

УДК 542.61 : 541.8

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ЗАМЕЩЕНИЯ В ПРОТОННЫХ И ДИПОЛЯРНЫХ  
АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ\*

А. Д. Паркер

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2203
II. Влияние растворителя на скорости реакций	2205
III. $S_N2$ -реакции различных зарядных типов	2217
IV. $S_N2$ -реакции в смесях протонных и диполярных аprotонных растворителей	2232
V. Реакционная способность органических соединений в анион-дипольных $S_N2$ -реакциях	2235
VI. Влияние растворителя на энтропию и энタルпию активации	2240
VII. Реакция Финкельштейна в диметилформамиде	2242
VIII. Некоторые соотношения линейности свободных энергий	2244

## I. ВВЕДЕНИЕ

Бимолекулярные реакции типа (1) между анионами и полярными молекулами в диполярных аprotонных растворителях протекают намного быстрее, чем в протонных средах<sup>1</sup>.



Установление этого факта привело к пересмотру взглядов на реакции с участием анионов<sup>2-4</sup>. Сравнение скоростей  $S_N2$ -реакций в протонных и диполярных аprotонных растворителях позволяет сделать некоторые новые выводы о механизме реакций, нуклеофильности реагентов, подвижности отщепляющихся групп, пространственных эффектах, солевых эффектах и влиянии растворителя. Настоящая статья посвящена такого рода сравнению протонных и диполярных аprotонных растворителей.

Протонные растворители, например вода, метанол, формамид, уксусная кислота и аммиак, способны образовывать водородные связи. Диполярные аprotонные растворители водородных связей не образуют, однако их молекулы высоко полярны<sup>2</sup>. При сравнении протонных и диполярных аprotонных растворителей мы будем рассматривать только те растворители, которые имеют диэлектрическую проницаемость больше 15. Этот выбор является произвольным<sup>2</sup>, однако он необходим, поскольку в растворителях с более низкой диэлектрической проницае-

\* Advances in Physical Organic Chemistry, vol. 5, ed. V. Gold, Academic Press, London - New York, 1967. Перев. с англ. К. П. Бутина и А. Н. Кашина под ред. И. П. Белецкой.

ТАБЛИЦА 1

## Свойства некоторых диполярных аprotонных растворителей и формамида

Физические свойства	$\text{HCONH}_2$	$\text{HCONMe}_2$	$\text{CH}_3\text{CONMe}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SO}$	$\text{CH}_3\text{CND}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{POe,ж}$
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	2,55	—61	—20	18,55	—45	7
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	193	152,5	165,5	189	81,6	121(19 $\text{мм}$ )
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,4453	1,4272	1,4356 <sup>a</sup>	1,4783	1,3416	1,458
Диэлектрическая постоянная при $25^{\circ}$	109,5	37,6	37,8	48,9 <sup>b</sup>	37,5	30 <sup>c</sup>
Дипольный момент, дебаи	3,68	3,82	3,79	4,3	3,37	5,54 <sup>c</sup>
Удельный вес, $25/4^{\circ}$	1,1296	0,9439	0,9448 <sup>d</sup>	1,1000	0,7828	1,014 <sup>c</sup>
Вязкость при $25^{\circ}$ , $\text{сн}$	3,31	0,802	1,92	2,000	0,34	3,34 <sup>c</sup>
Поверхностное натяжение при $20^{\circ}$ , $\text{дин}/\text{см}^2$	—	35,2 <sup>a</sup>	—	46,2	38,5	—

<sup>a</sup> При  $25^{\circ}$ . <sup>b</sup> При  $15,5^{\circ}$ . <sup>c</sup> При  $20^{\circ}$ . <sup>d</sup> При  $30^{\circ}$ . <sup>e</sup> См.<sup>3</sup>. <sup>f</sup> См.<sup>4</sup>. <sup>g</sup> См.<sup>7</sup>. <sup>h</sup> См.<sup>8</sup>.

мостью ассоциация ионов выражена настолько сильно, что очень трудно наблюдать ионы, разделенные растворителем. Наиболее часто употребляемыми диполярными аprotонными растворителями являются: диметилформамид (ДМФ), диметилацетамид (ДМАЦ), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфотриамид, диокись тетрагидротиофена

ТАБЛИЦА 2

## Некоторые эмпирические параметры полярности растворителей

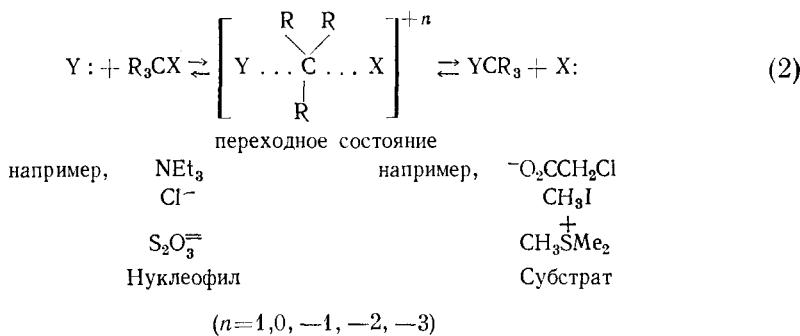
Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, $25^{\circ}$	$E_T^0$ , ккал/моль $25^{\circ}$	$Z^b$ , ккал/моль $25^{\circ}$	$Y^c$ $25^{\circ}$	$\Omega^d$ $30^{\circ}$	$S^e$ $25^{\circ}$	$\log k^f_{\text{ион}}$ , (сек $^{-1}$ ) $75^{\circ}$
$\text{H}_2\text{O}$	78,5	63,1	94,6	3,493	—	0,1540	-1,180
$\text{HCONH}_2$	109,5	56,6	83,3	0,604	—	0,0463	—
$\text{CH}_3\text{OH}$	32,6	55,5	83,6	—1,090	0,845	0,0499	-2,796
$\text{HCONHCH}_3$	182,4	54,1	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	24,3	51,9	79,6	—2,033	0,717	0,000	-3,204
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	38,6 <sup>g</sup>	46,3	—	—	0,680	-0,134	-3,921
ДМСО	48,9 <sup>g</sup>	45,0	71,1	—	—	—	-3,738
Сульфолан	44,0 <sup>h</sup>	44,0	—	—	—	—	—
ДМФ	36,7	43,8	68,5	—	0,620	-0,1416	-4,298
Ацетон	20,5	42,2	65,7	—	0,619	-0,1748	-5,067
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	34,6	42,0	—	—	—	-0,218	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	25,2	42	—	—	—	—	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	30 <sup>k</sup>	—	62,8 <sup>k</sup>	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CN}$	37,5 <sup>g</sup>	46,0	71,3	—	0,692	-0,104	-4,221

\* См.<sup>5</sup>. <sup>b</sup> Энергия перехода, полученная из спектра бетаника N-фенилпирдиния в данном растворителе<sup>9</sup>. <sup>c</sup> Энергия перехода, полученная из спектра иодистого 1-этил-4-метоксикарбонилпирдиния<sup>10</sup>. <sup>d</sup> Из скоростей  $S_N1$ -сольволиза галоидных алкилов и тозилатов<sup>11</sup>. <sup>e</sup> Из соотношения эндо- и экзо-изомерных продуктов реакции Дильса — Альдера между цис-1,2-дигидро-1,2-дигидро-3-оксопираном и метилакрилатом в разных растворителях<sup>12</sup>. <sup>f</sup> Эмпирический обобщенный параметр Браунштейна<sup>13</sup>, характеризующий полярность. <sup>g</sup> Из скоростей ионизации *p*-метоксифенофил-*p*-толуолсульфоната<sup>14</sup>. <sup>h</sup> При  $20^{\circ}$ . <sup>i</sup> При  $30^{\circ}$ . <sup>k</sup> См.<sup>7</sup>.

(сульфолан), диметилсульфон, ацетон, нитрометан, ацетонитрил, нитробензол, двуокись серы, пропиленкарбонат и N-метилпирролидон-2. Конечно, применяются и многие другие растворители диполярного типа, но вследствие того, что ДМФ, ДМАЦ, ацетонитрил, ДМСО и ацетон дешевы и легко доступны, именно они и были выбраны для большинства исследований. В табл. 1 приведены некоторые физические константы наиболее употребимых диполярных аprotонных растворителей. В табл. 2 даны эмпирические параметры, характеризующие «полярность» растворителей. Эти данные взяты, главным образом, из интересной статьи Рейгарда<sup>5</sup> по влиянию полярности растворителя на скорость реакции.

Большая часть данной статьи посвящена  $S_N2$ -реакциям, или более точно — бимолекулярному нуклеофильному замещению у насыщенного атома углерода<sup>15, 16</sup>. Эта обманчиво простая реакция (схема 2) уже в течение многих лет привлекает внимание химиков, поскольку ее детальное изучение приносит пользу многим областям химии. Особенно значительный вклад в изучение этой реакции сделан Хьюзом и Ингольдом<sup>15</sup>. В результате их работ стали более понятными механизм реакции, пространственные эффекты, полярные влияния заместителей, солевые эффекты и влияние растворителя.

В общем случае  $S_N2$ -реакция (2) является одностадийным процессом, который может протекать через переходные состояния различных зарядных типов, например,  $-3, -2, -1, 0$  или  $+1$ , имеющие заряд более положительный, более отрицательный или такой же, как и реагенты<sup>17</sup>. Поскольку структура переходного состояния реакций типа  $S_N2$  известна более точно по сравнению со структурой переходного состояния в любой другой реакции,  $S_N2$ -реакции служат прекрасной моделью для изучения и объяснения кинетики бимолекулярных реакций в растворе<sup>18, 19</sup>:



В настоящей статье мы рассмотрим влияние протонных и диполярных аprotонных растворителей на скорость  $S_N2$ -реакций различных зарядных типов<sup>20</sup>; между анионом и полярной молекулой, между анионом и катионом, между двумя полярными молекулами и между полярной молекулой и катионом.

## II. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

### A. Основные принципы

Удельная скорость химической реакции зависит от разности между стандартной свободной энергией реагентов и переходного состояния; поэтому проблема влияния растворителя на скорость реакций сводится

к определению свободных энергий, энтропий и энталпий сольватации реагентов и переходных состояний<sup>5, 19, 21-24</sup>.

Любое рассмотрение влияния растворителя на скорость реакций или равновесия необходимо начинать с рассмотрения относительных коэффициентов активности\* реагентов, переходных состояний и продуктов реакции ( ${}^0\gamma_i^S$ )<sup>22, 23, 25</sup>. В некоторых случаях коэффициенты активности в данном растворителе известны или могут быть предсказаны, и, как указано в конце настоящей статьи, вполне вероятно, что большое количество данных по кинетике реакций в растворе и равновесиям, например, растворимости, кислотно-основной силе, ассоциации ионов, комплексообразованию, редокс-потенциалам и т. д., можно свести к небольшому числу «констант», которые затем можно использовать в уравнениях линейности свободных энергий<sup>2, 3, 25</sup>.

Относительные коэффициенты активности определяются<sup>25</sup> таким образом, что  ${}^0\gamma^S$  отражает изменение стандартного химического потенциала ( $\mu$ ) растворенного вещества  $i$  (идеальный с точки зрения закона Генри одномолярный раствор) при переходе от произвольно выбранного растворителя, относительно которого производится сравнение, к другому растворителю  $S$ . Индексы  $0$  и  $S$  относятся к растворителю сравнения и данному растворителю, соответственно,

$$\bar{\mu}_i^S = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln {}^0\gamma_i^S \quad (3)$$

Относительные коэффициенты активности можно использовать для описания реакций в рамках теории абсолютных скоростей, в которой предполагается существование равновесия между реагентами и переходным состоянием  $X^\ddagger$ . Если трансмиссионный коэффициент равен единице, то скорость реакции определяется произведением фактора частоты  $kT/h$  и концентрации переходного состояния  $X^\ddagger$ ;

$$\text{скорость} = \frac{kT}{h} [X^\ddagger] \quad (4)$$

Для бимолекулярной реакции  $A + B \rightleftharpoons [X^\ddagger] \rightarrow \text{продукты}$ , в растворителе  $S[X^\ddagger]$  определяется уравнением (5), где  $K^\ddagger$  — термодинамическая константа равновесия между переходным состоянием и реагентами:

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \frac{{}^0\gamma_A^S {}^0\gamma_B^S}{{}^0\gamma_{X^\ddagger}^S} \quad (5)$$

Отсюда:

$$\text{скорость} = [A][B] \frac{kT}{h} K^\ddagger \frac{{}^0\gamma_A^S {}^0\gamma_B^S}{{}^0\gamma_{X^\ddagger}^S} \quad (6)$$

Удельная константа скорости в растворителе  $S$  определяется соотношением:

$$k^S = \frac{kT}{h} K^\ddagger \frac{{}^0\gamma_A^S {}^0\gamma_B^S}{{}^0\gamma_{X^\ddagger}^S} \quad (7)$$

Для стандартного растворителя, по определению,  ${}^0\gamma_i^S = 1$ , поэтому

$$k^0 = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (8)$$

\* В оригинале использован термин «Solvent activity coefficient», т. е. «растворительный» коэффициент активности. (Прим. перев.)

и, следовательно, константы скорости в разных растворителях связаны соотношением:

$$k^S = k^0 \frac{\gamma_A^S \gamma_B^S}{\gamma_{X^+}^S} \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет количественно предсказывать влияние растворителей на скорость реакций  $S_N2$ . К сожалению, в настоящее время определено лишь очень небольшое число величин  $\gamma_i^S$  для тех соединений и растворителей, которые интересны с точки зрения химика-органика. Ясно, что до тех пор, пока не будут прямо или косвенно определены величины  $\gamma_i^S$  для анионов, катионов, нейтральных молекул и переходных состояний, точная интерпретация влияния растворителей на скорости и равновесия не будет возможной.

Ниже, на основании некоторых предположений, будет показано, как можно оценить величину  $\gamma_i^S$  для анионов, катионов и переходных состояний и каким образом величины  $\gamma_i^S$  могут быть применены в физической органической химии. Большинство этих предположений основано на некоторых предварительных и иногда полуколичественных наблюдениях. Несомненно, необходимы более широкие и тщательные исследования, поэтому задача настоящей работы состоит не в том, чтобы дать окончательный ответ на вопрос о влиянии растворителя на скорости реакций, а в том, чтобы указать одно из направлений, в котором могут проводиться дальнейшие исследования.

В реакциях  $S_N2$  реагенты могут быть анионами, полярными молекулами или катионами, поэтому переходные состояния можно также рассматривать как анионы, молекулы или катионы. Для объяснения влияния эффектов, наблюдаемых при переходе от диполярных аprotонных к протонным растворителям на скорость реакции (2) необходимо рассмотреть изменение сольватации (т. е. изменение химического потенциала) каждой из этих частиц. Неправильно было бы считать, что необходимо рассматривать лишь сольватацию заряженных молекул. Верно, что энергия сольватации ионов по меньшей мере на порядок величины превышает энергию сольватации диполярных молекул, однако различие (т. е.  $RT \ln \gamma_i^S$ ) между энергиями сольватации частицы  $i$  в двух растворителях может быть больше для полярных молекул, чем для ионов<sup>24, 26</sup>. Часто величины  $\gamma_i^S$  для полярных молекул равны  $\sim 10^2$ <sup>27</sup>. Константа в уравнении Генри для бромистого метила в воде<sup>28</sup> в 128 раз больше, чем в диполярном аprotонном растворителе нитробензоле<sup>29</sup>. Иодистый метил очень плохо растворим в воде (1,39 вес. % при 20°), тогда как с диметилформамидом он смешивается, вероятно, во всех отношениях. Это означает, что стандартный химический потенциал иодистого метила в воде гораздо больше, чем в ДМФ и что  $\gamma_{MeI}^W$  в воде (W) по сравнению с ДМФ (D) превышает 10<sup>2</sup>. Если бы единственным фактором, влияющим на скорость, являлась сольватация иодистого метила, то  $S_N2$ -реакции иодистого метила в воде проходили бы в 10<sup>2</sup> раз быстрее, чем в ДМФ. При рассмотрении причин того, почему  $S_N2$ -реакции (2) между анионами и нейтральными молекулами в ДМФ протекают в 10<sup>2</sup>—10<sup>8</sup> раз быстрее, чем в воде, необходимо принимать во внимание сольватацию органического субстрата, которая обусловливает также его растворимость.

