФ от pK_a RH :

- 1 — $C_6H_5CHCOOC_2H_5$; 2 — $CHFCOOC_2H_5$;
 3 — C_6F_5 ; 4 — CH_2COOCH_3 ; 5 — $CF_2COOC_2H_5$;
 6 — C_6Cl_5 .

клеофильных катализаторов карбанионов, которые имеют исключительно большое сродство к ртути. Этот путь исключает использование в качестве донора протонов воды и спирта, в которых свободные карбанионы не могут существовать. Возможной моделью может служить реакция, в которой катализатором является димсил-анион, а донором протонов и растворителем — диметилсульфоксид (при $pK_a RH > 30$):



Интересные результаты были получены при изучении протолиза большой серии ртутноорганических соединений R_2Hg при действии HCl в ДМФ⁸¹.

На рис. 37 представлена зависимость логарифмов констант скоростей протолиза от pK_a соответствующих SH -кислот. Хорошо видно, что график состоит из двух ветвей*. В случае стабильных карбанионов скорость протолиза R_2Hg с уменьшением кислотности RH уменьшается, однако в случае нестабильных карбанионов скорость реакции с ростом pK_a возрастает. Эти результаты можно объяснить, если принять, что в рассмотренном ряду ртутноорганических соединений происходит изменение механизма от S_E2 к S_E1-N . В промежуточной области находятся соединения, которым соответствуют RH с кислотностью в области 28—31 единиц pK_a . Естественно, что изменение природы субстрата, например переход от R_2Hg к $RHgX$, замена растворителя или электрофильного агента, может привести к смещению границ этой области в ту или другую сторону.

Аналогичная закономерность — рост скорости с увеличением стабильности R^- — наблюдалась при иоддемеркурировании $RHgX$ в ДМФ⁸. На рис. 38 приведена зависимость $lg k$ изученных соединений от pK_a соответствующих RH . Как видно из рисунков, эти величины изменяются, как и в реакции протодемеркурирования, симбатно.

Реакции S_E1-N в чисто углеродных системах

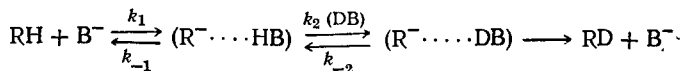
Ранее указывалось⁸³, что катализируемые основаниями реакции изотопного обмена водорода в углеводородах не могут служить моделью для изучения закономерностей электрофильного замещения (имелось в виду бимолекулярное электрофильное замещение), поскольку лимитирующая стадия таких реакций включает нуклеофильную атаку основания на атом водорода, а взаимодействие с электрофилом осуществляется в быстрой стадии.

Такой механизм реакции подтверждался большой величиной изотопного эффекта. Именно эта специфическая особенность реакций изотопного обмена позволяет применить к этим системам принцип Бренстеда

$$\lg k_1 = f(\lg K_p)$$

* Сравнение $\lg k_1$ ($k_1 = k_2[HCl]$) с pK_a для соединений, реагирующих по S_E2 -механизму (правая ветвь), условно.

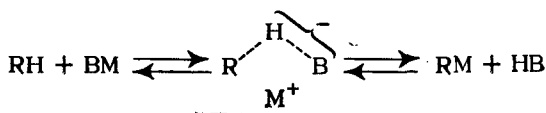
и таким образом использовать изотопный обмен для определения кинетической кислотности углеводов⁸⁴.



$$\omega = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{RH}] [\text{B}^-]$$

при $k_2 \gg k_{-1}$ $\omega = k_1 [\text{RH}] [\text{B}^-]$

Аналогичный механизм был предложен⁸⁵ для реакций металлизации

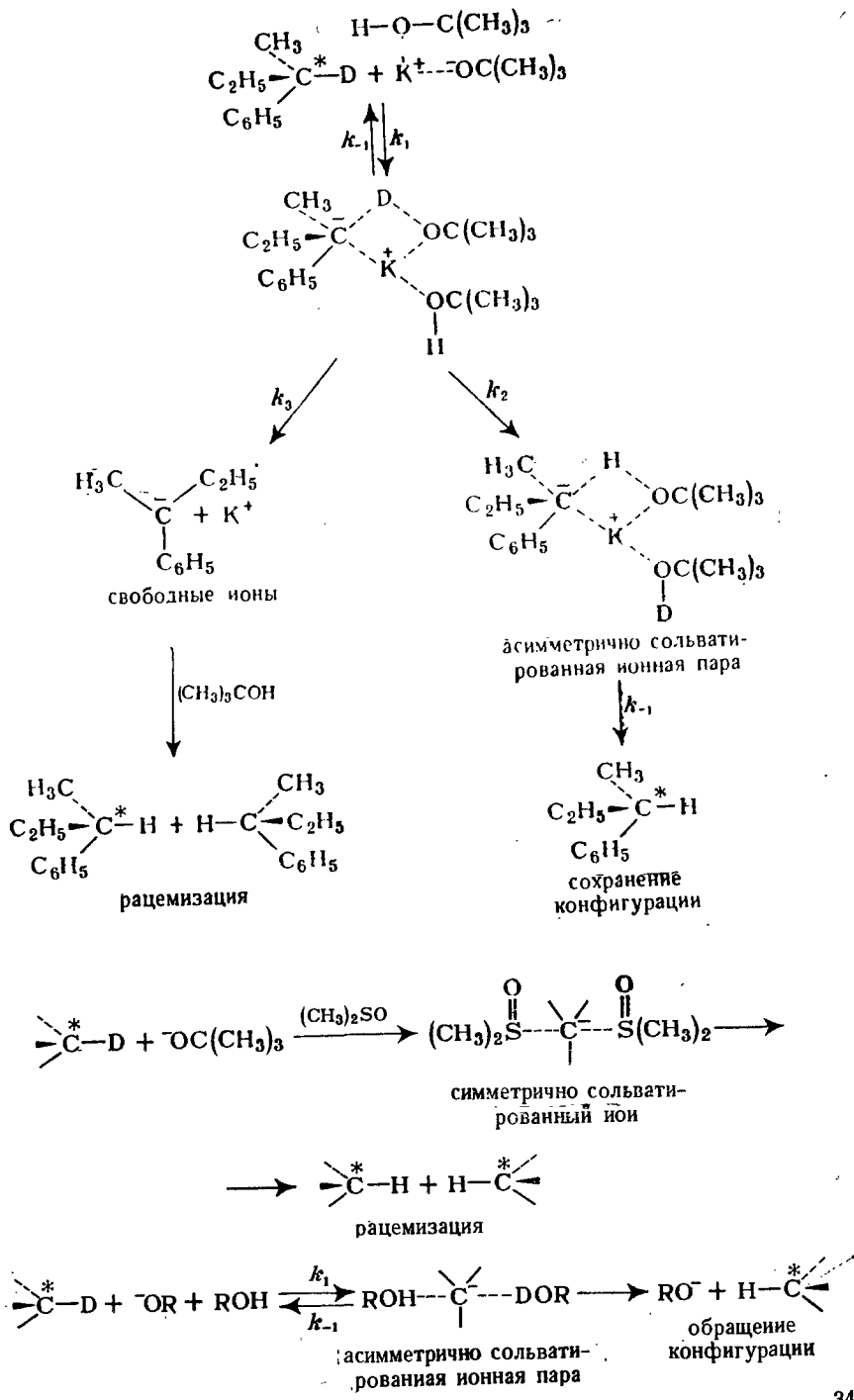


Такой механизм получил в литературе название протофильный⁸⁵. Легко видеть, что он идентичен механизму S_E1-N , рассмотренному нами в применении к металлоорганическим соединениям.

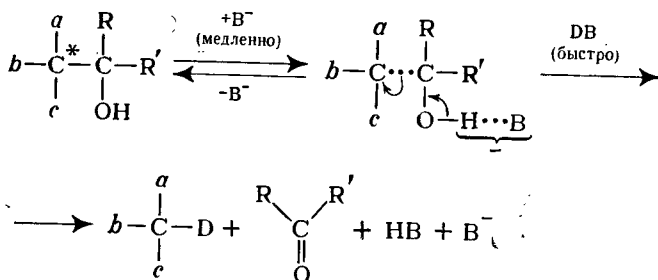
В результате многочисленных исследований стереохимии изотопного обмена, выполненных Крамом с сотр.²¹ на различных объектах, установлено, что стереохимический результат реакции в зависимости от условий (применяемого основания и растворителя) может существенно изменяться. Так, изотопный обмен 2-фенил-2D-бутана в системе $(\text{CH}_3)_3\text{COH} - (\text{CH}_3)_3\text{COK}$ происходит с сохранением конфигурации на 80—90%, а в системе ДМСО — $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ (низкое содержание *трет*-бутилового спирта $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) с полной рацемизацией. Применение же в качестве растворителя диэтиленгликоля, а в качестве основания — его алкоголята приводит к частичному обращению конфигурации. Ниже приведены стереохимические результаты реакции изотопного обмена оптически активного 2-фенил-2D-бутана (k_e — константа скорости обмена, k_r — константа скорости рацемизации):

Растворитель	Основание	k_e/k_r	Сtereохимический результат
<i>трет</i> -Бутанол	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	10	Сохранение конфигурации
ДМСО— <i>трет</i> -Бутанол	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	1	Рацемизация
Диэтиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OK}$	0,7	Обращение конфигурации

Причину такого различия авторы усматривают в образовании различных промежуточных соединений: ионных пар и свободных ионов, по-разному сольватированных растворителем (см. схемы на стр. 349).



