

И. П. БЕЛЕЦКАЯ, И. И. ЗАХАРЫЧЕВА, академик О. А. РЕУТОВ

**ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У АРОМАТИЧЕСКОГО АТОМА
УГЛЕРОДА**

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ПЕНТАФТОРФЕНИЛМЕРКУРБРОМИДА
С БРОМНОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННОЙ Hg^{203} ,
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И БЕНЗОЛЕ**

Ранее нами было показано, что реакция изотопного обмена C_6H_5HgBr с $HgBr_2$ в различных растворителях (¹⁻⁴) представляет собой обычное электрофильное бимолекулярное замещение у ароматического атома углерода, что подтверждается влиянием заместителей. Реакция подвержена анионному катализу, в условиях которого влияние заместителей существенно швелируется. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что электроноакцепторные заместители в большей степени способствуют проявлению нуклеофильного катализа.

Известно, что введение в молекулу фенилмеркурбромиды пяти атомов фтора резко снижает способность соединения подвергаться электрофильной атаке (⁵). Подтверждением этому служит реакция $C_6H_5HgC_6F_5$ с HCl , приводящая только к образованию бензола (⁶). С другой стороны, известно, что перфторированные производные ртути и других элементов легко подвергаются нуклеофильной атаке и в протондонорных растворителях сольволизически расщепляются (^{3, 7, 8}). Можно предположить, что такое сольволизическое расщепление, катализируемое анионами, происходит по механизму мономолекулярного электрофильного замещения с участием катализатора $S_N1(N)$, аналогично мономолекулярному нуклеофильному замещению, катализируемому катионами металлов, например $S_N1(Ag^+)$.

В таком случае при наличии достаточно сильных электроноакцепторных заместителей роль нуклеофильного катализатора могут выполнять не только анионы, но и нейтральные нуклеофилы, в том числе молекулы растворителя. Это предположение опять-таки имеет аналогию в реакциях нуклеофильного замещения S_{N1} -типа, в которых роль электрофильного катализатора осуществляет протонный растворитель.

В связи с этим нами был изучен изотопный обмен пентафторфенилмеркурбромиды (ПФФМБ) с $Hg^{203}Br_2$ и диметилсульфоксиде (ДМСО). Методика эксперимента аналогична ранее описанной (¹⁻⁴). ПФФМБ получен по (⁹). Очистка ДМСО проведена по методике (⁹).

Реакция изучена при концентрации реагентов $(0,25-2,67) \cdot 10^{-3}$ мол/л в интервале температур $40-60^\circ$ (табл. 1).

Анаморфозы кинетических кривых для различных исходных концентраций при постоянной температуре и для различных температур приведены

Таблица 1

$C \cdot 10^3$ мол/л		Т-ра, °C	$\tau_{1/2}$, мин	$k_1 \cdot 10^3$, сек ⁻¹	k_2 , г/моль·сек
C_6F_5HgBr	$HgBr_2$				
2,9	2,0	40	354	0,163	0,0082
2,667	1,333	—	242	0,159	0,0119
3,2	0,8	—	180	0,128*	0,0160
1,333	2,667	—	470	0,164	0,0061
0,25	0,25	—	370	0,156	0,0624
0,25	0,25	50	153	0,377	—
0,25	0,25	60	80	0,722	—

* Снижение k_1 возможно связано с увеличением ошибки, получаемой при разделении реагентов с помощью жидкофазной экстракции при значительном увеличении концентрации ПФФМБ.

на рис. 1 и 2. Как видно из данных табл. 1, при варьировании концентрации реагентов вплоть до их десятикратного изменения удовлетворительно выдерживается только константа скорости реакции первого порядка (для сравнения в таблице приведены значения констант скорости реакции второго порядка): $k_1 = -(\ln(1 - F))A / \tau(A + B)$, где F — степень обмена, τ — время, A — концентрация бромной ртути, B — концентрация ПФФМБ.

