

УДК 547.253.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЛИТИЙАЛКИЛОВ

Е. А. Коврижных и А. И. Шатенштейн

Рассмотрены причины и закономерности ускорения электронодонорными растворителями реакций, в которых участвуют литийалкилы. Кинетический эффект обязан изменению полярности связи C—Li вследствие образования комплексов (донорно-акцепторного типа) литийалкила с растворителем и изменению состояния литийалкила в растворе.

Библиография — 115 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

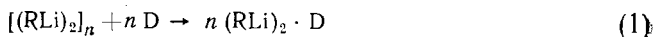
I. Влияние растворителей на степень ассоциации литийалкилов в растворе . . .	1836
II. Кинетика реакций литийалкилов в углеводородных растворах . . .	1839
III. Влияние электронодонорных растворителей на кинетику реакций литийалкилов . . .	1842

Несмотря на исключительно широкое применение литийалкилов в синтетической органической и в полимерной химии, пока не вполне ясно, как изменяется состояние литийалкилов при действии разных растворителей; дискуссионным является вопрос о том, в какой форме литийалкилы участвуют в реакциях и каков, в конечном счете, механизм изменения реакционной способности литийалкилов под влиянием электронодонорных растворителей. Эти вопросы рассматриваются в настоящем обзоре*.

I. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТЕПЕНЬ АССОЦИИИ ЛИТИЙАЛКИЛОВ В РАСТВОРЕ

Координационная ненасыщенность литийорганических соединений¹⁻³ проявляется в характерной для них способности к ассоциации. Так, в углеводородных растворителях этил- и *n*-бутиллитий существуют в виде гексамера, а *трет.*-бутиллитий — в виде тетрамера (см.^{1, 4, 5}). Разветвление или удлинение цепи алкильного радикала R затрудняет ассоциацию RLi^{4, 6}.

В связи с обсуждением вопроса о влиянии электронодонорных растворителей на реакционную способность литийалкилов представляют интерес сведения об их комплексах с эфирами⁷⁻¹⁰, аминами¹¹⁻¹³ и диалкилсульфидами¹⁴. Строение таких комплексов изучено еще недостаточно, а в данных об их составе имеются расхождения^{10-12, 15}. Например, Браун¹² считает, что в бензольном растворе при большом избытке триэтиламина по отношению к этиллитию образуется комплекс состава 1:1, представляющий собой димер этиллития, сольватированный двумя молекулами основания. По мнению же Истхэма^{10, 11, 15}, комплексы литийалкила и растворителей с одним электронодонорным атомом (триэтиламин, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран) даже при их большом избытке имеют состав 2:1, отвечающий димеру литийалкила, сольватированному одной молекулой амина или эфира. Процесс комплексообразования с электронодонорным веществом (*D*) отражается схемой¹⁵:



* Исчерпывающую литературу о свойствах и реакциях литийалкилов см.¹.

При комплексообразовании важную роль играет стерический фактор, что столь характерно для специфической сольватации катионов¹⁶. Так, триэтиламин — более сильное основание, по сравнению с тетрагидрофураном (ТГФ)^{17, 18}, однако из-за стерических препятствий сольватации^{11, 19, 20} комплексы RLi с триэтиламином менее прочны и менее полярны, чем комплексы RLi с ТГФ¹¹.

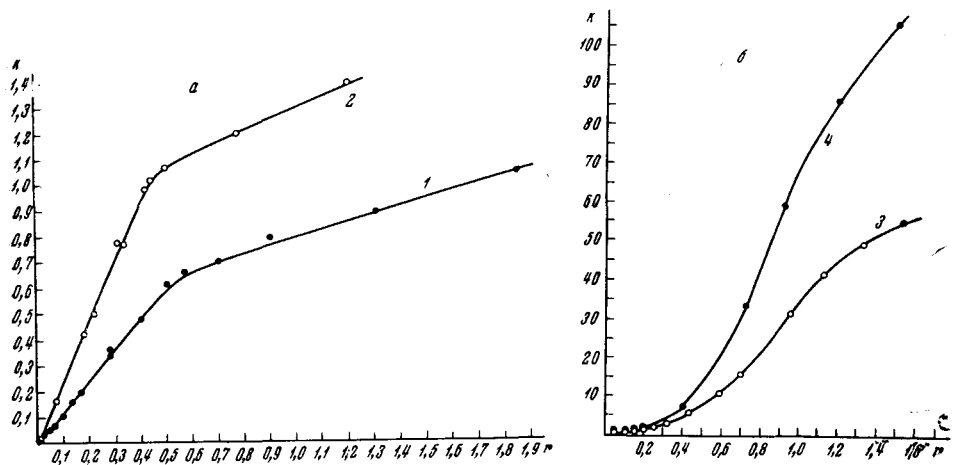


Рис. 1. Определение состава сольватов n -бутиллития по данным о кинетике реакции между n -бутиллитием и n -бутилбромидом. Зависимость k от r : а — для диэтилового эфира (1) и тетрагидрофурана (2); б — для 1,2-диэтоксэтана (3) и 1,2-диметоксиэтана (4)

Сведения о составе комплексов литийалкила с электронодонорным растворителем в некоторых случаях удается получать косвенно, изучая кинетику реакции с участием литийалкила. Например, при измерении кинетики реакции n -бутиллития с n -бутилбромидом²¹ (А) или 1-бром-октаном²² (Б) на кривой зависимости константы скорости реакции (k) от молярного соотношения (r) эфира и литийалкила в гексановом растворе обнаружен перегиб при $r=0,5$ (рис. 1, а). Это указывает на образование комплексов n -бутиллития с диэтиловым эфиром или с тетрагидрофураном состава 2:1.

При проведении реакции (А) с добавлением переменных количеств эфиров этиленгликоля, в молекуле которых содержатся два атома кислорода, концентрационная зависимость константы скорости имеет иной вид (рис. 1, б). Константа скорости растет пропорционально квадрату концентрации эфира (c) вплоть до значения r , близкого к 1. Это находит удовлетворительное объяснение, если предположить, что в данном случае в реакции n -бутилбромида с n -бутиллитием активными являются его комплексы с эфиром этиленгликоля состава 1:1 (ср. также²³). Различию состава комплексов соответствует неодинаковый порядок реакции по концентрации эфира — первый в случае эфиров с одним атомом кислорода и второй, если молекула эфира содержит два атома кислорода (рис. 2).

Из ИК спектров^{4, 6, 24, 25} и спектров ЯМР (1H и 7Li)^{4, 15, 26} следует, что степень ассоциации литийалкилов в электронодонорных растворителях понижается по сравнению с наблюдаемой в углеводородных растворителях. Надежное определение степени ассоциации литийалкилов в эфирных растворах осложнено тем, что литийалкилы способны необра-

тимо реагировать с эфирами^{27-30*}. Между тем знание состояния литий-алкилов в электронодонорных растворителях важно не только для понимания особенностей кинетики и механизма их реакций в этих средах, но также проливает свет и на механизм распада ассоциатов при действии электронодоноров.