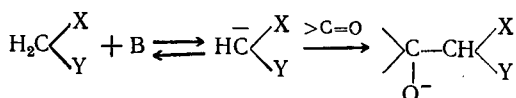
Столь же подробно Крам и сотр.²¹ исследовали стереохимию электрофильной реакции, происходящей у карбанионного центра, возникающего в результате расщепления под действием основания связи углерод — углерод:



например: $a = \text{C}_6\text{H}_5$, $b = \text{CH}_3$, $c = \text{C}_2\text{H}_5$.

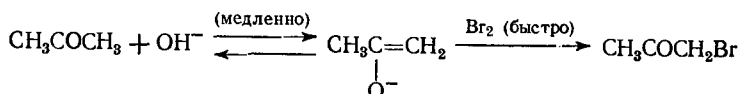
В этом случае стереохимический результат реакции также колеблется от практически полного сохранения до существенного обращения конфигурации. Легко видеть, что механизм реакции имеет много общего с механизмом реакций изотопного обмена и его можно классифицировать как механизм S_E1-N .

В органической химии существует большое число реакций, для которых можно предположить образование в лимитирующей стадии карбанионов или криптокарбанионов в стационарной концентрации⁸⁶. Это прежде всего различные типы карбонил-метиленовых конденсаций, которые осуществляются с образованием карбанионного центра в результате отщепления протона основанием В:



При условии $\omega = k_1 [\text{CH}_2\text{XY}] [\text{B}]$ эти реакции должны также быть отнесены к типу S_E1-N .

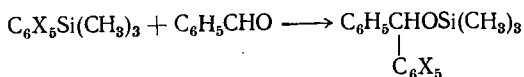
Другим примером может служить классическая реакция бромирования ацетона, катализируемая щелочью⁸⁷



и аналогичные реакции с участием амбидентных анионов. Известно, что в случае участия этих анионов скорости реакций бромирования и изотопного обмена, катализируемых основаниями, равны²¹.

В заключение несколько слов о практических выводах, которые следуют из проведенного рассмотрения S_E1-N -реакций металлоорганических соединений. Уже указывалось, что металлоорганические соединения, содержащие радикалы с сильными электрооак-

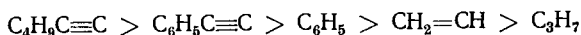
цепторными свойствами, малореакционноспособны в реакциях электрофильного бимолекулярного замещения (S_E2 или S_{Ei}), но могут расщепляться даже водой, если в реакционной смеси присутствует подходящий нуклеофильный катализатор (механизм $S_{E1} - N$). Поэтому можно полагать, что применение нуклеофильных катализаторов позволит осуществлять разнообразные реакции этих соединений и использовать их более широко в практике органического синтеза в качестве потенциальных доноров карбанионов. Примером является недавно открытая Уэббом, Сети и Гилманом⁸⁸ «гриньяровская» реакция пентагалогенфенилтриметилсилана с бензальдегидом:



(X = F или Cl)

Другим интересным примером применения реакций типа $S_{E1} - N$ в органическом синтезе является использование тригалогенметильных металлоорганических соединений для получения в мягких условиях дигалокарбенов⁵²⁻⁵⁶.

Известно, что на основании легкости расщепления связи R—M в ряду производных одного металла делается попытка получить ряд «реакционной способности» радикалов R, т. е. расположить их в ряд по изменению их нуклеофильности. Уже указывалось (см. стр. 316), что скорость S_{Ei} -реакций не может служить относительной мерой нуклеофильности R, так как на реакционной способности металлоорганического соединения отражается его способность к координации с нуклеофильной частью электрофильного агента и склонность к сольватации. Однако полученные ряды «реакционной способности» органических групп R даже при качественном рассмотрении страдают серьезными противоречиями. Так, они далеко не полностью совпадают для серии ртутноорганических⁸⁹ и оловоорганических соединений⁹⁰. В ряду ртутноорганических соединений радикалы согласно⁸⁹ располагаются в ряд:

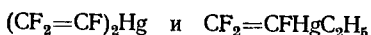


Как видно, положение ацетиленильных радикалов в ряду «нуклеофильности» явно не соответствует их электроноакцепторным свойствам. Можно полагать, что наблюдаемая закономерность явилась следствием реализации двух различных механизмов: S_{E2} (или S_{Ei}) для алкилов, фенила, винила и $S_{E1} - N$ для $C_6H_5C\equiv C$ и других электроноакцепторных групп. Что касается кинетических результатов, то они оказались осложненными каталитическим эффектом HCl в реакциях $S_{E1} - N$ ⁸¹.

В свете такого рассмотрения можно полагать, что ряд реакционной способности

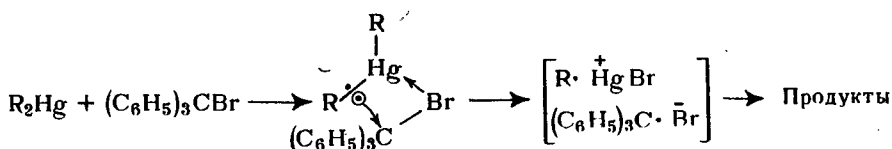


полученный⁹¹ при разложении R_2Hg в избытке HCl , также является следствием того обстоятельства, что соединения



способны в применяемых условиях реагировать по механизму $S_E1 - N$.

Наконец, следует остановиться на вопросе о возможной роли одноэлектронных переносов в реакциях электрофильного замещения. Недавно было показано^{92, 93} (в том числе методом ХПЯ), что реакции ртутных производных R_2Hg и $RHgBr$ ($R = C_6H_5$, $CH_2=CH$, $C_6H_5CH_2$) с тритилбромидом включают стадию одноэлектронного переноса



Возможно, что реакция этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с тритилбромидом, которую мы относим к типу $S_E1 - N$, также включает стадию одноэлектронного переноса.

В рамках $S_E1 - N$ -механизма стадия одноэлектронного переноса должна следовать за медленной стадией — ионизацией металлоорганического соединения по связи углерод — металл. Таким образом, должен происходить перенос электрона от образующегося криптокарбаниона к электрофилу. Несомненно, что этот вопрос требует специального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Abraham, J. A. Hill, J. Organomet. Chem., 7, 11 (1967).
2. N. L. Allinger, J. C. Tai, F. T. Wu, J. Am. Chem. Soc., 92, 579 (1970).
- 3а. R. E. Dessy, F. Paulic, J. Chem. Educ., 40, 185 (1963).
- 3б. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 955.
- 3в. С. К. Ingold, Helv. chim. acta, 47, 1191 (1964).
- 3г. С. К. Ingold, Rec. Chem. Progr., 25, 145 (1964).
4. О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., 36, 34 (1967).
5. H. Normant, Bull. Soc. chim. France, 2, 791 (1968).
6. R. Hamelin, Bull. Soc. chim. France, 1961, 915, 926.
7. E. Becker, Trans. N. Y. Acad. Sci., 25, № 5, 513 (1963).
8. R. E. Dessy, T. Hieber, F. Paulic, J. Am. Chem. Soc., 86, 28 (1964).
9. J. Austin, C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1964, 2279.
10. M. W. Grant, R. H. Prince, Nature, 222, 1163 (1969).
11. A. Ledwith, L. Phillips, J. Chem. Soc., 1962, 3796.
12. К. Хорпер, D. Walkiewicz, Z. Chem., 3, 227 (1953).
13. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, J. Organomet. Chem., 5, 233 (1966).

14. F. Rijcken, M. J. Janssen, W. Drenth, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 347 (1964).
15. C. D. Ritchie, G. H. McGerle, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1447 (1967).
16. E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 970.
17. Б. Прайснар, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 970.
18. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. M. G. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3900.
19. W. Kitching, *Rev. Pure a. Appl. Chem.*, **19**, 1 (1969).
20. К. Р. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Кашин, О. А. Реутов, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 197 (1967).
21. Д. Крам, *Основы химии карбанионов*, Изд. «Мир», 1967.
22. К. Р. Бутин, А. Н. Кашин, И. П. Белецкая, Z. S. Germañ, V. R. Polishchuk, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 11 (1970).
23. А. Стрейтвизер, в кн. «Новые проблемы физической органической химии», Изд. «Мир», 1969, стр. 5.
24. J. Hine, L. G. Mahone, C. L. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5911 (1967).
25. M. Eigen, *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, **3**, 1 (1964).
26. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1236.
27. А. И. Рябцев, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, *Усп. хим.* (в печати).
28. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, *ДАН СССР*, **116**, 617 (1957).
29. Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1737.
30. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **149**, 90 (1963).
31. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **153**, 588 (1963).
32. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1954**, 1002.
33. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **2**, 1129 (1966).
34. И. П. Белецкая, О. А. Максименко, В. Г. Вольева, О. А. Реутов, *Ж. орг. хим.*, **2**, 1132 (1966).
35. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **156**, 95 (1964).
36. M. E. Langmuir, L. Dogliotti, E. D. Black, G. Wettermark *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2204 (1969).
37. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **155**, 1095 (1964).
38. J. R. Coad, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1967** (B), 633.
39. D. Dodd, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1969** (B), 1071.
40. D. Dodd, C. K. Ingold, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1969** B, 1076.
41. И. П. Белецкая, И. И. Захарычева, О. А. Реутов, *ДАН СССР* (в печати).
42. И. П. Белецкая, Л. В. Савиных, В. Н. Гуляшкина, О. А. Реутов, *J. Organomet. Chem.*, **26**, 23 (1971).
43. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1135.
44. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, В. А. Москаленко, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **162**, 86 (1965).
45. А. И. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 286.
46. V. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1969** (B), 276.
47. H. J. Emeleus, J. J. Lagowski, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1497.
48. A. J. Downs, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5273.

