

УДК 542.61 : 547.1

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ *

Бьянка Чубар

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1227
II. Сольватация и скорости реакций	1228
1. Ускорение реакций S_N1 специфической сольватацией анионов	1231
2. Влияние сольватации на нуклеофильную силу анионов	1232
3. Влияние сольватации на относительную нуклеофильность анионов галогенов	1235
4. Нуклеофильная активность и основность анионов в апротонных полярных растворителях	1236
5. Ускорение реакций S_N2 специфической сольватацией катионов	1239
III. Влияние растворителя на реакционную способность мезомерных анионов	1241
IV. Влияние растворителя на механизм и стереохимию реакций	1243

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время химии уделяют все большее внимание той роли, которую играют растворители в протекании химических реакций. Интерес к этой проблеме, занимавшей еще несколько лет назад только умы теоретиков, объясняется следующими причинами. С одной стороны, в распоряжении химиков оказался ряд новых полярных негидроксильных растворителей **, что сразу же привело к ценным практическим результатам, с другой, — возросло понимание роли этих растворителей, что было обусловлено полученными в последние годы данными, касающимися явления сольватации.

Изучение сил, обеспечивающих ассоциацию растворенных частиц с молекулами растворителя, достигло особенно больших успехов в результате применения к решению этого вопроса спектроскопических методов и, в частности, УФ и ИК спектроскопии, а в последнее время и ядерного магнитного резонанса. Спектроскопия позволила установить, что эти силы могут иметь совершенно различную природу и энергетику. В противоположность установившимся взглядам, было, в частности, показано, что сольватация полярных или заряженных частиц обеспечивается не только электростатическим притяжением типа диполь-диполь или ион-диполь, но что существуют более тесные ассоциации между субстратом и молекулами растворителя. Такая сольватация, называемая *специфической*, обычно характеризуется силами значительно большими, чем силы кулоновского притяжения, ответственные за *неспецифическую* сольватацию ^{1, 2}. Действительно, специфическая сольватация обеспечивается или водородными связями, или связями, которые возникают при переносе заряда и ответственны за образование комплексов типа донорно-акцеп-

* Доклад, прочитанный на заседании Французского химического общества 24.IV.1964 г.

** Эти растворители обозначены в табл. I знаком +

торных³, например, таких как π -комплексы или координационные комплексы.

Спектрометрические методы позволяют оценить энергию специфической сольватации, которая, естественно, сильно изменяется в зависимости от природы растворителя и от природы растворенных частиц. Так, например, ИК спектроскопия показывает, что полосы ОН воды и других гидроксильных растворителей сильно смещаются под действием анионов, но не под действием катионов. Сдвиги, вызванные анионами галогенов, показывают, что энергия сольватации этих ионов изменяется в следующем порядке: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Такой порядок указывает на то, что чем меньше анион, тем больше он сольватируется гидроксильным растворителем (библиографию см.², стр. 172).

Ядерный магнитный резонанс показывает, что катион Na^+ образует комплекс как с диметилформамидом, так и с другими амидами².

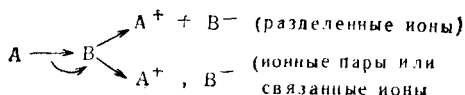
УФ спектры растворов галогенов в этиленовых или ароматических углеводородах, снятые при низких температурах, показывают, наличие π -комплексов⁴ и позволяют определить энергию этих комплексов. Изучение этих комплексов возможно также при помощи ИК спектроскопии⁵. Многие другие примеры применения методов спектроскопии к изучению донорно-акцепторных комплексов описаны Бриглемом³ и Клаболем^{6*}. Учет того факта, что специфическая сольватация может участвовать в различных стадиях реакции, т. е. что она может затрагивать как реагирующие частицы в исходной форме, так и промежуточные соединения, позволяет лучше понять многочисленные явления, проявляющиеся во влиянии растворителя на скорости реакций, на их механизм и на их пространственную направленность. Это позволяет объяснить, в частности, тот факт, что нуклеофильность и основность анионов значительно выше в полярных негидроксильных растворителях, чем в гидроксильных. С другой стороны, стало возможным уточнить влияние растворителя на относительную реакционную способность различных нуклеофильных центров мезомерного аниона и показать, что поведение такого аниона различно в зависимости от того, является ли он свободным, сольватированным при помощи водородной связи, или связанным в ионную пару.

В последующем изложении мы рассмотрим эти аспекты роли растворителя.

II. СОЛЬВАТАЦИЯ И СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

Прогресс, достигнутый в этой области, обязан в значительной степени тому, что в настоящее время мы научились отличать свойства растворителя, которые относятся к диэлектрической постоянной от тех свойств, которые связаны с его характером как донора или акцептора электронов.

Напомним, что ионизация ковалентной связи может приводить как к системе, в которой два противоположно заряженных иона отделены один от другого, так и к системе, в которой катион и анион связаны электростатическим притяжением и образуют, таким образом, ионные пары^{1, 2, 8-10}:



* Метод полярографии также позволяет оценить энергию специфической сольватации. Он был с успехом применен к изучению сольватации катионов⁷ (см. также², стр. 168).

Только растворители, диэлектрическая постоянная которых высока, способны преодолеть электростатическое притяжение между двумя ионами. В таких растворителях, которые называют *диссоциирующими*, устанавливается равновесие диссоциации: $A^+, B^- \rightleftharpoons A^+ + B^-$. В общем случае в растворителях, диэлектрическая постоянная которых меньше, чем примерно 10—15, практически отсутствуют свободные ионы *. Напротив, в растворителях, диэлектрическая постоянная которых выше, чем 40, относительное содержание ионных пар очень мало, при условии, что раствор не слишком концентрирован ⁸. В растворителях со средней диэлектрической постоянной ($\epsilon = 20\text{—}30$) относительное содержание свободных и ассоциированных ионов сильно варьирует в зависимости от природы электролита. Например, в ацетоне ($\epsilon = 20\text{—}21$) галогениды лития ведут себя как очень слабые электролиты. Совершенно иначе дело обстоит для галогенидов тетраметиламмония ^{11—13}.

В противоположность установившемуся мнению, диэлектрическая постоянная (как, впрочем, и дипольный момент) не выражает способности растворителя превращать ковалентную связь в электровалентную. Только электроноакцепторные или электронодонорные свойства являются движущей силой этого превращения ^{1, 2, 10}. Другими словами, *диссоциирующий* растворитель не является обязательно *ионизирующим* и наоборот.

Электроноакцепторные растворители, т. е. кислоты, способны вызывать ионизацию связей типа $R^{\delta+} - X^{\delta-}$, в то время, как электронодонорные растворители (т. е. основания) благоприятствуют ионизации только

связей типа $A^{\delta-} - H^{\delta+}$ или



По-видимому, Гаммету принадлежит заслуга первого четкого указания на разницу между двумя действиями растворителя: ионизацией ковалентной связи и диссоциацией ионных пар, возникающих при ионизации (ионная, диссоциация) (см. ¹, стр. 52). Действительно, Гаммет уже более 30 лет тому назад выдвинул точку зрения, согласно которой ионизация молекулы $R-X$ происходит вследствие образования или координационной связи (случай SO_2), или водородной связи между растворителем и группой или атомом X , электронная оболочка которого имеет свободную пару электронов. Гаммет показал, кроме того, что влияние диэлектрической постоянной на этот процесс очень мало.

Этот способ рассмотрения роли растворителя при ионизации основан, главным образом, на поведении веществ типа хлористого трифенилметила. Эти соединения, как это известно со времени знаменитых работ Вальдена, легко ионизируются и показывают электропроводность в подходящих растворителях, а именно в сернистом ангидриде. Эта ионизация, сопровождающаяся появлением интенсивной окраски, может происходить даже в растворителях с очень малой диэлектрической постоян-

* Растворы, состоящие только из ионных пар, не проводят электрический ток. Измерение электропроводности позволяет определить содержание свободных ионов в растворе. Учитывая, что оптические свойства свободных и ассоциированных ионов почти одинаковы, часто оказывается возможным определить спектрофотометрическими методами общее содержание ионов (свободных и ассоциированных) в растворе и измерить, таким образом, константу ионизации данного соединения в данном растворителе ¹⁰.

Ионизация соединений типа $A^{\delta-} - H^{\delta+}$ электронодонорными растворителями хорошо известна. Упомянем в качестве примера ионизацию пикриновой кислоты диметилформамидом, а также ионизацию галогеноводородных кислот диоксаном или эфиром ^{1, 2}. Склонность основных растворителей ионизировать связи типа $R^{\delta-} - M^{\delta+}$ проявляется, например, в случае литий-¹⁴ и магний-¹⁵ органических соединений.