Распад ассоциатов нередко изображают в виде уравнения



которое, конечно, упрощенно отражает происходящий процесс. Более реальны представления о нем^{34, 35} как о ступенчатой диссоциации комплексов литийорганического соединения, которой отвечают уравнения типа:



Таким образом, предполагается существование в растворе ассоциатов разного состава, находящихся в равновесии между собой и с мономерной формой литийалкила. Эта распространенная точка зрения вызвала возражения со стороны

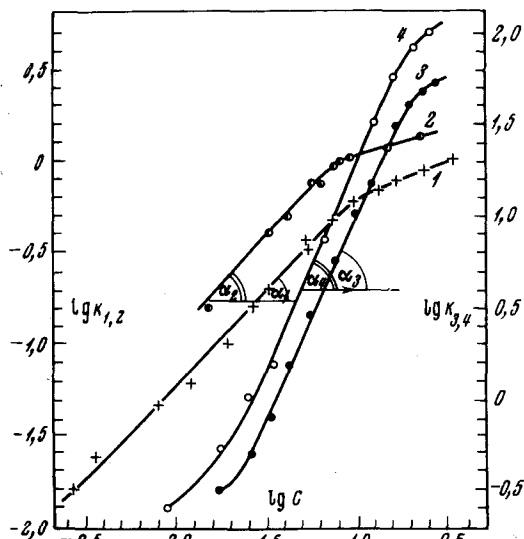
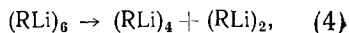


Рис. 2. Определение порядков реакции между *n*-бутиллитием и *n*-бутилбромидом по концентрации диэтилового эфира (1), тетрагидрофурана (2), 1,2-диэтокситана (3) и 1,2-диметокситана (4) ($\text{tg } \alpha_1 \cong \text{tg } \alpha_2 \cong 1$; $\text{tg } \alpha_3 \cong \text{tg } \alpha_4 \cong 2$)

Брауна³⁶, который полагает, что не все ассоциаты устойчивы в растворе. На основании спектров ЯМР (⁷Li и ¹H) Браун пришел к выводу²⁶ о тетрамерной структуре этил- и метиллития в диэтиловом эфире при низких температурах. Согласно экспериментальным данным этого автора о кинетике межмолекулярного обмена алкильными группами ассоциатов этил- и метиллития в диэтиловом эфире²⁶ и ассоциатов этиллития в толуоле³⁷, скорость указанной реакции в углеводородном растворителе определяется распадом гексамера литийалкила



а в диэтиловом эфире — распадом тетрамера с образованием димера



В другой работе¹² Брауна криоскопическим методом изучен механизм последовательного распада гексамеров этиллития на тетрамеры и димеры при добавлении триэтиламина к бензольному раствору. По мнению Брауна, в области малых молярных отношений электронодонорного растворителя (D) и литийалкила сольватация гексамера не приводит к его разрушению ($(\text{RLi})_6 + 2\text{D} \rightarrow (\text{RLi})_6 \cdot 2\text{D}$), однако при избытке основания гексамер полностью диссоциирует до сольватированного димера.

* Скорость разложения зависит от строения обоих реагентов^{24, 27}. Эта реакция существенно влияет на процессы полимеризации, инициированной литийалкилами³¹⁻³³ и, в принципе, может исказить кинетику других реакций литийалкилов в присутствии эфиров.

Истхэм и Гибсон судили об изменении состояния ряда литийалкилов в различных смесях эфира или амина с *n*-гексаном, исследуя зависимость от содержания электронодонорного растворителя диэлектрической постоянной^{10, 11}, спектров ЯМР^{10, 15} или упругости пара диэтилового эфира над раствором¹⁰. Кривые указанных зависимостей имели перегиб или излом при достижении молярного отношения между электронодонорной добавкой и литийалкилом, равного 1:2. Последующий ход кривых свидетельствовал о том, что при дальнейшем увеличении концентрации эфира или амина в растворе состояние литийалкила существенно не изменяется. Вывод Истхэма и Гибсона^{10, 15} о димерной структуре *n*-бутил- и *i*-бутиллития в диэтиловом эфире и в тетрагидрофуране нельзя считать однозначным. Полученные ими результаты позволяют судить лишь о соотношении числа молей эфира (амина) и литийалкила в сольватных комплексах.

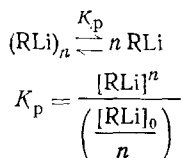
Более надежные сведения о степени ассоциации литийалкилов в эфирных растворах (при комнатной температуре) недавно получили Ваак и Вест³⁸ с помощью изопиестического метода. Степень ассоциации метил- и фениллития в ТГФ при 25° оказалась равной соответственно четырем и двум; бензиллитий в этих условиях не ассоциирован; в диэтиловом эфире метил- и *n*-бутиллитий тетрамерны. Выводы Брауна¹² и Истхэма^{10, 15}, кроме того, не согласуются с данными Ваака^{38, 39} и др. о кинетике реакций литийалкилов с 1,1-дефенилэтиленом и с трифенилметаном в диэтиловом эфире и ТГФ при комнатной температуре. Порядок этих реакций по концентрациям метил- и *n*-бутиллития близок к одной трети.

Таким образом, не только в углеводородных, но и в эфирных растворах литийалкилы ассоциированы, что свидетельствует о значительной прочности ассоциатов литийалкилов. Сведения об истинном состоянии литийалкилов в разных условиях требуют еще дальнейшего уточнения.

II. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЛИТИЙАЛКИЛОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРАХ

Интерпретация данных о кинетике реакций литийалкилов в растворах далеко не проста. Любая кинетическая схема должна учитывать ассоциацию литийалкила. До недавнего времени считали, что во всех случаях реакционноспособен только мономер литийалкила, находящийся в равновесии с ассоциатами. Это равновесие отражено в схеме 1, где приведено также уравнение для кинетики реакции RLi с субстратом (S) при условии такого равновесия (см. 4).

Схема 1



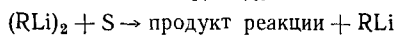
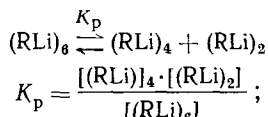
$\text{RLi} + \text{S} \rightarrow \text{продукт реакции}$

$$V = k_1 [\text{S}] \cdot [\text{RLi}] = k_1 \cdot K_p^{1/n} \left(\frac{[\text{RLi}]_0}{n}\right)^{1/n} \cdot [\text{S}] = k_{\text{сумм}} \cdot [\text{S}] \cdot [\text{RLi}]_0^{1/n}$$

Здесь и далее буквой *V* обозначена скорость реакции, *a*₀ индексом «нуль» отмечены начальные концентрации.

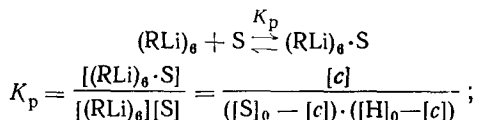
Помимо широко распространенной схемы 1 Браун⁴ предусматривает еще три возможные схемы реакции, в которых литийалкил реагирует в виде ассоциата.