49. P. E. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, M. J. Middleton, W. H. Sharkly, *J. Org. Chem.*, **28**, 184 (1963).
50. G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.*, **9**, P1 (1967).
51. G. B. Deacon, J. C. Parrott, *J. Organomet. Chem.*, **15**, 11 (1968).
52. D. Seyferth, M. E. Gordon, J. Jick-Pui Mui, J. M. Bur-litch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 959 (1967).
53. D. Seyferth, J. Jick-Pui Mui, L. J. Todd, K. V. Darragh, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 29 (1967).
54. D. Seyferth, S. P. Horper, K. V. Darragh, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6536 (1969).
55. D. Seyferth, H. Dertouzos, R. Suzuki, J. Jick-Pui Mui, *J. Org. Chem.*, **32**, 2980 (1967).
56. D. Seyferth, J. Jick-Pui Mui, M. E. Gordon, J. M. Bur-litch, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 681 (1965).
57. А. Н. Несмеянов, Ф. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко, *ДАН СССР*, **114**, 557 (1957).
58. R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4782.
59. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, Б. А. Файнгор, Л. И. Петровская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 534.
60. R. E. Dessy, F. E. Paulic, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1812 (1963).
61. А. Н. Несмеянов, Г. Г. Дворянцева и др., *ДАН СССР*, **159**, 847 (1964).
62. P. West, M. I. Woodwille, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5649 (1969).
63. S. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3178, 7281 (1969).
64. R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4367.
65. J. Burdon, P. L. Coe, M. Fulton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2673.
66. С. Еаборн, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 217 (1965).
67. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2342.
68. R. W. Bott, C. Eaborn, R. M. Rushton, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 448 (1965).
69. С. Еаборн, S. H. Parker, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 126.
70. R. M. G. Roberts, F. E. Kaissi, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 79 (1968).
71. С. Еаборн, H. L. Horfeld, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc.*, **1967** (B), 1036.
72. D. G. Anderson, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1968** (B), 765.
73. S. Dyankov, D. Шоров, *Докл. Болг. АН*, **19**, 503 (1966).
74. С. Еаборн, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1566.
75. J. R. Chipperfield, R. H. Prince, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3567; *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 385.
76. G. Schott, C. Harzdorf, *Z. anorg. Chem.*, **307**, 105 (1961).
77. С. S. Krahanzei, J. E. Poist, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 239 (1967).
78. R. Alexander, C. Eaborn, T. G. Traylor, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 65 (1970).
79. И. П. Белецкая, К. П. Бутин, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1680.
80. G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. chim. acta*, **48**, 28 (1965).
81. И. П. Белецкая, Л. В. Савиных, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **197**, 1325 (1971).
82. И. П. Белецкая, Л. В. Савиных, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1585.
83. И. П. Белецкая, *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*, **1**, 3 (1967).
84. А. И. Шатенштейн, *Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях*, Изд. АН СССР, **1960**.
85. D. Bruce-Smith, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1079.

86. Д. К. Айрис, Карбанионы в органическом синтезе, Изд. «Химия», 1969.
87. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, Изд. «Мир», 1966.
88. А. Ф. Webb, D. S. Sethi, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 21, 63 (1970).
89. R. E. Dessy, Sin-Young Kim, J. Am. Chem. Soc., 83, 1167 (1961).
90. D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., 79, 2133 (1957).
91. Р. Н. Стерлин, Ли Ви-Ган, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 140, 137 (1961).
92. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1197.
93. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 454.
94. T. Chivers, B. David, J. Organomet. Chem., 13, 177 (1968).
95. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, А. А. Жданов, ЖОХ, 29, 1499 (1959).
96. M. D. Johnson, N. Winternop, J. Chem. Soc., 1970 (A), 511.
97. A. G. Davies, B. P. Roberts, J. Chem. Soc., 1968 (C), 1474.
98. И. Е. Долгий, Г. П. Оконишникова, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 198.
99. J. Cretney, G. J. Wright, J. Organomet. Chem., 28, 49 (1971).
100. L. H. Sommer, D. Z. Bauman, J. Am. Chem. Soc., 91, 7076 (1969).
101. C. J. Cooksey, D. Dodd, M. D. Johnson, J. Chem. Soc., 1971 (B), 1380.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для современной металлоорганической химии характерно широкое применение представлений, развившихся в химии комплексных соединений, основы которой были заложены Вернером в начале XX века. Органические лиганды и ранее были широко представлены в химии комплексных соединений, но координация с центральным атомом металла обычно осуществлялась через гетероатомы (азот, кислород, серу), и в молекуле не встречались одновременно σ - и π -типы связывания. Исследования последних лет показали, какую важную роль играют явления координации и для реакционной способности σ -связанных металлоорганических соединений классического типа. На основе этих представлений удалось во многих случаях понять влияние растворителей и катализаторов на ход реакций. В этом смысле в настоящее время происходит синтез неорганической и металлоорганической химии на базе комплексной химии; проявление этой тенденции ясно видно в каждой из предыдущих глав. Несомненно, что углубление этих представлений является одним из магистральных направлений развития металлоорганической химии.

Большую роль при этом играют современные физические методы исследования. Наиболее важное место среди них до сих пор занимает рентгеноструктурный анализ, который на многочисленных примерах позволил вскрыть зависимость геометрии от характера гибридизации при координации лигандов вокруг металла как в стабильных π -комплексах, так и в сольватных комплексах. По сравнению с другими методами он сводит к минимуму возможность неправомерной интерпретации и дает наиболее прямую, объективную информацию. Быстрое развитие испытывает метод ядерного магнитного резонанса, который незаменим при исследовании динамики внутримолекулярных превращений. Насущной необходимостью является ускоренное развитие стереохимии металлоорганических соединений, которая примерно на 10—15 лет отстает от современного уровня органической стереохимии, в первую очередь в области оптически активных соединений.

Применение σ -связанных металлоорганических соединений в качестве моделей для изучения механизмов разрыва и образования связи углерод — элемент было чрезвычайно плодотворно. Несомненно, это направление получит дальнейшее развитие как в смысле детализации механизмов уже известных реакций, так и обращения к соединениям других металлов, которые ранее не исследовались.

