

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ВАН ЮИ ЛАНЬ 王 玉 兰

РОЛЬ ОРТО-ЭФФЕКТОВ В КИНЕТИКЕ
ПРОТОЛИЗА И ДИМЕРИЗАЦИИ АРИЛГРУПНЫХ СОЕДИНЕНИИ

02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Харьков - 1996



Диссертация

Работа выполнена в Харь

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук,
профессор Орлов Валерий Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
доцент Стародуб Владимир Алексеевич
Харьковский государственный университет

доктор технических наук,
профессор Демидов Игорь Николаевич
Харьковский государственный
политехнический университет

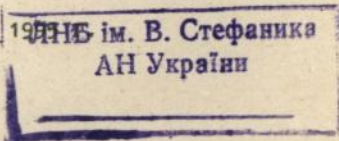
Ведущее учреждение: Институт органической химии НАН Украины,
г. Киев

Защита состоится "14" 12 1995 г в 14 часов на
заседании специализированного совета (шифр Д 02.02.14)
при Харьковском государственном университете (Украина, 310077,
г. Харьков, пл.Свободы, 4, ауд.7-80).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
Харьковского государственного университета.

Автореферат разослан "14" 11 1995 г. ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук, доцент



Handwritten signature

Л.А.Слета

Актуальность исследования. Выявление количественных соотношений между структурой ртутьорганических соединений, их реакционной способностью, механизмами их реакций и различными факторами воздействия на эти реакции определяет актуальность подобных исследований не только для теории органической химии, но и для практического применения этих соединений.

Эти вопросы в приложении к ртутьорганической химии определили задачи настоящей работы. С научной точки зрения актуальность выбранной темы исследования связана с потенциальной возможностью получения новых и систематических данных о реакциях ртутьорганических соединений.

Цель работы. Основной целью настоящей работы является: — исследование количественного соотношения химических свойств орто-замещенных арилмеркургалогенидов с их строением; — изучение кинетики и механизма реакций протолиза и димеризации с их учетом; — рассмотрение эффекта растворителя и эффекта заместителя по отношению к этим реакциям, а также исследование возможности их использования арилмеркургалогенидов в органическом синтезе.

Научная новизна: Впервые исследована кинетика димеризации замещенных фенилмеркурхлоридов. Механизм и результаты корреляционного анализа подтверждают, что стерический эффект заместителей играет доминирующую негативную роль в этом процессе. Удалось объяснить, почему ртутьорганические соединения, в которых атом ртути связан с насыщенным атомом углерода, не димеризуются.

Впервые проведены систематические кинетические исследования протолиза орто-замещенных фенилмеркурхлоридов хлористым водородом с точки зрения электронных и стерических эффектов, влияния растворителей и эффектов внутримолекулярного координирования заместителей с атомом ртути по отношению к мономолекулярному и бимолекулярному электрофильному замещению у ароматического атома углерода в арилмеркургалогенидах.

На основе корреляционного анализа с помощью уравнения Гаммета-Брауна и изокинетического уравнения впервые было показано, что фактор внутримолекулярного координирования орто-заместителей арилмеркурхлоридов с атомом ртути играет доминирующую роль в протолизе, следующем первому порядку, а электронные факторы орто-заместителей арилмеркурхлоридов играют доминирующую роль в протолизе, следующем второму порядку. В обоих случаях внутримолекулярное координирование компенсирует мезомерный эффект орто-заместителей

по отношению к реакционному центру .

Впервые показана возможность синтеза орто-фтор- и орто-трифторметилфенилртутихлорида с хорошим выходом взаимодействием соли арилдиазония с двухлористой ртутью.

Практическая ценность. Поскольку ртутьорганические соединения часто являются промежуточными, выявленные количественные соотношения между структурой ртутьорганических соединений, их реакционной способностью, механизмами их реакций и влиянием растворителей имеют значение не только для синтеза новых ртутьорганических соединений, но и для поиска новых реакций в органическом синтезе.

Симметричные диарилы являются важными промежуточными соединениями в синтезе жидкокристаллических веществ, поэтому закономерности, выявленные при изучении димеризации замещенных фенилртутихлоридов и диарилртутей могут быть полезны в этих исследованиях. В частности, это касается синтеза жидких кристаллов типа замещенных 2,2'-дифторфенилбензолов, для которых методы получения орто-фторфенилртутихлорида и синтеза ди-орто-фторфенила могут непосредственно использоваться.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались на "The Second International Applied Science Symposium in China. 1991. Zhang Zhou.", на "The International Applied Science Symposium under Auspices of Department of Chemistry of Moscow in the Soviet Union, October 1985." и на "XVII Українській конференції з органічної хімії, Харків, 1995р."