Схема 2



$$V = k \cdot [(\text{RLi})_2] \cdot [\text{S}] = k \cdot K_p^{1/2} \cdot [(\text{RLi})_6]^{1/2} \cdot [\text{S}] = k_{\text{сумм}} \cdot [\text{RLi}]_0^{1/2} \cdot [\text{S}]$$

Схема 3



где $[c] = [(\text{RLi})_6 \cdot \text{S}]$, а $[\text{H}]_0$ — начальная концентрация гексамера

$$[c] \approx \frac{K_p \cdot [\text{S}]_0 \cdot [\text{H}]_0}{1 + K_p \cdot ([\text{H}]_0 + [\text{S}]_0)}$$

если K_p мала, то $[c] \approx K_p \cdot [\text{S}]_0 \cdot [\text{H}]_0$, и $V = k \cdot [c] = k \cdot K_p \cdot [\text{S}]_0 \cdot [\text{H}]_0$

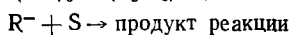
Если

$$[\text{S}]_0 \gg [\text{H}]_0 \text{ и } K_p \cdot [\text{S}]_0 \gg 1, \text{ то } [c] \approx [\text{H}]_0 \text{ и } V = k \cdot [\text{H}]_0$$

Если

$$[\text{H}]_0 \gg [\text{S}]_0 \text{ и } K_p \cdot [\text{H}]_0 \gg 1, \text{ то } [c] \approx [\text{S}]_0 \text{ и } V = k \cdot [\text{S}]_0$$

Схема 4



Приведенные схемы 1—4 предусматривают возможные пути прохождения реакции по гетеролитическому механизму. Необходимо отметить, что в углеводородной среде литийалкилы могут реагировать и по гомолитическому механизму, например, с галоидными алкилами⁴⁰.

По мнению Брауна⁴, схему 4 надо исключить из рассмотрения, так как в этом случае для взаимодействия субстрата с RLi требуется слишком высокая энергия активации.

Как видно из схемы 1, порядок реакции по концентрации литийалкила является величиной обратной степени его ассоциации. В ряде работ по исследованию кинетики инициирования полимеризации *n*-бутиллитием⁴¹, а также его реакций с 1,1-дифенилэтиленом⁴² и с флуореном⁴³ порядок по концентрации литийалкила оказался равным $1/6$, что хорошо согласуется с данными о степени ассоциации *n*-бутиллития в углеводородах³⁵. Основным ассоциатом *трет*-бутиллития в углеводородных растворах является тетрамер⁴⁴, в соответствии с чем порядок по концентрации этого литийалкила в реакциях с флуореном и с 1,1-дифенилэтиленом близок к $1/4$ ⁴⁵.

Однако во многих случаях полученные результаты плохо согласуются с рассматриваемой схемой. Например, еще Циглер и сотр.⁴⁶ установили, что реакция между этил-, *n*-пропил-, *n*-бутиллитием и 1,1-дифенилэтиленом в углеводороде имеет первый порядок по концентрации каждого из реагентов. Аналогичный вывод сделали Вест и Глазе⁴⁷ для реакции этиллития с бензилхлоридом в бензоле. Данные о кинетике реакции этиллития с 1,1-дифенилэтиленом, полученные Брауном⁴, не совпадают ни с данными Циглера⁴⁶, ни с результатами Эванса и Джорджа⁴², так как порядок по концентрации этиллития оказался переменным и изменялся в диапазоне 0,7—0,95. В реакциях металлирования флуорена этил-

литием и присоединения последнего к 1,1-дифенилэтилену в бензольном растворе обнаружен низкий порядок по концентрации этиллития ($1/9$)⁴⁸, хотя известно, что степень его ассоциации в бензоле равна шести^{12, 49}.

Данные, противоречащие схеме 1, имеются и в литературе по анионной полимеризации. Так, Хзих⁵⁰ показал, что скорость инициирования полимеризации стирола, бутадиена и изопрена прямо пропорциональна концентрации литийалкила в углеводородных растворах. Ворсфолд и Байуотер^{51, 52} наблюдали переменный порядок (0,5—1) по концентрации *n*-бутиллития при полимеризации тех же мономеров в циклогексане. Наконец, укажем на расхождение результатов работ Драйскола⁵³ и Ворсфолда с Байуотером⁴¹ о степени ассоциации *n*-бутиллития в бензоле, если судить о ней по порядку реакции инициирования полимеризации стирола. При концентрациях стирола больших, чем 0,5 моль/л, порядок реакции равен $1/3$ ⁵³, а при концентрациях, меньших 0,03 моль/л, он равен $1/6$ ⁴¹. Браун^{4, 36} высказал сомнения в универсальности кинетической схемы 1, главным образом по поводу ее основного постулата об участии в реакциях только мономерной формы литийалкила. Концентрация мономера RLi в углеводородном растворе должна быть крайне низка. В ощутимых количествах может, в лучшем случае, присутствовать лишь димер литийалкила, образующийся по уравнению (4). Если все же в реакции активен мономер RLi, то ее скорость лимитирует стадия диссоциации димера до мономера



По оценке Брауна³⁶, реакция с участием мономера RLi возможна в том случае, если теплота диссоциации димера RLi не превышает 20 ккал/моль. Автор полагает, что энтальпия диссоциации $(\text{RLi})_2$ не меньше, чем установлено Мортоном⁵⁴ для димера полиизопрениллития (37 ккал/моль). Кроме того, Браун ссылается на данные⁵⁵ о теплоте диссоциации димера триалкилалюминия, составляющей 20,2 ккал/моль, и при этом отмечает, что теплота диссоциации $(\text{RLi})_2$ должна быть заметно выше, поскольку литийалкилы в отличие от триалкилалюминия, ассоциированы в эфирных растворах².

Не отвергая возможности протекания реакций с участием литийалкилов по схеме 2, Браун считает более вероятной схему 3. Как им было показано ранее¹², гексамер литийалкила способен к образованию комплексов с льюисовскими основаниями. Браун допускает, что такие комплексы образуются и с менее основными нуклеофилами: галоидалкилами, oleфинами и другими соединениями. Кажущийся порядок реакции по концентрации RLi и реагирующего с ним вещества зависит от их относительного содержания в растворе и от величины константы равновесия (K_p) в реакции образования комплекса литийалкила с субстратом. Исследования полимеризации, инициированной литийалкилами, проводят в широкой области соотношений между концентрациями RLi и oleфинов. Поэтому, по мнению Брауна, указанные выше примеры расхождений данных о порядке реакции инициирования полимеризации не удивительны.

Критические замечания Брауна в отношении реакционной схемы 1 встретили возражения со стороны некоторых авторов^{56, 57}, отметивших ошибочность расчетов Брауна, основанных на неверных данных Мортон⁵⁴ о теплоте ассоциации и степени ассоциации полиизопрениллития, которая в действительности равна четырем^{54, 51}, а не двум⁵⁴. Далее отмечалось^{56, 57}, что схема 1 оказывается непригодной, как правило, в тех случаях, когда растворителем является не ароматический, а алифатический углеводород.

Ароматические углеводороды, в отличие от алифатических, по-видимому, способны к сольватации литийалкила, хотя и в слабой форме, благодаря образованию π -комплексов^{34, 53}. Об этом свидетельствует сравнение как скоростей полимеризации в тех и других растворителях^{34, 50, 57}, так и УФ спектров растворов втор.-бутиллития в бензоле и в циклогексане⁵⁷. Переменный порядок реакции по литийалкилу и S-образная форма кинетических кривых для стадии инициирования, наблюдаемые в алифатических углеводородах^{51, 52, 57}, объяснены автокатализом реакции вследствие образования перекрестных ассоциатов литийалкила и продуктов его присоединения к мономеру^{56, 57}.

Изложенные соображения авторов^{56, 57} относятся к стадии инициирования полимеризации под действием литийалкилов. Вопрос о применимости реакционной схемы 1 к различным реакциям ассоциированных литийорганических соединений в углеводородных средах пока остается открытым.

III. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ЛИТИЙАЛКИЛОВ

1. Общие положения

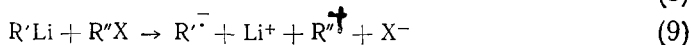
Сильное влияние электронодонорных растворителей на реакционную способность литийалкилов замечено давно. Еще Циглер⁴⁶ указал на резкое ускорение реакции присоединения *n*-бутиллития и других литийалкилов по двойной связи 1,1-дифенилэтилена в диэтиловом эфире, по сравнению с бензольным раствором. В тетрагидрофуране эта реакция протекает практически мгновенно⁵⁸.

При добавлении даже небольших количеств эфира или амина к углеводородному растворителю стадия инициирования литийалкилом полимеризации стирола или диеновых углеводородов также сильно ускоряется^{51, 59–62}, причем в значительно большей мере, чем стадия роста цепи^{51, 54, 62, 63}. Количественно влияние эфиров и аминов на кинетику стадии инициирования полимеризации под действием литийалкилов пока изучено еще недостаточно в связи с высокими скоростями этой стадии в присутствии электронодонорных добавок^{53, 60–62}.

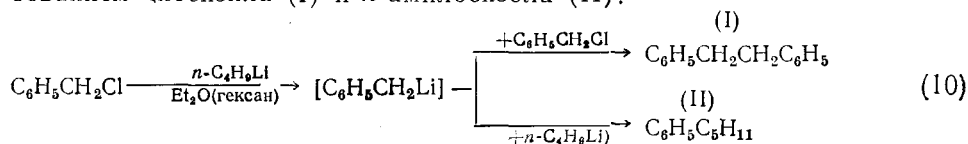
В литературе имеются сведения об активирующем действии электронодонорных растворителей и на другие реакции литийалкилов, например на металлизирование ими углеводородов или на взаимодействие с алкил- и арилгалогенидами. По данным Гильмана^{64, 65}, металлизирование литийалкилами облегчается при переходе от растворов в углеводородах к растворам в диэтиловом эфире и особенно в тетрагидрофуране, что подтверждено в работе Ваака⁶⁶. Еще сильнее повышается нуклеофильная активность литийалкилов под влиянием дитретичных аминов⁶⁷. Комплекс *n*-бутиллития с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином легко металлирует толуол и бензол даже при умеренной температуре.

Реакции литийорганических соединений с алкил- и арилгалогенидами обычно рассматривались с точки зрения органического синтеза. Число кинетических исследований, позволяющих судить о влиянии электронодонорных растворителей на реакции этого типа, невелико. Циглер⁶⁸ отметил двадцатикратное сокращение полупериода реакции между *n*-бутиллитием и *n*-бутилбромидом при ее проведении в диэтиловом эфире вместо бензола. Скорости той же реакции различаются более чем на четыре порядка в *n*-гексане и в его смеси с 1,2-диметоксиэтаном при эквимолярном содержании эфира и литийалкила²¹. В диэтиловом эфире *n*-бутиллитий реагирует с 1-бромоктаном почти в 800 раз быстрее, чем в *n*-гексане²².

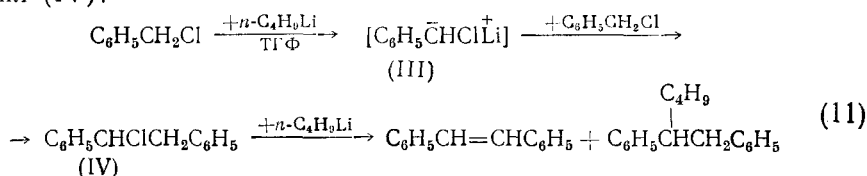
Растворитель способен изменять не только скорость реакции или ее порядок по литийалкилу ^{39, 42, 43, 58}, но и самое направление реакции. Изменение порядка реакции под влиянием растворителя вполне понятно, поскольку от растворителя зависит состояние литийалкила в растворе. Известно также, что в зависимости от типа реагентов и условий проведения реакции, в частности от растворителя, литийорганическое соединение реагирует с алкил- и арилгалогенидами ^{15, 40, 69} либо по гетеролитическому механизму — таковы реакции Вюрца (7) и обмена алкильными радикалами (8), либо по гомолитическому механизму (9).



Положение о возможности изменения направления реакции хорошо иллюстрируют, например, данные Хозга и Луска ⁷⁰, исследовавших реакцию *n*-бутиллития с *n*-бензилхлоридом в нескольких растворителях. В диэтиловом эфире и в *n*-гексане эти реагенты взаимодействуют с образованием дибензила (I) и *n*-амилбензола (II).



При проведении той же реакции в тетрагидрофуране при комнатной температуре помимо I и II получали *транс*-стильбен с выходом ~20%. Если реакция идет по второму направлению, то в качестве промежуточных продуктов образуются карбанионы бензилхлорида (III) и α -хлордибензил (IV):



Дополнительным примером могут служить данные ⁷¹ об изменении механизма инициирования *n*-бутиллитием полимеризации метилакрилата и метилметакрилата при замене *n*-гексана на тетрагидрофуран.

Приведенные факты, конечно, далеко не исчерпывают литературный материал о влиянии растворителей на реакционную способность литийалкилов (см., например, ⁷²).

2. Причины и основные закономерности влияния электронодонорных растворителей на кинетику реакций литийалкилов

Ускорение реакций литийалкилов в электронодонорных растворителях, по сравнению с углеводородными, следует приписать влиянию двух основных факторов: увеличению полярности связи C—Li в результате специфической сольватации лития и понижению степени ассоциации литийорганического соединения. При этом необходимо иметь в виду изменение полярности связи C—Li не только в основном, но и в переходном состоянии ^{4, 22, 69}.

Так, для реакции между этиллитием и бензилхлоридом Вест ⁴⁷ установил наличие кинетического изотопного эффекта ($k^6_{LiEt}/k^7_{LiEt} = 1,029$). Этот факт свидетельствует о существенном ослаблении связи

C—Li в переходном состоянии. Поэтому можно ожидать ускорения подобных реакций при дополнительной поляризации связи C—Li, например вследствие сольватации лития молекулами электронодонорного реагента.

Увеличение полярности связи C—Li в электронодонорных растворителях (или при их добавлении к углеводородам) подтверждено измерениями ИК спектров^{4, 6, 24, 25}, электропроводности⁷³ и диэлектрической проницаемости^{10, 11} растворов RLi, а также измерениями их спектров ЯМР^{4, 15, 26}. С другой стороны, как мы убедились, в присутствии электронодонорного растворителя степень ассоциации литийалкила понижается и, следовательно, число его кинетически активных частиц должно увеличиваться²².

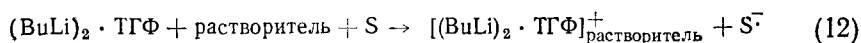
Вопрос о взаимоотношении указанных факторов не вполне ясен, хотя в некоторых исследованиях^{22, 58, 63} снижение степени ассоциации литийорганического соединения рассматривают как наиболее важный фактор ускорения реакции. По-видимому, в каждом конкретном случае этот вопрос необходимо решать особо с учетом специфики механизма исследуемой реакции. В этой связи уместно остановиться на данных^{21, 74} о характере влияния тетрагидрофурана (ТГФ) и других электронодонорных веществ на кинетику реакций *n*-бутиллития с *n*-бутилбромидом и с трифенилметаном.

Зависимости константы скорости первой реакции от содержания в *n*-гексане эфиров с одним и с двумя атомами кислорода были приведены на рис. 1, а и б и объяснены^{21, 22} активным участием в реакции сольватных комплексов ассоциатов *n*-бутиллития, состав и реакционная способность которых определяются сольватационными свойствами электронодонорного соединения.