Однако вероятно, что сейчас внимание будет сосредоточено не на общих чертах механизма, а на особенностях, присущих каждому элементу. Заметно стремление оценить специфический вклад каждого элемента в реакционную способность его связи с углеродом. Поэтому закономерности, полученные, например, для ртутноорганических соединений, не рассматриваются более как обязательные для любой связи углерод — элемент. До сих пор громадное большинство работ по изучению механизмов реакций было выполнено на производных ртути, олова и кремния. Изучение соединений других металлов, в частности, содержащих одновременно σ - и π -связи, позволит расширить спектр механизмов реакций металлоорганических соединений и поведет к лучшему пониманию их природы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная конфигурация, определение** 157, 233
- Азид-ион как нуклеофил в сопряженном ртутировании** 246
- Азосочетание ртутноорганических соединений** 289 сл.
- Алкил-, влияние структуры на скорость реакции** 351
- демеркурирования 304, 305
- протодегермирования 134
- протодемеркурирования 85, 98
- протодесилирования 124
- протодестаннирования 136, 210, 211, 212
- Алкилдемеркурирование** 274 сл., 328, 329
- Алкилирование переходных металлов ртутноорганическими соединениями** 67
- Алкоксимеркурирование** 222, 260
- Алкоксипалладирование** 260
- Алкоксиплатинирование** 260
- транс-2-Алкоксициклоалкилмеркурацетат** 239
- Алкоксидиклогексилмеркурхлориды** 252
- Аллен-ацетиленовая перегруппировка** 215
- Алленовые производные олова**
- галлоидестаннирование 215
- протолиз 141
- Аллены, оксимеркурирование** 239 сл.
- Аллиламины, сопряженное палладирование** 261
- Аллилдемеркурирование** 277
- Аллилртутные соли** 67
- ацилдемеркурирование 287, 288
- изотопный обмен 28, 31
- обмен радикалами с палладием и родием 67
- протолиз 100, 308
- реакция с дифенилкетеном 288
- сольволиз 308
- Аллилтриметилсилан, протолиз** 140
- Аллильная перегруппировка** 123, 209, 308
- Аллильное окисление олефинов** 253, 309
- Аллильные производные кремния, протолиз** 123, 140
- магния, протолиз 111, 112
- олова, галлоидестаннирование 209, 215
- протолиз 141
- переходных металлов 67
- ртути, см. Аллилртутные соли
- Аллильный карбоний-ион** 240, 241
- Алюминийорганические соединения, реакции** 56, 302
- Амбидентные системы** 278, 350
- Амидомеркурирование** 246, 251
- Анизилборная кислота**
- галлоидеборирование 193, 194
- протолиз 113, 114
- Анизилтриалкилсиланы
- бромолит 200
- протолиз 133
- Анизилтриарилсиланы, протолиз 126
- Анионизация 172
- Анионный катализ 11, 23, 25, 103, 104, 193
- Аргентоний-ион 237
- 3-Арил-3-ацетоксипропилмеркурацетат, демеркурирование 308
- Арилборные кислоты**
- галлоидеборирование 192, 193, 196
- замена бора на ртуть 63
- протолиз 113, 116, 117, 119
- Арирование**
- бензильных оксортутных соединений 277
- олефинов 67, 300
- Арилмеркургалогениды, алкилдемеркурирование** 282
- Арилтриалкилсиланы, протолиз** 123, 124, 125, 127, 130, 131
- Арилциклопропаны, ацетоксимеркурирование** 254, 308
- Асимметрический синтез** 245, 262
- Аценафтилен, оксимеркурирование** 234
- Ацетал β-меркурированные, ацилдемеркурирование** 289
- Ацетилениды**
- меди и серебра, азосочетание 289
- ртути, нитрозодемеркурирование 293
- Ацетиленовые соединения германия, протолиз** 139
- щелочное расщепление 338
- как СН-кислоты 110
- кремния, протолиз 140
- щелочное расщепление 338
- оксимеркурирование 245, 250
- платины (π-комплексы) 245, 246
- присоединение ртутных солей 222
- ртути, протолиз 90, 91
- четырехалкильный обмен 50
- Ацетоксилирование анодное** 260
- Ацетоксимеркурирование** 254, 308
- Ацетоуксусный эфир γ-меркурированный алкилдемеркурирование** 277
- ацилдемеркурирование 288
- Ацилдемеркурирование** 286 сл.
- каталитическое 287
- О- и С-Ацилирование** 288, 289
- Барильные производные ртути** 66
- галлоидемеркурирование 192
- протолиз 94, 344
- четыреалкильный обмен с диметилртутью 49
- Бекера — Натана эффект** 59, 124, 134, 136
- Бензилборная кислота, обмен с сулемой** 63

- α-Бензил-α-броммеркуркамфора**, азосочетание 291
- Бензилирование пиридина** 172
- Бензилмеркурацетат**, солюволитическое деме­ркурирование 303
- Бензилмеркурхлоид**
 ацилдемеркурирование 287
 бромдемеркурирование 174 сл.
 дейтерообмен 101, 102
 поддемеркурирование 158 сл., 163 сл., 168 сл., 171, 330
- Бензилметилентиацнакобальтат**, нитрози­рование 293
- Бензильные производные**
 бора, обмен с сулемой 63
 — протолиз 119
 германия, щелочное расщепление 338
 кремния, протолиз 140
 — щелочное расщепление 338
 олова, щелочное расщепление 338
 ртути, галоиддемеркурирование 158 сл., 174 сл., 330
 — изотопный обмен 15, 16, 23
 — протолиз 101
 хрома, обмен с сулемой 67
- Бензселенофен**, ртутноорганические произ­водные, ацилдемеркурирование 287
- Бериллийорганические соединения**, гомоо­бмен 52, 53
- Бис-(динитроформетил)-ртуть**, перемерку­рирование 295
- Бис-карбоксильные производные ртути** 298
- Бис-(перфторизопротил)-ртуть**, гидролиз 334
- Бис-(перфторфенил)-ртуть**
 гидролиз 334
 протолиз 94, 337
 четырехалкильный обмен 49
- Бис-ртутные олефиновые производные** 62
- Бис-триалкилгермильные соединения**
 кадмия 113
 ртути 49
- Бис-триметилсилильные и триметилстан­нильные производные ртути** 49
- Бис-(триформетил)-ртуть**
 обмен радикалами с диметилкадмием 62
 сольволиз 334
- Бисульфат-ион** в реакции протодебориро­вания 115
- Бис-(о-фенилиден)-ртуть**, протолиз 96
- Бифенилтриалкилсиланы**, протолиз 124, 125, 127, 128
- Бицикло[2,1,1]гексен**, оксимеркурирование 235
- Бицикло[2,2,1]гептен**, см. Норборнен
- Бицикло[2,2,2]октен** 65, 234, 235
- Бициклооктенилборные кислоты** 66
- Бициклооктенилмеркурхлорид** 66
- Борнилен** фенилированный, винильное мер­курирование 252
- Борорганические соединения** 49, 94, 113 сл., 192 сл., 344
 обмен радикалами с соединениями дру­гих металлов 62 сл.
- Бренстеда** принцип 345, 347
- α-Броммеркурарилуксусные эфиры**
 алкилдемеркурирование 278, 279, 328, 352
 ацилдемеркурирование 288
 галоиддемеркурирование 172, 173, 187, 328
- α-Броммеркурарилуксусные эфиры**
 диспропорционирование 34
 изотопный обмен 16 сл., 21, 30, 31, 167, 171, 322, 327, 332
 симметризация 38 сл., 43, 173, 327, 328
- α-Броммеркурфенилуксусная кислота**, L-ментиловый эфир, стереохимиче­ские исследования реакций 30, 34, 38 сл., 328
- α-Броммеркурфенилуксусная кислота**, эти­ловый эфир 327 сл., 352
 ацилдемеркурирование 288
 галоиддемеркурирование 172, 173, 187, 328
 изотопный обмен 16 сл., 21, 31, 167, 171, 322, 327, 332
 симметризация 43, 173, 327
- втор-Бутилмеркурацетат**
 изотопный обмен 9
 сольволиз 303
- втор-Бутилмеркурбромид** 45
 бромдемеркурирование 155—157, 174
- трет-Бутилмеркуриодид**
 галоиддемеркурирование 156
 протолиз 98
- н-Бутилмеркурперхлорат**, деме­ркурирова­ние 304
- втор-Бутилтринеопентилового**, галоидде­станирование 214
- 4-трет-Бутилдиклогексилмеркурбромиды**, бромдемеркурирование 156
- Винилртутные соединения** 57, 59, 92, 178, 252
 протолиз 91, 94, 99, 100
- Винилтриалкилового**, галоиддестанирова­ние 215
- Винилтриметилсилан**, оксимеркурирование 243
- Винильное** меркурирование 252 сл.
- Висмуторганические соединения**, обмен ра­дикалами 51
- Вольфраморганические соединения** 145, 331
- Галогеноний-ион** 250
- Галоиддеборирование** 192 сл.
- Галоиддегермилирование** 204
- Галонддемеркурирование** 66, 152 сл., 212, 333
 при алифатическом углеводе 152 сл.
 при ароматическом углеводе 182 сл.
 при олефиновом углеводе 178 сл.
 соединений с электроноакцепторными группами 347
- Галоиддеметаллирование** 152 сл., производных переходных металлов 217 сл.
 — элементов IV группы 198 сл.
- Галоиддепломбирование** 206, 216
- Галоиддепротонирование** ароматических соединений 188, 189, 198, 199
- Галоиддесилилирование** 198 сл.
- Галоиддестанирование** 204 сл.
 легкость отщепления радикалов 208 сл.
- Гексаметапол** (Гексаметилтриамидофосфат) 51, 53, 54, 317