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи.

Объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературных данных из 140 наименований. Она изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 30 рисунков.

В первой главе дан обзор литературных сведений, относящихся к теме диссертационной работы. В последующих трех главах приведены результаты собственных исследований и их обсуждение. Пятая глава представляет собой экспериментальную часть.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Электрофильное замещение у ароматического атома углерода в арилртутных соединениях

1.1 Протолиз орто-алкоксифенилртутихлоридов в диоксане с различной степенью водности

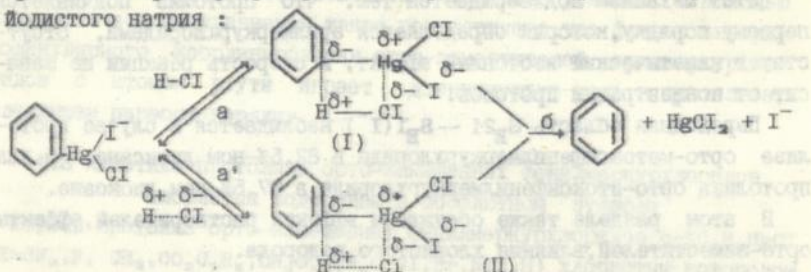
Протолиз $o-C_6H_4OC_2H_5HgCl$ в 90,87.5,85% -ном диоксане и протолиз $o-C_6H_4OC_2H_5HgCl$ в 94,92.5, 90% -ном диоксане следуют второму

порядку и первому по $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ и HCl , что показано графически. Значения константы скорости, k_2 , энергий активации, E_a , и энтропии активации, ΔS^\ddagger , представлены в табл.1.

Таблица 1.

X	количество диоксана в раствор. об. %	$k_2, \text{M}^{-1} \text{C}^{-1} \times 10$					E_a KJM^{-1}	$\Delta S^\ddagger_{30^\circ}$ $\text{JK}^{-1} \text{M}^{-1}$
		35°	40°	45°	50°	55°		
CH_3O	90	-	2.18	3.47	5.18	7.78	66.12	-55.15
	85	-	1.07	1.75	2.73	4.22	72.81	-39.75
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	92.5	2.05	4.08	5.17	8.52	-	75.81	-20.58
	90	1.49	2.68	3.92	6.18	-	83.27	9.62

На основе анализа кинетических результатов настоящей работы и ранних исследований можно предположить механизм бимолекулярного протолиза арилмеркурхлоридов хлористым водородом в присутствии йодистого натрия:



Равновесие a или a' устанавливается медленно и является скоростью-лимитирующей стадией, а затем переходное состояние (I) или (II) быстро ионизируется по связи C-Hg или быстро разлагается.

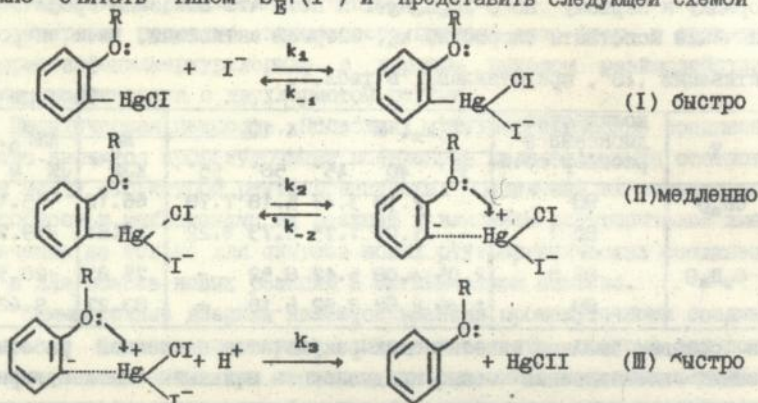
Протолиз орто-метоксифенилмеркурхлорида в 80,75,70% -ном диоксане, протолиз орто-этоксифенилмеркурхлорида в 85, 80, 75% -ном диоксане следуют первому порядку (соответствующие характеристики представлены в табл.2.). С этим согласуется и эффект заместителя.

Таблица 2.