Скорость указанной реакции наиболее резко изменяется с увеличением содержания эфира при малых его добавках к *n*-гексану: в области молярных отношений эфира и литийалкила (*r*) от 0 до 0,5 для диэтилового эфира или ТГФ и в области *r* < 1 в случае 1,2-диэтоксиди- и 1,2-диметоксиэтана.

Из рис. 1 видно, что скорость реакции между *n*-бутиллитием и *n*-бутилбромидом продолжает расти в случае добавления эфира с одним атомом кислорода и в области *r* > 0,5, хотя и медленнее, чем при значениях *r* < 0,5. Причины этого роста обсуждаются в недавнем кратком сообщении Скреттеса и Истхэма⁷⁵. По их мнению, влияние электронодонорного растворителя на скорость реакции с участием литийалкила в области значений *r*, меньших и больших 0,5, имеет принципиально различный характер. В области *r* < 0,5 эфир (или амин), участвуя в сольватации литийалкила, вызывает распад его ассоциатов на димеры [уравнение (1)].

Увеличение же скорости реакции с ростом концентрации эфира или амина в растворе при *r* > 0,5 авторы⁷⁵ относят за счет проявления не термодинамической, а кинетической функции электронодонорного растворителя, которая состоит в том, что он способствует переносу заряда от литийалкила к субстрату (S), например:



Для описания кинетического эффекта избытка ТГФ или другого эфира (D) над его количеством, требующимся для образования сольвата состава $(\text{BuLi})_2 \cdot \text{D}$, предложено⁷⁵ следующее уравнение:

$$V = k ([D] - 0,5 [\text{RLi}])^\alpha \cdot [\text{RLi}]^\beta \cdot [\text{S}]^\gamma, \quad (13)$$

где α , β и γ — порядки реакции по концентрациям электронодонорной добавки, литийалкила и субстрата. Скреттес и Истхэм⁷⁵ применили

это уравнение для обработки своих²² и некоторых литературных данных с целью определения величины α . В частности, использованы данные²¹ по кинетике реакции *n*-бутиллития с *n*-бутилбромидом в присутствии добавок 1,2-диметоксиэтана при $r > 0,5$, хотя характер зависимости константы скорости от содержания ТГФ и 1,2-диметоксиэтана различен (ср. рис. 1а и 1б). Значение α во всех случаях оказалось близким к единице.

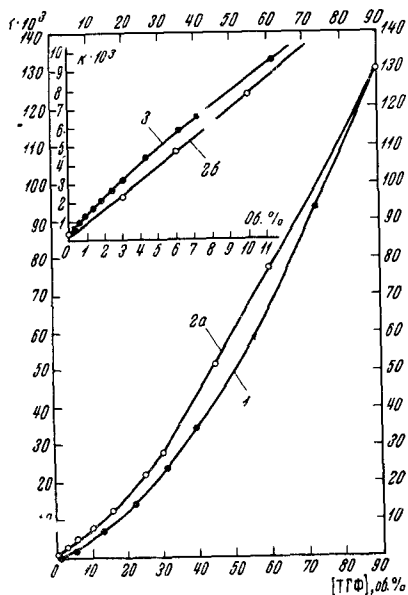


Рис. 3. Зависимость константы скорости металлирования трифенилметана *n*-бутиллитием от содержания ТГФ в *n*-гексане (1) или в диэтиловом эфире (2а и 2б) и от содержания в последнем 1,2-диэтоксигетана (3)

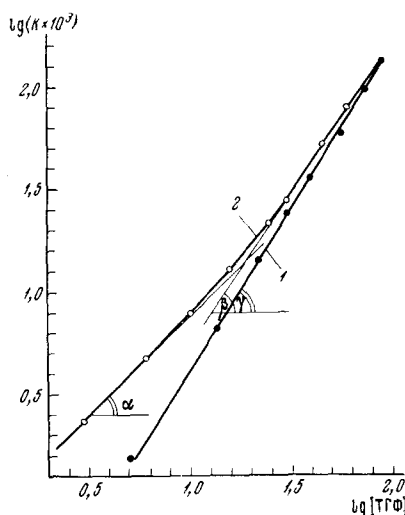


Рис. 4. Определение порядка реакции металлирования трифенилметана *n*-бутиллитием по концентрации ТГФ в *n*-гексане (1) и в диэтиловом эфире (2) ($\lg \alpha = 1,0$; $\lg \beta = 1,45$; $\lg \gamma = 1,6$)

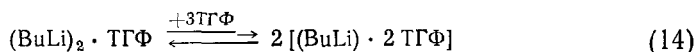
Сами авторы⁷⁵ подчеркивают, что развиваемые ими представления относительно кинетической роли электронодонорного растворителя являются весьма гипотетическими. К тому же, как видно, Скреттес и Истхэм по-прежнему придерживаются мнения о том, что в эфирном растворе литийалкилы димеризуются. Между тем не следует упускать из виду возможность ускорения реакции при добавлении эфира в области $r > 0,5$ за счет дополнительной сольватации ассоциатов литийалкила, сопровождающейся образованием, хотя и в небольшом количестве, новых, более реакционноспособных комплексов литийалкила с льюисовским основанием^{20, 58, 74}.

Рассмотрим теперь, каким образом сказывается добавление ТГФ к *n*-гексану на скорости реакции металлирования трифенилметана *n*-бутиллитием. Как видно из рис. 3, при изменении концентрации тетрагидрофурана ($C_{\text{ТГФ}}$) от 0 до 90 об. % константа скорости (k) непрерывно растет, причем порядок реакции, определенный из графика $\lg k - \lg C_{\text{ТГФ}}$ (рис. 4), равен примерно $3/2$. Детальное исследование области низких концентраций ТГФ (< 2 об. %) показало, что кривая зависимости k от $C_{\text{ТГФ}}$ отсекает на оси абсцисс отрезок, соответствующий $C_{\text{ТГФ}} = 0,36$ об. %, или $0,04 - 0,05$ моль/л. По условиям опытов это отвечает молярному отношению эфира и литийалкила, равному 0,5. Отмеченный факт может служить дополнительным подтверждением предположения²¹ относительно образования тетрагидрофураном сольватных комплексов с *n*-бутиллитием, состав которых соответству-

ет соотношению 1:2. Однако образование таких первичных сольватов, по-видимому, еще недостаточно для сколько-нибудь существенного ускорения реакции металлизации. Ее скорость начинает быстро расти только в присутствии избытка ТГФ по отношению к его количеству, требующемуся для образования указанных сольватов.

Сходную картину наблюдали Ваак и сотр.⁵⁸ при изучении влияния небольших добавок ТГФ к бензолу или гексану на скорость реакции присоединения *n*-бутиллития к 1,1-дифенилэтилену. Ее зависимость от концентрации ТГФ весьма сложна. При данном отношении количеств эфира и литийалкила скорость реакции тем больше, чем выше концентрация литийалкила. Если же при постоянном содержании эфира увеличивать концентрацию *n*-бутиллития, то скорость реакции уменьшается. Ваак⁵⁸ объяснил это тем, что низшие сольваты *n*-бутиллития не эффективны в реакции.

