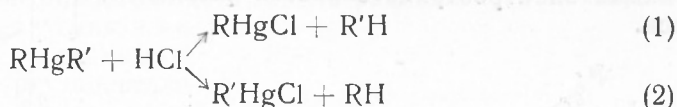


Г. А. РАЗУВАЕВ и А. В. САВИЦКИЙ

## РЕАКЦИЯ СИММЕТРИЧНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 V 1952)

Распространенное в органической химии представление об электроотрицательности атомов и радикалов позволяет объяснять и предсказывать ход многих реакций. Ряд электроотрицательности радикалов установлен Харашом <sup>(2)</sup>, а также А. Н. Несмеяновым и К. А. Кочешковым <sup>(1)</sup>. Хараш изучил реакции несимметричных ртутноорганических соединений с соляной кислотой:



По преобладанию реакции (1) или (2) Хараш судил об относительной электроотрицательности радикалов R и R', полагая, что водород соединяется преимущественно с более электроотрицательными радикалами. Подобная интерпретация применима также к реакциям и других металлоорганических соединений с полярными молекулами, однако она не позволяет предсказать характер взаимодействия с неполярной молекулой. В отличие от молекулы HCl, представляющей жесткий диполь, неполярная молекула обладает повышенной поляризуемостью, и поэтому появляется возможность индукции диполя поляризованной ртутноуглеродной связью. В связи с этим представляется интересным установить, как же будет сказываться электроотрицательность радикалов, связанных с металлом, в реакции металлоорганического соединения с неполярным реагентом.

Для решения данного вопроса нами была изучена реакция симметричных ртутноорганических соединений с иодом:



Реакция проводилась в неполярном растворителе при концентрации реагирующих веществ порядка  $10^{-3}$  мол/л. Ход реакции изучался по изменению концентрации иода фотоколориметрически в термостатированной кювете при разных температурах в интервале 5—60°.

Было установлено, что для указанного ряда однотипных реакций строго соблюдается бимолекулярный закон. Расчет константы скорости производился следующим образом. Заменяв в кинетическом уравнении

$$-\frac{dc_{\text{J}_2}}{dt} = kc_{\text{J}_2}c_{\text{R}_2\text{Hg}}$$

$c_{R_2Hg}$  через  $c_{J_2} - c_{J_2^\infty}$ , после неполного интегрирования получим:

$$\ln(c_{J_2} - c_{J_2^\infty}) = \ln(c_{J_2^0} - c_{J_2^\infty}) - k \int_0^t c_{J_2} dt.$$

Если теперь изобразить опытные данные в координатах  $\ln(c_{J_2} - c_{J_2^\infty})$  и  $\int_0^t c_{J_2} dt$ , мы должны получить прямую, наклон которой определяет значение константы скорости. В качестве примера на рис. 1 приведена графическая обработка экспериментальных данных для случая ди- $\alpha$ -нафтилртути.

Энергия активации и предэкспоненциальные множители, определенные графически по температурной зависимости константы скорости (рис. 2), приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, знание энергий активации изучаемой реакции позволяет расположить радикалы в ряд, совпадающий с рядом электроотрицательности. Следовательно, энергии активации данной реакции могут считаться характеристиками электроотрицательности радикалов.

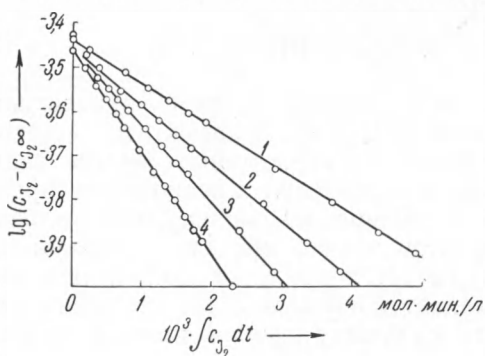


Рис. 1. Кинетика реакции ди- $\alpha$ -нафтилртути с иодом. 1 —  $k_{290,0} = 228$ , 2 —  $k_{311,7} = 299$ , 3 —  $k_{311,1} = 401$ , 4 —  $k_{321,0} = 534$

Из табл. 1 далее явствует, что ни электроотрицательности радикалов, ни энергия активации не связаны однозначно с энтропией активации. Поэтому и константа скорости, отнесенная к какой-либо определенной температуре, не может служить однозначной характеристикой электроотрицательности радикала. В связи с этим интересно отметить, что поскольку Харашом составлен ряд в результате сравнения скоростей реакций, а не энергий активации, приходится полагать, что для каждого ртутьорганического соединения реакции (1) и (2) должны иметь близкие значения энтропии активации. Это, вероятно, объясняется специфичным характером механизма реакции (нуклеофильная атака иона хлора на атом ртути). Если атом ртути связан с наименее