ТАБЛИЦА 1

Диэлектрические постоянные (ϵ) некоторых протонных и апротонных растворителей при 20° * 8

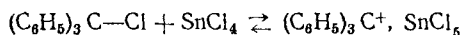
Протонные растворители	ϵ	Апротонные растворители	ϵ
<i>p</i> -Крезол	5	Диоксан	2—2,5
CH ₃ COOH	6—6,5	Эфир	4,5
Фенол	9—10	CH ₂ —CH ₂	
(CH ₃) ₃ COH	10—11	OCH ₃ OCH ₃ (моноглим)	6,5—7
NH ₃ (при —33°)	22	Тetraгидрофуран (ТГФ)	7—7,5
C ₂ H ₅ OH	24—25	Ацетон	20—21
F ₃ C—CH ₂ OH	27	Нитробензол	35—36
CH ₃ OH	32—33	Ацетонитрил	36—37
CH ₂ —CH ₂	38	Нитрометан	36—37
		+диметилформамид (ДМФ)	37—38
OH OH			
HCOOH	56—57	+диметилсульфоксид (ДМСО)	45—49
H ₂ O	80—81	+тетраметиленсульфон (или сульфолан)	44—45
		+гексаметилфосфортриамид (ГМФТА)	

* Разделение растворителей на протонные и апротонные ^{2, 16} основано на свойстве растворителей сольватировать анионы при помощи водородных связей. Это свойство, на которое мы уже указывали выше, оценивается при помощи спектроскопических или полярографических методов. Согласно классификации, принятой Паркером ², только те растворители, которые способны к энергичному образованию водородных связей с анионами, рассматриваются как протонные. Другие растворители, даже если они имеют подвижные водородные атомы (например CH₃CN, CH₃NO₂ и т. п.) рассматриваются как апротонные.

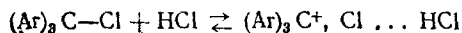
ной при условии, что эти растворители имеют кислый характер. Так, например, в крезоле, где $\epsilon \approx 5$, хлористый трифенилметил очень сильно ионизирован, но в противоположность тому, что происходит в сернистом ангидриде, образующиеся ионы не диссоциированы. В действительности этот раствор, окрашенный почти так же как раствор, полученный в SO₂, не проводит тока.

В противоположность сернистому ангидриду и крезолу, растворители, диэлектрические постоянные которых высоки, но которые не являются кислотами, такие как ацетонитрил ($\epsilon = 37,5$) или нитробензол ($\epsilon = 35$), при условии, что они тщательно обезвожены, не вызывают ионизации хлористого трифенилметила (см. ⁹, стр. 612).

Все эти факты ясно показывают специфическую роль растворителя при ионизации ковалентной связи типа C—X, роль совершенно не связанную с диэлектрической постоянной, но которая должна приближаться, как подчеркивает Гаммет, к роли кислот Льюиса или хлористоводородной кислоты. Действительно, такие соединения, как SnCl₄ или AlCl₃ вызывают ионизацию хлористого трифенилметила так же, как неполярные растворители:



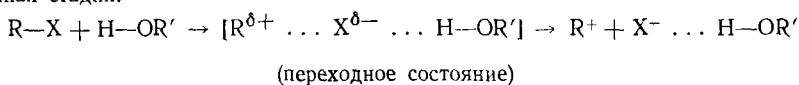
То же самое имеет место для газообразного хлористого водорода, роль которого, по-видимому, заключается в сольватации аниона Cl⁻ водородной связью:



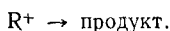
1. Ускорение реакций S_N1 специфической сольватацией анионов

Связывая эти данные с фактом, что мономолекулярные реакции обычно имеют место в гидроксильных растворителях, как например, вода, спирты, фенолы, карбоновые кислоты, т. е. в таких растворителях, которые вызывают спонтанную ионизацию галогенидов трифенилметиллов, Штейгмани и Гаммет в 1937 г.^{1, 17} сделали заключение, что специфическая сольватация галогена в переходном состоянии при помощи водородной связи представляет собой движущую силу сольволитических реакций галоидалкилов:

Медленная стадия:



Быстрая стадия:



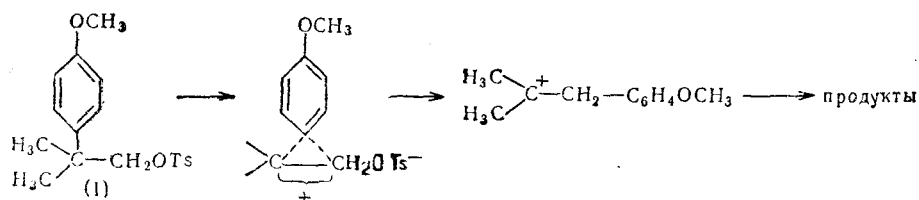
В дальнейшем ряд работ, посвященных изучению мономолекулярных реакций в нитробензоле и в нитрометане, выявили каталитическое действие, которое оказывают на эти реакции гидроксильные соединения, а именно спирты и фенолы¹⁰. Среди этих работ, упомянем работы Бартлетта^{18, 19}, с одной стороны, и Покера²⁰ — с другой. Из этих работ вытекает, что склонность гидроксильных соединений к ускорению мономолекулярных реакций идет параллельно их кислотности и, следовательно, их способности к образованию водородной связи с электронодонорными группами.

Кроме того, было показано, что концентрация воды содержащейся в диоксане или ацетоне, оказывает большее влияние на скорость ионизации, чем диэлектрическая постоянная среды²¹.

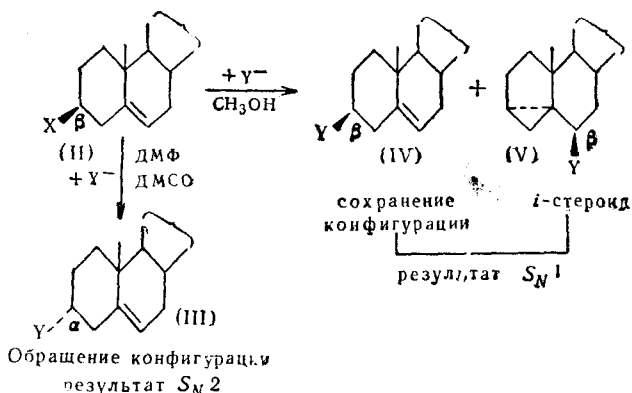
Несмотря на эти результаты, идеи Гаммета о ведущей роли, которую играет специфическая сольватация при помощи водородных связей при ионизации ковалентной связи $C-X$, оставались почти незамеченными в продолжение двух десятков лет. Например, хорошо известная теория Хьюза и Ингольда, касающаяся отношения между ионизирующей силой растворителя и скоростями реакций S_N1 и S_N2 , совершенно не учитывает роли специфической сольватации. Согласно этим авторам, которые полагали, что сольватация сводится главным образом к электростатической ориентации молекул растворителя вокруг растворенных частиц, скорость ионизации связи $C-X$ возрастает параллельно полярности растворителя. Однако же экспериментальные факты, которые были собраны в результате использования апротонных полярных растворителей, показывают, что дипольный момент не является основным фактором в процессе ионизации. Напротив, именно идеи Гаммета находят ныне столь очевидное подтверждение в том, что такие апротонные растворители, как диметилформамид или диметилсульфоксид, несмотря на их высокие диэлектрические постоянные ($\epsilon=37$ и 45 , соответственно) и, несмотря на большие дипольные моменты ($3,82 D$ и $4,3 D$, соответственно) не способствуют ни ионизации алкилгалогенидов, ни реакциям S_N1 . Эти процессы являются более быстрыми в кислых растворителях, даже с низкими диэлектрическими постоянными.

Так, Смит и Уинстейн²² показали, что даже ионизация соединения (I), являющаяся ионизацией анхимерного типа, протекает в девять раз быстрее в уксусной кислоте, чем в диметилсульфоксиде. Тем не менее диэлектрическая постоянная уксусной кислоты в 7,5 раз меньше, чем у

диметилсульфоксида и ее дипольный момент также существенно меньше; он равен 0,83 D.