- Гексин-1 как СН-кислота в протолизе 110
- Геранилацетон, циклизация при оксимеркурировании 249
- Геранилметилвый эфир, гидроплатинирование 262
- Германийкадмийорганические соединения 113
- Германийорганические соединения
бромолит 204
гомообмен радикалами 51, 54, 57
отрыв гидрид-иона 225
протолиз 132 сл.
щелочное расщепление 338
- Германийртутноорганические соединения 49
- Гидридные перемещения 284, 285, 286, 307
- Гидридоплатинирование 262
- Гидроборирование 66
- Гиперконъюгация 119, 129, 130, 237
- Гликали, оксимеркурирование 245
- Гомоаллильное содействие 65
- Гомолигические реакции 152 сл., 174 сл., 182
замещение у ненасыщенного углерода 57 сл., 182
- Гомомеркурийи-ион 253, 254, 256
- Гомообмен радикалами 50, 55
в алюминийорганических соединениях 56
в бериллийорганических соединениях 52, 53
в германийорганических соединениях 51, 54, 57
в кадмийорганических соединениях 54
в кремнийорганических соединениях 57
в магнийорганических соединениях 52, 53
в оловоорганических соединениях 51, 54, 56
в свинецорганических соединениях 51
в цинкорганических соединениях 54
- Гриньяра реактив 52, 110
- Двухалкильный обмен 31 сл.
- Двуханионный катализ 11, 165
- Дегидрометаллирование 285
- Дегидронорборнилацетат 306
- Дезоксигермилирование 264
- Дезоксимеркурирование 223, 225, 227 сл., 241, 252, 265
- Дезоксиметаллирование аддуктов элементов IV группы 265
- Дезоксилумбирование 264
- Дезоксисилилирование 264, 265
- Дезоксистианирование 264, 265
- Дейтерообмен 101, 102, 119, 348
- Демеркурирование 301 сл.
алкилмеркаптидов ртути 309
восстановительное 295, 301
сольволитическое 302
- Детритирование ароматических систем 128
- о-Диазобензилтриметилсила, циклизация в нндазол 289
- Диазосоединения
металлированные 296
реакции с ртутноорганическими соединениями 289 сл.
- Диалкилциник, обмен радикалами с фенилмеркурхлоридом 60
- Ди-*п*-анилртуть, четырехалкильный обмен с ди-(формилметил)-ртутью 48
- Диарилацетиленилртутные соединения
протолиз 90, 91
четыреалкильный обмен 50
- 1,1-Диарилэтилены, винильное меркурирование 252
- Диациетонилртуть, протолиз 109
- Дибаренилртуть, четырехалкильный обмен с диметилртутью 49
- Дибензилртуть 68
ацилдемеркурирование 287
протолиз 89, 101, 119
- Дибензтиофен-S-S-диоксид, диметилсилильные производные 123
- Ди-втор-бутилртуть
внедрение дихлоркарбена 298
диспропорционирование 35
отрыв гидрид-иона 285
протолиз, стереохимия 96
- Ди-трет-бутилртуть, присоединение по $C \equiv C$ и $N \equiv N$ 250
- Дивинилртуть 49
протолиз 91, 92
- Дигалондкарбены 335, 351
внедрение по связи Hg—Hal и др. 298
- Дигалондсилены в платиновых π -комплексах 299
- 2,3-Дигидропиран, оксимеркурирование 245
- Дизобутилртуть, отрыв гидрид-иона 285
- Дикамфилртуть, протолиз 84
- Димезилртуть, протолиз 91
- 1,3-Диметилаллен, оксимеркурирование 240
- п*-Диметиламинофенилмеркурхлорид, двухалкильный обмен с фенилмеркурхлоридом 31
- Диметилацетилен, оксимеркурирование 245
- Ди-(1-метил-2-ацетоксипропенил)-ртуть, протолиз 91
- Ди-(γ -метилбутил)-ртуть, внедрение дихлоркарбена 298
- Ди-(2-метилгексил-5)-ртуть
диспропорционирование 35
изотопный обмен с 2-метилгексил-5-меркурбромидом 44
- Диметилкадмий, обмен радикалами с бис-(трифторметил)-ртутью 62
- Диметилртуть
галоиддемеркурирование 153
диспропорционирование 36
отрыв гидрид-иона 284
четыреалкильный обмен 49
- Диметилсилильные производные дибензтиофен-S-S-диоксида 123
- Диметилфенилтриметилсиланы, протолиз 125
- транс*-1,2-Диметилциклодецен, *цис*-присоединение 239
- транс*-1,2-Диметилциклопропан, оксимеркурирование 254
- Диметилциник, протолиз 112
- Диметоксифенилборная кислота, протолиз 114, 119
- Димсил-ион 346
- Ди- α -нафтилртуть, протолиз 91
- Диперфторвинилртуть, протолиз 94
- Диперфторфенилртуть, галоиддемеркурирование 153
- Диполь-дипольное взаимодействие 167, 170, 191

- Диполь-ионное взаимодействие 166, 170, 195
 Дипропенилртуть, протолиз 91
 Дипропилртуть, протолиз 80
 Диспропорционирование 33
 диметилкадмия 54
 ртутноорганических соединений 33, 36
 — кинетика 35 сл.
 — стереохимия 34 сл., 38
- Ди- α -тиенилртуть, протолиз 91
- Дитолилртуть
 алкилдемеркурирование 274
 ацилдемеркурирование 286, 287
 протолиз 93
- Дифенилдиарилметилазиды, перегруппировка 163
- транс*-Дифенил-бис-(триэтилфосфин)-платина, протолиз 143
- Дифенилртуть
 алкилдемеркурирование 274
 ацилдемеркурирование 286, 287
 галонддемеркурирование 153
 диспропорционирование 36
 как симметризирующий агент 46
 при азосочетании динкборганических соединений 289
 протолиз 79, 81
 — карбоновыми кислотами 92
 трехалкильный обмен 46
 четырехалкильный обмен 48, 49, 50
- Дифероценилртуть
 алкилдемеркурирование 275, 278
 ацилдемеркурирование 287
 протолиз 91
- Ди-(формилметил)-ртуть, четырехалкильный обмен с диарилртутью 48
- Ди-(β -хлорвинил)-ртуть
 обмен радикалами с другими металлами 57, 58
 протолиз 91
- 2,5-Ди-(хлормеркур)-тиофен, ацилдемеркурирование 286
- Ди-(η -хлорфенил)-ртуть, четырехалкильный обмен 48
- Дициклопентадиенилртуть, трехалкильный обмен 47
- Дициклопентадиены
 комплексы с $PtCl_2$ и $PdCl_2$ 262
 оксимеркурирование 234
- Дициклопропилртуть, четырехалкильный обмен 49
- Диэлектрическая проницаемость растворителя и скорость реакции 159, 178
- Дизилкадмий, протолиз 112, 113
- Дизилртуть
 ацилдемеркурирование 287
 отрыв гидрид-иона 285
- Дизилцинк, протолиз 112
- Железо-олефиновый π -комплекс 264
- Железоорганические соединения
 обмен радикалами 70
 протолиз 146
- Заместители в бензольном ядре, влияние на параметры реакции алкилдемеркурирования 279, 280, 281, 282
 бензилгалогенид^в с пиридином 172
 галонддеборирования 196
 галонддегермилирования 204
 галонддемеркурирования 170, 171, 173, 187, 191, 330
- Заместители в бензольном ядре, влияние на параметры реакции галонддецилирования 200
 галонддестанирования 206
 изотопного обмена 17, 23, 24, 26, 27, 29, 30
 меркурирования олефинов 226
 обмена олова на ртуть 61
 протодоборирования 116
 протодегермилирования 133, 139
 протодемеркурирования 86, 90, 93, 106, 107
 протодепломбирования 135
 протодесилилирования 123, 124, 125, 126, 127, 129
 протодестанирования 135, 137
 протолиза соединений элементов IV группы 138
 расщепления связи C—Si 58
 симметризации 40, 41, 173
 щелочного расщепления 340
 электронные эффекты 41
- Замещение винильного протона на ртуть 252 сл.
- Золотоорганические соединения 333
 обмен радикалами 69, 70
- Изокинетическое соотношение 32, 91, 93, 130, 160, 152 сл.
- Изопараметричность 163
- Изопропилмеркуриодид, протолиз 98
- Изотопные эффекты 65, 85, 100, 105, 111, 113, 114, 121, 132, 138, 139, 229, 340, 342, 343, 347
- Изотопный обмен
 в чисто углеродных системах 347
 магнийорганических соединений 52
 при протолизе 101, 102
 ртутноорганических соединений 9 сл., 30 сл., 48, 331
- Импульсный электрохимический метод 33
- Иденильные производные ртути 336
- Ионность связи Hg—X 10, 45, 303
- Ионные пары 84, 86, 93, 101, 105, 179, 182, 322, 324, 326, 335, 341, 348, 349
- Кадмийгерманийорганические соединения 113
- Кадмийорганические соединения 53, 113
 в реакции циклопропанирования 296, 297
 гомообмен радикалами 54, 55
 обмен радикалами с другими металлами 62
 протолиз 112, 113
- 4-Камфилмеркуриодид, ноддемеркурирование 154
- Карбаноны
 в металлоорганической химии 322, 323, 334, 337, 346
 в химии чисто углеродных систем 356
 стабильность 323 сл., 327, 329, 330, 336, 340, 343
- Карбены и карбеноиды 295 сл., 335
- Карбонил-метиленовые конденсации 350
- Карборановые производные олова 216
 ртути 49, 66, 94
- Карбэтоксibenзилмеркурибромид, изотопный обмен 330
- Карбэтоксимеркурхлорид, алкилдемеркурирование 276
- Кетены как агенты ацилдемеркурирования 287, 288