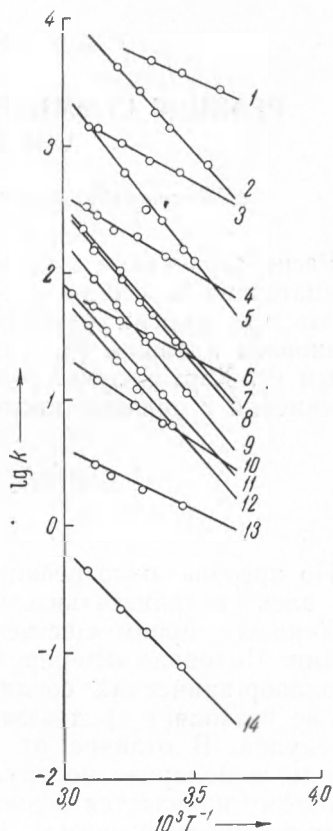


Рис. 2. Температурная зависимость констант реакции  $R_2Hg + J_2 \rightarrow RHgJ + RJ$ . 1 —  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 2 —  $u\text{-C}_2\text{H}_7$ , 3 —  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 4 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 5 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 6 —  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ , 7 —  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 8 —  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 9 —  $u\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , 10 —  $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4$ , 11 —  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ , 12 —  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 13 —  $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 14 —  $\text{CH}_3$

Таблица 1

Кинетические параметры реакции  $R_2Hg + J_2 \rightarrow$   
 $\rightarrow RHgJ + RJ$  в растворителе  $CCl_4$

		$E$ ккал/мол	$\lg k_0$ ([ $k_0$ ] = л/моль-мин)
Электро- отрицатель- ность	Бензил . . . . .	12,19	11,40
	Изопропил . . . . .	11,47	11,62
	Изоамил . . . . .	11,33	9,66
	<i>n</i> -гексил . . . . .	10,90	9,62
	<i>n</i> -бутил . . . . .	10,79	9,45
	Этил . . . . .	10,66	9,44
	$\alpha$ -карбометоксиэтил . . . . .	10,49	8,78
	Метил . . . . .	9,50	5,96
	<i>p</i> -хлорфенил . . . . .	7,9	6,52
	$\alpha$ -триенил . . . . .	7,7	6,88
	<i>p</i> -фторфенил . . . . .	7,4	6,36
	<i>p</i> -карбэтоксифенил . . . . .	6,4	5,64
	Фенил . . . . .	5,89	6,47
	<i>o</i> -толил . . . . .	5,67	6,72
	<i>p</i> -толил . . . . .	5,55	6,92
	$\alpha$ -нафтил . . . . .	5,13	6,02
	$\beta$ -нафтил . . . . .	5,07	6,21
<i>o</i> -анизил . . . . .	4,41	3,23	
<i>p</i> -анизил . . . . .	4,07	6,64	

электроотрицательными радикалами, ртутно-углеродная связь наименее полярна. В этом случае можно ожидать скрыто радикального механизма реакции. По мере увеличения электроотрицательности радикалов, входящих в состав ртутноорганического соединения, растет полярность ртутно-углеродистой связи и возможно появление индуцированного дипольного момента в молекуле иода. Реакция здесь должна несколько напоминать взаимодействие ртутноорганического соединения с галоидоводородами.

Как видно из табл. 1, с возрастанием электроотрицательности радикалов, связанных с ртутью, резко снижается энергия активации. Наиболее высоким значениям последней, очевидно, отвечает скрыто радикальный механизм реакции, наиболее низким скрыто ионный. Это обстоятельство особенно наглядно иллюстрируется рис. 3, на котором представлена взаимосвязь между энергией активации и соответствующей энергией диссоциации молекулы  $RJ$ . Энергия активации сравнительно мало меняется в области, соответствующей скрыто радикальному механизму, и резко понижается в переходной области к скрыто ионному механизму.

Таким образом, реакция ртутноорганических соединений с молекулой иода существенно отличается от взаимодействия с галоидоводородами. По мере увеличения электроотрицательности радикалов происходят не только количественные изменения кинетических параметров, но меняется и механизм реакций.

Отметим несколько особенностей в отношении энтропии активации. Предэкспоненциальный множитель меняется в зависимости от природы

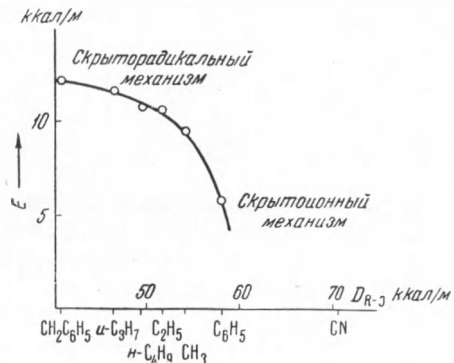


Рис. 3. Взаимосвязь между энергией активации реакции  $R_2Hg + J_2 \rightarrow RHgJ + RJ$  и энергией диссоциации молекулы  $RJ$

радикала на 8 порядков, что не может быть объяснено стерическими препятствиями. Характерно, что для замещенных бензола сохраняется приблизительно постоянное значение  $\lg k_0$ . Исключение составляет *o*-анизил радикал с резко заниженным значением  $\lg k_0$ . Повидимому, в этом случае метоксигруппа (в отличие от метильной группы !) в ортоположении действительно затрудняет атаку квази-аниона иода на ртуть.

В заключение приносим глубокую благодарность Л. Г. Макаровой за ряд предоставленных препаратов.

Горьковский государственный университет

Поступило  
15 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Уч. зап. МГУ, **4**, 283 (1934).  
<sup>2</sup> M. S. Kharasch, JACS, **48**, 3130 (1932).