Кроме того, Гутарель и сотрудники показали недавно, что в серии Δ^5 -стероидов (II) тозилат 3β при обработке нуклеофильным реагентом ($Y^- = N_3^-$) в диметилформамиде (ДМФ) или в диметилсульфоксиде (ДМСО) претерпевает только замещение S_N2 , продуктом которого является соединение 3α (III), несмотря на очень высокую полярность этих растворителей²³. В то же время хорошо известно, что соединения типа (II) в гидроксильных растворителях всегда подвергаются замещению S_N1 , приводящему к смеси продуктов (IV) и (V) вследствие участия двойной связи, которая



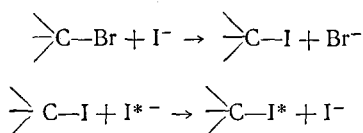
облегчает ионизацию связи C—X. Более того, было показано, что соединение (II) может претерпеть в ДМСО замещение S_N1 при условии незначительного подкисления реакционной среды²⁴.

Все эти факты, также как и другие опубликованные данные, ясно показывают, что ионизирующая сила и диссоциирующая сила растворителя не обязательно идут параллельно друг с другом.

2. Влияние сольватации на нуклеофильную силу анионов

Если сольватация анионов при помощи водородной связи представляет собой благоприятствующий и, даже, в некоторых случаях, главный фактор в реакциях S_N1 , дело обстоит совершенно иначе для реакций S_N2 . Действительно, было показано, что сольватация анионов водородной связью является замедляющим фактором для реакций S_N2 , вызванных этим реагентом. Это очень важное явление было обнаружено в работах нескольких авторов, среди которых особый интерес представляют весьма изящные исследования Кевилла²⁵, который показал, что при прибавлении

гидроксильных соединений в концентрациях, близких к концентрации аниона, способность обменных реакций типа



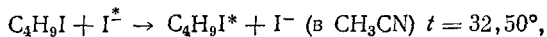
существенно уменьшается, если реакцию проводят в ацетоне или ацетонитриле. Изучая причины этого явления Кевилл выдвинул гипотезу, что антикаталитический эффект гидроксильных растворителей возникает вследствие существования специфического взаимодействия между анионом I^- и гидроксильным растворителем и что это взаимодействие обуславливается водородной связью с образованием частицы $(\text{I}, \text{HOR})^-$, нуклеофильная активность которой меньше, чем у аниона I^- , сольватированного молекулами негидроксильного растворителя.

Для того, чтобы показать, что обнаруженное замедление не зависит от слабого изменения диэлектрической постоянной среды, получающегося от прибавления очень полярных молекул, Кевилл осуществил кинетическое исследование влияния малых количеств метанола на обменную реакцию в ацетонитриле, растворителе, диэлектрическая постоянная которого ($\epsilon=31,5$) очень близка к постоянной метанола ($\epsilon=32,5$)²⁶.

Полученные результаты приведены в табл. 2. Они ясно показывают замедляющий эффект метанола: так, если заменить ацетонитрил метиловым спиртом, скорость понижается больше, чем в 50 раз.

ТАБЛИЦА 2²⁶

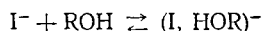
Замедление гидроксильными соединениями обменной реакции:



$$[\text{C}_4\text{H}_9\text{I}] = 0,030\text{M}, [\text{I}^{*-}] = 0,035\text{M}$$

$[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{M}}$	0	0,246	0,501	1,02	5,01	10	24,3
$10^3 k_2$	7,80	6,42	5,50	4,18	0,981	0,416	0,144
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{M}}$	0	0,251	0,501				
$10^3 k_2$	7,80	4,59	2,96				
$[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}]_{\text{M}}$	0	0,250	0,501				
$10^3 k_2$	7,80	2,20	1,20				

Для того, чтобы доказать, что замедляющий эффект обязан именно сольватации аниона водородной связью, автор заменил метанол фенолами различной кислотности и смог, таким образом, показать, что замедление, вызванное этими соединениями, идет параллельно с их кислотностью. Учитывая тот факт, что склонность к образованию водородной связи какого-либо вещества возрастает с его кислотностью, Кевилл заключил, что величина замедления, вызванного гидроксильным соединением, зависит от положения равновесия:



Он смог определить константу K этого равновесия при помощи ИК спектров (смещение и изменение интенсивности волны OH^-) и показать, таким образом, что действительно имеется прямая зависимость между величиной K и склонностью гидроксильного соединения уменьшать скорость обменной реакции.

К тем же самым заключениям приводят результаты, полученные Леари и Каном. Эти авторы изучали замедляющее действие небольших количеств гидроксильных соединений на реакцию обмена между иодистым бензилом и KI в ацетоне²⁷.

Интересно, в связи с этим, отметить, что антикаталитическое действие гидроксильных соединений изменяется для данной реакции в зависимости от природы растворителя, в котором проводится реакция. На основа-

ТАБЛИЦА 3

Сравнение действия фенола на скорость реакции
 $C_6H_5ONa + ICH_3 \rightarrow C_6H_5OCH_3 + NaI$ в диоксане и в ацетонитриле

Диоксан	Ацетонитрил
$t=64^\circ$, время реакции 20 час. 30 мин. $[CH_3I] = 0,057M$ $[C_6H_5ONa] = 0,085M$ $[C_6H_5OH] M$ % I^-	$t = 44^\circ$, время реакции 30 мин. $[CH_3I] = 0,067M$ $[C_6H_5ONa] = 0,095M$ $[C_6H_5OH] M$ % I^-
0 45	0 80
0,063 44	0,061 74
0,29 45	0,29 37
0,6 43,5	0,6 16
1,4 35	

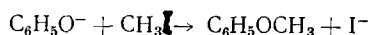
нии некоторых рассеянных в литературе данных, упомянутых в статье Паркера (см.², стр. 177—178) складывается мнение, что сильно основные растворители каким-то образом заглушают этот эффект; он более выражен для нейтральных или слабоосновных растворителей. И это понятно. Действительно, молекулы основного растворителя могут связываться с гидроксильными соединениями и конкурировать, таким образом, с анионами. Для одного и того же гидроксильного соединения равновесие должно зависеть от основности растворителя и основности аниона $Y^- ROH \dots$ растворитель $+ Y^- \rightleftharpoons ROH \dots Y^- +$ растворитель. Систематическое

ТАБЛИЦА 4³⁰

Ускорение диоксаном реакции $CH_3O^- + CH_3I \rightarrow CH_3OCH_3 + I^-$ при 25°

Среда	$k_2 \cdot 10^2$
Метанол	1,67
Метанол + 20% диоксана	3,25
Метанол + 40% диоксана	5,67
Метанол + 60% диоксана	8,36

изучение этого вопроса в настоящее время проводит в нашей лаборатории Гинзбург. Так, изучая замедляющее действие малых количеств фенола на следующую реакцию $S_N 2$:



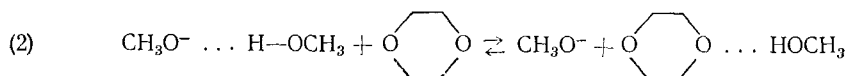
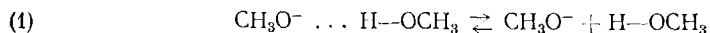
Гинзбург установила, что этот эффект значительно более выражен в ацетонитриле, чем в диоксане (см. табл. 3). Этот последний растворитель, как хорошо известно, дает

очень прочные ассоциации с фенолами^{28, 29}, что не имеет места для ацетонитрила, электронодонорная способность которого гораздо меньше, чем у диоксана⁶.

Впрочем, если реакции бимолекулярного замещения, вызываемые анионами, проводятся в гидроксильных растворителях, то при прибавлении диоксана они существенно ускоряются. Это имеет место, в частности, при реакции между метилатом натрия и иодистым метилом:



Влияние возрастания количества диоксана на скорость этой реакции иллюстрируют результаты, полученные Вайдквистом³⁰, они сведены в табл. 4. Это ускорение, по-видимому, происходит вследствие того, что диоксан, ассоциируясь с метанолом, мешает сольватации метоксианионов этим растворителем. Положение равновесия (2) определенно больше благоприятствует свободному аниону CH_3O^- , чем равновесие (1):



Другими словами, присутствие диоксана обогащает реакционную среду свободными анионами CH_3O^- , которые более реакционноспособны, чем сольватированные анионы, и, следовательно, ускоряет реакцию замещения*.

Тот факт, что значительно большее ускорение этой же самой реакции происходит при прибавлении к метанольному раствору ДМФ или ДМСО³², которые, в противоположность диоксану, повышают диэлектрическую постоянную реакционной среды, доказывает, что именно электронодонорный характер, а не полярность соединения ответствен за ускоряющее действие, которое это соединение оказывает на реакцию.