X	количество диоксана в раствор. об. %	$k_1 \cdot 10^4, \text{C}^{-1}$					E_a KJM^{-1}	$\Delta S^\ddagger_{30^\circ}$ $\text{JK}^{-1} \text{M}^{-1}$
		35°	40°	45°	50°	55°		
CH_3O	80	1.48	2.22	3.43	5.08	-	67.78	-107.16
	75	-	1.62	2.38	3.83	5.42	73.22	-92.47
	70	-	1.15	1.78	2.78	4.38	77.95	-80.19
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	85	2.53	4.18	6.50	10.76	-	79.50	-66.45
	80	1.65	2.73	4.22	7.03	-	83.31	-55.76
	75	0.8	1.65	2.92	4.48	-	85.36	-53.48

На основе анализа кинетических данных механизм этих процессов

можно считать типом $S_E1(I^-)$ и представить следующей схемой :



Этот механизм подтверждается тем, что протолиз подчиняется первому порядку, который определяется арилмеркурхлоридами, отсутствует кинетический изотопный эффект, и скорость реакции не зависит от концентрации протонов.

Переходная область $S_E1(I^-)$ — $S_E1(I^-)$ наблюдается в случае протолиза орто-метоксифенилмеркурхлорида в 82.5%-ном диоксане, а для протолиза орто-этоксифенилмеркурхлорида в 87.5%-ном диоксане.

В этом разделе также обсуждены эффекты растворителей, эффекты орто-заместителей, влияние хлористого водорода.

1.2. Кинетика и механизм протолиза орто-замещенных Фенилмеркурхлоридов хлористым водородом в 80%-ном водном диоксане

Изучен протолиз орто-замещенных Фенилмеркурхлоридов $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ ($X = \text{CF}_3, \text{F}, \text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) хлористым водородом в 80%-ном водном диоксане в присутствии йодистого натрия (соответствующие данные представлены в табл.3 и 4), показано, что процесс следует первому порядку.

Таблица 3.

X	$k \times 10^3 \text{ (C}^{-1}\text{)}$				Ka (kJM^{-1})	$\Delta S_{\text{tr}}^\ddagger$ ($\text{JK}^{-1}\text{M}^{-1}$)	$\Delta H_{\text{tr}}^\ddagger$ (kJM^{-1})
	40°	45°	50°	55°			
F	5.78	10.00	17.00	23.67	92.60	-40.83	89.46
CF_3	2.08	3.18	4.67	7.17	70.30	-118.80	67.70

Таблица 4.

X	Me	H	EtO	MeO	Ph	CO_2Et	Cl	Br	NO_2
$k \times 10^3 \text{ C}^{-1}, 40^\circ$	54.78	30.00	27.30	22.20	7.07	4.83	2.72	2.42	0.72

Константы скорости протолиза орто-замещенных фенилмеркурхлоридов $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$, как видно из табл.3 и табл.4, уменьшаются в ряду:

$\text{CH}_3 > \text{H} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{CH}_3\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{F} > \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{CF}_3 > \text{NO}_2$
 Это не полностью соответствует представлениям о механизме мономолекулярного электрофильного замещения. Кроме того, результаты корреляционного анализа подтверждают, что если константами σ_{M}^+ заменить константы σ_{O}^+ соответствующих заместителей, то к данной реакционной серии хорошо применимо уравнение Гаммета-Брауна с реакционной константой $\rho = -2.30$ и коэффициентом корреляции $\gamma = 0.965$, тогда как константы σ_{P}^+ дают плохую корреляцию ($\gamma = 0.837$). Все эти аномальные проявления эффектов орто-заместителей обусловлены внутримолекулярным координированием электронной пары атома орто-заместителей с атомом ртути. Это координирование компенсирует мезомерные эффекты заместителей и тормозит реакцию. С помощью изокинетического уравнения также подтверждено, что фактор внутримолекулярного координирования орто-заместителей арилмеркурхлоридов с атомом ртути играет доминирующую роль в протолизе, следующем первому порядку.

1.3 Кинетика протолиза орто-замещенных фенилмеркурхлоридов хлористым водородом в абсолютном этаноле

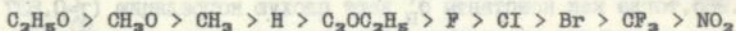
Изучен протолиз орто-замещенных фенилмеркурхлоридов $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ ($\text{X} = \text{CF}_3, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{H}$) хлористым водородом в абсолютном этаноле в присутствии йодистого натрия (соответствующие характеристики представлены в табл.5).