В данной статье мы коснемся различий между скоростями  $S_N2$ -реакций в протонных и диполярных аprotонных растворителях. По этой причине мы выбрали диполярный аprotонный растворитель — диметилфор-

мамид в качестве растворителя сравнили и приняли в качестве стандартного состояния гипотетически идеальный одномолярный раствор в ДМФ при 25°<sup>25</sup>. Все относительные коэффициенты активности, обозначенные  $\gamma_i^S$ , отнесены к этому стандартному состоянию, за исключением некоторых специально отмеченных случаев.

### Б. Сольватация полярных молекул

Диметилформамид является прекрасным растворителем; было найдено, что почти все без исключения полярные молекулы, особенно те, которые не являются сильными акцепторами Н-связей, гораздо лучше растворимы в ДМФ (и ДМСО), чем в воде, метаноле или формамиде<sup>2,3</sup>. Три последних растворителя являются одновременно донорами и акцепторами водородных связей, поэтому в жидкой фазе они образуют в высокой степени упорядоченные структуры с водородными связями<sup>30</sup>. Значительно более высокая диэлектрическая проницаемость N-метилформамида ( $\epsilon=185$ ) по сравнению с ДМФ ( $\epsilon=36$ ) частично объясняется<sup>8</sup> структурой с водородными связями, характерной для первого растворителя. Растворение в протонном растворителе полярного вещества, не являющегося ни донором, ни акцептором водородных связей, вызывает некоторые нарушения в структуре растворителя<sup>24</sup>. Поэтому стандартный химический потенциал полярного соединения в протонных растворителях несколько отличается от потенциала, который можно было бы ожидать на основании рассмотрения чисто электростатических взаимодействий.

Диметилформамид и подобные растворители, например, диметилсульфоксид, имеют высокие константы Труттона и дипольные моменты (табл. 1 и<sup>2,3</sup>), поэтому можно предположить, что между молекулами растворителя имеется сильное диполь-дипольное взаимодействие, однако нельзя ожидать, что ассоциаты в этих растворителях подобны ассо-

ТАБЛИЦА 3

Относительные коэффициенты активности  $\gamma_i^S$  полярных соединений в воде (W), метаноле (M) и формамиде (F), отнесенные к стандартному состоянию—одномолярному раствору в диметилформамиде при 25°.

Растворенное вещество	$D_{\gamma_i^S}^W$	$D_{\gamma_i^S}^M$	$D_{\gamma_i^S}^F$
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ - <i>p</i>	—	6 <sup>a,г,е</sup>	—
$\text{CH}_3\text{Cl}$	18,2 <sup>a,б</sup>	4 <sup>a,б</sup>	—
$\text{CH}_3\text{Br}$	—	—	2 <sup>б,г</sup>
$\text{CH}_3\text{I}$	$>10^{2a,г}$	—	10 <sup>б,г</sup>
$\text{C}_2\text{H}_4$	21,5 <sup>a,б</sup>	1 <sup>a,б</sup>	—
$2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$	$>10^{2a,г}$	$>10^{a,г}$	—
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	$>10^{2a,г}$	13 <sup>a,г</sup>	32 <sup>а,г</sup>
$[2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}]_2$	$>10^{2a,г}$	42 <sup>a,г</sup>	—
Ферроцен	2,10 <sup>a,г,д</sup>	6,3 <sup>a,г</sup>	—

<sup>a</sup> Оценка по относительной растворимости в ДМФ и данном растворителе.

<sup>б</sup> Данные<sup>27</sup> и E. I. Du Pont de Nemours and Co., A Review of Catalytic and Synthetic Application for DMF and DMAc, 1959.

<sup>в</sup> Определено из данных по распределению.

<sup>г</sup> R. Alexander, E. K. A. J. Parker (неопубл. данные).

<sup>д</sup> См.<sup>31</sup>.

<sup>е</sup> При 0°.

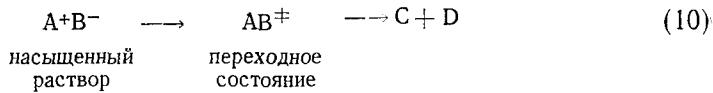
циатам, существующим в протонных растворителях. Вследствие этого, растворенные полярные молекулы гораздо легче включаются в структуру этих растворителей, чем в структуру протонных растворителей, и, следовательно, стандартный химический потенциал полярных молекул в протонных растворителях обычно больше, чем в диполярных аprotонных растворителях, т. е., как отмечалось выше, эти молекулы менее растворимы в протонных растворителях.

В табл. 3 представлены относительные коэффициенты активности некоторых полярных молекул, отнесенные к стандартному состоянию — одномолярному раствору в ДМФ. Конечно, имеющихся данных очень мало, однако наши качественные наблюдения, касающиеся растворимости органических соединений, позволяют предположить, что большинство полярных органических молекул, которые не являются сильными донорами или акцепторами Н-связей, в 2—50 раз лучше сольватированы ДМФ, чем метанолом или формамидом.

## В. Сольватация переходных состояний

### 1. Реакции $S_N2$ -типа

Относительный коэффициент активности полярного переходного состояния можно определить следующим образом<sup>32</sup>. Поскольку во всех насыщенных растворах соли АВ, находящихся в равновесии с кристаллическим осадком, химический потенциал АВ одинаков, то в реакции (10) начальный энергетический уровень реагентов в насыщенных растворах одинаков во всех растворителях.



Константа скорости реакции (10) в растворителе S, отнесенная к растворителю сравнения, определяется выражением (11)

$$\frac{k^S}{k^0} = \frac{{}^0\gamma_{\text{A}^+}^S \cdot {}^0\gamma_{\text{B}^-}^S}{{}^0\gamma_{\text{AB}^\ddagger}^S} \quad (11)$$

Умножая на концентрацию C, для каждого насыщенного раствора получим:

$$\frac{\text{скорость}^S}{\text{скорость}^0} = \frac{a_{\text{A}^+}^S \cdot a_{\text{B}^-}^S}{C_{\text{A}^+}^0 \cdot C_{\text{B}^-}^0} \cdot \frac{1}{{}^0\gamma_{\text{AB}^\ddagger}^S} \quad (12)$$

Активность a ионов в насыщенном растворе в растворителе S равна концентрации ионов в насыщенном растворе в растворителе сравнения, поэтому:

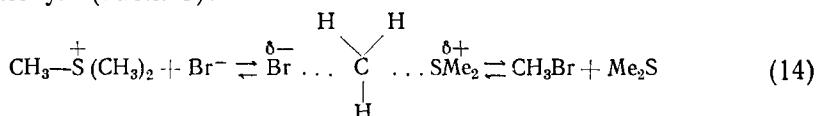
$$\frac{\text{скорость}^S}{\text{скорость}^0} = \frac{1}{{}^0\gamma_{\text{AB}^\ddagger}^S} \quad (13)$$

Уравнение (13) было применено<sup>32</sup> к объяснению данных по скоростям реакции (14), т. е. реакции разложения бромистого триметилсульфона, протекающей по механизму  $S_N2$ . При 25° в растворителях этаноле (E), диметилацетамиде и нитрометане (N) были получены следую-

щие данные:

$D_E \gamma_{(BrCH_3SMe_2)^{\pm}} = 35,7$ ;  $D_E \gamma_{(BrCH_3SMe_2)^{\pm}}^{\text{ДМАЦ}} = 0,73$  и  $D_E \gamma_{(BrCH_3SMe_2)^{\pm}}^N = 1,0$  (относительно ДМФ).

Другими словами, полярное переходное состояние реакции (14) приблизительно на 2 ккал/моль лучше сolvатируется диполярными аprotонными растворителями, чем протонным растворителем этанолом. Величина коэффициента активности этого полярного переходного состояния  $D_E \gamma_{(BrMeSMe_2)^{\pm}} = 35,7$  сравнима с соответствующими величинами для полярных молекул (табл. 3).



Переходное состояние обратной реакции между двумя полярными молекулами совпадает с переходным состоянием реакции (14). Если принять  $D_E \gamma_{MeBr} \cdot D_E \gamma_{Me_2S} \approx 36$ , что не противоречит данным табл. 3, то обратная реакция должна идти с одинаковой скоростью в ДМФ и этаноле; это согласуется с экспериментальными данными.

Классической, с точки зрения влияния растворителя на скорость, является реакция Меншуткина между третичными аминами и галоидными алкилами<sup>33, 34</sup>. Она относится к тому же самому зарядному типу, что и реакция, обратная реакции (14). В ряду протонных растворителей скорость реакции Меншуткина хорошо коррелируется с величинами  $Z$  Ко-совера<sup>10</sup>. В настоящее время скорость реакции Меншуткина изучена на многих примерах, поэтому если бы были известны относительные коэффициенты активности реагентов, эта реакция имела бы существенное значение при обсуждении влияния растворителя на скорости бимолекулярных реакций.

## 2. Реакции $S_N1$ -типа.

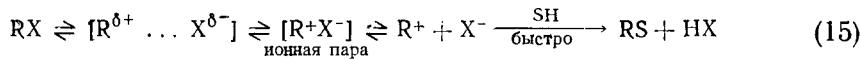
Рассмотрение реакции сольволиза с точки зрения сольватации реагентов и переходного состояния было осуществлено точно таким же образом, как указывалось выше для реакций  $S_N2$ <sup>24, 35, 36</sup>. Арнет с сотр.<sup>24</sup> обсуждали влияние сольватации молекул, ионов и переходных состояний на скорость реакций сольволиза. Они рассмотрели влияние растворителя на энталпию, энтропию и свободную энергию. Однако интерпретация сольволитических реакций часто бывает затруднительной, поэтому изучение простых реакций типа  $S_N1$  дает большее количество информации. Очевидный подход к изучению сольволитических реакций типа  $S_N1$  состоит в измерении относительных коэффициентов активности реагентов  $RX$ , а затем, из данных по скоростям, в оценке относительного коэффициента активности полярного переходного состояния  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$  (реакция 15). Далее, интересно сравнить этот коэффициент активности с относительными коэффициентами активности частиц, которые могут служить в качестве моделей переходного состояния, например ионных пар, диссоциированных ионов и полярных переходных состояний в  $S_N2$ -реакциях [например, в реакции Меншуткина или реакции (14)]. Таким путем можно в определенной степени осветить природу переходного состояния в  $S_N1$ -реакциях.

В литературе имеется огромное количество данных по сольволизу в различных растворителях, многие из которых хорошо коррелируются

с помощью уравнения Грюнвальда — Уинстейна<sup>11</sup>. Уравнение Грюнвальда — Уинстейна с применением относительных коэффициентов активности можно переписать следующим образом:

$$\log \frac{\alpha_{\text{RX}}^S}{\alpha_{\text{RX}\neq}^S} = m \log \frac{\alpha_{\text{trpt.-BuCl}}^S}{\alpha_{\text{tert.-BuCl}}^S}$$

тогда растворителем сравнения является 80%-ный водный этанол. Представленная в таком виде, эта корреляция уже не вызывает удивления.

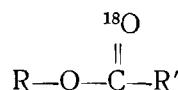


Наивно было бы ожидать, что константы скоростей сольволиза  $k_S$  и  $k_{S_2}$  в растворителях  $S_1$  и  $S_2$  будут определяться соотношением (16). И это не случайно, поскольку один из растворителей может специфически участвовать в образовании переходного состояния, т. е. сольволиз может не быть чистым  $S_N1$ -процессом и может зависеть от нуклеофильности растворителя<sup>37</sup>:

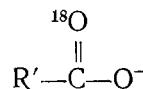
$$\frac{k_{S_1}}{k_{S_2}} = \frac{S_2 \alpha_{\text{RX}}^S}{S_1 \alpha_{\text{RX}\neq}^S} \quad (16)$$

Нет никакого смысла определять относительный коэффициент активности переходного состояния, соответствующего *ионизации* RX, из скоростей сольволиза, даже в том случае, когда  $S_N2$ -вкладом в ионизацию можно пренебречь. Величина  $\alpha_{\text{RX}}^S$  легко находится по закону Генри, уравнение же (16) в действительности дает коэффициент активности для некоторого переходного состояния, которое может быть иным, чем переходное состояние, соответствующее ионизации RX.

Для многих соединений в определенных растворителях скорости сольволиза могут быть меньшими, чем скорости ионизации, это является следствием возврата ионных пар — явления, впервые установленного в работах Уинстейна<sup>37</sup>. Мы никогда не можем быть уверены, что  $k_{S_1}$  является константой скорости *одностадийной* ионизации RX и что при этом не имеет значения как определяется  $k_{S_1}$  — титриметрически, по концентрации образующейся кислоты или  $\text{X}^-$ , поляриметрически по скорости рацемизации RX или радиометрически, например, для соединения



Наблюдаемые константы скорости могут соответствовать большему различию свободных энергий между RX и переходным состоянием  $\text{R}^{\delta+} \dots \text{X}^{\delta-}$ , чем это есть на самом деле, поскольку рекомбинация  $\text{R}^+$  и  $\text{X}^-$  приводит к тому, что скорость сольволиза становится меньше скорости ионизации. Любая рекомбинация  $\text{R}^+$  и  $\text{X}^-$ , в результате которой образуется RX с сохраненной конфигурацией, приводит к тому, что определенная поляриметрически скорость сольволиза оказывается меньше скорости ионизации. Любая рекомбинация  $\text{R}^+$  и



в результате которой образуется сложный эфир с сохранением метки, приводит к аналогичному эффекту. Эффектов, связанных с возвратом ионных пар и нуклеофильностью растворителя до некоторой степени удается избежать при сольволизе *p*-метоксинафилтозилата<sup>14</sup>. Вероятно, этот случай наилучшим образом подходит для вычисления коэффициентов активности переходного состояния, соответствующего ионизации.

Уравнение (16) не позволяет определить величину  $s_{\text{RX}} s_{\text{RX}^+}$ , и мы хотим подчеркнуть, что выбранная модель переходного состояния может значительно изменяться с изменением растворителя и субстрата. В одном растворителе переходное состояние может соответствовать ионизации RX, в другом — превращению ионной пары в диссоциированные ионы, в третьем — образованию олефина по реакции первого порядка.

Переходное состояние для истинных одностадийных  $S_N2$ -реакций изменяется в гораздо меньшей степени<sup>32, 38</sup>. Поэтому эти реакции лучше всего подходят для изучения соотношений линейности свободных энергий (ЛСЭ) и определения относительных коэффициентов активности.

### Г. Сольватация анионов

Протонные и диполярные аprotонные растворители сильно отличаются между собой по способности сольватировать анионы<sup>2, 3</sup>. Это различие обусловлено тем, что протонные растворители образуют водородные связи с небольшими анионами<sup>39, 40</sup>, в то время как диполярные аprotонные растворители, обладающие высокой поляризумостью, достаточно сильно взаимодействуют только с поляризумными анионами. С точки зрения «концепции жестких и мягких кислот и оснований»<sup>41, 42</sup> «жесткие» анионы сильно взаимодействуют с «жесткими» растворителями, а «мягкие» анионы сильно взаимодействуют с «мягкими» растворителями. Протонные растворители являются «жесткими», диполярные аprotонные — «мягкими» растворителями.

Полезно провести сравнение сольватации анионов протонным растворителем метанолом и диполярным аprotонным растворителем ДМФ. Модель Борна, в которой рассматривается перенос заряженной сферы радиусом  $r$  из вакуума в среду с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , иногда позволяет с большой точностью оценить вклад электростатического взаимодействия  $\Delta\bar{\mu}^{\text{эл}}$  в свободную энергию сольватации Гиббса, рассчитанную на моль ионов<sup>43</sup>. Из уравнения Борна<sup>17</sup> следует, что сольватация анионов в метаноле и ДМФ примерно одинакова, так как эти растворители имеют почти одинаковые диэлектрические проницаемости (33 и 36):

$$-\Delta\bar{\mu}^{\text{эл}} = \frac{NZ^2e^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (17)$$

Уравнение Борна не учитывает «химические» взаимодействия, например образование водородных связей и взаимную поляризумость, поэтому в обоих растворителях энергии сольватации анионов могут быть больше предсказанных.