- Кислотность**
 константа 110, 324, 342, 344
 функция 114, 126
- CN-Кислоты** 110, 324, 342, 343
- Кобаламины** 70, 144, 264
- Кобалоксимы** 70, 144, 264
 бромолит 217
- Кобальткарбонильные ртутные соли** 400
- Кобальт-олефиновый π -комплекс** 264
- Кобальторганические соединения** 68, 70
 галонддеметаллирование 217
 нитрозирование 293
 обмен лигандами 145
 — радикалами 70
 протолиз 144
- Компенсационный эффект** 162
 в реакции галонддемеркурирования 160, 189
- π -Комплексы**
 железа, марганца и кобальта 264
 молибдена 297
 переходных металлов 144
 платины и палладия 258, 259, 260
 ртути 297, 298
 серебра 236
 хрома 297
- Корреляция влияния заместителей**
 по Гамметту 32, 36, 41, 59, 106, 107, 110, 113, 118, 124, 125, 133, 173, 189, 200, 201, 226, 231, 279, 316, 328, 330
 По Юкава—Цуно 87, 89, 90, 91, 118, 124, 134, 135, 138, 187, 188, 192, 206, 282, 319 сл.
- Кремнийорганические соединения**
 азосочетание 289
 гомообмен 57
 обмен радикалами с другими металлами 58, 59
 протодесилилирование 122 сл., 135, 140
 щелочное расщепление 338 сл.
- Кремнийртутноорганические соединения** 49
- Криптокарбанион** 322, 332, 350, 352
- Кротилмагнийгалогениды, протолиз** 111, 112
- Кротилмеркурацетат, сольволиз** 308
- Кротилмеркургалогениды**
 протолиз 100
 сольволиз 308
- Кротилтриметилолово, протолиз** 141, 142
- Кручения напряжение** 235, 236
- Левиной реакция** 223, 253, 254 сл.
- Линейность в изменении свободных энергий**
 при галонддемеркурировании 153
 при протодегермировании и протодесилилировании 135, 140
- Литийорганические соединения, протолиз**
 CN-кислотами 111
- Магнийорганические соединения**
 азосочетание 289
 гомообмен радикалами с ртутью 58
 протолиз 110, 111, 112
- Марганец-олефиновый π -комплекс** 264
- Марганецорганические соединения**
 галонддеметаллирование 217
 протолиз 145, 331
- Масс-спектрометрия** 48, 55, 252
- Меркаптортутноорганические соединения, демеркурирование** 309
- Меркур-бис-ацетальдегид**
 алкилдемеркурирование 276
 изотопный обмен 48
- Меркур-бис-диазоуксусный эфир, фотолиз** 296
- Меркур-бис-уксусная кислота**
 ацилдемеркурирование 288
 реакция с H_3SiI 278
- Меркурдеборирование** 64
- Меркурдесилилирование** 58
- Меркурийный ион** 224, 226, 228, 231, 232, 236, 239, 240, 248, 250, 252, 253, 299
 двухзарядный 251
 несимметричный 240
- Меркурирование**
 прямое 294, 295
 сопряженное 222, 246 сл., 302
- Металлирование сопряженное** 222 сл., 256 сл.
- Металл-карбеновые комплексы** 258
- Метантетраборные эфиры** 62, 63
- 2-Метилгексил-5-меркуробромид, изотопный обмен** 44
- Метиленциклопропан, оксимеркурирование** 256
- Метилмеркуробромид, изотопный обмен** 10
- Метилмеркуробромид, протолиз** 97
- Метилмеркурийный-ион** 251
- Метил- α -нафтилфенилсилан, реакция с трилхлоридом** 318
- Метил- α -нафтилфенилхлорсилан, изотопный обмен с $(C_4H_9)_4N^+Cl$** 318
- Метилртут- n -пропилолово, обмен радикалами** 60
- Метилфенилртуть, синтез** 48
- 1-Метилциклобутен, оксидальное** 257
- 4-Метилциклогексилмеркуробромид, бромдемеркурирование** 155, 156
- (2-Метилциклопропил)-триметилстанин, галонддестаннирование** 213
- Метилэтилпропилсилан, протолиз** 123
- Метилэтилртуть, синтез** 48
- Метоксимеркурирование** 227
- Метоксипропилмеркуриодид, дезоксимеркурирование** 228
- n -Метоксифенилметил- α -нафтилфенилсилан, бромолит** 203
- n -Метоксифенилртуть, изотопный обмен** 30
- n -Метоксифенилтриметилсилан, протолиз** 126
- 2-Метоксидициклогексилмеркуриодид, дезоксимеркурирование** 228, 230
- 2-Метоксидициклогексилмеркуриодид**
 восстановительное демеркурирование 302
 дезоксимеркурирование 225
 изотопный обмен 15
 конфигурация 225, 233
- 2-Метоксидициклогексилнеофилртуть, диспропорционирование** 34
- Механизмы**
 A — 1 и A — 2 114
 AdE₃ 236, 242
 A — S_E2 114, 115
 S_E1 16, 19, 21 сл., 69, 82, 94, 109, 118, 145, 171, 179, 321 сл., 325 сл., 334 сл.
 S_E1 N 23, 29, 153, 173, 325 сл., 338 сл., 347 сл., 350 сл.
 S_E2 9, 10, 13, 14, 19, 22, 24, 25, 64, 68, 69, 70, 84, 96, 108, 110, 141, 142, 153, 154, 155, 156, 158, 163, 171, 209, 315 сл., 332

- Механизмы**
 SE_1 и SE_2 24, 27, 143, 174, 187, 329,
 SE_3 315
 SE_{Cl} 62, 112, 113, 316, 323, 342, 343
 SE_i 10, 13, 17, 32, 34, 36, 61, 62, 86,
 128, 132, 138, 157, 171, 182, 189, 191,
 211, 216, 315, 316, 319, 327, 329
 SE_{2i} 315
 S_{N1} 18, 145, 172, 303, 304, 326
 $S_{N1}-E$ 23
 S_{N2} 9, 13, 14, 18, 35, 39, 60, 172, 316,
 341
 S_{R1} 157
- Микроскопическая обратимость** 50
Молекулярно-орбитальные коэффициенты и скорость реакции 131
Молибденовые π -комплексы 297
 σ -Молибденорганические соединения 145, 331
обмен радикалами 70
Моноапоптоциклопентадиенилрутутные соединения 336
МСЭД шкала 324
Напряженность олефинов 234, 237
Нафтилборные кислоты, галоиддеборирование 197
Нафтилметилсиланы, протолиз 125, 131
Нафтилсиланы, бромдесилилирование 201
Неопентилмеркуробромид, бимолекулярное электрофильное замещение 13, 14
Неофилмеркурперхлорат, демеркуринрование 305
Неофил-2-метоксициклогексилрутуть, диспропорционирование 34
Нитриль-ион 251
Нитрилы как нуклеофилы в сопряженном ртутировании 246, 251
Нитрит-ион как нуклеофил в сопряженном ртутировании 246
***п*-Нитробензил-анион, стабильность** 330
***п*-Нитробензилмеркуробромид** 329 сл.
галоиддемеркуринрование 330
изотопный обмен 27, 329, 332
Нитродемеркуринрование 293
Нитрометан при изотопном обмене 18, 23
Нитросоединения β -ртутированные 246, 247
Нитрофенилборные кислоты, протодеборирование 119
Норборнадиен
оксимеркуринрование 234, 248
окситаллирование 257
Норборн 236
оксимеркуринрование 225, 232, 234, 236, 244
— с тринитрометаном 248
окситаллирование 257
присоединение тиофенола 236
Норборненилборные кислоты, обмен радикалами с $HgCl_2$ 65
Норборнилборан, дейтеролиз 121
Норборнилмагнийбромид, обмен радикалами с бромной ртутью 58
Норборнилрутутные соединения
бромдемеркуринрование 156
восстановительное демеркуринрование 302
сольволиз 306
- Норкаран, сопряженное ртутирование** 254
Нортрицикланолброзилат, сольволиз 306
Нортрициклен, производные 65, 249, 306
Нуклеофильная координация 25, 34, 62, 64, 65, 81, 112, 120, 121, 122, 143, 165, 167, 191, 317
Нуклеофильное присоединение к π - π -комплексам платины и палладия 263
Нуклеофильное содействие в электрофильном замещении 11, 17, 24, 119, 120, 132, 206
Нуклеофильный катализ 317
«внутренний» 318
при галоиддемеркуринровании 176, 177, 185
при изотопном обмене 29
при протодемеркуринровании 89, 96, 103, 104, 108
- Обмен радикалами между соединениями одного металла см. Гомообмен радикалами**
разных металлов 57 сл.
Одноалкильный обмен 9 сл.
Одноанионный катализ 11, 109
Одноэлектронный перенос 283, 284, 352
Оксид углерода, присоединение ртути и алкоксигруппы 223
3-Окси-2-ацетоксимеркуробутаны, демеркуринрование 301
Оксимеркуринрование 222, 223 сл.,
направляющий эффект 241
7-син-Оксиборборнен, оксимеркуринрование 244
Оксипалладирование и оксиплатинирование 263
Оксиплюмбирование циклопропанов 309
2-Оксипропилмеркуродид, дезоксимеркуринрование 228
Окситаллирование 257, 309
Оксифенилмеркурдидоксид, протолиз 97
 α -Оксорутутные соединения
азосочетание 289, 291
алкилирование и арилирование 276, 277
ацилдемеркуринрование 288
- Олефины**
окисление солями ртути и таллия 309
оксимеркуринрование, алкилдемеркуринрование 276
сопряженное металлизирование 222 сл., 257 сл.
Оловоорганические соединения 318
а синтезе галоидкарбенов 298
галоиддестаннирование 204 сл.
гомообмен 51, 56
обмен радикалами с другими металлами 57, 58 сл.
отрыв гидрид-иона 285
протолиз 132, 133, 135, 136, 137, 141
сольволиз 335, 336
- Осмийорганические соединения, галоиддеметаллизирование** 47
- Палладий-диеновые комплексы** 258
Палладийорганические соединения 67, 261, 300
Палладирование сопряженное 261
Параметры активации 167, 168
алкилдемеркуринования 282
галоиддеборирования 197