Таблица 5.

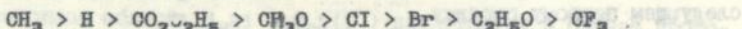
X	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{C}^{-1})$			Ea (kJM^{-1})	$\Delta S_{\text{в.о.}}^\ddagger$ ($\text{JK}^{-1} \text{M}^{-1}$)
	35°	40°	50°		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	4.03	5.57	10.13	50.71	-77.43
CH_3O	3.27	4.65	9.50	58.21	-54.98
CH_3	2.05	4.12	12.73	101.86	83.39
H	1.21	1.73	4.30	70.92	-22.62
$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1.18×10^{-1}	1.59×10^{-1}	3.45×10^{-1}	76.44	-24.95
F	-	1.52×10^{-1}	-	-	-
Cl	6.60×10^{-2}	9.25×10^{-2}	2.18×10^{-1}	66.33	-61.63
Br	4.80×10^{-2}	6.58×10^{-2}	1.51×10^{-1}	63.57	-73.27
CF_3	9.25×10^{-3}	1.16×10^{-2}	1.89×10^{-2}	38.75	-166.95
NO_2	-	4.78×10^{-3}	-	-	-

В этом разделе обсуждены влияние орто-заместителей на скорость

реакции, структура переходного состояния, влияние внутримолекулярного координирования орто-заместителей с атомом ртути на мезомерный эффект и на структуру переходного состояния. Катализируемый NaI протолиз орто-замещенных фенилмеркурхлоридов представляет собой классический случай бимолекулярного электрофильного замещения. Сравнение результатов протолиза и йодирования показало, что в последнем случае существенны стерические эффекты. Это обусловлено спецификой переходного состояния, которое является четырехцентровым. Скорость протолиза при 40°C уменьшается в следующем ряду:



Корреляционный анализ, выполненный по принципу, описанному выше, подтвердил, что в переходном состоянии существует внутримолекулярное координирование электронной пары орто-заместителей с атомом ртути, которое нивелирует мезомерные эффекты заместителей. С этим согласуется тот факт, что значения энтропии активации уменьшаются в ряду:



В то же время корреляционный анализ с помощью изокINETического уравнения показал, что электронные факторы орто-заместителей арилмеркурхлоридов играют доминирующую роль в бимолекулярном электрофильном замещении у ароматического атома углерода в арилмеркургалогенидах.

1.4. Структура молекулы орто-этоксикарбонилфенилмеркурхлорида

Рентгеноструктурный анализ этой молекулы показал (рис.1), что атомы C(1)-Hg-Cl лежат почти на прямой линии, угол между их связями равен 178.3°. Все атомы, кроме C(8), отклоняются от средней плоскости не больше, чем на 0.1Å. Фрагмент, построенный из атомов C(1), C(6), O(1) и Hg, представляет собой неравносторонний пятичленный цикл, в котором углы C(7)-O(1)-Hg и C(1)-Hg-O(1) равны 103.1° и 71.0° соответственно. Атомы O(1) и O(2) лежат в плоскости, образованной кольцом фенила и атомом C(7), т.е. не проявляется пространственный эффект орто-группы -HgCl. Кроме того, расстояние между атомами O(1) и Hg равно 2.734Å, т.е. меньше суммы валентных радиусов ($d = 2.90\text{Å}$). Таким образом, подтверждается, что O(1)-Hg носит координационный характер.

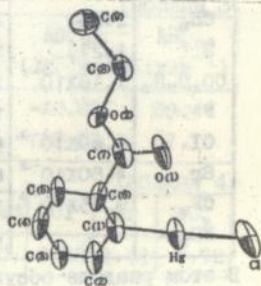


Рис.1.

2. Димеризация арилмеркурхлоридов и диарилртутьей

2.1. Кинетика и механизм димеризации

ртутьорганических соединений

Димеризация замещенных фенилмеркурхлоридов XC_6H_4HgCl ($X = H, p-CH_3, m-CH_3, p-Cl, m-OCN_2, m-CO_2C_2H_5, o-OCN_2$) в гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА) в присутствии $[CIRh(CO)_2]_2$ и $LiCl$ следует второму порядку. Константы представлены в табл. 6.

Таблица 6.