В наибольшей степени взаимодействие протонных растворителей с образованием водородных связей проявляется в случае самых небольших («жестких») анионов с локализованным зарядом, например,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ , а в наименьшей степени — в случае больших («мягких») анионов с делокализованным зарядом, например,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ , пикрат. Взаимодействие диполярных аprotонных растворителей с анионами, обу-

словленное взаимной поляризуемостью, наибольшее в случае больших поляризуемых анионов ( $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ ) и наименьшее в случае небольших слабо поляризуемых ионов ( $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NR_2^-$ )<sup>2</sup>. Конечно, взаимная поляризуемость не является исключительно свойством диполярных аprotонных растворителей; некоторые протонные растворители поляризуются также легко.

На рис. 1 графически представлено ожидаемое влияние электростатического эффекта, эффекта образования водородных связей и взаимной поляризуемости на свободную энергию некоторых одновалентных анионов.

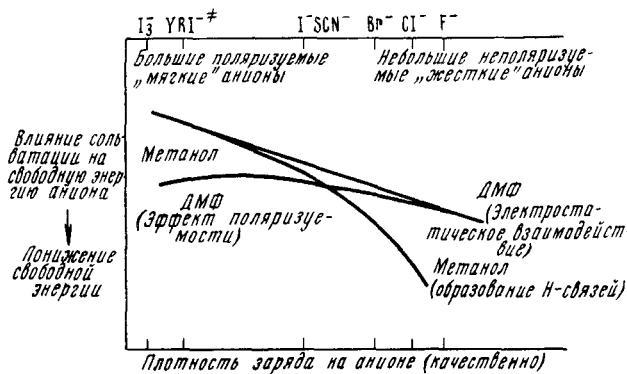


Рис. 1. Качественная картина влияния электростатического эффекта, эффекта образования водородных связей и взаимной поляризуемости на свободную энергию сольватации анионов в метаноле и ДМФ (см. табл. 26)

нов при образовании переходного состояния типа  $S_N2$  ( $YRX^-$ ) в метаноле и ДМФ. Возможны и другие виды взаимодействий, например напряжение структуры растворителя, вызываемое объемистыми молекулами растворенного вещества<sup>30</sup>, однако полуколичественное сравнение (рис. 1) провести все-таки можно. В настоящее время нет необходимости приводить энергию сольватации и плотность заряда (которая, вероятно, является функцией ионного радиуса) к единой шкале. Положение «точки пересечения» (если таковая имеется), в которой происходит переход от анионов, лучше сольватированных в метаноле, к анионам, лучше сольватированным в ДМФ, точно не известно, однако данные по растворимости солей цезия в метаноле и в ДМФ (см. ниже) указывают, что эта точка находится вблизи тиоцианатного иона (рис. 1). С другой стороны, растворимость тетрафенилбората тетрафениларсония (см. ниже) показывает, что никакой точки пересечения не существует, т. е. что даже очень легко поляризуемые большие анионы лучше сольватируются в метаноле, чем в ДМФ. В настоящее время приведенная диаграмма может служить лишь как качественная иллюстрация наших взглядов на сольватацию анионов, которые основаны на учете трех главных сил взаимодействия растворителя с растворенным веществом.

Изменение химического потенциала при переходе от ДМФ к метанолу для каждого аниона  $A^-$  определяется разностью энергий кривых, соответствующих метанолу и ДМФ (рис. 1). Эту разность можно связать с относительным коэффициентом активности  $\gamma_{A^-}^M$ :

$$\bar{\mu}_{A^-}^M - \bar{\mu}_{A^-}^D = RT \ln \gamma_{A^-}^M \quad (18)$$

Точно определить относительные коэффициенты активности каждого аниона и катиона, вероятно, невозможно<sup>44</sup>. Однако для решения этой проблемы было предложено использовать экстратермодинамические допущения, которые, в общем, не лишены оснований<sup>31, 45-48</sup>.

(1). В ферроцене и феррициний-катионе атомы железа расположены симметрично между двумя одинаковыми большими циклопентадиенильными лигандами. Эти комплексы приближенно можно представить в виде сферы, центр которой соответствует центру тяжести электрического заряда. Электрическое поле на периферии комплекса мало по величине. Оба комплекса симметричны и имеют сравнимые размеры. Поэтому считается, что при переходе от одного растворителя к другому изменение сольватации для этих комплексов будет одинаковым:

$$\frac{\sigma \gamma_{\text{феррициний}}^S}{\sigma \gamma_{\text{ферроцена}}^S} = 1$$

(2). Плесков<sup>49, 50</sup> предположил, что большие симметричные неполяризуемые катионы единичного заряда, например катион цезия, почти одинаково сольватируются во всех растворителях. Это предположение наиболее вероятно для растворителей, имеющих одинаковую диэлектрическую проницаемость. Плесков<sup>49, 50</sup> и Штрелов<sup>46</sup> полагают, что  $\sigma \gamma_{Cs^+}^S \approx \sigma \gamma_{Rb^+}^S \approx 1$ . Для растворов в воде, метаноле, формамиде и ацетонитриле<sup>45</sup> этот метод дает результаты, сравнимые с методом (1).

(3). Тетрафенилборат тетрафениларсония  $\text{Ph}_4\text{As}^+ \text{BPh}_4^-$  состоит из аниона и катиона, сравнимых по структуре и размерам. Центральные атомы, несущие заряд «похоронены» под оболочкой из фенильных групп. Вслед за Грюнвальдом с сотр.<sup>47</sup> мы предположили, что при переходе от одного растворителя к другому влияние растворителя на катион и анион одинаково, т. е. что  $\sigma \gamma_{\text{AsPh}_4^+}^S \approx \sigma \gamma_{\text{BPh}_4^-}^S = \sqrt{\sigma \gamma_{\text{AsPh}_4^+}^S \cdot \sigma \gamma_{\text{BPh}_4^-}^S}$ . Арнет и Мак-Келви<sup>26</sup> и Ву и Фридман<sup>51</sup> использовали этот метод для вычисления изменения энталпии анионов и катионов при переходе от одного растворителя к другому.

Наилучшими путями для определения относительных коэффициентов активности являются измерение э. д. с. соответствующих ячеек или полярографический метод<sup>45</sup>. В настоящее время некоторые измерения уже проведены<sup>31, 48, 52-54</sup>. Электрохимические методы связаны с измерением потенциалов жидкостных соединений между двумя полужелейками в различных растворителях<sup>31</sup>.

Простой, но и очень неточный, метод, в котором можно применить предположение (1), (2) и (3) состоит в измерении растворимости соответствующих солей в растворителе сравнения и затем в других растворителях, имеющих сравнимую диэлектрическую проницаемость. При условии, что насыщенные растворы не сильно концентрированы, что отсутствует ассоциация ионов, что растворенные вещества не реагируют с растворителем, и что твердая фаза, находящаяся в равновесии с насыщенным раствором, одинакова в каждом растворителе, определение растворимости непосредственно приводит к относительным коэффициентам активности. Поскольку в насыщенных растворах во всех растворителях соль АВ имеет одинаковый коэффициент активности, мы можем написать уравнение (19), в котором  $C^0$  и  $C^S$  — концентрации насыщенного раствора в растворителе сравнения и растворителе  $S$ , соответственно.

$$C_{A^+}^0 \cdot C_{B^-}^0 = C_{A^+}^S \cdot C_{B^-}^S \cdot \sigma \gamma_{A^+}^S \cdot \sigma \gamma_{B^-}^S \quad (19)$$

ТАБЛИЦА 4

Относительные коэффициенты активности ( $D_{\gamma}^S$ ) в растворителях S относительно стандартного 1 M раствора в диметилформамиде (D) при 25°.  
Рассчитано из данных по растворимости

Растворенное ве- щество $M+X^-$	$\log K_S(M^2)^a$				$\log D_{\gamma}^S_{M^+} \cdot D_{\gamma}^S_{X^-}$			Исходные предполо- жения <sup>Г</sup>	I	$\log D_{\gamma}^S_i$			
	ДМФ	CH <sub>3</sub> OH	HCONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	HCONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN			CH <sub>3</sub> OH	HCOONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	
CsCl	-4,89	-1,70 <sup>3</sup>	0,53	-6,86 <sup>e</sup>	-3,49	-5,42	+1,97			Cl <sup>-</sup>	-3,2	-5,4	+2,0
CsBr	-3,25	-2,19 <sup>3</sup>	0,29	-4,61 <sup>e</sup>	-1,06	-3,54	+1,36	$\log D_{\gamma}^S_{Cs^+} = 0,0$		Br <sup>-</sup>	-1,1	-3,5	+1,4
CsI	-1,65	-1,91 <sup>3</sup>	0,23	-3,08 <sup>e</sup>	+0,26	-4,88	-1,43			I <sup>-</sup>	+0,3	-4,9	+1,4
Ферроцен <sup>В</sup>	-0,39 <sup>6</sup>	-1,20 <sup>6</sup>	—	-0,86 <sup>6</sup>	+0,8	—	+0,5						
Тетрафенилборат феррицини <sup>В</sup>	X (реагир.)	-5,68	(реагир.)	-4,06	5,68 + X	—	4,06 + X	$\log D_{\gamma}^S_{F^+} - \log D_{\gamma}^S_F =$ = 0,0		Ph <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	4,9 + X	—	3,6 + X
Ph <sub>4</sub> AsBPh <sub>4</sub>	-3,70	-6,60	-7,84	-5,17	+2,90	+4,14	+1,47	$\log D_{\gamma}^S_{Ph_4As^+} =$ = $\log D_{\gamma}^S_{Ph_4B^-}$		Ph <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	+1,5	+2,1	+0,7
AgCl	-14,47	-12,85 <sup>ж</sup>	-9,83	-12,4 <sup>д</sup>	-1,62	-5,09	-2,07	$\log D_{\gamma}^S_{Hal^-} =$ = $\log D_{\gamma}^S_{Cs^+} D_{\gamma}^S_{Hal^-}$		Ag <sup>+</sup>	+1,7	+0,5	-3,2
AgBr	-14,77	-14,96 <sup>ж</sup>	-11,34	-13,2 <sup>д</sup>	+0,19	-3,43	-1,57						
AgI	-15,46	-18,06 <sup>ж</sup>	-14,64	-14,2 <sup>д</sup>	+2,60	-0,82	-1,26	$\log D_{\gamma}^S_{BPh_4^-}$ = $\log D_{\gamma}^S_{AsPh_4^+}$		Ag <sup>+</sup>	+5,5	+2,0	-1,6
AgBPh <sub>4</sub>	-6,3	-13,2	-10,3	-5,4	+6,9	+4,0	-0,9	$\log D_{\gamma}^S_{F^+} -$ — $\log D_{\gamma}^S_F = 0,0$		Ag <sup>+</sup>	2,0 - X	—	-4,5 - X

<sup>a</sup> Произведение растворимости. <sup>б</sup> Ферроцен — полярная молекула, а не соль, поэтому эта величина имеет размерность  $\text{г/оль}\cdot\text{л}^{-1}$ . <sup>в</sup> Ферроцен обозначен как F, феррицин — катион — F<sup>+</sup>. <sup>г</sup> См. текст. <sup>д</sup> См.<sup>55</sup>. <sup>е</sup> См.<sup>56</sup>. <sup>ж</sup> Сравненные результаты получены в<sup>55</sup>. <sup>3</sup> Сравненные результаты получены в<sup>56</sup>.

Относительные коэффициенты активности анионов в воде (W), метаноле (M), формамиде (F) серебряных

Растворенное вещество $AgX$	$H_2O$	$\log D_{\gamma S}^{Ag+} \cdot D_{\gamma S}^{X-}$			Растворитель S: $\log D_{\gamma S}^{Ag+}$	$\log D_{\gamma S}^{Cs+} = 0,0^b$		
		$CH_3OH$	$HCO NH_2$	$CH_3CNA$		$CH_3OH + 1,7$	$HCO NH_2 + 0,5$	
						$\log D_{\gamma M}^{X-}$	$\log D_{\gamma F}^{X-}$	
$AgCl$	-4,70	-4,62	-5,09	-2,1	$Cl^-$	-3,3	-5,6	
$AgBr$	-2,47	+0,19	-3,43	-1,6	$Br^-$	-1,5	-3,9	
$AgN_3$	-2,36	-0,03	-3,34	-	$N_3^-$	-1,7	-3,8	
$AgI$	+0,61	+2,60	-0,82	-4,3	$I^-$	+0,9	-4,3	
$AgSCN$	+0,78	+2,46	-1,33	-	$SCN^-$	+0,8	-1,8	

<sup>a</sup> См. <sup>55</sup>. <sup>b</sup> Определено из  $E_{Ag^+}(H_2O) - E_{Ag^+}(CH_3CN)$  <sup>31</sup>. <sup>b</sup> По данным табл. 4.

В уравнение (19) можно ввести величину произведения растворимости  $K_S$ :

$$\frac{C_{A+}^0 C_{B-}^0}{C_{A+}^S C_{B-}^S} = \frac{K_S^0}{K_S^S} = {}^0\gamma_{A+}^S {}^0\gamma_{B-}^S \quad (20)$$

Если верно предположение (1)

$$\frac{{}^0\gamma_{\text{феррицина}}^S}{{}^0\gamma_{\text{ферроцина}}^S} \quad (\text{т.е. } \frac{{}^0\gamma_{F+}^S}{{}^0\gamma_F^S}) = 1$$

то для соли  $F^+B^-$  получим:

$$\frac{C_{F+}^0 C_{B-}^0}{C_{F+}^S C_{B-}^S} \cdot \frac{C_F^S}{C_F^0} = \frac{{}^0\gamma_{F+}^S {}^0\gamma_{B-}^S}{{}^0\gamma_F^S} = {}^0\gamma_{B-}^S \quad (21)$$

Если верно предположение (2) ( ${}^0\gamma_{Cs+}^S = 1$ ), то для соли  $CsB$  получим

$$\frac{C_{Cs+}^0 C_{B-}^0}{C_{Cs+}^S C_{B-}^S} = {}^0\gamma_{B-}^S \quad (22)$$

Если верно предположение (3) ( ${}^0\gamma_{Ph_4As+}^S = \sqrt{{}^0\gamma_{Ph_4As+}^S \cdot {}^0\gamma_{Ph_4B-}^S}$ ),

$$\sqrt{\frac{C_{Ph_4As+}^0 C_{B-}^0}{C_{Ph_4As+}^S C_{B-}^S}} = {}^0\gamma_{Ph_4As+}^S = {}^0\gamma_{Ph_4B-}^S \quad (23)$$

то для соли  $Ph_4As^+B^-$ :

$$\frac{C_{Ph_4As+}^0 C_{B-}^0}{C_{Ph_4As+}^S C_{B-}^S} = ({}^0\gamma_{Ph_4As+}^S) \cdot {}^0\gamma_{B-}^S \quad (24)$$

причем  ${}^0\gamma_{Ph_4As+}^S$  известен из уравнения (23).

Всеми тремя методами можно определить  ${}^0\gamma_{B-}^S$  для любого аниона  $B^-$ .

