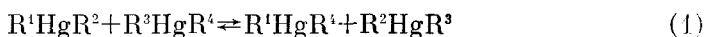


К. П. БУТИН, В. Н. ШИШКИН, И. П. БЕЛЕЦКАЯ,
академик О. А. РЕУТОВ

**ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА
РАДИКАЛАМИ В РЯДУ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Обмен радикалами между двумя соединениями ртути в растворе, например



(R^1, R^2, R^3, R^4 — органические или неорганические группы), явился основной модельной реакцией, на которой были установлены, а затем подтверждены на других примерах, основные кинетические и стереохимические закономерности реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. К таким реакциям относятся одно-, двух-, и трехалкильный обмен (по классификации Ингольда) ⁽¹⁾ и «четыреалкильный» обмен (когда R^1, R^2, R^3 и R^4 алкильные радикалы ⁽²⁾). Положение равновесия (1) зависит от природы групп R^1, R^2, R^3 и R^4 . В настоящем сообщении мы хотим рассмотреть вопрос, как можно предсказать положение равновесия (1), исходя из структуры радикалов, связанных со ртутью.

Будем рассматривать ртутьорганические соединения как комплексные соединения карбанионов с ртутьорганическими катионами ⁽³⁾. Тогда константа равновесия (1) может быть записана следующим образом*:

$$K_p = \frac{[R^1HgR^4][R^3HgR^3]}{[R^1HgR^2][R^3HgR^4]} =$$

$$= \frac{[R^1HgR^4]}{[R^1Hg^+][R^4]^-} \frac{[R^3HgR^3]}{[R^3Hg^+][R^2]^-} / \frac{[R^1HgR^2]}{[R^1Hg^+][R^2]^-} \frac{[R^3HgR^4]}{[R^3Hg^+][R^4]^-} =$$

$$= \frac{K(R^1Hg, R^4)K(R^3Hg, R^2)}{K(R^1Hg, R^2)K(R^3Hg, R^4)}, \quad (2)$$

где $K(R^1Hg, R^4)$ — константа равновесия образования R^1HgR^4 из катиона R^1Hg^+ и аниона $(R^4)^-$, характеризующая средство аниона $(R^4)^-$ к катиону R^1Hg^+ , $K(R^3Hg, R^2)$ — средство аниона $(R^2)^-$ к катиону R^3Hg^+ , $K(R^1Hg, R^2)$ — средство $(R^2)^-$ к R^1Hg^+ и $K(R^3Hg, R^4)$ — средство $(R^4)^-$ к R^3Hg^+ .

Зная перечисленные константы образования ртутных соединений, можно теоретически рассчитать положение равновесия (1). Однако такие расчеты возможны для ограниченного круга равновесий, в основном когда R — неорганические группы, так как в литературе слишком мало данных по комплексохимическим свойствам ртутьорганических катионов (см. ⁽⁴⁾).

* Мы рассматриваем реально существующее равновесие, хотя при четырех разных лигандах R можно написать еще одно равновесие, которое не реализуется. Поэтому мы также не рассматриваем более сложное равновесие $R^1HgR^2 + R^3HgR^4 \rightleftharpoons R^1HgR^3 + R^2HgR^4 \rightleftharpoons R^1HgR^4 + R^2HgR^3$, для которого суммарная величина $\lg K_p$ будет выражаться суммой шести констант, характеризующих средство R_i^- к R_jHg^+ .

Сродство карбанионов к органомеркур-катионам не известно, но известно их сродство к протону. Таких данных в настоящее время получено достаточно большое количество ⁽²⁾. Сродство карбанионов к протону характеризуется величиной pK_a — отрицательного логарифма константы ионизации соответствующих СН-кислот. Чем больше величина pK_a , тем выше сродство карбаниона к протону. В ⁽⁶⁾ был сделан вывод, что сродство карбанионов к протону и их сродство к катиону метилртути связаны линейной зависимостью

$$\lg K(\text{CH}_3\text{Hg}, \text{R}) = A \cdot pK_a(\text{RH}) + \text{const}, \quad (3)$$

где A — константа. Нет оснований считать, что метилртуть среди ртути-органических катионов занимает особое положение, поэтому предположим, что соотношение (3) справедливо для всех RHg^+ . Вероятно, линейная зависимость между $\lg K(\text{RHg}, \text{R}')$ и $pK_a(\text{R}'\text{H})$ будет существовать лишь в том случае, когда гибридизация орбитали, несущей отрицательный заряд карбаниона, не отличается от гибридизации связи С—Hg в металлоорганическом соединении. Однако значения pK_a для карбанионов, как правило, измерялись в малополярных средах ⁽⁵⁾, и отражают стабильность аниона в ионной паре, где не известна точная степень перегибридизации при ионизации связи С—H. Ввиду того, что этот вопрос требует детального анализа, пока мы примем, что уравнение (3) справедливо для всех карбанионов.