Возникает вопрос, в чем причины столь различного характера влияния ТГФ на кинетику нормальной реакции Вюрца и реакции металлизации трифенилметана можно, например, понять, если считать активной в реакции мономерную форму *n*-бутиллития, увеличению содержания которой в растворе благоприятствует дополнительная сольватация димера литийалкила:



Не исключено, что определенную роль играют явления сольватации переходного состояния. Реакции металлизации, как и реакции изотопного обмена водорода с основаниями, относятся к одному и тому же типу протофильного замещения водорода и протекают по сходному механизму⁷⁶. Переходное состояние процессов этого типа имеет характер карбаниона, о чем, в частности, свидетельствуют результаты определений кинетического изотопного эффекта (КИЭ) для тех и других реакций⁷⁷⁻⁸⁵.

ТАБЛИЦА 1
Относительные константы скорости реакции *n*-бутиллития с *n*-бутилбромидом (I) при $\frac{[\text{D}]}{[n\text{-BuLi}]} = 1$ и с трифенилметаном (II). Температура 25°

Электронодонорная добавка (D)	$k_{\text{отн}}$ реакции		ДП (25°) 88, 87	$\Delta \nu_{\text{OD}}$, см ⁻¹ 17, 18	μ , D (25°) 88, 88, 89
	I ²¹	II ⁷⁴			
Диэтилсульфид	0,018	—	5,72	—	—
Триэтиламин	—	0,012*	2,42	289	0,77
Диэтиловый эфир	0,6	0,067*	4,33	106	1,15
Тетрагидрофуран	1	1**	7,31	115	1,87
1,2-Диэтоксиэтан	26	1,25**	4,89	98	1,65
1,2-Диметоксиэтан	52	—	6,96	93	1,72

* Триэтиламин или диэтиловый эфир 90 об.%; *n*-гексан 10 об. %.

** ТГФ или 1,2-диэтоксиэтан 5 об. %; диэтиловый эфир 85 об. %; *n*-гексан 10 об. %.

тием в ТГФ, триэтиламин и в диэтиловом эфире, а также в смесях последнего с 1,2-диэтоксиэтаном дало одинаковый результат: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 10$ при 25°, хотя скорости реакции в этих растворителях различались до 2500 раз.

В табл. 1 сопоставлены относительные константы скорости ($k_{\text{отн}}$) реакций *n*-бутиллития с *n*-бутилбромидом (I) и с трифенилметаном (II). За единицу в каждом случае принята константа скорости реакции в присутствии добавки ТГФ.

Нет корреляции между $k_{\text{отн}}$ и полярными свойствами растворителей, т. е. их диэлектрическими постоянными (ДП) и дипольными моментами (μ). Это вполне естественно, так как влияние названных растворителей на кинетику обсуждаемых реакций в первую очередь обусловлено специфической

же типу протофильного замещения водорода и протекают по сходному механизму⁷⁶. Переходное состояние процессов этого типа имеет характер карбаниона, о чем, в частности, свидетельствуют результаты определений кинетического изотопного эффекта (КИЭ) для тех и других реакций⁷⁷⁻⁸⁵.

Определение⁷⁴ величины КИЭ ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) реакции металлизации трифенилметана *n*-бутиллитием

сольватацией катиона, имеющей донорно-акцепторную природу. Вместе с тем, этому утверждению не противоречит отсутствие соответствия между величинами $k_{\text{отн}}$ и значениями $\Delta\nu_{\text{OD}}$ (см^{-1}), характеризующими электронодонорные свойства добавок по величине сдвига частоты OD-связи дейтерометанола при образовании им водородной связи с гетероатомом молекулы электронодонора¹⁷. Причина отсутствия параллелизма между k и $\Delta\nu_{\text{OD}}$ состоит в том, что процессы специфической сольватации катионов щелочных металлов очень чувствительны к стерическому фактору^{16, 20, 90, 91}.

Последовательность активирующего эффекта растворителей в их влиянии на реакции *n*-бутиллития (табл. 1) в основном аналогична наблюдаемой и в других органических реакциях анионного типа^{16, 92, 93}. Более высокая активность добавок ТГФ и особенно 1,2-диметоксизэтана по сравнению с диэтиловым эфиром и триэтиламином обнаружена также при измерениях скоростей стадий инициирования⁶¹ и роста цепи анионной полимеризации^{61, 94–96}, а также при анализе структуры полидиенов и состава сополимеров^{19, 61, 97–99}.

Об относительной сольватирующей способности растворителей можно судить по изменению энергии электронного перехода для главной полосы поглощения в спектре высокополярного щелочноорганического соединения^{100–102}. В этой связи отметим, что наблюдается⁷⁴ одинаковая последовательность во влиянии растворителей на скорость реакции металлирования (табл. 1) и на величину батохромного сдвига в спектре поглощения трифенилметиллития. Максимум поглощения в *n*-гексане, триэтиламин и диэтиловом эфире находится соответственно в области 420, 430–435 и 435–440 $m\mu$. Добавление к диэтиловому эфиру 11 об.% ТГФ приводит к батохромному сдвигу на 25 $m\mu$, а 11 об.% 1,2-диэтоксизэтана — к сдвигу на 55 $m\mu$ (ср. также¹⁰³).

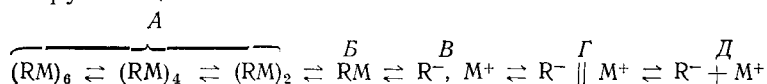
Необходимо обратить внимание на следующую особенность в ряду относительных активностей растворителей, установленную для реакций литийалкилов. Согласно рис. 3 (кривые 2б и 3), в области низких концентраций 1,2-диэтоксизетан активнее, чем ТГФ, однако с увеличением их содержания в диэтиловом эфире последовательность в активности обращается (ср. ход кривых 2а и 3), т. е. становится такой, какая наблюдается обычно^{16, 93, 94}. По-видимому, указанная концентрационная зависимость является следствием неодинакового механизма сольватации щелочного металла тетрагидрофураном и 1,2-диэтоксизетаном^{16, 90, 91}. Отличия в характере сольватации катиона металла этими эфирами, определяющие их относительную активность при малых добавках, нивелируются, когда эфир служит растворителем. Тогда на первый план могут выдвинуться другие факторы, например стерический. Обращение последовательности тех же эфиров наблюдается и в том случае, когда сравнивают их влияние на равновесие в реакции образования натрийдифенила⁹¹, а саму реакцию проводят либо в смесях тетрагидрофурана или 1,2-диэтоксизэтана с *n*-гептаном, либо в условиях, когда каждый из эфиров является растворителем.

Для выявления различий в сольватационных свойствах электронодонорных растворителей значительный интерес представляет изучение реакций в их смесях, поскольку при этом находят отражение явления конкуренции двух растворителей в процессах специфической сольватации. Любопытные сведения получены при измерениях скорости анионной полимеризации в смесях тетрагидрофурана с 1,4-диоксаном¹⁰⁴ и с 1,2-диметоксизетаном⁹⁹, а также при изучении электронных спектров поглощения трифенилметиллития⁷⁴ и 1,1-дифенил-*n*-гексиллития¹⁰² в смесях тетрагидрофурана с простыми алифатическими эфирами.

Данных о кинетике реакций литийалкилов в смесях электронодонорных растворителей пока мало. Установлены⁷⁴ зависимости скорости металлизации *n*-бутиллитием трифенилметана от содержания 1,2-диэтокситана или ТГФ в диэтиловом эфире (рис. 3, кривые 3 и 2а). Конкуренции между двумя эфирами в процессах сольватации лития можно приписать тот факт (рис. 4), что порядок реакции металлизации по концентрации ТГФ по мере увеличения его содержания в диэтиловом эфире изменяется от первого до порядка, равного $3/2$, т. е. приближается к значению порядка реакции по ТГФ в его смесях с *n*-гексаном, примерно равного $3/2$.