В соответствии с кинетикой реакции изотопного обмена, протекающих по суммарному первому порядку, сохраняется одна и та же величина периода

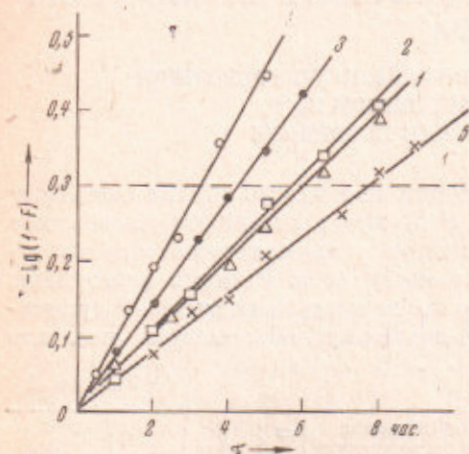


Рис. 1. Зависимость скорости обмена от концентрации ПФФМБ и $HgBr_2$ (мол/л), ДМСО, 40°: 1 — $C_0 = 0,25 \cdot 10^{-3}$; 2 — $C_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, 3 — $C_{ПФФМБ} = 2,667 \cdot 10^{-3}$, $C_{HgBr_2} = 1,333 \cdot 10^{-3}$, 4 — $C_{ПФФМБ} = 3,2 \cdot 10^{-3}$, $C_{HgBr_2} = 0,8 \cdot 10^{-3}$, 5 — $C_{ПФФМБ} = 1,333 \cdot 10^{-3}$, $C_{HgBr_2} = 2,667 \cdot 10^{-3}$.

периода полуобмена для различных эквимольных концентраций реагентов. При использовании неэквимольных концентраций полупериод реакции уменьшается с увеличением концентрации ПФФМБ и увеличивается с ростом концентрации $HgBr_2$, что соответствует кинетике реакции первого порядка при нулевом порядке по бромной ртути (10).

Аналогичная закономерность наблюдалась при изучении изотопного обмена α -карбэтоксифенилмеркурбромидом с бромной ртутью в ДМСО (10), когда наличие у реакционного центра двух электроноакцепторных групп позволило также реализовать $S_E1(N)$ -механизм с криптоанионным переходным состоянием. В согласии с нашими прежними представлениями мы полагаем, что обмен в системе $C_6F_5HgBr - Hg^{203}Br_2 - ДМСО$ происходит по двухстадийному механизму, в лимитирующей стадии которого под действием ДМСО происходит ионизация связи $C-Hg$ с образованием ионной пары, а в быстрой стадии осуществляется обмен между этой ионной парой и молекулой $Hg^{203}Br_2$.

Из температурной зависимости константы скорости реакции определены термодинамические параметры: $E = 16,0 \pm 1$ ккал/мол, $lg A = 6,4$ и $\Delta S^\ddagger = -34,5$ э. д. Высокое отрицательное значение энтропии активации, нехарактерное для мономолекулярных процессов, в данном случае, вероятно, связано с каталитическим механизмом реакции и участием растворителя в качестве нуклеофильного катализатора. Таким образом, рассмотренная реакция может быть отнесена к механизму $S_E1(N)$, где $N - ДМСО$, и представляет собой случай мономолекулярного электрофильного замещения у ароматического атома углерода.

Попытка проведения этой реакции в бензоле, как и следовало ожидать, оказалась безуспешной. Обмена не удалось наблюдать при выдерживании реакционной смеси в течение 6 час. при 50° ($C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л). Однако в присутствии бромид-ионов, источником которых служил Bu_4NBr , обмен даже при температуре 20° и концентрациях $6,25 \cdot 10^{-5}$ мол/л происходит с очень большой скоростью (табл. 2), существенно превышающей скорость реакции в ДМСО.

Анаморфозы кинетических кривых, полученных для различных эквимольных концентраций C_6F_5HgBr , $HgBr_2$ и Bu_4NBr приведены на рис. 3. При варьировании концентраций реагентов в интервале $(3,33 - 0,625) \cdot 10^{-4}$ мол/л и сохранении соотношения $C_6F_5HgBr : HgBr_2 : Bu_4NBr = 1 : 1 : 1$ величина периода полуобмена является функцией $1/(A + B)$, т. е. выдерживается константа скорости реакции второго порядка. Величина k_1 ли-

нейно зависит от концентрации бромид-ионов: $k_1/[Br^-] = k_2$ (опыты №№ 1—4, 8). Значение k_2 сохраняется также при увеличении концентрации ПФФМБ и сохранении соотношения $HgBr_2: Br^- = 1:1$ (опыты №№ 7, 8). Некоторое уменьшение k_2 при увеличении концентрации реагентов, вероятно, связано с ошибкой, возникающей из-за плохой растворимости комплексов $HgBr_3^-$ и $C_6F_5HgBr_2^-$ в бензоле.