Растворимость солей серебра  $AgB$  легко можно измерить с помощью потенциометрического метода, основанного на уравнении Нернста. Таким

ТАБЛИЦА 5

и ацетонитриле (A) при 25° [относительно ДМФ (D)]. Рассчитано по растворимости солей

		$\log \frac{D_{\gamma}^S_{\text{BPh}_4}}{D_{\gamma}^S_{\text{AsPh}_4}} = \log \frac{D_{\gamma}^S}{D_{\gamma}^S}$		$\log \frac{A_{\gamma}^W}{A_{\gamma}^W} =$
$\log \frac{D_{\gamma}^A}{D_{\gamma}^S}$	$\log \frac{D_{\gamma}^S}{D_{\gamma}^W}$	$\log \frac{D_{\gamma}^S}{D_{\gamma}^W}$	$\log \frac{D_{\gamma}^A}{D_{\gamma}^S}$	$\log \frac{A_{\gamma}^W}{A_{\gamma}^W}$
CH <sub>3</sub> CN —3,2	CH <sub>3</sub> OH +5,5	I:CO/H <sub>2</sub> +2,0	CH <sub>3</sub> CN —1,6	=+6,8 <sup>6</sup>
$\log \frac{D_{\gamma}^A}{D_{\gamma}^S}$	$\log \frac{D_{\gamma}^S}{D_{\gamma}^W}$	$\log \frac{D_{\gamma}^S}{D_{\gamma}^W}$	$\log \frac{D_{\gamma}^A}{D_{\gamma}^S}$	$\log \frac{A_{\gamma}^W}{A_{\gamma}^W}$
+1,4	—7,4	—7,4	—0,5	—9,4
+1,6	—5,3	—5,4	0,0	—7,7
—	—5,5	—5,3	—	—
+1,9	—2,9	—2,8	+0,3	—4,9
—	—3,0	—3,3	—	—

путем можно определить величину  $\alpha_{\gamma}^S_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\gamma}^S_{\text{B}^-}$ . Если на основании предположений (1), (2) или (3) определить  $\alpha_{\gamma}^S_{\text{B}^-}$  для какого-нибудь аниона, то можно вычислить  $\alpha_{\gamma}^S_{\text{Ag}^+}$ , а затем определить  $\alpha_{\gamma}^S_{\text{B}^-}$  для других анионов.

В табл. 4 и 5 представлены некоторые данные по растворимости электролитов в метаноле, ДМФ, формамиде и ацетонитриле. Эти данные в какой-то мере количественно подтверждают качественную картину, представленную на рис. 1. Хотя мы не можем быть уверенными в справедливости сделанных выше предположений, на основании которых определяются коэффициенты активности ионов, тем не менее интересно установить следствия, которые из них вытекают. Мы считаем<sup>54</sup>, что предположение (2) нельзя применять для сравнения растворителей, сильно сольватирующих катионы, (ДМФ и ДМСО) с водой, формамидом, метанолом и ацетонитрилом, однако мы согласны с Арнетом и Мак-Келви<sup>26</sup> и Ву и Фридманом<sup>51</sup>, что для этой цели применимо предположение (3). Система ферроцен — катион феррициния не может быть применена для изучения насыщенных растворов в ДМФ и ДМСО, поскольку катион феррициния реагирует с этими растворителями, однако этот метод дает удовлетворительные результаты в других растворителях.

Приняв, что  $[E_{\text{Ag}^+}^{\text{вода}} - E_{\text{Ag}^+}^{\text{(CH}_3\text{CN)}]} = +0,40$  в<sup>31</sup>, можно вычислить значение  $\log_{\text{CH}_3\text{CN}}^{\text{H}_2\text{O}} \alpha_{\gamma}^{\text{Ag}^+}$ , которое равно +6,78. Эта величина близка к значениям  $\log_{\text{CH}_3\text{CN}}^{\text{CH}_3\text{OH}} \alpha_{\gamma}^{\text{Ag}^+} = 7,1$  и 6,5, определенным по методу (3) и (1), соответственно (табл. 4), и сильно отличается от величины 4,9 полученной по методу (2).

### III. $S_N2$ -РЕАКЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ЗАРЯДНЫХ ТИПОВ

#### A. $S_N2$ -реакции между анионами и полярными молекулами

##### 1. Влияние протонных и аprotонных диполярных растворителей

Изучение сольватации анионов и полярных молекул позволяет объяснить данные по влиянию растворителя на скорость реакций типа (1) (табл. 6). Из данных табл. 6 сразу видно, что  $S_N2$ -реакции небольших

ТАБЛИЦА 6

Скорости  $S_N2$ -реакций между анионами и нейтральными молекулами в протонных и диполярных аprotонных растворителях при 25°.

Реагенты	log $k_2$ (сек $^{-1}$ , моль $^{-1}$ )			
	$\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^-$	$n\text{-BuBr} + \text{N}_3^-$	$4\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{N}_3^-$	$2,4\text{-(NO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I} + \text{SCN}^-$
<i>Протонные растворители</i>				
$\text{H}_2\text{O}$	-5,5 <sup>a</sup>	-4,24	—	—
$\text{CH}_3\text{OH}$	-5,5 <sup>b</sup>	-5,06	-7,2 <sup>c</sup>	-3,8
$\text{HCONH}_2$	-4,3 <sup>b</sup>	-4,02	-6,6 <sup>c</sup>	—
$\text{HCONHCH}_3$	-3,8 <sup>b</sup>	—	-6,1 <sup>c</sup>	-2,2 <sup>d</sup>
$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	—	-4,13	—	—
<i>Диполярные аprotонные растворители</i>				
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	+0,4 <sup>b, c</sup>	-1,63	-2,7	-2,1
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	+0,9 <sup>b, c</sup>	—	-2,2	—
N-метилпирролидон	+1,3 <sup>d</sup>	—	—	—
$(\text{NMe}_2)_3\text{PO}$	—	-0,76	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	—	-1,94	-3,2	-2,7
Сульфолан	—	—	—	-2,3
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	+0,7 <sup>b, e</sup>	—	-2,3	-1,4
$\text{CH}_3\text{CN}$	-0,9 <sup>ж</sup>	-1,37	-3,3	-2,5
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	-1,3 <sup>m</sup>	—	-3,7	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	—	—	-2,9	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	—	—	-2,8	—

<sup>a</sup> См. <sup>57</sup>. <sup>b</sup> См. <sup>58</sup>; См. <sup>38</sup>. Экстраполировано к 25°, <sup>c</sup> Д. С о о к, А. Д. Р а г к е г (неопубл. данные). <sup>d</sup> Вычисление с учетом ассоциации ионов, <sup>ж</sup> У. С. М а с, А. Д. Р а г к е г (неопубл. данные). <sup>3</sup> См. <sup>59</sup> и См. <sup>1</sup>, <sup>к</sup> См. <sup>40</sup>, <sup>л</sup> Р. А l e x a n d e r, А. Д. Р а г к е г (неопубл. данные). <sup>m</sup> См. <sup>39</sup>.

анионов ( $\text{N}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ ) с полярными молекулами в диполярных аprotонных растворителях идут гораздо быстрее, чем в протонных средах. Между этими классами растворителей наблюдается резкое отличие во влиянии на скорость любой реакции. Однако внутри каждого класса растворителей изменения скоростей очень небольшие, несмотря на значительное различие величин диэлектрических проницаемостей, дипольных моментов, вязкости, показателей преломления, полярности, молекулярных весов и молекулярных структур (табл. 1 и 2). Корреляция между скоростями и обычными физическими свойствами растворителей отсутствует, хотя и наблюдается корреляция с полярностью растворителей (табл. 2), однако этот параметр является чисто эмпирическим. Единственное условие, необходимое для того, чтобы реакция была «быстрой», вероятно, состоит в том, чтобы растворитель не являлся донором водородных связей. Если растворитель является донором Н-связей,  $S_N2$ -реакция между анионом и полярной молекулой замедляется.

## 2. Сольватация полярных молекул и переходных состояний

При переходе от диметилформамида к метанолу изменение скорости  $S_N2$ -реакции азид-иона с различными алкил- и арилгалогенидами (табл. 7) почти одинаково и не зависит от природы органического га-

логенида. Скорость реакции хлористых алкилов по сравнению с иодистыми алкилами менее чувствительна к замене диполярного аprotонного растворителя протонным растворителем. Это объясняется различием сольватации переходного состояния<sup>38</sup>. Однако этот эффект невелик, а для реакции азид-иона с десятью различными органическими галогенидами средняя величина ( $\log k^M - \log k^D$ ) равна  $-4,0 \pm 0,6$  и показывает, что влияние растворителя на скорость реакции довольно велико. Подобно этому для реакций шести органических галогенидов с тиоцианатом ( $\log k^M - \log k^D$ )  $= -1,8 \pm 0,3$ . Такое соответствие в изменении скоростей  $S_N2$ -реакций у алкильного и арильного атомов углерода, обусловленное влиянием растворителя, является неожиданным, так как в первом случае имеем одностадийный процесс, а в последнем — двухстадийный. Более того, в этих двух случаях структура переходных состояний совершенно различна, если рассматривать степень разрыва связи C — галоген и распределение заряда<sup>38</sup>.

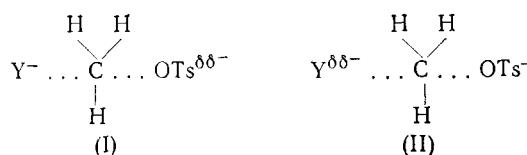
Поскольку для реакции (1) между каким-либо ионом  $Y^-$  и различными субстратами  $R_3CX$  разность ( $\log k^M - \log k^D$ ) приблизительно постоянна, из уравнения (25) можно вывести общее уравнение (26), справедливое для реакций с участием алкил- или арилгалогенидов.

$$\log k^M - \log k^D = \log^D \gamma_{Y^-}^M + \log^D \gamma_{R_3CX}^M - \log^D \gamma_{(YCR_3X)^{\pm}}^M \quad (25)$$

$$\log \frac{\gamma_{R_3CX}^M}{\gamma_{(YCR_3X)^{\pm}}^M} = \text{const} \pm 0,5 \quad (X = \text{Cl, Br или I}) \quad (26)$$

Несмотря на то, что для каждого алкил- и арилгалогенида относительная сольватация в метаноле, отнесенная к ДМФ, должна меняться (табл. 3), эти изменения, вероятно, компенсируются эквивалентным изменением сольватации переходного состояния. Из выражения (26) следует ряд соотношений линейности свободных энергий между скоростями реакций и равновесиями (см. раздел VIII).

Изменение скорости реакции метилтозилата с азидным или тиоцианатным ионами при переходе от метанола к ДМФ не подчиняется уравнению (26).  $S_N2$ -Реакции метилтозилата гораздо менее чувствительны к такому изменению природы растворителя, чем реакции алкил- и арилгалогенидов. Поскольку  $\gamma_{CH_3OTs}^M$  и  $\gamma_{CH_3I}^M$  почти одинаковы (табл. 3), различие в поведении иодистого метила и метилтозилата должно обуславливаться различием в сольватации соответствующих переходных состояний. Из данных табл. 7 следует, что величина  $\gamma_{(YCR_3OTs)^{\pm}}^M$  гораздо ближе к величине  $\gamma_{Y^-}^M$ , чем величина  $\gamma_{(YCH_3I)^{\pm}}^M$ . Другими словами, переходное состояние реакции  $Y^-$  с метилтозилатом лучше сольватируется метанолом. Этому условию удовлетворяют переходные состояния (I) или (II):



Если структура переходного состояния очень близка к структуре реаген-

ТАБЛИЦА 7

Относительные скорости  $S_N2$ -реакций ионов хлорида, азода и тиоцианата с галоидными алкилами, метилтозилатом, арилгалогенидами и платиновым комплексом в метаноле (М) и ДМФ (Д), 25°

Субстрат:	CH <sub>3</sub> Cl <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> Br <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> I <sup>a</sup>	<i>n</i> -BuBr <sup>b</sup>	<i>n</i> -BuI <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> OTs <sup>b</sup>
log $k^M - \log k^D(N_3^-)$	-3,5	-3,9	-4,6	-3,4	-4,0	-2,0
log $k^M - \log k^D(SCN^-)$	-1,5	-1,7	-2,1	—	-1,9	-0,8
log $k^M - \log k^D(Cl^-)$	—	-5,0	-5,9	—	-4,9	—
Субстрат:	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sup>a</sup>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Ar <sup>a,d</sup>	ArBr <sup>a,d</sup>	ArCl <sup>a,d</sup>	[ <i>транс</i> - Pt(pip) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Cl] <sup>b</sup>
log $k^M - \log k^D(N_3^-)$	-4,5	-4,1	-3,8	—	-4,0	-0,2
log $k^M - \log k^D(SCN^-)$	—	—	-1,7	-2,0	—	—
log $k^M - \log k^D(Cl^-)$	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> См. <sup>38</sup>. Данные для ДМФ экстраполированы от более низких температур.

<sup>b</sup> Табл. 6. в Е. С. Ко, А. Ж. Рагкаег (неопубл. данные) OTs = OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p*- $\Gamma$ . См. <sup>13</sup>; pip — пиперидин  
 $\Delta$ Ar = 2,4(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

тов [например, структура (I)], то

$$\frac{D \gamma_{YY^-}^M \cdot D \gamma_{CH_3OTs}^M}{D \gamma_{(YCH_3OTs^-)^\pm}^M} \approx 1,$$

а если она очень близка к структуре продуктов реакции, то

$$\frac{D \gamma_{OTs^-}^M \cdot D \gamma_{CH_3Y}^M}{D \gamma_{(YCH_3OTs^-)^\pm}^M} \approx 1$$

В последнем случае для того, чтобы отношение  $k^M/k^D$  было близко к единице (уравнение 9), необходимо, чтобы величина  $D \gamma_{OTs^-}^M \cdot D \gamma_{CH_3Y}^M$  была примерно равной величине  $D \gamma_{YY^-}^M \cdot D \gamma_{CH_3OTs}^M$ .

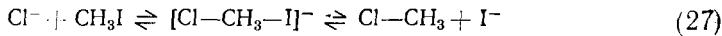
Для реакций метилтозилата отношение скоростей  $k^M/k^D$  не равно единице, однако оно значительно ближе к единице, чем для реакций метилгалогенидов (табл. 7). Таким образом, можно заключить, что переходное состояние в  $S_N2$ -реакции метилтозилата с азидным или тиоцианатным ионами более сходно по структуре с реагентами или продуктами реакции, чем переходное состояние в  $S_N2$ -реакциях метилгалогенидов с этими ионами.

Реакции обмена галогена в плоских квадратных комплексах платины в общем напоминают  $S_N2$ -реакции и протекают через образование нестабильного промежуточного продукта присоединения, как  $S_N2$ -реакции в ароматических системах<sup>61,62</sup>. Если так, то эти реакции по зарядному признаку можно отнести к типам взаимодействий анион — диполь или анион — катион. Эти реакции совершенно не похожи на  $S_N2$ -реакции у насыщенного атома, например, на них оказывают необычное действие добавленные соли (в ацетоне)<sup>64</sup>, анион-катионные реакции<sup>65</sup> имеют совершенно другие параметры активации, чем  $S_N2$ -реакции такого же зарядного типа у насыщенного атома углерода<sup>66</sup>, нуклеофильность галогенид-ионов по отношению к платине<sup>64</sup> сильно отличается от нуклеофильности этих ионов по отношению к углероду<sup>67</sup>. Наконец, анион-дипольные

реакции комплексов платины совершенно нечувствительны к замене диполярного аprotонного растворителя протонным (табл. 7<sup>64</sup>). Мы предсказали<sup>58</sup>, что любая реакция между анионом и нейтральной молекулой, проходящая через переходное состояние, образованное из двух частиц, будет значительно ускоряться при переходе от протонных к диполярным аprotонным растворителям. Это предсказание не оправдывается в случае реакций соединений платины  $R_3PtX$ . Возможные причины этого состоят или в том, что  $\gamma_{(YR_3PtX)}^M$  имеет большую положительную величину, а  $\gamma_{(YR_3PtX)}^M \neq$  (для переходного состояния) значительно меньше единицы, или в том, что выбранная модель переходного состояния не верна, т. е. указанный обмен не является простой  $S_N2$ -реакцией, не сопровождающейся электрофильным содействием, образованием ионных пар или специфическим участием растворителя. В настоящее время нельзя исключить ни одну из этих причин.