3. О реакционноспособных формах литийалкилов в электронодонорных растворителях

При рассмотрении вопроса о реакционноспособных формах литийалкилов в электронодонорных растворителях надо принимать во внимание не только степень ассоциации, уровень и характер сольватации литийорганического соединения, но также возможность различного состояния и неодинаковой степени диссоциации ионной пары^{16, 90, 91, 105–107}. Учитывая это, Эбель¹⁰⁸ предлагает следующую схему изменения состояния RM в растворе и характера связи $C-M$ в зависимости от растворителя, природы щелочного металла (M) и алкильной группы R .



где A — ассоциаты RM , B — молекула с ковалентной связью $C-M$; B и Γ — контактная и разделенная растворителем ионные пары; D — свободные ионы. Сольватация ассоциатов и ионов в схеме не показана.

Как уже отмечалось, при обсуждении кинетики реакций литийалкилов в присутствии эфира или амина обычно используют реакционную схему 1 (стр. 1839), т. е. считают реакционноспособной лишь мономерную форму литийалкила (B)^{39, 58, 66, 109}. Браун³⁶ полагает, что это неверно применительно не только к углеводородным, но и к электронодонорным растворителям.

До недавнего времени предположение Брауна^{4, 36} о возможности активного участия в реакции ассоциатов литийорганических соединений не было подкреплено экспериментальным материалом, если не принимать во внимание упомянутые выше (стр. 1845) результаты Истхэма и Гибсона^{15, 22} (см. также^{93, 110, 111}). Более четкое подтверждение вывода Брауна нашли в работе Ваака¹¹². В ней изучена кинетика реакций металлизации трифенилметана фениллитием и кинетика его присоединения к 1,1-дифенилэтилену в тетрагидрофуране. Порядок этих реакций по концентрации фениллития равен $0,65 \pm 0,03$, т. е. точность определения порядка позволяет с уверенностью утверждать, что он не равен ни 1, ни 0,5. Анализ возможных механизмов реакции и соответствующих им порядков с учетом димерного состояния фениллития в ТГФ привел авторов¹¹² к выводу об участии в указанных реакциях как димера, так и мономера фениллития, находящихся в равновесии:



Скорость реакции выражается уравнением:

$$\frac{V}{[S]} = k_1 \cdot K_p \left(\frac{[PhLi]}{2} \right)^{1/2} + k_2 \cdot \left(\frac{[PhLi]}{2} \right) \quad (16)$$

где k_1 и k_2 — соответственно константы скорости реакции с участием мономера и димера, K_p — константа равновесия диссоциации димера, а $[S]$ и $[PhLi]$ — концентрации реагентов.

На основании этих результатов Ваак¹¹² пришел к общему заключению о том, что в зависимости от концентрации RLi и соотношения констант скоростей реакции с участием мономера и ассоциатов ее порядок по концентрации RLi может изменяться в пределах от 1 до $1/n$, где n — степень ассоциации RLi в данном растворителе.

Состояния Γ и D (по схеме Эбея) связи $C-M$, в том числе $C-Li$, в последнее время стали учитывать применительно к активным центрам растущих полимерных цепей при рассмотрении кинетики и механизма анионной полимеризации в электронодонорных растворителях. Это особенно четко показано работами Шварца и Шульца (см. обзоры¹¹³⁻¹¹⁵).

Что же известно относительно участия свободных карбанионов в реакциях литийалкилов?

Электропроводность углеводородных растворов литийалкилов чрезвычайно мала⁶³, и даже в присутствии электронодонорных добавок остается весьма низкой⁷³. Браун⁴ допускает возможность частичного протекания реакции RLi по механизму свободных карбанионов в среде с высокой сольватирующей способностью (см. схему 4), стр. 1840). Однако предпринятые в нескольких работах^{39, 63, 112} попытки объяснить обнаруженные кинетические закономерности участием свободных карбанионов литийалкила и даже фениллития успеха не имели.

Рассматривая вопрос о реакционноспособных формах литийалкилов в электронодонорных растворителях, надо иметь в виду, что обязанные последним кинетические эффекты зависят не только от состояния литийорганических соединений в растворах, но и от механизмов и других специфических особенностей реакций.

Подводя общий итог изложенному, необходимо подчеркнуть, что, хотя основные причины и закономерности влияния электронодонорных растворителей или их добавок на реакционную способность литийалкилов выяснены, некоторые вопросы, связанные с этой актуальной проблемой пока остаются дискуссионными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, «Наука», М., 1969.
2. G. E. Coates, Organometallic compounds, Vol. 1, Methuen, L., 1967.
3. И. Б. Голованов, А. Н. Пискунов, Усп. химии, **35**, 563 (1966).
4. T. L. Brown, Adv. Organometal. Chem., **3**, 365 (1965).
5. S. Bywater, Adv. Polymer. Sci., **4**, № 1, 66 (1965).
6. А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Г. М. Тимофеев, К. А. Кочешков, ДАН, **151**, 1131 (1963).
7. Т. В. Талалаева, М. М. Надь, К. А. Кочешков, Там же, **109**, 101 (1956).
8. Т. В. Талалаева, А. Н. Родионов, К. А. Кочешков, Там же, **140**, 847 (1961).
9. Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ЖОХ, **29**, 222 (1959).
10. Z. K. Cheema, G. W. Gibson, J. F. Eastham, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3517 (1963).
11. F. A. Settle, M. Haggerty, J. F. Eastham, Там же, **86**, 2076 (1964).
12. T. L. Brown, R. L. Gerteis, D. A. Barus, J. A. Ladd, Там же, **86**, 2135 (1964).
13. C. G. Screttas, J. F. Eastham, Там же, **87**, 3276 (1965).
14. Б. А. Долгопосок, В. А. Крончев, Н. И. Николаев, ДАН, **110**, 789 (1956).
15. J. F. Eastham, F. A. Settle, C. G. Screttas, Lithium alkyl exchange equilibria. Exchange Reactions, Vienn, 1965, p. 335.
16. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, Усп. химии, **36**, 269 (1967).
17. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., **9**, 204, 215 (1941).