3. Влияние сольватации на относительную нуклеофильность анионов галогенов

Специфическая сольватация анионов водородной связью ответственна также за явление, долгое время интриговавшее химиков, а именно за то, что нуклеофильность анионов галогенов изменяется обратно их основности. Действительно, кинетические измерения, проведенные в гидроксильных растворителях, показывают, что нуклеофильная активность этих анионов располагается в следующий ряд: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, в то время как по основности они располагаются в обратном порядке.

В соответствии с интерпретацией, предложенной уже более 20 лет назад Гамметом³³, доказано, что это несоответствие только кажущееся и что оно является следствием усиления сольватации водородной связью с уменьшением аниона. Следовательно, для анионов галогенов энергия сольватации убывает в следующем ряду: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Нуклеофильный же характер аниона маскируется тем больше, чем больше энергия его сольватации. Это объяснение недавно экспериментально подтвердили Уивер и Хатчисон¹², которые, изучая обменную реакцию между метилтозилатом и галогенидами лития, показали, что порядок, в котором изменяется нуклеофильная активность анионов галогенов в ДМФ, обратен тому, который наблюдается для гидроксильных растворителей. Отсюда следует, что если анионы галогенов не сольватированы водородной связью, то их нуклеофильная активность изменяется в том же направлении, что и основность.

В связи с этим следует отметить, что реакционная способность анионов является функцией не только их сольватации, но также и степени их ассоциации с катионами. Анион, связанный в виде ионной пары, зна-

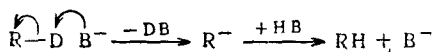
* Возможно, что аналогичный процесс является причиной увеличения скорости омыления сложных эфиров при прибавлении к спиртовой среде некоторого количества диоксана³¹.

чительно менее нуклеофилен, чем свободный анион ^{11, 34}. Склонность же ионов ассоциироваться зависит, в частности, от их размеров. Ионные пары тем прочнее, чем меньше ионы, их составляющие ³⁵. Так что в слабо диссоциирующем растворителе кажущаяся относительная реакционная способность анионов зависит от природы соли, в которую они входят, т. е. от природы катиона. Этот факт был установлен Уинстейном и сотрудниками ¹³, которые показали, что в ацетоне, слабо диссоциирующем растворителе, порядок, в котором изменяется нуклеофильность анионов галогенов, обращается, если переходить от солей Li к солям четвертичного аммония. Для солей лития нуклеофильность изменяется таким же образом, как и в гидроксильных растворителях ($I^- > Br^- > Cl^-$), в то же время для солей четвертичного аммония порядок тот же, что и для растворов в ДМФ ($Cl^- > Br^- > I^-$). Это кажущееся несоответствие является следствием только того факта, что катион Li^+ , имеющий очень малые размеры, весьма склонен к ассоциации с анионом, образуя ионную пару, стабильность которой тем выше, чем меньше анион. Обратная картина наблюдается для большого катиона тетраалкиламмония. Электростатическое притяжение между этим катионом и анионом слабо и константа ионной диссоциации галогенидов четвертичного аммония велика даже в ацетоне. Так что ряд реактивностей, определенный для этих солей, действительно соответствует ряду нуклеофильности свободных анионов галогенов. В то же время ряд реактивностей, определенный для солей Li, является выражением того, что константа ионной диссоциации уменьшается с уменьшением аниона. В частности, было установлено, что эта константа в 2000 раз меньше для $LiCl$, чем для LiI ¹³.

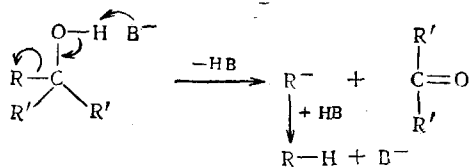
4. Нуклеофильная активность и основность анионов в апротонных полярных растворителях

Сольватация водородной связью уменьшает не только нуклеофильный характер анионов, но также и их кинетическую основность. Все анионы, включая ионы галогенов *, значительно более реакционноспособны как основания в апротонных диссоциирующих растворителях, чем в гидроксильных растворителях. Этот вопрос был углублен Крамом, который изучил влияние растворителей на скорость и стереохимию ряда реакций мономолекулярного электрофильного замещения, представленных схемами:

а) изотопный обмен в щелочной среде:

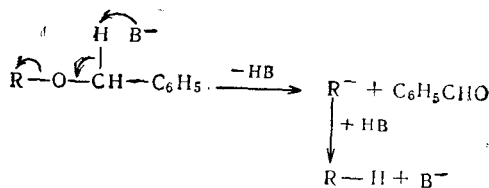


б) щелочной распад спиртов:

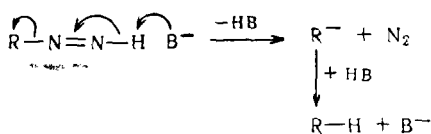


* Именно по этой причине ионы Cl^- в растворе в ДМФ или в ДМСО часто вызывают реакции элиминирования (см.², стр. 183).

в) щелочной распад простых эфиров:



г) распад в щелочной среде алкилдинимидов



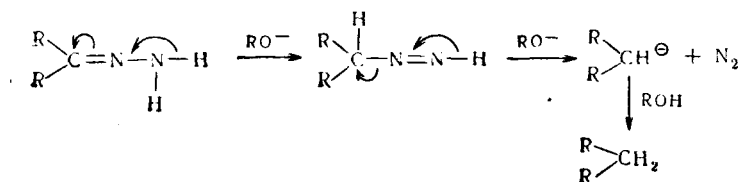
Заметим, что по аналогии с нуклеофильным замещением, которое называют мономолекулярным (S_N1), электрофильное замещение может рассматриваться так же как мономолекулярное (S_E1), поскольку имеет место предварительное превращение субстрата в карбанион (R^-), который далее реагирует в быстрой стадии с электрофильным реагентом, давая конечный продукт реакции. Другими словами, реакции замещения S_E1 имеют первый порядок по отношению к субстрату и нулевой порядок по отношению к электрофильному реагенту (в данном случае HB). Все они катализируются основанием B^- , роль которого состоит в образовании в медленной стадии карбаниона R^- из субстрата. Таким образом, скорость таких реакций зависит от реакционной способности B^- .

Крам показал, что скорости всех этих реакций значительно выше в апротонных полярных растворителях, чем в гидроксильных растворителях³⁶. Например, скорость изотопного обмена (реакция а), т. е. скорость отнятия протона от углерода метилатом натрия, в 10^9 раз выше в ДМСО, чем в метаноле. Эту колоссальную разницу скоростей в двух растворителях, диэлектрические постоянные которых очень близки, приписывают тому факту, что в метаноле метоксианион, по причине сильной сольватации водородной связью, образует с растворителем устойчивую частицу $\text{CH}_3\text{O}^- \cdots \text{HOCH}_3$, активность которой как основания мала, в то время, как в ДМСО он практически свободен и, следовательно, очень реакционноспособен*.

Сделав это заключение, Крам предсказал, что все реакции, медленной стадией которых является отрыв протона основанием, должны протекать значительно быстрее в апротонных полярных растворителях. Очень наглядное доказательство этого предположения можно получить при изучении реакции Вольфа — Кижнера:

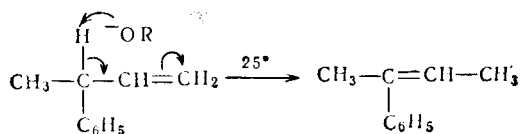
* Путем измерения электропроводности было показано, что сольватация анионов диметилсульфоксидом очень слаба, в то время как сольватация катионов очень сильна³⁷. Рассмотрение строения ДМСО позволяет понять такое явление. Это вещество

представляет собой биполярный ион $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{S}}-\overset{-}{\text{O}}$, в котором отрицательный заряд, сконцентрированный на кислороде, свободен, он доступен для катионов, тогда как положительный заряд защищен тремя парами электронов, кроме того подход аниона к сере, где он локализован, стерически затруднен метильными группами.



Действительно, эта реакция, требующая в этиленгликоле длительного нагревания при 180—200°, проходит в ДМСО при нормальной температуре³⁸.

Существенное ускорение было также установлено для аллильной перегруппировки в щелочной среде³⁹:

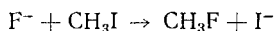


Эта реакция, медленной стадией которой является отрыв протона, проходит в ДМСО при 25°, в то время, как в третичном бутиловом спирте она имеет место только при нагревании.