### 3. Реакции в амидных растворителях

Рассмотрим данные по скоростям  $S_N2$ -реакции (27) между иодистым метилом и ионом хлорида в серии амидных растворителей (табл. 8):



Формамид и N-метилформамид являются протонными растворителями, причем последний — менее сильный донор H-связей, так как он имеет на одну N—H-связь меньшую. Диметилформамид, диметилацетамид и N-

ТАБЛИЦА 8

Скорости  $S_N2$ -реакции  $CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$  при  $25^\circ$  в амидных растворителях

	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-C-N-H \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-C-NCH_3 \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-C-N(CH_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H_3C-C-N(CH_3)_2 \end{array}$	
$\log k_2$ (л. моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> )	-4,28	-3,84	+0,38	+0,91	+1,3
Диэлектрическая проницаемость	111,3 <sup>6</sup>	185,5 <sup>B</sup>	37,6 <sup>6</sup>	37,8 <sup>6</sup>	—
Дипольный момент	3,68 <sup>6</sup>	4,2 <sup>B</sup>	3,82 <sup>6</sup>	3,79 <sup>6</sup>	—
Показатель преломления ( $n_{25}^D$ )	1,445 <sup>6</sup>	1,4300 <sup>F</sup>	1,4272 <sup>6</sup>	1,4356 <sup>6</sup>	—
Вязкость (сп.), $25^\circ$	3,31 <sup>6</sup>	1,65 <sup>B</sup>	0,796 <sup>6</sup>	0,919 <sup>6</sup>	—
Донор H-связей	Очень сильный	сильный	слабый	очень слабый	очень слабый
Полярность ( $E_T$ , ккал/моль) <sup>D</sup>	56,6	54,1	43,8	—	—

<sup>a</sup> Из табл. 6. <sup>b</sup> См. табл. 1. <sup>B</sup> См. <sup>a</sup>, <sup>F</sup> См. <sup>65</sup>. <sup>D</sup> Из табл. 2.

метилпирролидон — аprotонные диполярные растворители: они не образуют сильных водородных связей; можно сказать, что ДМФ более слабый донор H-связей, чем DMAЦ, поскольку кислотность водорода, связанного с карбонильной группой, очень мала. Данные табл. 8 еще более наглядно, чем данные табл. 6, показывают, что помимо эмпирического параметра «полярности» единственным свойством, которое коррелируется с данным по скоростям в диполярных аprotонных и протонных растворителях, является способность растворителя образовывать водородные связи с растворенным веществом и (или) другими молекулами растворителя.

Данное ранее объяснение<sup>2, 58</sup> такого влияния природы растворителя на скорость, состоит в том, что растворитель типа формамида (F) сильно взаимодействует с хлорид-анионом путем образования водородных связей и слабо взаимодействует с сильно поляризующимся анионным переходным состоянием. Вероятно,  $D_{\gamma_{(\text{CICH}_3\text{I}^-)}^F} \approx 1$ , а  $D_{\gamma_{\text{Cl}^-}^F} \approx 10^{-6}$ . Сольватация иодистого метила не учитывалась. Несмотря на эти недостатки, приведенное выше объяснение, широко используется<sup>3</sup>. Предположение, что  $D_{\gamma_{(\text{CICH}_3\text{I}^-)}^F} \approx 1$ , вероятно, справедливо, поскольку переходное состояние не является сильным акцептором Н-связи, а взаимодействие, обусловленное взаимной поляризуемостью (рис. 1), вероятно, одинаково для двух амидов, например, ДМФ и формамида. Данные табл. 8 показывают, что ни одна из физических констант не указывает на существенное различие в полярности между формамидом и ДМФ.

Влияние сольватации на скорость реакции (27) (табл. 8) должно обуславливаться способностью растворителя образовывать водородные связи, и, наиболее вероятно, что эти связи образуются с анионами. В жидкой фазе формамид существует в виде несимметричных линейных полимерных молекул с водородными связями<sup>8</sup>. Этот вывод следует из высокой точки кипения, большой вязкости и очень высокой диэлектрической проницаемости формамида. Каждующийся дипольный момент N-метилацетамида в  $\text{CCl}_4$  уменьшается от 6,6 до 4,8  $D$  при уменьшении концентрации в 10 раз<sup>8</sup>. Вероятно, в жидкой фазе в этих амивах происходит сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями и приводящее к образованию высокоупорядоченных поляризованных структур с высокой диэлектрической проницаемостью. Поскольку N, N-диметиламиды не являются донорами Н-связей, они образуют менее прочные и более поляризуемые структуры, и большие поляризующиеся молекулы сольватируются ими лучше. Как уже отмечалось (табл. 3), полярные молекулы лучше сольватированы в ДМФ, чем в формамиде, возможно, как раз вследствие эффектов структуры растворителя<sup>24, 69</sup>; большие поляризуемые переходные состояния, вероятно, также лучше сольватируются ДМФ, чем формамидом. Следовательно  $D_{\gamma_{(\text{CICH}_3\text{I}^-)}^F} > 1$  и реакция протекает быстрее в ДМФ.

#### 4. Сольватация реагентов или переходного состояния?

Иодистый метил, в общем, лучше растворяется (имеет более низкую энергию) в протонных, чем в диполярных аprotонных растворителях, поэтому с этой точки зрения нельзя объяснить, почему его реакции в диполярных аprotонных растворителях протекают быстрее, чем в протонных средах. Возникает вопрос: является ли влияние растворителя на скорость реакции типа (27) следствием различий в сольватации переходного состояния, или оно обусловлено сольватацией исходного аниона или (рис. 2) некоторой комбинацией этих эффектов?

На этот вопрос ответить нелегко. Один из способов состоит в использовании индивидуальных коэффициентов активности анионов, например,  $D_{\gamma_{\text{Cl}^-}^S}$  (см. табл. 5), которые вычисляются на основании некоторых предположений, о которых шла речь выше. Подставив эти коэффициенты, а также экспериментально определенные значения  $D_{\gamma_{\text{CH}_3\text{I}}}^S$  в уравнение (9), можно получить относительные коэффициенты активности переходного

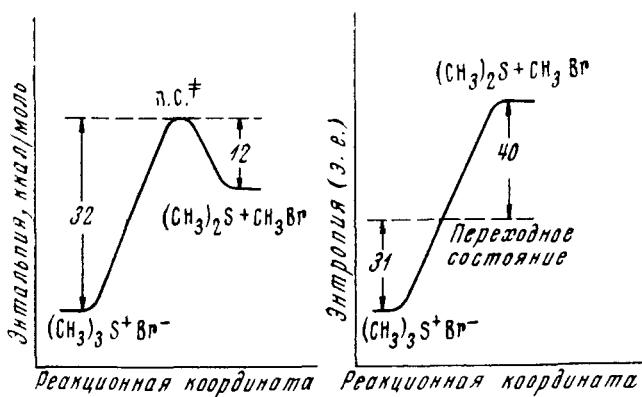


Рис. 2. Диаграмма изменений энталпии и энтропии для реакции (31) в DMAц

состояния. Полученные таким путем результаты представлены в табл. 9. Положительные значения  $D\gamma_i^S$  означают, что растворенное вещество  $i$  более сольватировано в DMA, чем в растворителе S.

Величины относительных коэффициентов активности  $D\gamma_{(ClCH_3I^-)^\#}^S$ , определенные двумя методами (табл. 9), не совпадают между собой. Если принять допущение (1), что катион цезия одинаково сольватирован в метаноле и DMA, то можно сделать вывод, что большое различие скоростей реакции (27) в метаноле и DMA настолько обусловлено различием в сольватации переходного состояния, насколько и различием в сольватации иона хлора. Этот случай приведен на рис. 1. С другой стороны, если «отнесение по цезию» применимо к формамиду и DMA, несколько меньшее различие скоростей реакции (27) в этих растворителях должно быть целиком обусловлено различием в сольватации хлорид-иона.

Если принять допущение (3), что анион тетрафенилбората и катион тетрафениларсонания одинаково сольватированы в любом растворителе, то

ТАБЛИЦА 9  
Вычисление относительных коэффициентов активности переходного состояния  
реакции (27) при 25°

Растворитель S:	CH <sub>3</sub> OH	HCONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	DMA	Отнесение
$\log k^S r$	-5,5	-4,3	-0,9	+0,4	—
$\log k^S / k^D$	-5,9	-4,7	-1,3	0	—
$\log D\gamma_{Cl^-}^S$ <sup>д</sup>	-3,3	-5,6	+1,1	1	$\log D\gamma_{Cs^+}^S = 0,0$
$\log D\gamma_{Cl^-}^S$ <sup>д</sup>	-7,1	-7,1	-0,5	0	$\log D\gamma_{Ph_4As^+}^S = \log D\gamma_{Ph_4B^-}^S$
$\log D\gamma_{CH_3I}^S$ <sup>а</sup>	+1,3	+1,0	—	0	—
$\log D\gamma_{(ClCH_3I^-)^\#}^S$ <sup>е</sup>	+3,9	+0,1	- <sup>б</sup>	0	$\log D\gamma_{Cs^+}^S = 0,0$
$\log D\gamma_{(ClCH_3I^-)^\#}^S$ <sup>е</sup>	+0,1	-1,4	- <sup>в</sup>	0	$\log D\gamma_{Ph_4As^+}^S = \log D\gamma_{Ph_4B^-}^S$

<sup>а</sup> R. Alexander, A. J. Parker (неопубл. предварительные данные). <sup>б</sup> При  $D\gamma_{CH_3I}^S \approx 1$  эта величина равна +3,4. <sup>в</sup> При  $D\gamma_{CH_3I}^A \approx 1,0$  эта величина равна +1,8. <sup>г</sup> См. табл. 6. <sup>д</sup> См. табл. 5. <sup>е</sup> Вычислено по уравнению (9).

можно сделать противоположный вывод, т. е. что переходное состояние реакции (27) одинаково сольватировано в метаноле и ДМФ и немного более сольватировано в формамиде.

«Отнесение по цезию», популярное среди электрохимиков, дает результаты, сравнимые с «отнесением по ферроцен-феррицинию» (II) по крайней мере, для растворов в воде, формамиде, метаноле и ацетонитриле<sup>45, 46, 48</sup>. Однако мы отдаляем предпочтение отнесению по тетрафенилборату тетрафениларсония<sup>47</sup>, поскольку эта соль меньше нарушает структуру растворителя и в то же время обладает еще заметной способностью сольватироваться путем электростатического притяжения молекул растворителя (аналогично катионам феррициния и цезия). Как уже было отмечено, для строгого доказательства выводов, сделанных в табл. 9, необходимы дальнейшие исследования.

### 5. Влияние размера аниона

Как следует из данных табл. 7, величина

$$\frac{D\gamma_{RX}^M}{D\gamma_{(YRX^-)}^M} \neq$$

примерно постоянна для ряда  $S_N2$ -реакций между различными анионами  $Y^-$  и алкил- или арилгалогенидами  $RX$ . Константы скорости реакции (1) приближенно можно выразить уравнением (28), где  $k^M/k^D(Y^-)$  — отношение констант скоростей  $S_N2$ -реакции любого аниона  $Y^-$  с алкил- или арилхлоридом в метаноле и ДМФ:

$$\log k^M/k^D(Y^-) = \log D\gamma_{Y^-}^M + \text{const} \pm 0,5 \quad (28)$$

Если в качестве стандарта выбрать какой-нибудь анион (например,  $SCN^-$ ), то константы скорости реакции (1) в метаноле и ДМФ можно выразить уравнением (29), которое, как показано ниже, основано на принципе ЛСЭ:

$$\log k^M/k^D(Y^-) = \log D\gamma_{Y^-}^M - \log D\gamma_{SCN^-}^M + \log k^M/k^D(SCN^-) \quad (29)$$

Как показано на рис. 1, когда  $Y^-$  становится более слабым акцептором Н-связей и более поляризуемым, величина  $\log D\gamma_{Y^-}^M$  становится менее отрицательной, т. е. различие в сольватации  $Y^-$  метанолом и ДМФ уменьшается. Далее, из уравнения (28) следует, что различие между скоростями реакции (1) в метаноле и ДМФ должно уменьшаться (т. е.  $\log k^M/k^D(Y^-)$  должен становиться менее отрицательным), когда анион  $Y^-$  становится более поляризуемым, т. е. когда  $Y^-$  становится более похожим на анионное переходное состояние реакции (1). Данные табл. 10 показывают, что это предположение справедливо. Реакции анионов  $4-NO_2C_6H_4S^-$ ,  $SCN^-$  и  $SeCN^-$  гораздо менее чувствительны к переходу от ДМФ к метанолу, чем реакции анионов  $Cl^-$ ,  $N_3^-$  и  $CH_3COO^-$ .

Большие различия во влиянии растворителя на реакции с участием анионов разных размеров и поляризуемости (табл. 10) очень важно учитывать при определении нуклеофильности (см. ниже) и основности анионов  $Y^-$  по отношению к водороду, углероду и другим кислотам Льюиса.

ТАБЛИЦА 10

Влияние размеров и полярности анионов на скорости  $S_N2$ -реакций с иодистым метилом в метаноле (М) и ДМФ (Д)

Анион	$\log k^M/k^D$	Анион	$\log k^M/k^D$
$F^-$	-6 <sup>a</sup>	$CH_3CO_2^-$	-7,6 <sup>e</sup>
$Cl^-$	-5,9 <sup>b</sup>	$PhCO_2^-$	-5,5 <sup>ж</sup>
$CN^-$	-5,7 <sup>d</sup>	$PhO^-$	-6,3 <sup>ж</sup>
$N_3^-$	-4,6 <sup>b</sup>	$4-NO_2C_6H_4O^-$	-4,2 <sup>ж</sup>
$Br^-$	-4,2 <sup>b</sup>	$2,4-(NO_2)_2C_6H_3O^-$	-3,7 <sup>ж</sup>
$SCN^-$	-2,1 <sup>b</sup>	$4-NO_2C_6H_4S^-$	-2,4 <sup>ж</sup>
$SeCN^-$	-2,1 <sup>a</sup>		

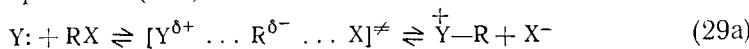
<sup>a</sup> См. 58. <sup>b</sup> См. 25. <sup>в</sup> При 25°. Не: оторые значение получены экстраполяцией от других температур. <sup>г</sup> При 0°. д У. С. Мас, А. Ж. Рагке (неодубл. данные). <sup>е</sup> Величина для ацетатного иона, приведенная в работе <sup>70</sup>, является ошибочной вследствие образования ионных пар с  $Li^+$ . Приводимое здесь новое значение определено для  $Bu_4NOAc$  Куком и Паркером. <sup>ж</sup> См. <sup>70</sup>.

в различных растворителях. Особенно резкая разница наблюдается при сравнении оснований Льюиса, которые связываются с кислотным центром через атом кислорода и через атом серы. Разность  $\log k^M/k^D(ArS^-) - \log k^M/k^D(CH_3COO^-)$  составляет +5,2, что соответствует приблизительно 6,5 ккал/моль при 0°. Поэтому при переходе от ДМФ к метанолу наблюдаются существенные различия в скоростях процессов, в которых участвуют эти анионы.

Величина  $\log k^M/k^D(RO^-)$  (табл. 10) менее отрицательна в том случае, когда R обладает большей способностью оттягивать отрицательный заряд от кислорода. Необходимо также заметить, что величины  $\log k^M/k^D(RO^-)$  более отрицательны, чем  $\log k^M/k^D(RS^-)$ . Оба эти наблюдаемые явления <sup>70</sup> согласуются с выводом, что способность аниона быть акцептором водородной связи является важным фактором при определении влияния протонных и диполярных аprotонных растворителей на скорость анион-дипольных реакций.

Б.  $S_N2$ -реакции между полярными молекулами

Обсуждению влияния растворителей на реакции этого типа посвящен ряд работ <sup>71-73</sup>. Качественная теория Хьюза — Ингольда <sup>15</sup> предсказывает, что, если реакция (29а)



в результате которой из незаряженных исходных веществ образуются заряженные конечные продукты, протекает через переходное состояние с частичным разделением зарядов, то ее скорость будет возрастать с увеличением полярности растворителя. С другой стороны, скорость реакции (1) между анионом и полярной молекулой должна мало зависеть от полярности растворителя, поскольку в переходном состоянии происходит только рассредоточение отрицательного заряда. Несмотря на некоторые трудности, возникающие при попытке определить, что же та-

кое «полярность» растворителя (5, табл. 2), принцип Хьюза — Ингольда очень полезен для предсказания изменения скоростей  $S_N2$ -реакций внутри каждого класса растворителей — протонных и диполярных аprotонных. Однако, как следует из данных табл. 11, этот принцип полностью

ТАБЛИЦА 11

Сравнение влияния протонных и диполярных аprotонных растворителей на скорости анион-дипольных и диполь-дипольных  $S_N2$ -реакций.