Из уравнения (2) и (3) имеем:

$$\lg K_p = (A^1 - A^2) \Delta pK_a(\text{R}^1, \text{R}^2), \quad (4)$$

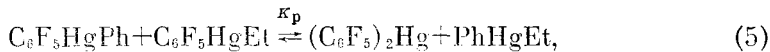
где A^1 и A^2 — наклоны прямых в координатах $\lg K(\text{RHg}^+, \text{R}') - pK_a(\text{R}'\text{H})$ для катионов R^1Hg^+ и R^2Hg^+ соответственно, и $pK_a(\text{R}^1, \text{R}^2)$ — разность значений pK_a для СН-кислот R^1H и R^2H .

Можно предположить несколько теоретических случаев: 1) для всех RHg^+ прямые зависимости $\lg K(\text{RHg}, \text{R}')$ от $pK_a(\text{R}'\text{H})$ параллельны, т. е. $A^1 = A^2$ (уравнение (4)); 2) $A^1 > A^2$ и 3) $A^1 < A^2$ (уравнение (4)). Из уравнения (4) следует, что при $A^1 = A^2$ $\lg K_p = 0$, т. е. константа равновесия (1) всегда равна 1. Однако это противоречит экспериментальным данным ^(2, 7) из которых следует, что $A^1 \neq A^2$. Рассмотрим случаи 2) и 3). В соответствии с принципом Пирсона ⁽⁸⁾ протон является жесткой, а органомеркур-катионы — мягкими кислотами Льюиса; карбанионы относятся к классу мягких оснований. При увеличении электроотрицательных групп R, связанных с атомом ртути в катионе RHg^+ , мягкость этого катиона как кислоты Льюиса должна уменьшаться. Аналогично, при введении электроотрицательных групп в карбанионы они должны становиться менее мягкими. Очевидно, что, если R^1 — более электроотрицательная группа, чем R^2 , то при переходе от R^2Hg^+ к R^1Hg^+ наклон графика в координатах $\lg K(\text{RHg}, \text{R}') - pK_a$ должен увеличиваться, так как по жесткости R^1Hg^+ ближе к протону, чем R^2Hg^+ .

Итак $A^1 > A^2$. Схема, иллюстрирующая влияние изменения природы R и R' на равновесие (1), представлена на рис. 1. На этой схеме прямая для ртутиорганического катиона с более электроотрицательной группой (здесь и далее принимается, что группа, имеющая меньший индекс более электроотрицательна) расположена выше, чем прямая для RHg^+ с менее отрицательной группой. Очевидно, это оправдано, поскольку с увеличением электроотрицательности радикала, связанного с ртутью в катионе RHg^+ , способность к комплексообразованию должна возрастать. Такой вывод подтверждается всеми имеющимися экспериментальными данными ⁽³⁾.

Пользуясь графиком рис. 1, и уравнением (4), можно вычислить величину $\lg K_p$ (уравнение (1)). Для этого необходимо знать величины ΔA и ΔpK_a . Значения A не известны. Поэтому для качественных выводов о положении равновесия типа (1) можно использовать просто значения pK_a .

Для примера рассмотрим реакцию:



с помощью полярографического метода мы определили положение равновесия в этой системе. Оказалось, что равновесие (5) в безводном ДМФ при 25° смещено влево ($K_p=0,07$). Константу равновесия реакции (5) можно записать следующим образом:

$$\lg K_p = (A_{PhHg^{\ominus}} - A_{C_6F_5Hg^{\ominus}}) \Delta pK_a(EtH, C_6F_5H) + (A_{EtHg^{\ominus}} - A_{C_6F_5Hg^{\ominus}}) \Delta pK_a(PhH, C_6F_5H).$$

Поскольку $pK_a(EtH) > pK_a(C_6F_5H)$ и $pK_a(PhH) > pK_a(C_6F_5H)$ (4), а по теории $A_{C_6F_5Hg^{\ominus}} > A_{PhHg^{\ominus}}$ и $A_{C_6F_5Hg^{\ominus}} > A_{EtHg^{\ominus}}$, то $\lg K_p < 0$, т. е. равновесие (5) должно быть смещено влево, что и наблюдается.

В табл. 1 суммированы результаты расчета положения равновесия в реакциях обмена радикалами, и приведены данные, подтверждающие расчет. Можно сделать вывод, что термодинамически наиболее выгодным состоянием системы $R^1HgR^2 + R^3HgR^4$ является такое состояние, когда два атома ртути наименьшим образом отличаются друг от друга, т. е. $R^1HgR^1 + R^2HgR^2$. Если pK_a карбанионов возрастает в ряду $R^1 < R^2 < R^3 < R^4$,