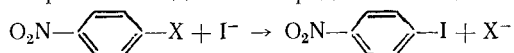
Совсем недавно использование гексаметилфосфортриамида (гексаметапол или ГМФТА) позволило осуществить при обычной температуре целый ряд реакций, включающих промежуточное образование карб-аниона⁴⁰.

Параллельно с Крамом очень важные результаты, касающиеся резкого повышения нуклеофильной, но не основной реакционной способности анионов, были получены Паркером (библиографию и детали см.²). Из этих данных вытекает, что реакции S_N2 , инициируемые анионами, могут протекать в сотни тысяч и даже в миллионы раз быстрее в таких апротонных растворителях, как ДМФ, ДМСО или сульфолан, чем в гидроксильных растворителях*.

Интересно отметить, что реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду претерпевают в общем ускорение более значительное, чем реакции S_N2 в ароматическом ряду. Так, реакция



в 10^7 раз быстрее в ДМСО, чем в спирте⁴¹, в то время как наибольшее ускорение, констатированное до сих пор для замещения типа:



имеет порядок сотни тысяч¹⁶. Возможно, что это количественное различие во влиянии растворителя может быть приписано различию в механизмах замещения S_N2 для алифатического и ароматического рядов. Напомним, что механизм нуклеофильного замещения при углероде ароматического цикла больше приближается к механизму присоединения нуклеофильного реагента к электрофильной двойной связи, чем к механизму нуклеофильного алифатического замещения, включающему линейное переходное состояние^{42, 43}.

Заметим, в связи с этим, что влияние апротонных полярных раство-

* Этого не происходит для реакций S_N2 , инициированных нейтральными молекулами (аминами или сульфидами): влияние апротонных полярных растворителей на скорости этих реакций очень слабо².

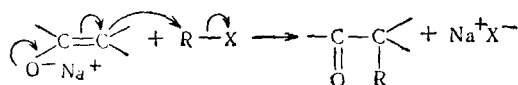
рителей на скорости реакций, происходящих вследствие атаки анионным реагентом группы $C=O$ или какой-либо другой электрофильной двойной связи, никогда не было объектом систематических исследований. Учитывая последние литературные данные, кажется, однако, что такие реакции также существенно ускоряются указанными растворителями^{40, 44, 45}.

5. Ускорение реакций S_N2 специфической сольватацией катионов

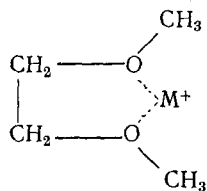
Как мы уже указывали, реакционная способность анионов является функцией не только степени их сольватации, но также и степени их ассоциации с катионами. Силы же электростатического притяжения между сольватированными ионами меньше, чем между ионами несольватированными³⁵. Учитывая этот факт, можно понять, что специфическая сольватация катионов, в противоположность таковой для анионов, должна оказывать благоприятное воздействие на скорость реакций, вызываемых анионами.

Влияние специфической сольватации катионов на скорость некоторых нуклеофильных реакций было предметом превосходных работ Зауга и Зука.

Зауг показал, что скорость реакции между натрмалоновым эфиром и алкилгалогенидом при проведении ее в таком неполярном растворителе, как бензол, ускоряется при прибавлении малых количеств полярных веществ (5—10%) и что это каталитическое влияние проявляется в различной степени в зависимости от природы полярного вещества⁴⁶. Автор изучил связь между строением и каталитическим эффектом для ряда веществ и показал, что сложные эфиры, кетоны, простые эфиры, циклические простые эфиры, нитрилы и нитросоединения очень мало ускоряют реакцию между енолятом и алкилгалогенидом:



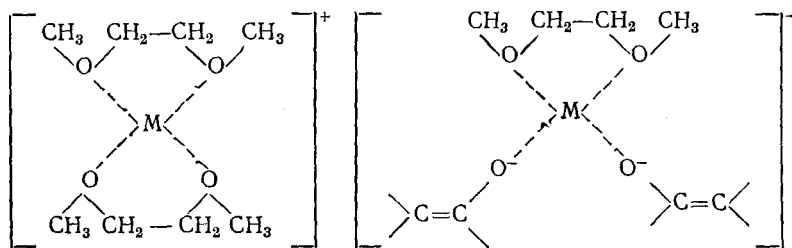
в то время, как диалкиламиды, окиси аминов, диметилсульфоксид и гексаметапол ускоряют эту реакцию существенным образом. Так, например, скорость алкилирования натрбутилмалоната увеличивается в 20 раз при прибавлении 5% диметилформамида или гексаметапола к бензольному раствору^{47, 48}. Больше того, Зауг показал, что большее или меньшее каталитическое воздействие полярного вещества на эту реакцию связано не только с их большей или меньшей диэлектрической постоянной. Действительно, сравнение каталитического эффекта тетрагидрофурана (ТГФ) и метилового эфира гликоля (моноглима), диэлектрические постоянные которых практически равны (см. табл. I), показывает, что каталитический эффект моноглима в 6 раз больше, чем у ТГФ. Из этого автор делает заключение, что ускорение, вызванное малым количеством полярных растворителей, должно быть приписано специфической сольватации катионов, что в случае моноглима связано с образованием внутримолекулярного соединения типа:



Возможный эффект специфической сольватации катиона состоит в высвобождении, по крайней мере частичном, енолят-аниона, который в бензольном растворе связан в комплексы ионных пар высокого молекулярного веса.

К аналогичному заключению пришел Зук при изучении влияния растворителей на нуклеофильную реакционную способность натриевых солей енолов соответствующих кетонов⁴⁹. Автор показал, что этилирование натрбутирофенона (0,13 *M*) бромистым этилом (1,6 *M*) в моноглиме проходит за несколько минут при комнатной температуре, в то время, как в эфире реакция требует 235 часов.

Согласно этому автору, енолят металла в моноглиме находится в состоянии комплексных сольватированных ионов, которые, по-видимому, имеют строение, указанное на схеме:



Предложенное им объяснение основано на следующих данных: 1) раствор натриевой или калиевой соли $\text{C}_4\text{H}_9\text{SOC}_6\text{H}_5$ в моноглиме, несмотря на очень малую диэлектрическую постоянную, проводит электрический ток, что указывает на то, что сила притяжения между двумя противоположно заряженными ионами мала, это согласуется с указанным выше строением комплексных сольватированных ионов; 2) установлено сильное влияние природы металла на скорость алкилирования енолята, что, по-видимому, связано с неполным отделением аниона от катиона. Действительно, константы скоростей алкилирования натриевых и калиевых производных в указанном растворителе равны соответственно $15,4 \cdot 10^{-6}$ и $0,78 \cdot 10^{-6}$, т. е. соотношение скоростей ≈ 20 . В то же время, в эфире это соотношение равно 150. Таким образом, существенное уменьшение влияния металла в моноглиме несомненно связано с большим разделением катиона M^+ и аниона енолята, что является следствием образования комплекса катиона с растворителем.

* * *

Изложенные факты специфической сольватации и ее последствий позволяют понять, что не все, а только определенные полярные растворители * представляют собой среды, в которых реакции, вызываемые анионами, протекают исключительно быстро. Эти растворители, как правило, основные, т. е. они являются донорами электронов, и, следовательно, не способны к образованию с анионами ассоциаций координационной природы. Следовательно, взаимодействие анионов с молекулами растворителя имеет только электростатическую природу. С катионами же эти растворители образуют настоящие комплексы. Таким образом, сольватированные катионы очень слабо связаны с анионами. Это влияние сольватации складывается с действием повышенной диэлектрической по-

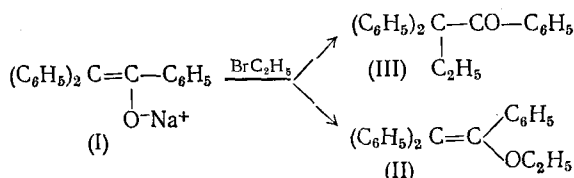
* Они отмечены в табл. 1 знаком +.

стоянной. Таким образом, с одной стороны, слабая сольватация, с другой стороны, очень слабая связь с катионами, которые очень сильно сольватированы, приводят к тому, что анион становится, так сказать, «свободным» и отсюда чрезвычайно реакционноспособным по отношению ко всем электрофильным центрам субстрата.