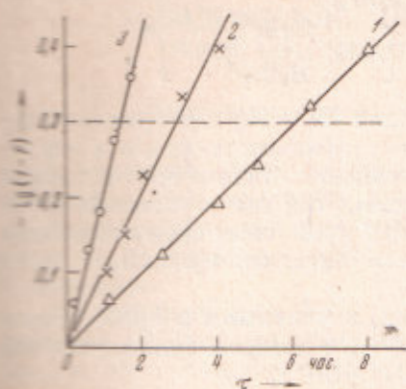


Рис. 2

Рис. 2 Зависимость скорости обмена ПФФМБ с $HgBr_2$ от температуры, ДМСО, $C_0 = 0,25 \cdot 10^{-2}$ мол/л: 1 — при 40° , 2 — 50° , 3 — 60°

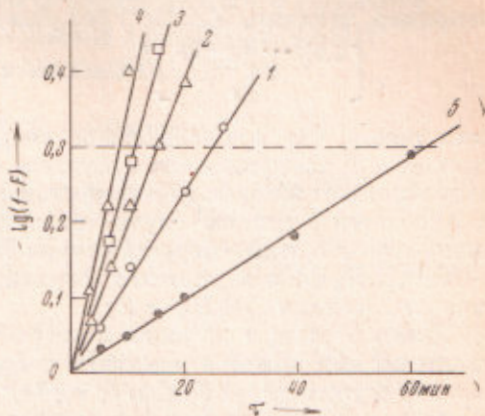


Рис. 3

Рис. 3 Зависимость скорости обмена от концентрации ПФФМБ, $HgBr_2$ и Bu_4NBr (мол/л), бензол, 20° : 1 — $C_0 = 0,625 \cdot 10^{-4}$, 2 — $C_0 = 1,25 \cdot 10^{-4}$, 3 — $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$, 4 — $C_0 = 3,33 \cdot 10^{-4}$, 5 — $C_{PFMB} = C_{HgBr_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ и $C_{Br^-} = 1,25 \cdot 10^{-4}$

Учитывая тот факт, что электрофильность бромной ртути недостаточна для осуществления обмена в системе $C_6F_5HgBr - Hg^{203}Br_2 - C_6H_6$, а при добавлении бромид-ионов электрофильность агента существенно понижается, так как образуется комплекс $HgBr_3^-$ (11), можно предположить, что реализуется механизм $S_N1(Br^-)$ (12), а точнее $S_N1(HgBr_3^-)$, т. е. функцию нуклеофильного катализатора выполняет $HgBr_3^-$. При этом существуют

Таблица 2*

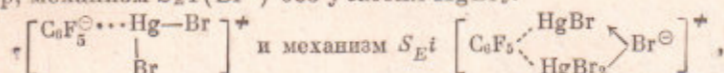
№ опыта	$C \cdot 10^4$, мол/л			$\tau_{1/2}$, мин	k_2 , л/моль-сек	$k_1 \cdot 10^4$, ** сек ⁻¹
	C_6F_5HgBr	$HgBr_2$	Bu_4NBr			
1	0,625	0,625	0,625	27	3,3	0,21
2	1,25	1,25	1,25	14	3,3	0,41
3	2,5	2,5	2,5	10	2,3	0,58
4	2,5	2,5	2,5	10,6	2,2	0,54
5	2,5	2,5	1,25	62	0,4	0,09
6	2,5	1,25	1,25	9,6	3,2	0,40
7	5,0	1,25	1,25	8,8	2,1	0,26
8	3,33	3,33	3,33	7,8	2,2	0,74
9	0,625	1,25	1,25	6,2	9,1	1,24
10	1,25	0,625	1,25	~ 0,5	123	7,7
11	0,625	0,625	1,25	~ 0,5	185	11,55
12	0,625	0,625	1,875	~ 8 сек.	693	43,31

* Ранее мы отмечали, что скорость реакции $PhHgBr$ с $Hg^{203}Br_2$ в бензоле чрезвычайно чувствительна к малейшим примесям, поэтому все исследования, проведенные в одной порции бензола (использован криоскопически чистый растворитель (3)).