- Параметры активации
 галониддемеркурирования 152, 153, 159,
 160, 172, 184, 186, 189, 190
 дезоксимеркурирования 229
 демеркурирования 304, 305
 диспропорционирования 35, 36
 изотопного обмена 10, 16, 24, 27, 28, 29,
 31, 45
 меркурирования олефинов 226
 перемеркурирования 294
 протодоборирования 116, 117
 протодемеркурирования 83, 85, 88, 91,
 92, 97, 99, 100, 101, 104, 107, 108, 169,
 175, 179
 протодесилирования 130, 131, 132
 протодестанирования 137
 прототализа хромовых комплексов 144
- Парциальные скорости 201, 207
- Пентааквобензилхром
 обмен радикалами с ртутью 68
 прототализ 144
- Пентааквопиридилметилхром
 нитрозирование 293
 обмен радикалами с ртутью 68
 прототализ 144
- Пентагалогенфенилтриметилсилан, реакция
 с бензальдегидом 351
- Пентафторфенилмеркуробромид
 изотопный обмен 29, 332
 ноддемеркурирование 333
- Перегруппировки 257
 аллильная 123, 209, 308
 при азосочетании 291
 при демеркурировании 304, 307
 при оксимеркурировании 237, 255
 при сольволизе 307
- Перекиси
 как нуклеофилы в сопряженном мерку-
 рировании 246
 образование при алкилдемеркурирова-
 нии 282, 283
- Перемеркурирование 293 сл.
- Перенос реакционного центра 90, 101, 123,
 141, 215, 276, 287, 288, 291
- Перераспределения реакция см. Гомообмен
 радикалами
- Переходных металлов производные
 галонидметаллирование 217 сл.
 карбеновые комплексы 297 сл.
 протодеметаллирование 143
 реакции 301 сл.
- Период полуобмена 16, 20
- Перфторолефины, оксимеркурирование 244
- Перфторртутноорганические соединения
 галониддемеркурирование 153, 192, 333
 изотопный обмен 29, 332
 прототализ 94, 108
 сольволиз 334
- Перфторталлийорганические соединения 335
- Пивалилметилмеркуробромид, азосочетание
 292
- Пиренилтриметилсиланы, прототализ 131
- Пиридилборные кислоты, фотохимическое
 протодоборирование 119
- Пиридилметилпентакарбонил марганца,
 прототализ 145
- Пиридилметилпентацанкобальтат
 нитрозирование 293
 прототализ 145
- Пиридилметильные производные
 вольфрама 145
 железа 146
 кобальта 145, 293
 марганца 145, 146
- Пиридилметильные производные
 молибдена 145, 146
 переходных металлов 144
 ртути 16, 27, 109
 таллия 68
 хрома 68
- 2-Пиридилтриалкилгерманы и станныны,
 прототализ 132
- Пиридилэтильные производные кобальта 68
 α -(4-Пиридинил)-метилмеркурхлорид 331 сл.
 изотопный обмен 16, 27, 331
 сольволитическое демеркурирование 330
- Пиридиновые комплексы
 с бромной ртутью 17
 с бромом 155
- Платинаорганические соединения 67, 143,
 245, 246, 254
- Платинирование сопряженное 257 сл.
- Платиновые π -комплексы
 с ацетиленом 245, 246
 с дигалондцилленами 299
 с диенами 258, 259
- Полиинертртутноорганические соединения
 бромдемеркурирование 157
 перемеркурирование 295
- Полярные добавки
 при галониддемеркурировании 169, 176,
 186, 191
 при галониддеплюмбировании 216
 при изотопном обмене 18
- $\pi \rightarrow \delta$ -Превращения металлоорганических
 соединений 256 сл.
- Пропаргиламины, сопряженное паллади-
 рование 261
- Протодоборирование 113 сл., 119, 316
- Протодегермирование 132 сл.
- Протодемеркурирование 79 сл., 97 сл., 294,
 320, 331
 влияние кислорода 90, 99
 — растворителя 105
 — s-характера углеродного атома 91
 карбеновыми кислотами 92
 соединений с электроноакцепторными
 группами 343 сл.
 сульфоновыми и сульфиновыми кисло-
 тами 110
- Протодеметаллирование 79 сл.
 кадмийорганических соединений 112
 кобальторганических соединений 144
 магнийорганических соединений 110
 соединений переходных металлов 143 сл.
 — элементов IV группы 121 сл., 130 сл.
 цинкорганических соединений 111
- Протодеплюмбирование 135, 136, 142, 319,
 320
- Протодесилирование 122 сл., 319, 320
- Протодестанирование 132, 135, 136, 319,
 320
- Протонирование внутримолекулярное 114,
 115, 129, 137, 143
- Протофильный механизм 348
- Радиохимические исследования 16, 43, 44,
 47, 54
- Рассимметризация см. Диспропорциониро-
 вание
- Растворители, влияние на параметры
 реакций 166 сл.
 алкилдемеркурирования 278, 279, 282
 галониддемеркурирования 153, 159, 160,
 166 сл., 168 сл., 175, 178, 179, 183, 184,
 190
 галониддеплюмбирования 216

- Рассимметризация** см. Диспропорционирование
- галлоидестанирования** 211, 212
диспропорционирования 36
изотопного обмена 16, 19 сл., 47
 протолиза 90, 92, 93, 100, 104—106, 110, 137
- Ртутьорганические соединения**
 азосочетание 289 сл.
 алкилдемеркурирование 274 сл., 328, 329
 алкилирование переходных металлов 67
 ацилдемеркурирование 286 сл.
 Галлоиддемеркурирование 66, 152 сл., 212, 333, 347
 демеркурирование 301 сл.
 изотопный обмен 9 сл., 30 сл., 48, 331
 протодемеркурирование 79 сл., 97 сл., 294, 320, 331
- Ртутые π-комплексы с карбенами** 297, 298
- Свинцоворганические соединения**
 гоообмен 51, 54
 обмен радикалами с другими металлами 57, 59
 олефинов 257
 отрыв гидрид-иона 285
 протолиз 133, 135, 142
 циклопропанов 257
- Свободнорадикальные механизмы** 33, 44, 45, 152 сл., 157, 174 сл., 180, 182, 210, 214, 301
- Селенилмеркурхлорид**, протолиз 108
 Селенофен 287
 Силатраны 59
- Симметризация** 33, 344
 ртутьорганических солей 28, 36, 46
 совместная 42, 143
- Симмонса — Смита** реакция 296
- Сквален**, циклизация 250
- Солевой эффект** 10, 11, 45, 46, 60, 89, 139, 193, 198, 209, 215
- Сольватация** 167 сл., 317
 Сольволиз 302, 330
 перхлор- и перфторсоединений 334
 при изотопном обмене 23
- $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Сопряжение 199
- Сопряженое меркурирование** 222, 246 сл., 302
 циклопропанов 223, 253 сл.
- Сопряженое металлирование** 222 сл., 256 сл.
- Сосимметризация** 33, 42, 43, 328
- Станний-катион** 208
- Стереохимия**
 галлоиддемеркурирования 154, 178, 316
 — у ненасыщенного углерода 178, 181
 галлоиддесилилирования 203
 галлоидестанирования 213 сл.
 дейтеролиза борорганических соединений 121
 и механизм реакции 22, 322
 изотопного обмена 9, 13, 15, 28, 30, 34 сл., 37 сл., 44
 — в чисто углеродных системах 348 сл.
 оксимеркурирования 232 сл.
 переноса радикала с бора на ртуть 64
 — с железа на ртуть 70
 платиновых и палладиевых комплексов 262
 протодемеркурирования 84, 96
 сольводитического демеркурирования 303
 сопряженного меркурирования циклопропанов 254
 щелочного расщепления углерод-углеродной связи 350
- Стероиды**, аллильное окисление ацетатом ртути 253
- Стирилмеркурбромид**, бромдемеркурирование 178, 181
- β-Стирильные кобальтовые комплексы** 217
- Сульфид-ион**, катализ 345, 346
- Сульфоны** 286, 287
 меркурирования, диспропорционирование 49
 — протолиз 110
 — сольволиз 336
- Сурьмаорганические соединения** 54, 57, 58
- Таллийорганические соединения**
 в реакциях оксиметаллирования 257
 гоообмен 56
 обмен радикалами с другими металлами 58, 64, 68
 сольволиз 335
- Тетраалкилплюмбаны**
 отрыв гидрид-иона 285
 протолиз 142
- Тетраалкилсиланы**
 отрыв гидрид-иона 285
 протолиз 123
- Тетраалкилолово**, галлоидестанирование 209
- Тетра-(ацетоксимеркур)-метан** 63
- Тетравинилолово**, галлоидестанирование 215
- 3,3,6,6-Тетрадейтероциклогексен** 233
 окисление солями платины 264
- Тетрамаллотметаны**, содержащие бор и олово 62
- Тетраметилолово**, галлоидестанирование 209, 216
- Тетраметилсвинец**, галлоиддеплюмбирование 216
- Тетраэтилгерманий**, отрыв гидрид-иона 285
- Тетраэтилолово**
 отрыв гидрид-иона 285
 реакции с ртутными солями 60
- Тиенилборные кислоты**
 галлоидеборирование 197
 протодеборирование 119
- Тиенилртутные соединения**
 ацилдемеркурирование 286, 287
 протолиз 91, 107, 108
- Тиенилтриметилсиланы**, протолиз 125
- Тиоафтиенилртутные соединения**, ацилдемеркурирование 287
- Титанорганические соединения**, обмен радикалами с ртутью 70
- Толаи**, оксимеркурирование 245
- Тодилтрифенилгерман**, бромолит 204
- n-Тодилфенилртуть**, двухалкильный обмен 32
- Торзионные эффекты** 156, 234
- Трайбса** реакция 253 сл. 309
- Трансаннулярные реакции при оксимеркурировании** 249
- Транс-эффект** 143
- Трехалкильный обмен** 43, 44 сл., 48, 53
- Триалкиларилстаннаны**, протодестаннирование 135, 136, 137
- Трибутилолово**, гидрид, реакция с CH_2COOH 318
- Тригалогенид-ноны** 164 сл., 184 сл., 208, 209, 328