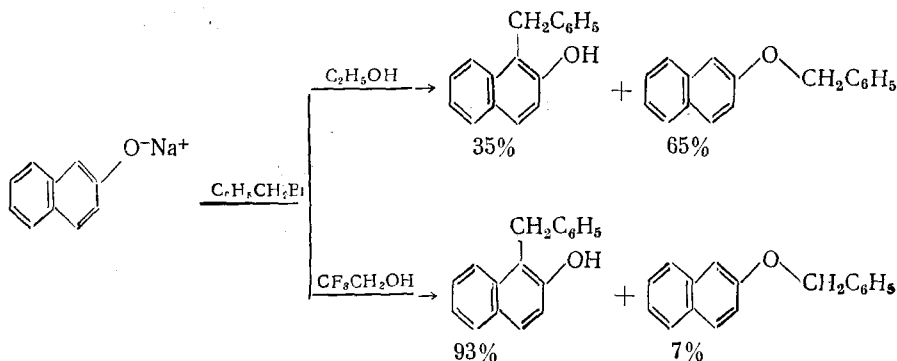
III. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МЕЗОМЕРНЫХ АНИОНОВ

Понимание специфической сольватации позволяет уточнить другой аспект роли растворителя, а именно тот, который касается его влияния на относительную реакционную способность различных нуклеофильных центров мезомерного аниона, как например, енолят аниона или арилоксианиона.

Влияние специфической сольватации водородной связью на соотношение С- или О-алкилирования при действии алкилирующих агентов на енолят было выяснено впервые Зуком⁴⁹. Этот автор показал, что этилирование натрийдифенилацетофенона (I) в диглиме приводит почти исключительно к эфиру енола (II), в то время, как в *трет*-бутиловом спирте продукт реакции содержит более 25% этилированного кетона (III):



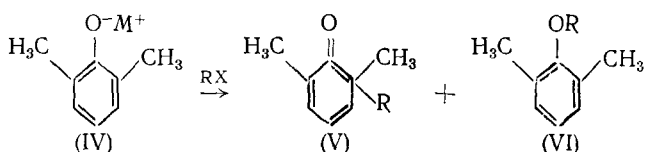
Углубленное изучение этого эффекта растворителя было осуществлено Корнблумом на феноляте и нафтоляте натрия. Это изучение показало, что относительное количество С-алкилирования как в случае фенола, так и в случае нафтола, повышается с увеличением кислотности растворителя^{50, 51}. Сравнение результатов, полученных в этаноле и в трифторэтаноле особенно хорошо иллюстрирует это явление (см. схему ниже). Это сравнение становится тем более показательным, от того, что диэлектрические постоянные обоих спиртов практически равны, тогда как их кислотности различаются очень сильно:



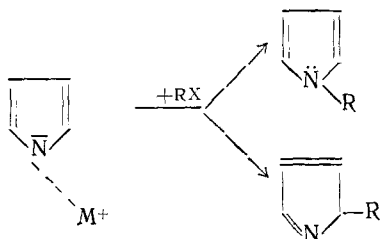
Результаты этих опытов привели Корнблума к следующему заключению: хотя в мезомерном анионе отрицательный заряд распределен между несколькими атомами, водородная связь, ответственная за специфическую сольватацию этого аниона, образуется преимущественно не

у отрицательно заряженных атомов углерода, а у атома, более богатого свободными электронами, в данном случае у кислорода. Однако, если поведение мезомерного аниона по отношению к алкилирующим агентам зависит от степени его сольватации, то оно зависит, с другой стороны, и от степени его ассоциации с катионом. Действительно, было показано, что растворители с высокой диэлектрической постоянной благоприятствуют реакциям гетероатома, в то время как растворители с низкой диэлектрической постоянной направляют алкилирование к атому или атомам углерода, сопряженным с этим гетероатомом. Другими словами, поведение мезомерного аниона не зависит от того, связан ли он в ионную пару или сольватирован водородной связью.

Влияние ионной ассоциации на реакционную способность мезомерных ионов было обнаружено многими авторами* и, в особенности, Куртином⁵⁴⁻⁵⁶, который показал, что алкилирование солей 2,6-диметилфенола (IV) приводит обычно к смеси диенона (V) и эфира (VI), соотношение которых зависит от степени ассоциации исходного аниона (IV). Чем больше ионная пара диссоциирована, что зависит, с одной стороны, от диэлектрической постоянной среды и, с другой стороны, от величины катиона M^+ (см. стр. 1229), тем больше относительное количество образовавшегося эфира, и наоборот:



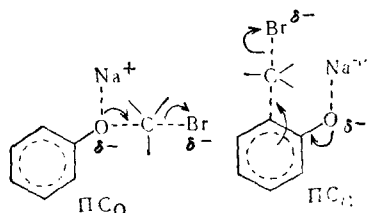
Другим примером, подтверждающим этот характер роли растворителя, является алкилирование щелочных солей пиррола⁵⁷. В этом случае N-алкилированию также благоприятствуют диссоциирующие растворители, в то время как C-алкилирование происходит преимущественно в недиссоциирующих растворителях:



Согласно Корнблюму, отметившему тот же эффект растворителя при алкилировании β -нафтола, это явление может быть объяснено, если учесть, что в недиссоциирующих растворителях нуклеофильный реагент представляет собой не свободный анион, а ионную пару^{50, 51}. Действительно, координатность, которая требуется для замещения S_N2 , должна достигаться труднее в переходном состоянии (ПС) O-алкилирования по причине электростатического притяжения между катионом M^+ и уда-

* Среди первых исследователей, которые изучали сравнительную реакционную способность мезомерных анионов в свободном состоянии или связанных в ионные пары, нужно указать Брендстрема, работы которого по C- и O-алкилированию β -кетоэфиров стали ныне классическими⁵². Этот же самый вопрос был предметом большой серии более поздних работ Форсблада⁵³.

ляющимся анионом X^- (схема ПС₀). Напротив, это притяжение благоприятствует коллинеарности в переходном состоянии С-алкилирования (схема ПС) *.



То же самое объяснение, которое кажется весьма удовлетворительным, было принято авторами, изучавшими влияние растворителя на алкилирование солей пиррола, о чем говорилось выше⁵⁷.

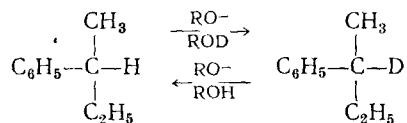
IV. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МЕХАНИЗМ И СТЕРЕОХИМИЮ РЕАКЦИИ

Хотя многочисленные примеры, взятые из химической литературы, показывают, что механизм и стереохимия реакций могут в частности зависеть от природы растворителя, этот аспект роли растворителей был до сих пор углубленно изучен только для некоторых реакций.

Среди реакций, лучше всего изученных с этой точки зрения, нужно указать в первую очередь нуклеофильное алифатическое замещение. Благодаря ставшим уже классическими работам Хьюза и Ингольда, было точно установлено, что стереохимия этих реакций является функцией их механизма, который, в свою очередь, часто обуславливается природой растворителя⁵⁹. К сожалению, предложенное этими авторами объяснение влияния растворителя на скорости моно- и бимолекулярного замещения, не учитывает важной роли, которую играет в этих реакциях специфическая сольватация. Именно поэтому такое объяснение, вошедшее в настоящее время в большинство курсов органической химии, не учитывает того, что полярные апротонные растворители, препятствуя процессам S_N1 и резко повышая нуклеофильную реакционную способность анионов, позволяют осуществить замещение S_N2 и, более того, стереоспецифически, даже в том случае, когда ионизация молекул, вступающих в реакцию, исключительно велика (см. примеры, описанные на стр. 1232).

Другой, очень интересный пример этого характера роли растворителя можно найти в реакциях мономолекулярного электрофильного замещения, о чем речь шла выше (стр. 1236—1237). Крам показал, что стереохимия всех этих реакций зависит от растворителя³⁶.

Чтобы проиллюстрировать это явление, рассмотрим наиболее простую реакцию — реакцию изотопного обмена в щелочной среде на примере оптически активного 2-фенилбутана:

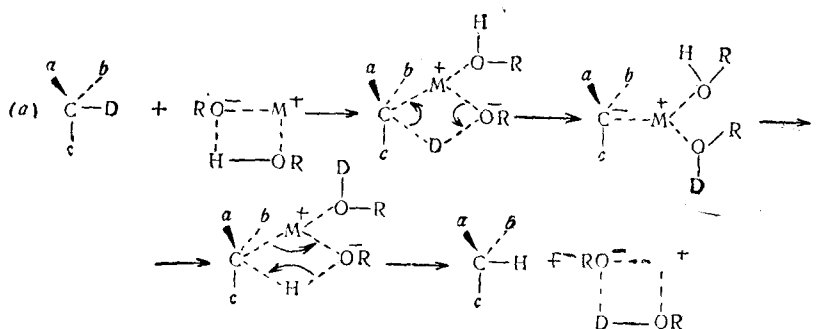


* Согласно Корнблюму, то, что алкилирование твердого фенолята натрия всегда приводит к о-алкилфенолу, а не к эфиру фенола, происходит по той же причине, поскольку в кристалле кислород феноксианиона окружен катионами Na^+ ⁵⁸.