X	XC_6H_4HgCl M	T °C	$k \cdot 10^3$ $M^{-1} C^{-1}$	X	XC_6H_4HgCl M	T °C	$k \cdot 10^3$ $M^{-1} C^{-1}$
H	0.110	90.0	1.46	p-CH ₃	0.189	70.0	0.567
	0.0854	70.0	1.03		0.217	60.0	0.212
	0.119	60.0	0.763		0.223	50.0	0.0667
p-Cl	0.120	80.0	1.77	m-CO ₂ C ₂ H ₅	0.201	80.0	1.20
	0.117	70.0	0.968		0.213	70.0	0.365
	0.112	60.0	0.380		0.233	60.0	0.113
m-OCN ₂	0.185	80.0	1.50	o-OCN ₂	0.197	87.3	0.0750
	0.191	70.0	0.717		0.158	80.0	0.0583
	0.159	60.0	0.317		0.171	70.0	0.0483
m-CH ₃	0.166	70.0	0.572				
	0.170	60.0	0.463				
	0.166	50.0	0.328				

Из табл. 6 видно, что константы скорости замещенных фенилмеркурхлоридов, независимо от электронного характера, всегда меньше константы скорости самого фенилмеркурхлорида. Кроме того, орто-замещение наиболее сильно сказывается на этих константах. Поэтому изучению процесса димеризации орто-замещенных фенилмеркурхлоридов $o-XC_6H_4HgCl$ ($X = CH_3, Cl, OC_2H_5, NO_2$) уделено особое внимание. Эти орто-замещенные фенилмеркурхлориды перемешивались в присутствии $[CIRh(CO)_2]_2$ и $LiCl$ в ГМФТА при 80 °C в течение 24 ч., но выявить протекание процессов методом кинетических измерений не удалось.

Стерические эффекты хорошо наблюдаются при сопоставлении выходов димеризации алифатических ртутьорганических соединений: так, выход димеризации $CH_3CH_2CH=O(CH_2CH_2)HgCl$ значительно меньше (24%), чем продукта димеризации $(CH_3)_3CSH=CHHgCl$ (98%) и $CH_3(CH_2)_2CH=CHHgCl$ (85%). Если атом ртути в ртутьорганических соединениях связан с sp^2 -гибридным атомом углерода, то выход продуктов димеризации всегда высокий.

Для выявления стерических эффектов заместителей в арилмеркурхлоридах изучена зависимость значений энергии активации (E_a) от

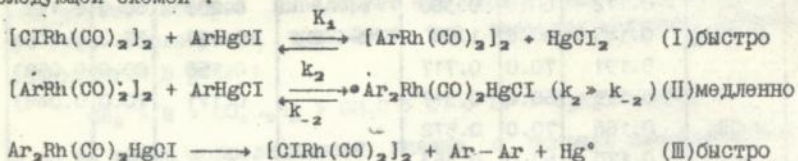
Таблица.7.

логарифма константы реакции ($\ln A$) (табл.7). Показано, что наименьшее значение имеет логарифм константы орто-метоксифенилртутихлорида; кроме того, его значение отклоняется от прямой, построенной точками, характерными для димеризации остальных $\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$. Это явление

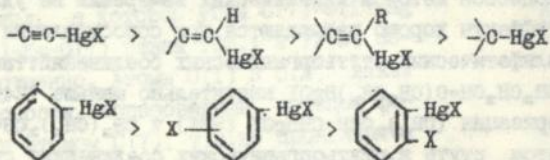
X	Ea кДж ⁻¹	lnA	ΔS_{70}^\ddagger Дж ⁻¹ К ⁻¹
H	62.8	19.27	-14.09
p-Cl	73.1	22.67	-7.33
m-OCH ₃	80.7	25.17	-2.37
m-CH ₃	29.6	9.12	-34.26
p-CH ₃	82.9	28.07	3.48
m-CO ₂ C ₂ H ₅	114.0	36.08	19.31
o-OCH ₃	25.0	2.92	-46.58

несомненно вызвано стерическим эффектом орто-заместителя, который затрудняет столкновение соседнего реакционного центра с реагентом.