Реагенты	$t, {}^\circ\text{C}$	$\log \cdot k(\text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$				
		$\text{CH}_3\text{OH}$	$88\% \text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CONMe}_2$	$\text{HCONMe}_2$	ДМСО
$\text{CH}_3\text{Br} + (\text{CH}_3)_2\text{S}$	0	—	-5,7 <sup>a</sup>	-4,9 <sup>a</sup>	—	—
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{N}_3^-$	0	-5,6 <sup>b</sup>	-5,6 <sup>b</sup>	-1,0 <sup>b</sup>	-1,3 <sup>b</sup>	—
$n\text{-BuBr} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	50	-4,8 <sup>г</sup>	-4,7 <sup>б</sup>	—	-4,5 <sup>г</sup>	—
$n\text{-BuBr} + \text{N}_3^-$	25	-5,1 <sup>в</sup>	—	—	-1,6 <sup>д</sup>	—
$n\text{-BuCl} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	75	—	-5,7 <sup>б</sup>	—	-5,9 <sup>б</sup>	—
$2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} +$ + $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$	25,6	-3,4 <sup>е</sup>	—	—	—	-1,7 <sup>е</sup>
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{OMe}^-$	25,4	-3,8 <sup>е</sup>	—	—	—	(ДМСО—МеOH)
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{N}_3^-$	25,0	-2,7 <sup>ж</sup>	—	-2,2 <sup>ж</sup>	-2,2 <sup>ж</sup>	-3,3 <sup>ж,и</sup>
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	50	-3,85(EtOH) <sup>з</sup>	—	—	-2,1 <sup>з</sup>	-1,6 <sup>з,и</sup>

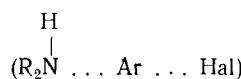
<sup>a</sup> См. 64. <sup>б</sup> См. 58. <sup>в</sup> Экстраполировано по данным для подобных реакций. <sup>г</sup> См. 74. <sup>д</sup> См. 59. <sup>е</sup> См. 75, в 80 % ДМСО—МеOH. <sup>ж</sup> См. 1. <sup>з</sup> См. 74. <sup>и</sup> В чистом ДМСО.

нарушается, когда сравниваются скорости в протонных растворителях со скоростями в диполярных аprotонных растворителях. Так, скорости реакций между двумя полярными молекулами, каждая из которых не является донором Н-связей, совершенно не чувствительны к замене диполярного аprotонного растворителя (например, ДМФ) протонным растворителем (например, MeOH—H<sub>2</sub>O), имеющим такую же диэлектрическую проницаемость, но гораздо более высокую полярность (табл. 2), тогда как реакция азидного иона с галоидными алкилами при переходе от ДМФ к метанолу сильно замедляется.

Реакции бензиламина<sup>75</sup> и пиперидина<sup>76</sup> с арилгалогенидами убыстряются в присутствии диполярных аprotонных растворителей. На основании того, что при переходе от метанола к смеси 80 % ДМСО — метанол (растворитель с более высокой диэлектрической постоянной) скорость реакции в случае бензиламина увеличивается в ~80 раз, Кингсбери<sup>75</sup> сделал совершенно ошибочное заключение, что «катализ» диметилсульфоксидом и другими подобными растворителями не зависит от заряда нуклеофилы. Далее он предположил, что механизм «катализа» ДМСО в смесях ДМСО — метанол заключается в поляризации ароматического субстрата ближайшей молекулой ДМСО с последующей быстрой атакой нуклеофилом. «Объяснения» увеличения скоростей в диполярных аprotонных растворителях, основанные на предположении о существовании определенных взаимодействий между полярными молекулами субстрата в основном состоянии и молекулами растворителя и взаимодействии нуклеофилы с «активированными» частицами, применяются довольно часто<sup>77</sup>. С точки зрения термодинамики теории абсолютных скоростей эти «объяснения» бессмысленны. Наличие в диполярных аprotонных растворителях частиц с энергией более высокой, чем в протонных раствори-

телях, не согласуется с лучшей растворимостью полярных органических молекул в присутствии диполярных аprotонных растворителей и с тем фактом, что большинство органических субстратов могут быть выделены без изменения из растворов, содержащих диполярные аprotонные растворители. Возможно, молекулы ДМСО, входящие в переходное состояние или окружающие его, понижают свободную энергию переходного состояния. Это приводит к увеличению скорости реакции в смеси ДМСО — метанол по сравнению с чистым метанолом. Взаимодействие по этому механизму совершенно отличается от взаимодействия, приводящего к поляризации субстрата перед реакцией с нуклеофилом.

Влияние растворителя на скорость двухстадийного ароматического нуклеофильного замещения с участием первичных или вторичных аминов в некоторых случаях осложняется кислотно-основным равновесием (30), а также тем фактом, что переходное состояние



является намного более сильным донором H-связи, чем исходный амин  $\text{R}_2\text{NH}$ <sup>78, 79</sup>:

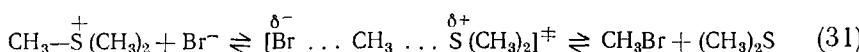


Отметим, что ДМСО — более сильное основание и, вероятно, более сильный акцептор H-связи, чем метанол<sup>3</sup>. Наиболее распространенные диполь-дипольными  $S_N2$ -реакциями алкилгалогенидов являются их реакции с третичными аминами (пиридин, триэтиламин) и диметилсульфидом. Скорости реакций с третичными аминами почти не меняются при переходе от диполярных аprotонных к протонным растворителям, имеющим ту же диэлектрическую проницаемость (табл. 11). Можно полагать<sup>3, 58</sup>, что переход от протонных к диполярным аprotонным растворителям оказывает сильное влияние лишь на бимолекулярные реакции нуклеофилов анионного типа.

Для переходного состояния одной из реакций зарядного типа (29) при переходе от ДМФ к этанолу  $\gamma_{YRX}^E \approx 35^{32}$ . Величины  $\gamma_{YRX}^E$  и  $\gamma_Y^E$ , вероятно, в большинстве случаев примерно равны 10, поэтому нельзя ожидать большого изменения скорости  $S_N2$ -реакций типа (29) при переходе от ДМФ к этанолу, несмотря на то, что этанол — намного более полярный растворитель, чем ДМФ (по значениям  $Z$ , табл. 2).

### B. $S_N2$ -реакции между анионами и катионами

Данные по влиянию растворителя на скорость разложения бромистого триметилсульфония по механизму  $S_N2$  (реакция 31) приведены в табл. 12.



Необходимо кратко прокомментировать некоторые особенности реакции (31)<sup>80, 86</sup>.

Скорость реакции (31) увеличивается с уменьшением полярности растворителя. Это наблюдение согласуется с теорией Хьюза — Ингольда в применении к реакциям данного зарядного типа.

ТАБЛИЦА 12

## Скорости разложения бромистого триметилсульфония в различных растворителях

<i>t</i> , °C	Ионная сила, моль <sup>-1</sup>	88 % CH <sub>3</sub> OH— H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	EtOH	ДМФ	ДМАЦ	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
25	0,06—0,26	—	—	—7,87 <sup>в</sup>	—5,56 <sup>в</sup>	—4,51 <sup>а</sup>	—5,39 <sup>г</sup>
100	0,000	—3,44 <sup>а</sup>	—	—0,89 <sup>б</sup>	—	+1,24 <sup>а</sup>	—
100	0,03—0,06 <sup>д</sup>	—3,52 <sup>а</sup>	—3,01 <sup>б</sup>	—2,31 <sup>б</sup>	—0,44 <sup>в</sup>	0,0 <sup>а</sup>	—0,96 <sup>г</sup>
	Полярность (величина <i>E<sub>T</sub></i> ) <sup>е</sup>	>56	55,5	51,9	43,8	—	46,3

<sup>а</sup> См. <sup>44</sup>, <sup>б</sup> См. <sup>80</sup>, <sup>в</sup> См. <sup>32</sup>, <sup>г</sup> I. P. Evans, A. J. Parker (неопубл. данные). <sup>д</sup> В воде при 100° log *k* <—5  
<sup>е</sup> См. табл. 2.

В этаноле<sup>80</sup> и диметилацетамиде<sup>66</sup> «константа» скорости второго порядка (*k*<sup>μ</sup>) при переходе от нулевой ионной силы (*k*<sup>0</sup>) к ионной силе *μ* (концентрация Me<sub>3</sub>SBr) возрастает. Покер и Паркер<sup>80</sup> считают, что скорость реакции связана со степенью диссоциации (*α*) слабого электролита Me<sub>3</sub>SBr при помощи уравнения (32) и что к этому случаю не применимо общепринятое уравнение Бренстеда—Бъеррума (уравнение 33):<sup>23</sup>

$$k^{\mu} = k^0 \alpha^2 \quad (32)$$

$$\log k^{\mu} = \log k^0 - B \sqrt{\mu} \quad (33)$$

Скорость прямой реакции (31) приблизительно в 10<sup>3</sup> раз меньше в протонном растворителе (88% MeOH—H<sub>2</sub>O), чем в менее полярных (табл. 2) диполярных аprotонных растворителях (ДМФ, ДМАЦ), имеющих ту же самую диэлектрическую проницаемость.

Различие в скоростях реакции в ДМФ (D), этаноле (E) и нитрометане (N) при *μ* ≈ 0,1 почти целиком может быть отнесено к различию в сольватации переходного состояния. Как уже отмечалось выше, для реакции (31)  $\log \frac{D}{\gamma_{\text{t.s.}}^E} = +1,5$ , а  $\log \frac{D}{\gamma_{\text{t.s.}}^N} \approx 0,0$ , поэтому, учитывая данные табл. 12 по уравнению (9), получаем, что  $\log \frac{D}{\gamma_{\text{Me}_3\text{S}^+}^E} \cdot \frac{D}{\gamma_{\text{Br}^-}^E} = -0,8$ .

Анион брома, вероятно, лучше сольватирован в этаноле, чем в ДМФ, однако катион триметилсульфония лучше сольватирован в ДМФ, чем в метаноле<sup>2</sup>.

Влияние растворителя на скорость реакции (31) (табл. 13) было детально проанализировано Маком с сотр.<sup>66</sup>. Результаты довольно интересны, поскольку было рассмотрено влияние растворителя на две S<sub>N</sub>2-реакции различного зарядного типа, но проходящие через одно и то же переходное состояние. На рис. 2 приведены диаграммы энталпийной и энтропийной кривых для реакции (31) в ДМАЦ.

Прямая реакция (уравнение 31) в ДМАЦ сильно эндотермична (20,4 ккал/моль), однако увеличение энтропии на 71 э. ед. приводит к тому, что при 100° эта реакция все-таки происходит. Значительное увеличение энтропии не является неожиданным<sup>19</sup>, так как реагенты представляют собой сильно сольватированные ионы, а продукты реакции — незаряженные молекулы, которые требуют намного меньшей упорядоченности в структуре растворителя, окружающего их. Величина 71 э. ед. значительно превышает величину, обычно встречающуюся для реакций это-

ТАБЛИЦА 13

Влияние растворителя на скорости и равновесия прямой и обратной реакций (31)<sup>a</sup> при 100°.

Растворитель <sup>b</sup>	$\log k_f$	$\log k_b$	$\log K$	$E_f^{\text{в}}$ ккал/моль	$\Delta S_f^{\ddagger}$ , э. ед.	$E_b^{\text{в}}$ ккал/моль	$\Delta S_b^{\ddagger}$ , э. ед.	$\Delta H_f^0$ , ккал/моль	$\Delta H_b^0$ , э. ед.
88 % MeOH—H <sub>2</sub> O	-3,44	-2,17	-1,22	—	—	16,0	-27,7	—	—
ДМАЦ	+1,24	-2,39	+3,62	32,0	31,0	11,6	-4,0	20,4	71

<sup>a</sup> См. «»,  $\mu = 0$ , константы скорости прямой ( $k_f$ ) и обратной ( $k_b$ ) реакций имеют разномерность  $\text{сек}^{-1}$ .<sup>b</sup> 88 об. % MeOH—H<sub>2</sub>O имеет ту же диэлектрическую проницаемость, что и ДМАЦ при 25°.<sup>c</sup> Аррениусовская энергия активации ( $E = \Delta H^{\ddagger} + RT$ ).

го зарядного типа<sup>81</sup>. Вследствие сильно эндотермичной прямой реакции константа равновесия реакции (31) изменяется от 0,13 при 0° до 4,200 при 100°.

Термодинамические параметры для прямого и обратного процессов объясняются таким же образом, как в случае равновесных процессов. Реагенты находятся в равновесии с переходным состоянием, которое по заряду, структуре и сольватации занимает промежуточное положение между бромистым триметилсульфонием и продуктами реакции — бромистым метилом и диметилсульфидом. Энタルпия активации прямой реакции ( $\Delta H_f^{\ddagger}$ ) на 32 ккал/моль выше, что частично связано с процессом десольватации, необходимым для перехода ионных реагентов в полярное переходное состояние. Энтропия активации ( $\Delta S_f^{\ddagger}$ ), соответствующая в уравнении Аррениуса величине  $\log B = 20,0$ , слишком велика и не может быть истолкована в рамках теории столкновений<sup>18, 19, 23</sup>, если не предполагать экстраординарных диаметров столкновений. Прирост энтропии (31 э. ед.) при переходе от ионных реагентов к полярному переходному состоянию меньше прироста энтропии при переходе от переходного состояния к конечным продуктам реакции ( $-\Delta S_b^{\ddagger} = 40$  э. ед.).

Энタルпия активации для обратной реакции ( $\Delta H_b^{\ddagger}$ ) составляет 11,6 ккал/моль, что несколько занижено. Вероятно, в этом случае сольватация благоприятствует образованию переходного состояния, которое более полярно по сравнению с исходным. Аналогичные результаты получены Стюартом и Виле<sup>81</sup> для реакции, обратной реакции Меншуткина в нитробензоле. Изменение энтропии для процесса образования ионных пар  $\text{Me}_3\text{S}^+\text{Br}^-$  в ДМАЦ составляет +28 э. ед.<sup>66</sup>, эта величина очень близка к  $\Delta S_f^{\ddagger}$ . Нетрудно сделать вывод, что десольватация, сопутствующая образованию переходного состояния, лишь немногого превышает десольватацию, требующуюся для образования из этих же ионов ионных пар. Величина  $\Delta S_b^{\ddagger}$  (+31 э. ед.) лишь немногим меньше половины величины суммарного изменения энтропии для прямой реакции (+71 э. ед.). Это значит, что, вероятно, в ДМАЦ распределение заряда в переходном состоянии в реакции (31) является, грубо говоря, средним между распределением заряда в разделенных растворителем противоположно заряженных ионах и в двух полярных молекулах, т. е. структура переходного состояния напоминает ионную пару. Энタルпия активации реакции обратной (31) на 4,5 ккал меньше, а  $\Delta S_b^{\ddagger}$  на 12 э. ед. более отрицательна в ДМАЦ по сравнению с 88 % MeOH — H<sub>2</sub>O. Эти два эффекта компенсируются, поэтому скорость обратной реакции при 100° в обоих растворителях почти одинакова.

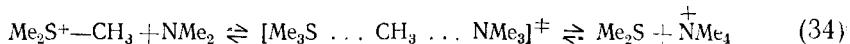
Константа равновесия реакции (31) при 100° уменьшается при переходе от ДМАЦ к 88 % MeOH — H<sub>2</sub>O приблизительно в 10<sup>5</sup> раз. Это об-

условлено тем, что растворитель сильнее влияет на  $S_N2$ -реакцию между анионом и катионом, чем на обратную реакцию между двумя полярными молекулами. Такое значительное изменение константы равновесия в случае процессов рассматриваемого зарядного типа предостерегает от применения кислотно-основных индикаторных систем такого зарядного типа, так как их константы равновесия могут сильно зависеть от природы растворителя<sup>66</sup>.