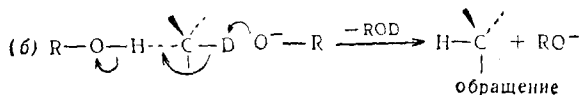
В гидроксильных растворителях с низкой диэлектрической постоянной, т. е. мало диссоциирующих, например в третичном бутиловом спирте, реакция замещения идет с явным перевесом сохранения конфигурации. В диссоциирующих гидроксильных растворителях, т. е. в растворителях с высокой диэлектрической постоянной, например в метаноле, диэтиленгликоле или гликоле, происходит обращение конфигурации. В апротонных растворителях с высокой диэлектрической постоянной, например в ДМСО или ДМФ, реакция сопровождается полной рацемизацией.

Объяснение роли растворителя, предложенное Крамом, можно суммировать следующим образом.

В мало диссоциирующих растворителях щелочной реагент выступает в виде ионной пары, образующийся карбанион также связан в ионную пару, он никогда не оказывается свободным, поскольку происходит перенос катиона от алкоголята к углероду, являющемуся реакционным центром. Этот переход осуществляется обязательно с той стороны, откуда направлена атака основания, затем при обратном процессе происходит замещение металла водородом спирта, почему и происходит сохранение конфигурации (схема а):

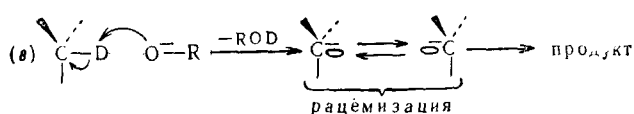


В кислых диссоциирующих растворителях катион M^+ не участвует в реакции, но в ней участвует кислый растворитель, являющийся электрофильным реагентом. Здесь также бензильный карбанион никогда не присутствует в свободном виде по причине сольватации водородной связью. Отщепление водорода алкоксианионом и образование новой связи происходят одновременно. Такой процесс обязательно сопровождается обращением конфигурации (схема б):

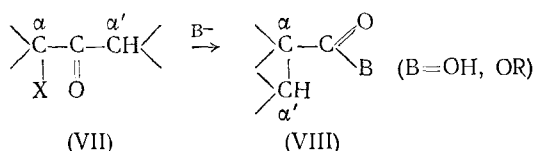


В диссоциирующем, но апротонном растворителе, например ДМСО, образующийся при отщеплении протона бензильный карбанион ни сольватирован, ни ассоциирован с протоном и находится в свободном состоянии. Вследствие этого, он имеет достаточно времени для инверсии перед тем, как встретить молекулу электрофильного реагента и претерпевает рацемизацию (схема в):



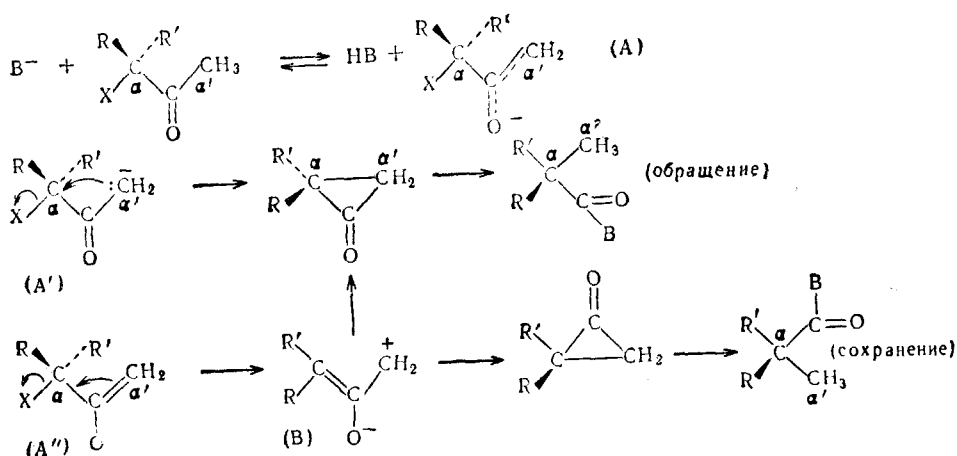


Перегруппировка Фаворского, т. е. превращение α -галогидкетон α' ов (VII) в кислоты или сложные эфиры (VIII) также относится к реакциям, стереохимия которых непосредственно связана с природой растворителя⁶⁰⁻⁶³:



В апротонных растворителях (диссоциирующих или нет) реакция проходит с явным преобладанием обращения конфигурации при α -углеродном атоме, первоначально несущем галоген. В растворителях кислото характера (метанол, вода, фенол) реакция не стереоспецифична, она приводит к смеси двух эпимеров, соотношение которых зависит от структуры исходного вещества. Оно также зависит, как нам удалось показать, от концентрации щелочного реагента⁶⁴.

Это влияние растворителя на пространственное протекание реакции является, с нашей точки зрения, аргументом в пользу существования двух конкурирующих механизмов превращения аниона (A), образующегося на первой стадии, в циклопропанон, расщепление которого приводит к конечному продукту реакции. Механизм (a), предложенный Лофт-филдом⁶⁵, стереоспецифичен; механизм (б), предложенный Дьюаром⁶⁶, — нет.



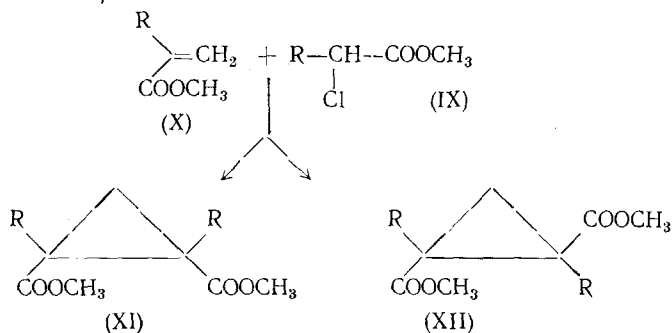
Изучение процесса, в котором проявляется влияние растворителя на пространственное протекание этой реакции, проводимое в настоящее время в нашей лаборатории⁶⁷, наводило нас на мысль, что именно степень сольватации мезомерного аниона (A) определяет относительные скорости двух механизмов (a) и (б). В апротонном растворителе анион (A) совсем не сольватирован или сольватирован очень мало. Поэтому его отрицательный заряд «свободен» и анион может вступать в реакцию как карбанион (A'). Напротив, в протонном растворителе сольватация водородной связью закрепляет отрицательный заряд на кислороде и со-

обобщает, таким образом, этому аниону енольное строение (A''). Такое строение несовместимо с путем (a), и, поэтому, реакция протекает по пути (b), в котором происходит исчезновение центра асимметрии, поскольку при этом осуществляется переход через дипольный ион (B).

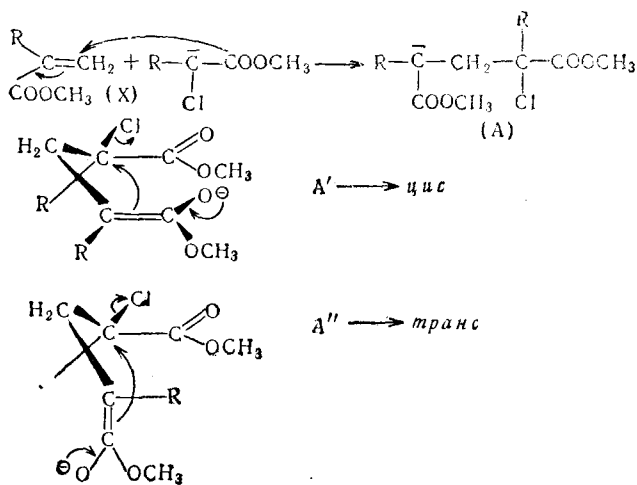
Так, в этом случае, как, впрочем, в случаях нуклеофильных и электрофильных замещений, влияние растворителя на стереохимию реакций является следствием того, что растворитель предопределяет течение реакции по одному механизму, а не по другому.