- Триметилаллилсилан, протолиз 123
Триметилвинилсилан, оксимеркурирование 243
1-(Триметилсиллил)-циклогексен, оксимеркурирование 243
Триметилсилильные производные, протолиз 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 140
1,3,3-Триметилциклопропен, реакции с ацетатами металлов 258
Тринитрометан, как иктулофил при оксимеркурировании 247, 248
Три-(*п*-нитрофенил)-бромметан 281
Триптих-силоксазолидины 59
Три-(*п*-толил)-бромметан 279, 280, 281
2-(Трифенилсиллил)-пиридин, протолиз 132
1,1,1-Трифторпропилен, оксимеркурирование 244
Трициклогексиларилплюмбаны и станны, протолиз 135
Три-эко-норборнилборан, галоиддеборирование 197
Триэтилбор
галоиддеборирование 198
протолиз 93, 120, 316, 343
Фенилборнилены, замещение винильного протона на ртуть 252
Фенилборные кислоты
галоиддеборирование 193, 196
обмен радикалами с ртутными солями 62 сл.
протодеборирование 116, 117, 119
Фенилбромдихлорметилртуть
обмен галондами 95
протолиз 95
2-Фенил-2D-бутан, изотопный обмен 348, 349
Фенилбутилртуть, диспропорционирование 37
β-Фенил-β,β-диметилэтил-см. Неофилпроизводные
Фенилмагнийбромид, сольват 52
Фенилмеркурацетат 284
изотопный обмен 28
протолиз 97
Фенилмеркурбромид 282
галоиддемеркурирование 183 сл.
изотопный обмен 28, 29, 31
протолиз 103, 105, 106
трехалкильный обмен 46
Фенилмеркурметилфенилсульфон,
диспропорционирование 49
протолиз 110
Фенилмеркурперхлорат, обмен алкилами с фенилборной кислотой 63
Фенилмеркурхлорид
алкилдемеркурирование 275
ацилдемеркурирование 286, 287
изотопный обмен 28
обмен радикалами с диалкилцинкам 61
протолиз 107
Фенил-*п*-нитрофенилртуть, двухалкильный обмен с ртутью 32
Фенилпентафторфенилртуть 337
Фенилтриалкилсиланы, протолиз 129, 130
Фенилтрибромметилртуть, протолиз 95
Фенилтриизопротилсилан, бромолит 202
Фенилтриизопротилстаниан, галоиддестанирование 208
Фенилтриметилсилан, галоиддесилилирование 198, 201, 202
Фенилтриметилстаниан, галоиддестанирование 207, 208
Фенилтриметилстанилциклопропаны, галоиддестанирование 213
Фенилтрифторметилртуть в синтезе дитторкарбена 298
Фенилтрихлорметилртуть, протолиз 95
α-Фенилэтилборная кислота
обмен алкилами с солями ртути и серебра 64
сольволиз 337
α-Фенилэтилмеркургалогениды 64
β-Фенилэтилмеркурперхлорат, сольволиз 307
Фенилэтилртуть
диспропорционирование 37
протолиз 94
β-Фенилэтильный катион, перегруппировка при сольволизе 307
Фенилэтильные производные кремния и германия 338
Феноиновая структура 305, 307
Ферроцен — фенилмеркурацетат, одноэлектронный перенос 284
Ферроценборные кислоты, протодеборирование 119
Ферроценилмеркурхлорид, протолиз 108
Ферроценилтриметилсилан, протолиз 133
Ферроценилтрифенилметан 278
Ферроценовая система, передача электронных эффектов 92, 108
Флуоренильные производные кремния и германия, щелочное расщепление 338, 339
Формазаны 291, 292, 293
Формилциклопентан 257
Фосфиновые комплексы 39, 69, 70, 143, 261, 333
Фосфорилнды, винильное меркурирование 253
Фторолефины, оксимеркурирование 244
Фторолит ртутноорганических соединений 158
Фуран
ртутноорганические производные, алкилдемеркурирование 275
— ацилдемеркурирование 287
— — протолиз 107, 108
триметилсилильные производные, протолиз 125
Фурилмеркурхлориды 107, 108, 275
Хараша ряд 80, 98, 133, 339
Хеллермана реакция 296
β-Хлорвинилмеркурхлориды
изотопный обмен 28, 30
иоддемеркурирование 178 сл., 180 сл., 333
протолиз 100, 333
Хлормеркурацетальегид, алкилдемеркурирование 276
2-Хлормеркуртексан, галоиддемеркурирование 156
2-Хлормеркур-1,3-диметилбензимидазольный ион 331 сл.
протолиз 109, 331

- 4-(Хлормеркур)-дифениловый эфир
алкилдемеркурирование 274
ацилдемеркурирование 286
- 1-Хлормеркуркамфенилон, изотопный обмен 15
- α -Хлормеркуртиофен, ацилдемеркурирование 286
- α -Хлормеркуркусусные эфиры, протолиз 108, 109
- Хлормеркурфенолы
азосочетание 289
алкилдемеркурирование 275
- 5-(Хлормеркур)-фурфуриловый спирт, протолиз 275
- Хлорметильные производные ртути, реакции 296
- 5 α -Холестен-2, оксимеркурирование 243
- ХПЯ метод 284, 286, 352
- Хромовые π -комплексы с карбенами 297
- σ -Хроморганические соединения 67, 68, 69, 144, 145
- (1-Циан-1-карбэтоксамил)-золото 333 сл.
- Циклизация
окислительная при деметаллировании 309
при сопряженном меркурировании 248
- Циклоалкил-1-Т-меркурацетаты, демеркурирование 307
- Циклобутен, оксимеркурирование 234
- Циклогексен
оксимеркурирование 233
оксигаллирование 257
реакция с ртутными солями 224
- Циклогексен- Δ^1 -1,2-дикарбоновые кислоты 233, 243
- Циклогексильный катион, перегруппировки при разных реакциях 307
- цис*-Циклогептен, *транс*-присоединение 238
- цис-транс*-Циклодекадиен-1,5 249
- Цис*-Циклогептен, *транс*-присоединение 238
- Циклоноадиеи, оксимеркурирование 240, 249
- цис*-Циклононен, *цис*- и *транс*-присоединение 238
- цис-цис*-Циклооктадиен-1,5, оксимеркурирование 249
- Циклооктатриен-1,3,6, реакция с ацетатом ртути 257
- Циклооктены, оксимеркурирование 238, 239, 240
- Циклоолефины напряженные 234
- Циклопентаденильные производные ртути 47, 336
- трикарбонильные комплексы вольфрама и молибдена 145
- Циклопентильный катион, перегруппировка при разных реакциях 307
- Циклопропанирование 296 сл.
стереоспецифическое 297
- Циклопропанола, меркурирование 254
- Циклопропаны
оксимеркурирование 223, 254, 308
оксигаллирование и оксигаллирование 257
реакция Трайбса 253
сопряженное меркурирование 253 сл.
триметилстаннильные производные, галоддестаннирование 213
- Циклопропенилмеркуриодид, протолиз 98
- Циклопропенилтриалкилсиланы, щелочное расщепление 338
- Циклопропены, оксиметаллирование 234, 257 сл.
- Цинкорганические соединения
азосочетание 289
в реакции циклопропанирования 296
моообмен 51, 54, 55
обмен радикалами с другими металлами 61
протолиз 111, 112
- Циннамиркурбромид, изотопный обмен 28
- Цис* и *транс*-присоединение при оксимеркурировании 238, 239
- Цис*-элиминирование при дезоксимеркурировании 227, 239
- Четырехалкильный обмен 47, 48 сл., 62
- Шленка равновесие 33, 52, 53
- Щелочное расщепление
производных элементов IV группы 140, 143, 338 сл.
чисто углеродных соединений 350
- Электроотрицательности ряд 80, 133, 152
- Электрофильное присоединение к напряженным олефинам 223 сл., 238
- Электрофильный катализ в нуклеофильном замещении 318
- Элементы IV группы, производные 48
галоддемталлирование 198 сл.
дезоксиметаллирование 264
обмен радикалами с ртутными соединениями 57, 58
щелочное расщепление 140, 143, 338 сл.
- Энтропийно-энтальпийные отношения 161
- Этиленмеркуриний-ион 256
- Юкава* — *Цуно* уравнение 86, 89, 118, 124, 134, 135, 138, 187, 188, 282, 319 сл.
- ЯМР метод 17, 36, 51, 53, 54