На основе анализа кинетических данных механизм димеризации арилртутихлоридов в присутствии $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$ можно представить следующей схемой:



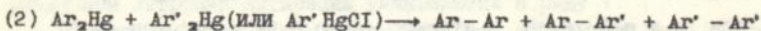
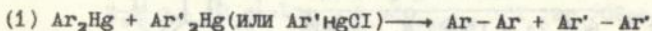
Этот механизм подтверждается экспериментом, согласно которому процесс димеризации имеет второй порядок. Скоростью лимитирующая стадия касается взаимодействия обеих групп $[\text{ArRh}(\text{CO})_2]_2$ и ArHgCl , т.е. успешное превращение реагирующих молекул в основном обусловлено эффективным столкновением двух объемных групп. Отсюда следует, что с ростом пространственных затруднений скорость димеризации может падать до нуля. Эти результаты объясняют и поведение алифатических ртутиорганических веществ, отмеченное выше. В результате этого скорости димеризации ртутиорганических соединений должны уменьшаться в рядах:



2.2 Механизм катализируемой $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$ димеризации диарилртутей

Катализируемая $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$ димеризация диарилртутей в ГМТА должна была бы приводить к двум разным результатам: продуктам

внутримолекулярной (1) или межмолекулярной (2) перегруппировок:



Мы выбрали дифенилртуть, ди(пара-метилфенил)ртуть, ди(пара-хлорфенил)ртуть и фенилмеркурхлорид, поскольку скорости димеризации фенилмеркурхлорида, пара-метилфенилмеркурхлорида и пара-хлорфенилмеркурхлорида при 70°C известны и близки между собой, они соответственно равны $1.03 \cdot 10^{-3}$, $0.57 \cdot 10^{-3}$ и $0.97 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

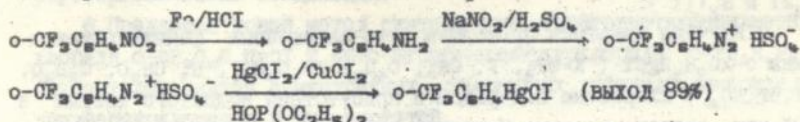
Ди(пара-хлорфенил)ртуть и фенилмеркурхлорид были изучены в первую очередь. Результаты измерений хромато-масс-спектров смеси продуктов димеризации этой группы показали, что существуют три продукта $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$ и $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2$, а следовательно димеризация является межмолекулярной реакцией.

Аналогичный результат — смесь трех соединений (дифенил, пара-метилфенилбензол, и ди-пара-толил), получен при исследовании продуктов димеризации смеси ди(пара-метилфенил)ртути и дифенилртути методом хромато-масс-спектрометрии.

3. Синтез орто-замещенных фенилмеркурхлоридов и использование ртутьорганических соединений в синтезе

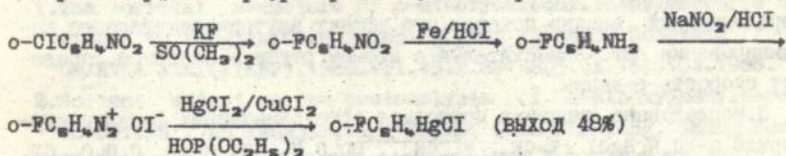
3.1. Синтез орто-трифторметил- и орто-фторфенилмеркурхлорида

Первое целевое соединение синтезировано по следующей схеме:



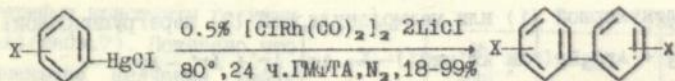
орто-Трифторметилфенилмеркурхлорид, полученный по этому методу, образует крупные кристаллы, многие из них достигают размеров 3-7 X 3-7 X 1.44 мм (редкое явление в серии арилмеркурхлоридов).

орто-Фторфенилмеркурхлорид получен впервые по следующей схеме:

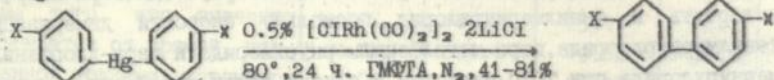


3.2. Синтез симметричных диариллов димеризацией арилмеркурхлоридов и диарилртутей

Целевые соединения синтезированы по следующим схемам:



(X = o-OCH₃, o-F, p-Br, p-CH₃, p-Cl, p-NO₂, m-CO₂C₂H₅, m-Br, m-CH₃, m-Cl, m-OCH₃)

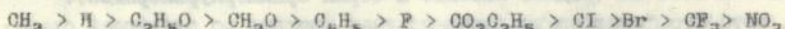


(X = OC₂H₅, NO₂)