Однако зависимость пространственного течения реакций от природы растворителя может быть и более непосредственной. Она может быть обязана тому влиянию, которое оказывает растворитель на конформацию молекулы в момент реакции. Этот характер роли растворителя проявляется, по-видимому, в реакции, приводящей к циклопропановым соединениям при взаимодействии α -галондированных сложных эфиров (IX) с α -ненасыщенными сложными эфирами (X) ⁶⁸⁻⁷¹.

В растворителях с низкой диэлектрической постоянной, например в бензоле, толуоле или эфире, эта реакция приводит, главным образом, к менее устойчивому изомеру (XI), в котором обе сложноэфирные группы находятся в *цис*-положении ⁷². В растворителях с высокой диэлектрической постоянной, например в ДМФ или ГМФТА, результатом ее, как это показал Мак Кой, оказывается, главным образом, изомер (XII), имеющий строение *транс* ⁷³:



Учитывая общепринятый механизм этой реакции, наиболее, как нам кажется, предпочтительное объяснение, предложенное Мак Коем ⁷², вытекает из рассмотрения влияния растворителя на конформацию промежуточного иона енолята (A):



В самом деле, ясно, что конфигурация конечного продукта зависит от конформации этого иона в момент циклизации. Конформация (А') приводит к *цис*-соединению, в то время как (А'') дает соединение *транс*. Учитывая, что в растворителе с низкой диэлектрической постоянной (например, в бензоле) енолят натрия не диссоциирован, можно понять, что катион Na^+ в результате внутренней сольватации оказывается в состоянии удерживать енолят в конформации (А'); он оказывается сольватированным одновременно обеими функциями. Напротив, в растворителе с высокой диэлектрической постоянной енолят натрия диссоциирован, а в таких растворителях, как ДМФ или ГМФТ катион Na^+ , кроме того, еще сильно сольватирован, в то время как енолят-анион свободен. Очевидно, что циклизация, включающая (А'') и приводящая к более устойчивому изомеру, должна протекать быстрее, чем циклизация через (А').

* *
*

Наш обзор, конечно, далек от того, чтобы проследить все аспекты роли растворителей в органической химии. Мы надеемся, однако, что выбранные примеры хорошо иллюстрируют разнообразность и интерес этой области исследования, которая открывает очень широкое и обещающее поле деятельности для химиков всех направлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, N. Y., 1940, стр. 52.
2. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962).
3. G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer Verlag, Berlin, 1961, Berlin, 1961.
4. В книге: E. A. Braude, F. C. Nachod, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, N. Y., 1955, стр. 179.
5. W. P. Person, R. E. Erickson, R. E. Buckless, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 29 (1960).
6. P. Klaboe, Там же, **85**, 871 (1963).
7. J. M. Kolthoff, J. F. Coetzee, Там же, **79**, 870 (1957).
8. C. Charlot, B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier Villars, Paris, 1963.
9. G. W. Davies, *Ion association*, Butterworths, London, 1962.
10. A. Streitwieser, *Chem. Rev.*, **56**, 571 (1956).
11. C. C. Evans, S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 270.
12. W. A. Weaver, J. D. Hutchison, Там же, **86**, 261 (1964).
13. S. Winstein, L. G. Savedoff, S. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1960**, № 9, 24.
14. D. J. Curtin, W. J. Koehl, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 262.
15. J. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, **1963**, 1888.
16. J. Miller, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 117 (1961).
17. J. Steigman, L. P. Hammett, Там же, **59**, 2536 (1937).
18. P. D. Bartlett, I. Pöckel, Там же, **60**, 1585 (1938).
19. P. D. Bartlett, P. W. Nebel, Там же, **62**, 1345 (1940).
20. Y. Pocker, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1179.
21. R. F. Hudson, B. Saville, Там же, **1955**, 4114.
22. S. G. Smith, S. Winstein, *Tetrahedron*, **3**, 319 (1958).
23. R. Goutareu, A. Cavé, L. Tan, M. Leboeuf, *Bull. Soc. Chim.*, **1962**, 646.
24. F. X. Jarreau, B. Tchoubar, R. Goutarel, Там же, **1962**, 887.
25. E. A. S. Cavell, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4217; E. A. S. Cavell, J. A. Speed, Там же, **1960**, 1453.
26. E. A. S. Cavell, J. A. Speed, Там же, **1961**, 226.
27. J. A. Leary, M. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4173 (1959).
28. H. Hart, F. A. Cassis, J. J. Bordeaux, Там же, **76**, 1639 (1954).
29. P. D. Bartlett, H. J. Dauben, Там же, **62**, 1339 (1940).
30. G. Wideqvist, *Ark. Kemi*, **9**, 475 (1956).
31. Tran-Luu Kim-Phuong, H. B. Kagan, *C. r.*, **256**, 4036 (1963).

32. J. Murto, Suomen Kemistilehti, **34**, 92 (1961).
33. H. R. McCleary, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2254 (1941).
34. E. R. Swart, L. J. Roux, J. Chem. Soc., **1956**, 2110.
35. C. A. Kraus, J. Chem. Educ., **35**, 324 (1958).
36. D. J. Cram, Chem. Engng., **41**, 92 (1963); XIX Congrès Intern. de Chimie pure et appliquée, 1963, стр. 156. Butherworths, London.
37. M. L. Schläfer, W. Schaffernicht, Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
38. D. J. Cram, M. R. Y. Sahuyn, G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1734 (1962).
39. D. J. Cram, R. T. Uyeda, Там же, **84**, 4358 (1962).
40. T. Cuvigny, J. Normant, H. Normant, C. r., **258**, 3502 (1964).
41. A. J. Parker, J. Chem. Soc., **1961**, 1328.
42. E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Henry Holt & Co., N. Y., 1959, стр. 452.
43. B. Tchoubar, Les mécanismes réactionnels en chimie organique, Dunod, Paris, 1964, стр. 207.
44. J. J. Bloomfield, J. org. Chem., **27**, 2742 (1962).
45. J. H. Blumenthal, C. A., **57**, 8442 (1962).
46. H. E. Zaugg, B. W. Horrom, S. Borgwardt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2895 (1960).
47. H. E. Zaugg, Там же, **82**, 2903 (1960).
48. H. E. Zaugg, Там же, **83**, 837 (1961).
49. H. D. Zook, W. L. Cumby, Там же, **82**, 1258, 1387 (1960).
50. N. Kornblum, P. J. Berrigan, W. Le Noble, Там же, **85**, 1141 (1963).
51. N. Kornblum, R. Seltzer, P. Haberfeld, Там же, **85**, 1148 (1963).
52. A. Brandström, Ark. Kemi, **6**, 155 (1953).
53. Ingemar Forsblad, Там же, **15**, 403 (1959).
54. D. Y. Curtin, R. J. Crawford, M. Wilhelm, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1391 (1958).
55. D. Y. Curtin, D. H. Dybvig, Там же, **84**, 225 (1962).
56. D. Y. Curtin, R. Fraser, Там же, **80**, 6016 (1958).
57. C. F. Hobbs, C. K. McMillen, E. P. Papadopoulos, C. A. Vander Werf, Там же, **84**, 43 (1962).
58. N. Kornblum, A. P. Lurie, Там же, **81**, 2705 (1959).
59. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. press, Ithaca, 1953, стр. 345.
60. N. L. Wendler, R. P. Graber, G. G. Hazen, Tetrahedron, **3**, 145 (1958).
61. G. Stork, J. Borowitz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4307 (1960).
62. H. O. House, W. F. Gilmore, Там же, **83**, 3980 (1961).
63. Ch. R. Engel, G. Just, R. Buttery, Canad. J. Chem., **39**, 1805 (1961).
64. A. Skrobek, B. Tchoubar (в печати).
65. R. B. Loftfield, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4707 (1951).
66. J. G. Burr, M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., **1954**, 1201.
67. A. Gaudemer, J. Parello, A. Skrobek, B. Tchoubar. Bull. Soc. chim., **1963**, 2405.
68. D. M. Deutsch, E. R. Buchman, Experientia, **6**, 462 (1950).
69. R. Fraisse, R. Jacquier, Bull. Soc. Chim., **1957**, 986.
70. M. Mousseron, R. Fraisse, C. r., **248**, 887 (1959).
71. M. Mousseron, R. Fraisse, R. Jacquier, G. Bonavent, C. r., **248**, 1465 (1959).
72. L. L. McCoy, J. org. Chem., **25**, 2078 (1960).
73. L. L. McCoy, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2246 (1962).

Институт химии природных соединений
национального центра научных исследований.
Жиф-сюр-Иветт. Франция.