Влияние перехода от DMAЦ или DMAФ к 88% MeOH — H<sub>2</sub>O или метанолу на ряд химических процессов, в которых участвует бромид-ион, например на константу равновесия или скорость прямой реакции (31)<sup>66</sup>, на константу скорости реакции бромид-иона с иодистым метилом<sup>25</sup> или с 2,4-динитроиодбензолом<sup>25</sup>, на редокс-потенциал пары Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub><sup>25</sup> и на константу образования Br<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>25</sup>, можно рассчитать, исходя из предположения, что  $D \gamma_{Br^-}^M \approx 10^{-5}$ , а относительные коэффициенты активности других частиц, участвующих в этих процессах, равны единице или взаимно сокращаются.

#### Г. $S_N2$ -реакции между катионами и полярными молекулами

Некоторые данные по влиянию растворителя на скорость  $S_N2$ -реакции (34) между триметиламином и катионом триметилсульфония приведены в табл. 14. Впервые эта реакция была изучена Хьюзом и Уиттингхэмом<sup>20</sup>:



Реакция этого зарядного типа довольно мало зависит от природы и полярности растворителя. Можно ожидать, что сольватация катиона — триметилсульфония будет сильно уменьшаться в ряду растворителей DMAЦ > EtOH > CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>2</sup>, а триметиламин должен лучше сольватироваться DMAЦ или этанолом. Таким образом, с точки зрения сольватации реагентов скорость реакции (34) в DMAЦ должна быть меньшей, чем в этаноле. Однако сильная сольватация объемистого катионного переходного состояния в DMAЦ по сравнению с этанолом должна более чем компенсировать эффект сольватации реагентов, поскольку реакция (34) в DMAЦ идет немного быстрее, чем в этаноле (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Влияние растворителя на  $S_N2$ -реакцию (34) между катионом и полярной молекулой при 60,5°

Растворитель	CH <sub>3</sub> OH	EtOH	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	DMAЦ
log k, моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	-3,67 <sup>a</sup>	-3,50 <sup>a</sup>	-2,50 <sup>a</sup>	-2,9 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> См. <sup>20</sup>. <sup>b</sup> У. С. Мас, А. Дж. Паркер (неопубл. данные).

#### Д. $S_N2$ -реакции у углерода и платины

В табл. 15 приведены данные по влиянию диполярных аprotонных растворителей на скорости  $S_N2$ -реакций различных зарядных типов. Чтобы иллюстрировать влияние растворителя, были выбраны полярные

субстраты и нуклеофилы, не являющиеся донорами Н-связей, и анионы, которые являются хорошими акцепторами Н-связей.

Из всех реакций, перечисленных в табл. 15, существенное уменьшение константы скорости при переходе от протонных к диполярным аprotонным растворителям со сравнимой диэлектрической проницаемостью наблюдается лишь в тех случаях, когда в реакции участвуют анионы.

В табл. 15 приведены также данные по замещению иона хлора у атома платины. Эти реакции относятся к четырем зарядным типам, рассмотренным выше. Они осуществляются по двухстадийному механизму  $S_N2$  через 5-координационный нестабильный промежуточный комплекс<sup>61, 62, 65</sup>. Поэтому они напоминают  $S_N2$ -реакции ароматических галогенидов. В случае замещения хлорид-иона определяющей скоростью, вероятно, является стадия образования связи (т. е. образование комплекса).

« $S_N2$ »-замещение у платины с точки зрения влияния растворителя сильно отличается от  $S_N2$ -замещения у насыщенного и ароматического атомов углерода. Как видно из данных табл. 15, реакции типа « $S_N2$ -Pt» менее чувствительны к природе растворителя и имеют тенденцию несколько замедляться в диполярных аprotонных растворителях по сравнению с протонными. Этому факту можно придумать множество «объяснений», однако лучше ничего не «объяснять» пока не будет известна относительная растворимость платиновых комплексов, и не будет точно установлено, что образование связи определяет скорость во всех растворителях, что отсутствует электрофильный катализ при отщеплении хлорида, что растворитель не входит в переходное состояние и что во всех растворителях реакция является истинно бимолекулярной, и на нее не влияют эффекты ассоциации ионов.

Мы привели табл. 15 только для того, чтобы показать, что, по крайней мере, в некоторых случаях результаты, полученные в области физической органической химии, не могут быть простейшим образом перенесены в физическую неорганическую химию.

#### IV. $S_N2$ -РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ПРОТОННЫХ И ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Скорость  $S_N2$ -реакций между анионами и полярными молекулами постепенно уменьшается, если в смеси протонного и диполярного аprotонного растворителей увеличивать содержание протонного компонента. Типичный пример приведен на рис. 3<sup>39, 82, 83</sup>. Наиболее поразительным фактом является то, что даже при содержании протонного компонента  $>0,5$  мольной доли, реакция проходит значительно быстрее, чем в чистом протонном растворителе.

В смеси растворителей наблюдается конкуренция за водородные связи, донором которых является протонный растворитель, между анионным нуклеофилом, протонными и диполярными аprotонными молекулами. Однако образование водородных связей между молекулами, содержащими протон, и диполярными аprotонными молекулами проявляется значительно слабее, чем между протонными молекулами и анионами<sup>39, 40</sup>. Для смесей протонных и диполярных аprotонных растворителей наблюдались значительные изменения в структуре растворителя, зависящие от количества протонного компонента<sup>2, 3</sup>. Выделить какой-либо один главный фактор, определяющий различие в скоростях, не представляется возможным<sup>39</sup>, однако можно кратко указать на следующие пункты (табл. 16). При добавлении 1  $M$  воды реакция в ДМАЦ замедляется в большей степени, чем в нитрометане, хотя ДМАЦ — более сильный ак-

Влияние растворителя на скорость  $S_N2$ -реакций различных зарядных типов

Реагенты	Зарядный тип переходного состояния	$t, ^\circ\text{C}$	log $k$ , моль $^{-1}$ .сек $^{-1}$					
			$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{EtOH}$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	ДМАЦ	ДМСО
$\text{CH}_3\text{SMe}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{N}^{\text{F}}$ [Pt dien Cl] $^+$ + Tu $^{\text{d}}$	Катион	60,5	-4,5 <sup>a</sup>	-3,67 <sup>a</sup>	-3,50 <sup>a</sup>	-2,50 <sup>a</sup>	-3,29 <sup>b</sup>	-
	Катион	30	-0,24 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-2,70 <sup>b</sup>
$\text{CH}_3\text{SMe}_2 + \text{Br}^-$ <sup>e</sup> [Pt dien Cl] $^+$ + $\text{N}_3^-$ <sup>d</sup>	Диполь	100	-	-3,01	-2,31	-0,96 <sup>d</sup>	+1,24	-
	Диполь	30	-2,28 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-2,96 <sup>b</sup>
$\text{CH}_3\text{Br} + (\text{CH}_3)_3\text{S}$ <i>n</i> -BuBr + $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Диполь	100	--	-2,0 <sup>k</sup>	-	-	-2,4 <sup>k</sup>	-
	Диполь	50	--	-4,8	--	--	-4,5	-
<i>транс</i> -[Pt (pip) $_2\text{Cl}_2$ ] + Tu $^{\text{z}}$ 4-NO $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{F} + \text{N}_3^-$ <sup>i</sup>	Диполь	25	--	+0,1	--	--	-	-0,3
	Анион	25	--	-7,2	--	-3,7	-2,2	-3,3
$\text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$ $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^-$ <sup>j</sup>	Анион	25	-4,38 <sup>k</sup>	-4,11 <sup>k</sup>	-	-	+0,5 <sup>l</sup>	-
	Анион	25	-5,48	-5,53	--	-1,31	+0,91	-
<i>n</i> -BuBr + $\text{N}_3^-$ <sup>i</sup> <i>транс</i> -[Pt (pip) $_2\text{Cl}_2$ ] + Cl $^-$ <sup>z</sup>	Анион	25	-4,24	-5,06	--	-	-	-1,94
	Анион	25	-	-3,3	-3,0	-2,82	-3,25 <sup>m</sup>	-3,0

<sup>a</sup> См. <sup>20</sup>, <sup>b</sup> Y. C. Mac, J. Parker (неопубл. данные). <sup>b</sup> U. Bellucco, R. Ettorre, M. Graziani, P. Rigo (неопул. данные), см. также <sup>45</sup>. <sup>f</sup> При ионной силе  $\mu \approx 0,03$ , при  $\mu = 0$  реакция шла бы быстрее. <sup>d</sup> При  $\mu \approx 0,05 - 0,1$ : Tu - тиомочевина. <sup>e</sup> При  $\mu = 0$ . <sup>k</sup> См. <sup>46</sup>. <sup>z</sup> См. <sup>41</sup>. <sup>i</sup> См. табл. 6. <sup>l</sup> См. <sup>58</sup>. <sup>l</sup> J. Parker (неопубл. данные). <sup>m</sup> В диметилформамиде.

цептор H-связей<sup>2</sup>. При добавлении 1 M фенола реакция в DMAЦ замедляется сильнее, чем при добавлении 1 M бензойной кислоты, несмотря на то, что бензойная кислота сильнее фенола (табл. 16). Тиофенол почти

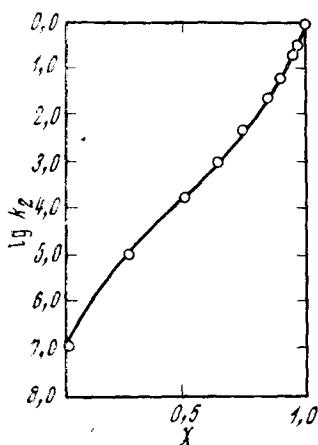


Рис. 3. Зависимость  $\log k$  от мольной доли (X) DMAЦ в метаноле при  $0^\circ$ <sup>39</sup>

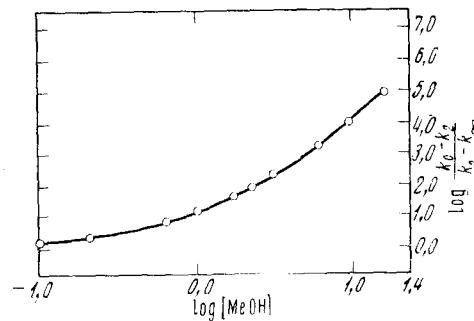
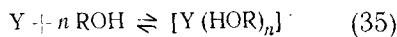


Рис. 4. Влияние метанола на скорость реакции (27) в DMAЦ при  $0^\circ$ <sup>39</sup>

так же эффективен как фенол, несмотря на то, что ROH является лучшим акцептором H-связей, чем RSH.

Несмотря на утверждение Кавелла и Снида<sup>84</sup>, влияние увеличения мольной доли протонного растворителя на скорость реакции (1) нельзя объяснить специфическим взаимодействием (уравнение 35) между одним молем  $Y^-$  и  $n$  молями протонного компонента. Взаимодействие между ROH и  $Y^-$  в смеси ROH с диполярным аprotонным растворителем является общим (т. е. неспецифическим 1:1-взаимодействием) и становится более сильным (с участием большего числа молекул ROH) по мере увеличения в смеси содержания ROH<sup>39</sup>. В некотором смысле все молекулы ROH в смеси участвуют в сольватации  $Y^-$ .



Эти выводы согласуются с данными Паркера и Броди<sup>40</sup>, которые изучали электронные спектры систем

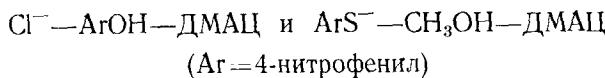


График зависимости (36), выведенной при условии, что с ионом хлора связывается определенное постоянное количество молекул метанола

ТАБЛИЦА 17

Сольватация переходного состояния в метаноле (M), отнесенная к ДМФ (D), 0°<sup>a</sup>

Реагенты $\text{CH}_3\text{X} + \text{Y}$	$\log k(\text{X})$	$\log \frac{k^M(\text{I})}{k^D(\text{I})} \cdot \frac{k^D(\text{X})}{k^D(\text{X})}$	$\log D_{\gamma M}(\text{X})^{\pm} - \log D_{\gamma M}(\text{I})^{\pm}$
$\text{CH}_3\text{OTs} + \text{N}_3^-$ (M)	-3,30 <sup>6</sup>		
$\text{CH}_3\text{OTs} + \text{N}_3^-$ (D)	-1,34 <sup>6</sup>	-2,65 <sup>6</sup>	-3
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{N}_3^-$ (M)	-7,70		
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{N}_3^-$ (D)	-4,40	-1,30	-2
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{N}_3^-$ (M)	-5,57		
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{N}_3^-$ (D)	-1,34	-0,77	-1
$\text{CH}_3\text{I} + \text{N}_3^-$ (M)	-5,52		
$\text{CH}_3\text{I} + \text{N}_3^-$ (D)	-0,51	0,0	0
$\text{CH}_3\text{OTs} + \text{SCN}^-$ (M)	-3,88 <sup>6</sup>		
$\text{CH}_3\text{OTs} + \text{SCN}^-$ (D)	-3,11 <sup>6</sup>	-1,38 <sup>6</sup>	-2
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{SCN}^-$ (M)	-7,31		
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{SCN}^-$ (D)	-5,70	-0,75	-1,5
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{SCN}^-$ (M)	-5,00		
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{SCN}^-$ (D)	-3,01	-0,37	-1
$\text{CH}_3\text{I} + \text{SCN}^-$ (M)	-4,52		
$\text{CH}_3\text{I} + \text{SCN}^-$ (D)	-2,16	0,0	0

<sup>a</sup> См. <sup>38</sup>, <sup>6</sup> При 25°, OTs=*p*-толуолсульфонат, Е. К о, А. J. Р а г к е г (неопубл. данные).  
<sup>b</sup> См. текст.

ТАБЛИЦА 18

Подвижность X в реакциях нуклеофильного замещения в метаноле (M) и диметилформамиде (D) при 0°

Реагенты X:	$\log k(\text{X}) - \log k(\text{I})$			
	I <sup>a</sup>	Br <sup>a</sup>	OTs <sup>b</sup>	Cl <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{X} + \text{N}_3^-$ (M)	0	-0,05	+0,82	-2,18
$\text{CH}_3\text{X} + \text{N}_3^-$ (D)	0	-0,83	-1,83	-3,49
$\text{CH}_3\text{X} + \text{SCN}^-$ (M)	0	-0,48	-0,60	-2,79
$\text{CH}_3\text{X} + \text{SCN}^-$ (D)	0	-0,85	-2,02	-3,54
<i>n</i> -BuX + $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (M)	0	-0,04	—	-1,64
<i>n</i> -BuX + $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (D)	0	-0,66	—	-3,37

<sup>a</sup> См. <sup>38</sup>, <sup>6</sup> Е. С. К о, А. J. Р а г к е г (неопубл. данные). OTs=*p*-толуолсульфонат.

(уравнение 35), для реакции  $\text{CH}_3\text{I}$  с  $\text{Cl}^-$  в смеси ДМАЦ — метанол приведен на рис. 4.

$$\log \frac{k_0 - k_2}{k_2 - k_\infty} = n \log [\text{MeOH}] + \log K \quad (36)$$

В уравнении (36)  $k_0$  и  $k_\infty$  — константы скорости реакции в чистом ДМАЦ и чистом MeOH, соответственно,  $k_2$  — константа скорости реакции в сме-

си растворителей и  $K$  — константа равновесия (35) ( $Y^- = Cl^-$ ;  $ROH = CH_3OH$ ). Ясно видно, что при увеличении концентрации метанола  $k$  постепенно возрастает.

## V. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АНИОН-ДИПОЛЬНЫХ $S_N2$ -РЕАКЦИЯХ

Реакционная способность при нуклеофильном замещении у атома углерода<sup>85, 86</sup> зависит от такого большого числа факторов, что сделать какие-либо обобщения о влиянии на реакционную способность природы замещаемой группы или нуклеофила почти не представляется возможным<sup>38</sup>. Особенно трудно объяснить влияние растворителя. Данные, полученные для «классических» растворителей (вода, спирты и их смеси), переносить на диполярные аprotонные растворители можно лишь в некоторых случаях и то с величайшими предосторожностями. Эта точка зрения подтверждается в последующих разделах.