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена кинетика протолиза орто-алкоксифенилмеркурхлоридов o-XC₆H₄HgCl (X = CH₃O, C₂H₅O) хлористым водородом в присутствии йодистого натрия при различных температурах в диоксане с различной степенью водности. Показано, что протолиз o-C₂H₅OC₆H₄HgCl в 94-90%-ном диоксане и o-CH₃OC₆H₄HgCl в 90-85%-ном диоксане имеет второй общий порядок и первый порядок по o-XC₆H₄HgCl и по HCl. Кинетические данные подтвердили, что протолиз протекает по механизму S_E2i и через четырехцентровое переходное состояние. Протолиз o-C₂H₅OC₆H₄HgCl в 85-75%-ном диоксане и o-CH₃OC₆H₄HgCl в 80-70%-ном диоксане имеет первый порядок по o-XC₆H₄HgCl и механизм S_E1(I⁻), переходная область наблюдается при ~85%-ной концентрации диоксана; и показано, что в этой области сосуществуют два механизма S_E2i и S_E1(I⁻).

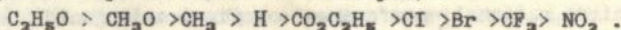
2. Изучена кинетика протолиза орто-замещенных фенилмеркурхлорида o-XC₆H₄HgCl (X = CF₃, F, CH₃, C₂H₅, CO₂C₂H₅, H, CH₃O, C₂H₅O, Cl, Br, NO₂) хлористым водородом в присутствии йодистого натрия в 80%-ном водном диоксане. Показано, что реакции следуют первому порядку, и хорошо соответствует уравнению Гаммета-Брауна $\log[k_X/k_H] = \rho\sigma_X$. Скорость реакции при 40°C уменьшается в ряду:



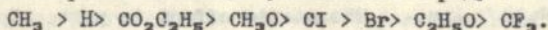
Корреляционный анализ показал, что эффект внутримолекулярного координирования орто-заместителей с атомом ртути, в основном, определяет скорость реакции.

3. Исследована кинетика протолиза орто-замещенных фенилмеркурхлорида o-XC₆H₄HgCl (X = CF₃, F, CH₃, CO₂C₂H₅, H, CH₃O, C₂H₅O, Cl, Br, NO₂) хлористым водородом в присутствии йодистого натрия в абсолютном этаноле. Показано, что реакция следует второму порядку и хорошо соответствует уравнению Гаммета-Брауна $\log[k_X/k_H] = \rho\sigma_X$. Скорость

рость реакции при 40°C уменьшается в ряду :



Величины энтропий активации уменьшаются в ряду :



Анализ кинетических данных подтвердил, что протолиз протекает по механизму S_E2i и через четырехцентровое переходное состояние. В случае бимолекулярного электрофильного замещения индуктивный эффект орто-заместителей, в основном, определяет скорость реакции. Но и в этом случае внутримолекулярное координирование орто-заместителей с атомом ртути влияет (уменьшает или полностью компенсирует) на их мезомерные эффекты.

4. Рентгеноструктурный анализ молекулы орто-этоксикарбонилфенилртути подтвердил существование внутримолекулярного координирования.

5. Исследование кинетики и механизма димеризации замещенных фенилртути $XO_2C_6H_4HgCl$ ($X=H, p-CH_3, m-CH_3, m-CO_2C_2H_5, o-CH_3O, m-CH_3O, p-Cl$) в гексаметилфосфотриамиде в присутствии $[C_6H_5(CO)_2]_2$. Показало, что реакция следует второму порядку. Экспериментально доказано, что димеризация диарилртутей является межмолекулярным процессом. Предложенный механизм и результаты корреляционного анализа с помощью изокинетического уравнения подтверждают, что стерический эффект заместителей играет доминирующую роль в димеризации ртутьорганических соединений.