** Следует отметить, что из-за высокой скорости обмена в условиях анионного катализа и необходимости использовать очень малые концентрации реагентов точность в определении констант невелика. Это особенно относится к опытам, проведенным в избытке бромид-ионов, где величина констант определены ориентировочно.

две возможности: 1) предварительная координация ПФФМБ и HgBr_2^- (предравновесие) и ионизация связи $\text{C}-\text{Hg}$ в комплексе (медленная стадия); 2) синхронный механизм, при котором ионизация $\text{C}-\text{Hg}$ -связи происходит одновременно с координацией, т. е. под действием нуклеофильной атаки на ртуть. В обоих этих случаях формально реакция может следовать второму порядку.

Разумеется, трудно окончательно исключить и другие предположения, например, механизм $S_N1(\text{Br}^-)$ без участия HgBr_2^- :



если учесть, что нуклеофильная координация $\text{Br} \rightarrow \text{Hg}$ одновременно повышает и нуклеофильность субстрата, и электрофильность агента и тем самым облегчает процесс электрофильного замещения. Однако этот механизм нам кажется в данном случае маловероятным, так как в условиях одноионного катализа скорость обмена ПФФМБ превышает скорость обмена $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{HgBr}$, а в условиях двухионного катализа превышает даже скорость реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ (3).

Таким образом, в согласии с результатами, полученными в ДМСО, более вероятным нам кажется механизм типа $S_N1(\text{N})$, в котором нуклеофильный катализ осуществляет комплекс $\text{HgBr}_2^- : S_N1(\text{HgBr}_3^-)$.

Не все экспериментальные данные находят удовлетворительное объяснение в рамках рассмотренного механизма. Так, например, наблюдается резкое падение величины k_2 при малых в сравнении с реагентами концентрациях бромид-ионов: $[\text{Br}^-] < [\text{HgBr}_2^-]$ (опыт 5). При этом величина k_2 не сохраняет постоянства и при расчете в предположении $A = [\text{HgBr}_3^-] = [\text{Br}^-]$ и $B = [\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}]$. С другой стороны, происходит очень значительное увеличение константы скорости при $[\text{Br}^-] > [\text{HgBr}_2^-]$ (№№ 10—12). Впрочем, это увеличение может быть связано с более сильным каталитическим действием свободных бромид-ионов в сравнении с HgBr_2^- и образованием переходного состояния с 4-координационной ртутью.

Возможна также симметризация ПФФМБ под действием избытка бромид-иона и реакция $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ с HgBr_2^* . Однако скорость этой реакции, по нашим данным, намного меньше, чем скорость обмена в системе $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr} - \text{HgBr}_2^-$. Таким образом, этот процесс не может вызвать наблюдаемого резкого увеличения скорости реакции.

К сожалению, из-за возможности реакции симметризации, огромных скоростей обмена и отсутствия количественных данных по степени диссоциации Bu_4NBr в бензоле (12) невозможно полное изучение кинетических закономерностей реакции, особенно в избытке бромид-ионов, т. е. в условиях, когда можно было ожидать реализации механизма $S_N1(\text{Br}^-)$ и участия HgBr_2^- лишь в быстрой стадии реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Белецкая, И. И. Захарычева, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., 5, 793 (1969). ² И. П. Белецкая, И. И. Захарычева, О. А. Реутов, там же, 5, 798 (1969). ³ И. И. Захарычева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, там же, 5, 2081 (1969). ⁴ И. И. Захарычева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, там же, 5, 2087 (1969). ⁵ G. V. Deason, J. Organomet. Chem., 9, P. 1 (1967). ⁶ R. D. Chambers, G. E. Coates et al., J. Chem. Soc., 1962, 4367. ⁷ R. D. Chambers, T. Chivers, J. Chem. Soc., 1964, 4782. ⁸ D. Seyferth, H. Dertouzos et al., J. Org. Chem., 32, 2980 (1967). ⁹ T. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 68, 1072 (1946). ¹⁰ О. А. Реутов, Б. Прайснар и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 970. ¹¹ H. B. Charman, E. D. Hughes et al., J. Chem. Soc., 1961, 1142. ¹² E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. M. G. Roberts, J. Chem. Soc., 1964, 3900. ¹³ E. D. Hughes, C. K. Ingold et al., J. Chem. Soc., 1957, 1206.

* Реакция $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ с $^{203}\text{HgBr}_2$ в бензоле при 20°, по нашим данным, не происходит в течение двух суток.