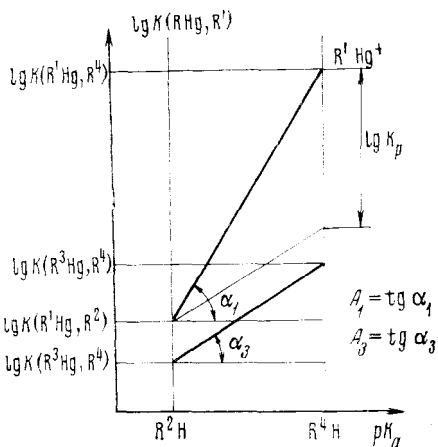


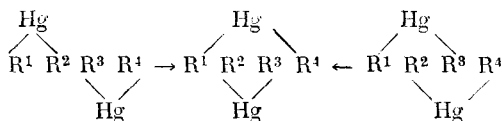
Рис. 1. Схема положения равновесия реакции (1)

Таблица 1

Положение равновесия в реакциях обмена радикалами между ртутьорганическими соединениями. Принято, что величина $A_{RHg^{\ominus}}$ уменьшается в ряду $R^1Hg^{\ominus} > R^2Hg^{\ominus} > R^3Hg^{\ominus} > R^4Hg^{\ominus}$ и соответственно значения pK_a возрастают в ряду $R^1H < R^2H < R^3H < R^4H$

Реакция	Сдвиг равновесия	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Источник
$R^1_2Hg + R^2_2Hg \rightleftharpoons 2R^1HgR^2$ $\lg K_p = \Delta A(R^1Hg^{\ominus}, R^2Hg^{\ominus}) \cdot \Delta pK_a(R^2H, R^1H) > 0$	Вправо	PhC≡C CN CCl ₃ Hal Hal	Ar Ar Ar Alk Ar	— — — — —	— — — — —	(2) (2) (2) (9) (9)
$R^1_2Hg + R^2HgR^3 \rightleftharpoons R^1HgR^2 + R^1HgR^3$ $\lg K_p = \Delta A(R^3Hg^{\ominus}, R^1Hg^{\ominus}) \Delta pK_a(R^1H, R^2H) > 0$	Вправо	Br Cl C ₆ F ₅	C ₆ F ₅ C ₆ F ₅ Ph	Ph Et Et	— — —	— — —
$R^2_2Hg + R^1HgR^3 \rightleftharpoons R^2HgR^1 + R^2HgR^3$ $\lg K_p = \Delta A(R^3Hg^{\ominus}, R^2Hg^{\ominus}) \Delta pK_a(R^2H, R^1H) < 0$	Влево	Br	C ₆ F ₅	Et	—	—
$R^1HgR^2 + R^3, HgR^4 \rightleftharpoons R^1HgR^1 + R^2HgR^3$ $\lg K_p = \Delta A(R^1Hg^{\ominus}, R^3Hg^{\ominus}) \Delta pK_a(R^4H, R^2H) > 0$	Вправо	Cl	C ₆ F ₅	Ph	Et	—

то равновесие (1) будет сдвинуто так, чтобы в одном соединении атом ртути был связан с наименее и наиболее стабильными анионами (R⁴ и R¹), а в другом — с карбанионами промежуточной стабильности (R² и R³). Это иллюстрируется приведенной ниже схемой:



По-видимому, указанный принцип справедлив в тех случаях, когда анионы $(R^1)^-$, $(R^2)^-$, $(R^3)^-$, $(R^4)^-$ имеют относительно высокое сродство к ртутьорганическим катионам (обзор литературных данных см. в (6) *).

В заключение отметим, что рассмотренный подход к объяснению положения равновесия в реакциях обмена радикалами между ртутьорганическими соединениями не затрагивает вопроса о механизме этих реакций; возможно, что реакции обмена происходят через образование полных пар карбанионов с ртутьорганическими катионами; этот вопрос требует специального изучения. Необходимо также провести теоретический анализ положения равновесия в других металлоорганических системах.

Поступило
8 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. V. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1950, 2523, 2530. ² I. P. Beletskaya, K. P. Butin et al., J. Organomet. Chem., v. 23, 31 (1970). ³ I. P. Beletskaya, K. P. Butin, O. A. Reutov, Organomet. Chem. Rev., v. 7, 51 (1971). ⁴ I. P. Beletskaya, K. P. Butin et al., J. Organomet. Chem., v. 59, 1 (1973). ⁵ O. A. Reutov, K. P. Butin, И. П. Белецкая, Усп. хим., т. 43, 33 (1974). ⁶ K. P. Butin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., v. 64, 323 (1974). ⁷ G. F. Reynolds, S. R. Daniel. Inorg. Chem., v. 6, 480 (1967). ⁸ Дж. Пирсон, И. Зонгстад, Усп. хим., т. 38, 1223 (1969). ⁹ O. A. Reutov, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлоорганических соединений, М., 1972. ¹⁰ P. D. Чеймберс, Т. Чиверс, Усп. хим., т. 36, 1117 (1967).

* Исключением являются некоторые реакции между HgJ_2 (но не $HgCl_2$) и симметричными соединениями R_2Hg , в которых группе R соответствуют довольно стабильные карбанионы (10).