6. Предложен новый метод синтеза орто-трифторметилфенилртути $o-FC_6H_4HgCl$ и орто-фторфенилртути $o-FC_6H_4HgCl$. Осуществлен синтез симметричных замещенных дифенилртутей арилртутей и диарилртутей.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. The crystal structure of o-ethoxycarbonylphenylmercuric chloride / Wu Yangjie, Chen Zhendong, Wang Yulan, Hu Hongweng // ACTA CHIMICA SINICA (KHP). 1985. Vol. 43. P. 801-805. CA. Vol. 104. 1986.
2. Solvent effect on the protonolysis of o-alkoxyphenylmercuric chlorides / Wu Yangjie, Wang Yulan, Chen Zhendong, Zhang Fuming, Hu Hongweng // Henan Science (KHP). 1986. Vol. 3-4. P. 41-49.
3. Wang Yulan, Kinetics and mechanism of dimerization of arylmercurials // International Journal of Chemical Kinetics (CMA). 1993. Vol. 25. P. 91-96.
4. Wu Yangjie, Wang Yulan, The kinetics of protonolysis of ortho-

- substituted arylmercuric compounds in 80% dioxane // Report in the third national conference on physical organic chemistry (KHP).1984.
5. Wu Yangjie, Wang Yulan, The steric effect in protonolysis of ortho-substituted arylmercuric compounds in absolute alcohol // Report in the third national conference on physical organic chemistry (KHP).1984.
 6. Studies on the properties of arylmercuric compounds / Wu Yangjie, Chen Zhendong, Wang Yulan, Hu Hongwen // The international applied science symposium under auspices of department of chemistry of Moscow in the Soviet Union, October 1985.
 7. Wang Yulan, Wu Yangjie, The electronic effect of ortho-substituent on the reaction of organomercuric compounds // Report in the sixth national conference on physical organic chemistry (KHP).1991.
 8. Wang Yulan, Wu Yangjie, The effect of solvents and substituents on the reaction of organomercuric compounds // Report in the sixth national conference on physical organic chemistry (KHP).1991.
 9. Wang Yulan, Wu Yangjie, Isokinetic relationship in reactions of organomercuric compounds // The second international applied science symposium in China. -1991.
 10. Ван Яя Лань, У Иан Дие, Орлов В.Д. Кинетика и механизм реакции орто-замещенных фенилртутихлоридов с HCl / NaI // Доклад на XVII Украинской конференции по органической химии. Харьков. Украина. 1995.

Ван Яя Лань. Роль орто-ефектів у кінетиці протолізу та димеризації арилртутих сполук.

Дисертація є рукописом на здобуття наукового ступеню кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03-органічна хімія, Харківський державний університет, Харків, 1995 р.

Захищається 10 наукових робіт, в яких за результатами кінетичних досліджень протолізу орто-заміщених арилртутихлоридів хлористим воднем в присутності NaI при різних температурах в діоксані різного ступеню водності та абсолютному етанолі, а також процес димеризації арилртутихлоридів в присутності $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$ у гексаметилфосфораміді, зроблені висновки щодо механізмів процесів обмежування дії механізмів $\text{S}_{\text{E}}2\text{i}$ та $\text{S}_{\text{E}}1(\text{I}^-)$, структури перехідних станів, роль різних факторів і перш за все, орто-ефектів замісників. Достовірно доведено внутрішньомолекулярне координування гетероатомів орто-замісника з атомами ртуті. Наведені деякі нові методики синтезу арилртутих сполук.

Wang Yulan. Significance of ortho-effects in protonolysis and the kinetics of dimerization of arylmercuric compounds.

Cand. Sci. Chem. Thesis (manuscript) on Organic chemistry (02.00.03.), Kharkov State University, Kharkov, 1995.

10 scientific papers and the results of their kinetic investigations of protonolysis of ortho-substituted phenylmercuric chlorides by hydrochloric acid in the presence of NaI at different temperatures in aqueous dioxane and in ethanol and dimerization of arylmercurials in the presence of $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$ in hexamethylphosphoramide allowed us to come to definite conclusion concerning the mechanisms of these processes. There have been stated the limits of displaying $\text{S}_{\text{E}}2$ and $\text{S}_{\text{E}}1(\text{I}^-)$ mechanisms and structures of the transition state. Significance of various factors and, first of all, ortho-effects of the substituents has been taken into consideration. Intramolecular coordination of ortho-substituents heterocycles with a mercury atom is proved unambiguously. The noble synthesis methods of arylmercuric compounds are proposed.

Ключові слова: арилмеркургалогеніди, протоліз, кінетика, орто-ефект, внутрішньомолекулярне координування, димеризація.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Підп. до друку 19.XI.95. Формат 60x84 1/16. Друк офсетний
Ум. друк. арк. 1.0 Уч. вид. арк. 1.0 Тираж 100. Замов. 423. Безкоштовно

Харківське міжвузівське арендне поліграфічне підприємство
310093, Харків, вул. Свердлова, 115

AB 33.484