18. И. М. Гинзбург, Э. С. Петров, А. И. Штенштейн, ЖОХ, 34, 2204 (1964).
19. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., 40, 73 (1959).
20. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 150, 1051 (1963).
21. А. И. Штенштейн, Е. А. Коврижных, В. М. Басманова, Кинетика и катализ, 7, 953 (1966).
22. J. F. Eastham, G. W. Gibson, J. Am. Chem. Soc., 85, 2171 (1963).
23. J. A. Dixon, P. A. Gwinner, D. C. Lini, Там же, 87, 1379 (1965).
24. А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, К. А. Кочешков, ДАН, 136, 369 (1961).
25. А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, К. А. Кочешков, Там же, 143, 371 (1962).
26. L. M. Seitz, T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 88, 2174 (1966).
27. H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, J. Org. Chem., 19, 1034 (1954).
28. H. Gilman, B. J. Gay, Там же, 22, 447, 1165 (1957).
29. A. A. Rembaum, Shiao-Ping-Siao, N. Indictor, J. Polymer Sci., 56, N 163, s. 17 (1962).
30. H. Gilman, G. L. Schwebke, J. Organometal. Chem., 4, 483 (1965).
31. M. Morton, A. A. Rembaum, J. L. Hall, J. Polymer Sci., A1, 461 (1963).
32. M. Morton, E. E. Bostick, R. G. Clarke, Там же, A1, 475 (1963).
33. L. J. Fetters, Там же, B2, 425 (1964).
34. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 146, 368 (1962).
35. D. Margerison, J. P. Newport, Trans. Faraday Soc., 59, 2058 (1963).
36. T. L. Brown, J. Organometal. Chem., 5, 191 (1966).
37. T. L. Brown, J. A. Ladd, Там же, 2, 373 (1964).
38. P. West, R. Waack, J. Am. Chem. Soc., 89, 4395 (1967).
39. R. Waack, P. West, J. Organometal. Chem., 5, 188 (1966).
40. Ф. С. Дзячковский, А. Е. Шилов, Усп. химии, 35, 699 (1966).
41. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 38, 1891 (1960).
42. A. G. Evans, D. B. George, J. Chem. Soc., 1961, 4653.
43. A. G. Evans, N. H. Rees, Там же, 1963, 6039.
44. M. A. Weiner, C. Vogel, R. West, Inorg. Chem., 1, 654 (1962).
45. R. A. H. Casling, A. G. Evans, N. H. Rees, J. Chem. Soc., (B), 1966, 519.
46. K. Ziegler, F. Grossman, H. Kleiner, O. Schafer, Ann. Chem., 473, 1, (1929).
47. R. West, W. Glaze, J. Chem. Phys., 34, 685 (1961).
48. A. G. Evans, C. R. Gore, N. H. Rees, J. Chem. Soc., 1965, 5110.
49. T. L. Brown, J. A. Ladd, G. N. Newman, J. Organometal. Chem., 3, 1 (1965).
50. H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., A3, 163 (1965).
51. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 42, 2884 (1964).
52. A. F. Johnson, D. J. Worsfold, J. Polymer Sci., A3, 449 (1965).
53. K. F. O'Driscoll, E. N. Ricchezza, J. E. Clark, Там же, A3, 3241 (1965).
54. M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, Там же, C1, 311 (1963).
55. A. W. Laubengayer, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., 63, 477 (1941).
56. А. Р. Гантмахер, Доктор. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968.
57. S. Bywater, D. J. Worsfold, J. Organometal. Chem., 10, 1 (1967).
58. R. Waack, M. A. Doran, P. E. Stevenson, Там же, 3, 481 (1965).
59. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопосок, Е. М. Кузнецова, ДАН, 130, 1253 (1960).
60. F. J. Welch, J. Am. Chem. Soc., 82, 6000 (1960).
61. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 139, 899 (1961).
62. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564 (1962).
63. F. Vanderman, H. Sinn, Makromol. Chem., 96, 150 (1966).
64. H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Org. Chem., 22, 687 (1957).
65. H. Gilman, S. Gray, Там же, 23, 1476 (1958).
66. R. Waack, P. West, J. Am. Chem. Soc., 86, 4494 (1964).
67. G. G. Eberhardt, W. A. Butte, J. Org. Chem., 29, 2928 (1964).
68. K. Ziegler, H. Colonius, Ann. Chem., 479, 135 (1930).
69. О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 36, 34 (1967).
70. D. F. Hoeg, D. L. Lusk, J. Organometal. Chem., 5, 1 (1966).
71. T. Tsurata, N. Kawabata, Makromol. Chem., 86, 231 (1965).
72. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 37, 2162 (1968).
73. А. Х. Багдасарьян, В. М. Фролов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, ДАН, 162, 1293 (1965).
74. Е. А. Коврижных, Ф. С. Якушин, А. И. Штенштейн, Кинетика и катализ, 9, 5 (1968).
75. G. G. Screttas, J. F. Eastham, J. Am. Chem. Soc., 88, 5668 (1966).

76. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, М., 1960.
77. H. F. Ebel, G. Ritterbusch, *Ann. Chem.*, **704**, 15 (1967).
78. D. Bryce-Smith, V. Gold, D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2743.
79. D. A. Shirley, K. R. Barton, *Tetrahedron*, **22**, 515 (1966).
80. D. A. Shirley, J. P. Hendrix, *J. Organometal. Chem.*, **11**, 217 (1968).
81. Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, *Кинетика и катализ*, **1**, 489 (1960).
82. А. И. Шатенштейн, Ф. С. Якушин, М. И. Аршинова, Е. А. Яковлева, Там же, **5**, 1000 (1964).
83. A. Streitwieser, W. C. Langworthy, D. E. Van Sickle, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 251 (1962).
84. Н. Н. Зацепина, И. Ф. Тупицын, Л. С. Эфрос, *ЖОХ*, **34**, 4064 (1964).
85. И. Ф. Тупицын, Н. К. Семенова, *Сб. Химия и технология изотопов, «Химия», Л.*, 1967, стр. 206.
86. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, ИЛ, М., 1958.
87. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *ЖОХ*, **36**, 1822 (1966).
88. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ю. Б. Клетник, *Справочник по дипольным моментам*, Ростов на Дону, 1961.
89. И. П. Гольдштейн, Э. С. Петров, Е. Н. Гурьянова, А. И. Шатенштейн, *Ж. структ. химии*, **7**, 222 (1966).
90. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, *ДАН*, **161**, 889 (1965).
91. Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *Теорет. и эксперим. химия*, **1**, 347 (1965).
92. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, К. Г. Янова, Е. А. Яковлева, *ДАН*, **151**, 353 (1963).
93. А. И. Шатенштейн, В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, *ЖОХ*, **36**, 2040 (1966).
94. Е. А. Коврижных, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, *Сб. Карбоцепные соединения*, М., 1963, стр. 183.
95. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, *ДАН*, **159**, 1066 (1964).
96. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Там же, **158**, 876 (1964).
97. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых и др., Там же, **149**, 1067 (1963).
98. С. П. Миценгендлер, К. М. Алиев, Л. Л. Данциг, А. А. Коротков, *Высокомолекуляр. соед.*, **5**, 212 (1963).
99. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Там же, **8**, 681 (1966).
100. A. Streitwieser, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2633 (1963).
101. J. F. Garst, D. Walmsley, C. Hewitt, W. A. Richards, E. R. Zabolotny, Там же, **86**, 412 (1964).
102. R. Waack, M. A. Doran, P. E. Stevenson, Там же, **88**, 2109 (1966).
103. E. Warhurst, R. Wittaker, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 707 (1966).
104. M. Van Beylen, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **70**, 157 (1966).
105. R. V. Slates, M. Szwarc, Там же, **69**, 4124 (1965).
106. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 307 (1966).
107. Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *Теоретич. и эксперим. химия*, **4**, 416 (1968).
108. H. F. Ebel, *Tetrahedron*, **21**, 699 (1965).
109. D. E. Applequist, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 743 (1963).
110. В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, *ЖОХ*, **37**, 101 (1967).
111. В. А. Бессонов, П. П. Алиханов, Е. Н. Гурьянова, А. П. Симонов, И. О. Шапиро, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, *ЖОХ*, **37**, 109 (1967).
112. R. Waack, P. West, M. A. Doran, *Chem. a. Ind.*, **1966**, 1035.
113. А. А. Арест-Якубович, *Сб. Успехи химии полимеров*, М., 1966, стр. 5.
114. M. Szwarc, J. Smid, *Progress in reaction kinetics*, Pergamon, N. Y., **2**, 1964; *Хим. и технолог. полим.*, **1965**, № 5, 3.
115. Д. Ворсфольд, Там же, **1967**, № 1, 40.