### А. Сольватация переходного состояния

Из уравнения (9) следует, что, если величина  ${}^0\gamma_{X\neq}^S$  для бимолекулярной реакции  $A + B \rightleftharpoons [X]^\pm \rightarrow$  продукты равна величине  ${}^0\gamma_A^S \cdot {}^0\gamma_B^S$ , то при переходе от растворителя сравнения к другому растворителю  $S$  никакого изменения скорости наблюдаться не будет. Иными словами, если структура переходного состояния в каждом растворителе близка к структуре исходных реагентов, то влияние растворителя на скорость будет минимальным. Аналогично этому, эффект растворителя будет очень небольшим, если сольватация исходных и конечных молекул одинакова, а структура переходного состояния напоминает структуру конечных продуктов реакции.

Некоторые интересные особенности сольватации переходных состояний<sup>38</sup>  $S_N2$ -реакции с участием  $N_3^-$  и  $SCN^-$  в метаноле и ДМФ приведены в табл. 17. В уравнениях (37) и (38) символами  $k(Cl)$  и  $k(I)$  обозначены константы скорости, а  $(Cl)^\pm$  и  $(I)^\pm$  — переходные состояния для реакций  $CH_3Cl$  и  $CH_3I$ , соответственно, с анионом  $Y^-$ .

$$\frac{k^M(Cl)}{k^D(Cl)} = \frac{{}^D\gamma_{Y^-}^M \cdot {}^D\gamma_{CH_3Cl}^M}{{}^D\gamma_{(Cl)^\pm}^M} \quad (37)$$

$$\frac{k^M(I)}{k^D(I)} = \frac{{}^D\gamma_{Y^-}^M \cdot {}^D\gamma_{CH_3I}^M}{{}^D\gamma_{(I)^\pm}^M} \quad (38)$$

$$\frac{k^M(I)}{k^D(I)} \cdot \frac{k^D(Cl)}{k^M(Cl)} = \frac{{}^D\gamma_{CH_3I}^M}{{}^D\gamma_{CH_3Cl}^M} \cdot \frac{{}^D\gamma_{(Cl)^\pm}^M}{{}^D\gamma_{(I)^\pm}^M} \quad (39)$$

Из данных по растворимости  $CH_3I$  и  $CH_3Cl$  в метаноле и ДМФ следует, что  ${}^D\gamma_{CH_3I}^M / {}^D\gamma_{CH_3Cl}^M \approx 5$  при  $0^\circ$ , поэтому:

$$\frac{k^M(I)}{k^D(I)} \cdot \frac{k^D(Cl)}{k^M(Cl)} \approx 5 \cdot \frac{{}^D\gamma_{(Cl)^\pm}^M}{{}^D\gamma_{(I)^\pm}^M}$$

Подобное рассмотрение реакций  $CH_3Br$  и  $CH_3OTs$  с учетом относительной растворимости этих соединений в метаноле и ДМФ приводит к

выражениям:

$$\frac{k^M(I)}{k^D(I)} \cdot \frac{k^D(Br)}{k^M(Br)} \approx 2 \cdot \frac{D \gamma_{(Br)^+}^M}{D \gamma_{(I)^+}^M}$$

и

$$\frac{k^M(I)}{k^D(I)} \cdot \frac{k^D(OTs)}{k^M(OTs)} \approx 3 \cdot \frac{D \gamma_{(OTs)^+}^M}{D \gamma_{(I)^+}^M}$$

Эти данные довольно приближенные, однако величины, приведенные в последней колонке табл. 17, показывают, что при переходе от ДМФ к метанолу активность переходного состояния различных анион-дипольных  $S_N2$ -реакций может изменяться, по крайней мере, в  $10^3$  раз (т. е. на 4 ккал/моль). Отметим, что скорость  $S_N2$ -реакций различных анионов с иодистым метилом (табл. 10) при переходе от метанола к ДМФ изменяется в  $10^5$  раз.

В тех случаях, когда отщепляющей группой является хлорид или тозилат, переходные состояния гораздо лучше сольватируются метанолом (по сравнению с ДМФ), чем переходные состояния, в которых уходящей группой является иодид-ион. Этот факт не соответствует ряду акцепторной способности отщепляющихся групп по отношению к Н-связи:  $Cl^- \gg OTs^- \approx I^-$ . Итак, полученные результаты таковы: скорости реакций метилхлорида и метилтозилата менее чувствительны к замене ДМФ на метанол, чем скорости  $S_N2$ -реакций иодистого метила.

Необходимо подчеркнуть, что в разных растворителях переходное состояние имеет различную структуру. Оно может быть ближе к исходным реагентам в одном растворителе и к продуктам реакции — в другом. Однако распределение заряда и энергия вращательных и колебательных уровней в молекулах и ионах также зависит от природы растворителя<sup>32</sup>.

Рассматривать отдельно сольватацию одного «конца» переходного состояния, будь это отщепляющаяся группа или входящий нуклеофил, нельзя. Например, рассмотрим ряд переходных состояний  $(N_3CH_3Cl^-)^{\pm}$ ,  $(N_3CH_3Br^-)^{\pm}$  и  $(N_3CH_3I^-)^{\pm}$ . Хотя в  $(N_3CH_3Cl^-)^{\pm}$  «хлорный конец», вероятно, более сольватирован метанолом, чем «иодидный конец» в  $(N_3CH_3I^-)^{\pm}$ , «азидный конец», наоборот, более сольватирован в  $(N_3CH_3I^-)^{\pm}$ , чем в  $(N_3CH_3Cl^-)^{\pm}$ . Это обусловлено тем, что азидная группа имеет более анионный характер в  $(N_3CH_3I^-)^{\pm}$ , чем в  $(N_3CH_3Cl^-)^{\pm}$ , так как последнее переходное состояние расположено дальше по координате реакции<sup>38</sup>. Переходное состояние анион-дипольных  $S_N2$ -реакций необходимо рассматривать как единое целое.

### Б. Подвижность отщепляющихся групп

Вследствие различий в сольватации переходного состояния (табл. 17) относительная легкость замещения галогенид-ионов и *p*-толуолсульфонатной группы у атома углерода при прочих равных условиях сильно зависит от природы растворителя и реагента<sup>38</sup>. Данные табл. 18 для  $S_N2$ -реакций с участием азидного и тиоцианатного ионов и пиридина в метаноле и ДМФ очень трудно осмыслять с точки зрения принципа ЛСЭ (см. например, <sup>87</sup>).

Различие в подвижности галогенов значительно больше в ДМФ, чем в метаноле. Метанол можно отнести к растворителям, «нивелирующим» подвижность галогена, это связано с тем, что он лучше сольватирует небольшие сильно связанные ионы, чем большие слабо связанные ионы.

В метаноле относительные скорости замещения галогенид- и тозилат-ионов сильно зависят от природы входящей группы. Однако в ДМФ подвижность уходящей группы примерно одинакова для реакций со всеми тремя нуклеофилами. Вероятно, реакция в ДМФ дает более верную картину собственно реакционной способности органических соединений.

## В. Нуклеофильность оснований

Относительные скорости, с которыми ряд оснований реагирует с любым соединением  $R_3CX$  по механизму  $S_N2$  в одинаковых условиях, являются мерой нуклеофильности этих оснований. Эта проблема — одна из важнейших в физической органической химии<sup>41, 88</sup>. Прекрасный обзор по этой теме опубликовал Баннет<sup>67</sup>. Были сделаны попытки вывести определенные корреляции, основанные на принципе ЛСЭ<sup>89, 90</sup>, чтобы можно было предсказывать относительные скорости реакций нуклеофилов в разных условиях. Для некоторых реакций в протонных растворителях эти попытки оказались успешными (ср. табл. 21). Однако для реакций в диполярных аprotонных растворителях необходимо пользоваться совершенно другими параметрами<sup>38</sup>, так как нуклеофильность довольно сильно изменяется при переходе от протонных к диполярным аprotонным растворителям. Нуклеофильность зависит также от природы субстрата  $R_3CX$ . Это ясно видно из данных табл. 19, в которой сравнивается нуклеофильность галогенид-ионов относительно произвольного стандарта (тиоцианатный ион). Крайним случаем является изменение нуклеофильности  $N_3^-$ , которое достигает величины  $10^5$  при переходе от реакции с иодистым метилом в метаноле к реакции с 1-иод-2,4-динитробензолом в ДМФ. В этом случае проявляются как пространственный эффект, так и эффект растворителя<sup>38</sup>.

Влияние растворителя на нуклеофильность, отнесенную к  $SCN^-$ , ил-

ТАБЛИЦА 19

Субстрат: Раство <sup>р</sup> итель:	Нуклеофильность галогенид-ионов относительно $SCN^-$ при 25°						$CH_3I$ ДМФ
	$CH_3I$ МеOH	$CH_3I$ ДМФ	$CH_3Br$ МеOH	$CH_3Cl$ ДМФ	$CH_3OTs$ и МеOH	$2,4(NO_2)_2$ МеOH	
Нуклеофил							
$Cl^-$	-2,25 a, 6	+1,51 a, 6	-1,78 <sup>b</sup>	+1,53 <sup>b</sup>	—	+1,84	-5,56 ж, 3
$Br^-$	-0,83 a, 6	+1,20 a, 6	—	—	-0,69	+1,41	-3,49 ж, 3
$N_3^-$	-0,84 a, 6	+1,62 a, 6	-0,66 <sup>c</sup>	+1,58 <sup>c</sup>	+1,70 <sup>c</sup>	+0,58	+1,77
$I^-$	+0,81 <sup>b</sup>	—	—	—	+0,49	+0,88	+4,36 г, е
$SCN^-$	0,00 a, 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—
						0,00 г, е	0,00 г, е

<sup>a</sup> См. <sup>26</sup>, 6. Экстраполировано от других температур. В D. Соок, А. J. Рагке (использовано). <sup>b</sup> См. <sup>38</sup>, А. F. С. Ко, А. J. Рагке (использовано). <sup>c</sup> При  $-15,5^\circ$  ж М. Руане, А. J. Рагке (использовано). <sup>г</sup> При  $-15,5^\circ$  относено к  $SCN^-$  при  $-15,5^\circ$ . <sup>ж</sup> М. Руане, А. J. Рагке (использовано). <sup>е</sup> При  $-15,5^\circ$  (использовано).

люстрируется величинами относительных коэффициентов активности. Из уравнения (9) следует уравнение (40), которое применимо к реакциям  $\text{CH}_3\text{I}$  с рядом анионов  $\text{Y}^-$  и с  $\text{SCN}^-$  в растворителе сравнения и другом растворителе  $S$ . В уравнении (40) символами  $(\text{SCN})^\pm$  и  $(\text{Y})^\pm$  обозначены переходные состояния для реакции с  $\text{SCN}^-$  и  $\text{Y}^-$ , соответственно:

$$\log \frac{k_{\text{Y}^-}^S}{k_{\text{SCN}^-}^S} = \log \frac{k_Y^0}{k_{\text{SCN}}^0} + \log \frac{\alpha_{\text{Y}^-}^S}{\alpha_{\text{SCN}^-}^S} + \log \frac{\alpha_{(\text{SCN})^\pm}^S}{\alpha_{(\text{Y})^\pm}^S} \quad (40)$$

Последним членом уравнения (40) не всегда можно пренебречь (см. табл. 17), однако в рассматриваемом случае его можно вычислить. Из приведенной растворимости серебряных солей  $\text{AgY}$  и  $\text{AgSCN}$  в метаноле и ДМФ можно определить  $D_{\text{Ag}^+}^M D_{\text{Y}^-}^M$  и  $D_{\text{Ag}^+}^M D_{\text{SCN}^-}^M$  (уравнение 20), и затем вычислить величину

$$\log \frac{D_{\text{Y}^-}^M}{D_{\text{SCN}^-}^M}$$

Поскольку константы скоростей, входящие в уравнение (40), известны, нетрудно вычислить величины

$$\log \frac{D_{(\text{SCN})^\pm}^M}{D_{(\text{Y})^\pm}^M}$$

Результаты таких вычислений представлены в последней колонке табл. 20. Очевидно, что изменения природы нуклеофила мало влияют

ТАБЛИЦА 20

Оценка сольватации переходного состояния  
 $[\text{YCH}_3\text{I}^\pm]^a$  относительно  $[\text{NCSCH}_3\text{I}^\pm]$  при  $25^\circ$

Анион $\text{Y}^-$	$\log \frac{D_{\text{Y}^-}^M}{D_{\text{SCN}^-}^M}$ (таблица 5 <sup>b</sup> )	$\log \frac{D_{\text{Y}^-}^M}{D_{\text{SCN}^-}^M} \cdot \frac{D_{(\text{SCN})^\pm}^M}{D_{(\text{Y})^\pm}^M}$ (уравнение 40 и таблица 19 <sup>b</sup> )	$\log \frac{D_{(\text{SCN})^\pm}^M}{D_{(\text{Y})^\pm}^M}$ (вычислено)
$\text{OAc}^-$	-5,1	-4,7	+0,4
$\text{Cl}^-$	-4,1	-3,8	+0,3
$\text{Br}^-$	-2,3	-2,0	+0,3
$\text{N}_3^-$	-2,5	-2,5	0
$\text{SCN}^-$	0	0	0

<sup>a</sup> В этой таблице переходные состояния обозначены как  $(\text{Y})^\pm$  и  $(\text{SCN})^\pm$ . <sup>b</sup> Из растворимости серебряных солей. <sup>c</sup> Из значений констант скорости в метаноле ( $M$ ) и в ДМФ ( $D$ ), см. текст.

на относительный коэффициент активности переходного состояния. Другими словами, в этом частном случае последним членом уравнения (40) можно пренебречь, и поэтому изменение нуклеофильности  $\text{Y}^-$  при замене растворителя определяется выражением

$$\frac{M_{\text{Y}^-}^D}{M_{\text{SCN}^-}^D}$$

Это отношение может достигать величины  $10^5$  (см. табл. 21). Например, нуклеофильность ацетатного иона, отнесенная к иону  $\text{SCN}^-$ , уменьшается при переходе от ДМФ к метанолу приблизительно в  $10^5$  раз.

Ряд нуклеофильности  $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$  (табл. 21) четко установлен для множества реакций у насыщенного атома углерода в протонных растворителях<sup>85</sup>. Этот ряд рассматривают в качестве основного доказательства того, что поляризумость<sup>41</sup> является важным фактором, определяющим нуклеофильность по отношению к атому углерода. Однако при переходе от метанола к ДМФ этот порядок заменяется на обратный<sup>3, 38, 58</sup>, поскольку

$$\log \frac{D_{\text{Cl}^-}^M}{D_{\text{SCN}^-}^M} = -4,1, \quad \log \frac{D_{\text{Br}^-}^M}{D_{\text{SCN}^-}^M} = -2,3 \text{ и } \log \frac{D_{\text{I}^-}^M}{D_{\text{SCN}^-}^M} = +0,1$$

(см. табл. 5).

В табл. 21 приведены нуклеофильности некоторых соединений по отношению к атому углерода. Эти величины изменяются в  $\sim 10^7$  раз в каж-

ТАБЛИЦА 21  
Нуклеофильность по отношению к иодистому метилу в метаноле и ДМФ  
при  $0^\circ$

Нуклеофил Y	$n_Y - n_{\text{SCN}^-}^a$ ( $\text{H}_2\text{O}, 25^\circ$ )	$\log k_Y^M/k_{\text{SCN}^-}^M$ (метанол)	$\log k_Y^D/k_{\text{SCN}^-}^D$ (ДМФ)
$\text{CH}_3\text{OH}$	-5,8 <sup>6</sup>	-6,22 <sup>b</sup>	—
$\text{HCONMe}_2$	—	—	-6,8 <sup>a</sup>
$2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$	—	-4,18 <sup>r</sup>	-2,84 <sup>r</sup>
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$	—	-3,40 <sup>r</sup>	+0,46 <sup>r</sup>
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	-2,05	-2,83 <sup>r</sup>	+2,46 <sup>r</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	—	-2,59 <sup>r</sup>	+0,50 <sup>r</sup>
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	—	-2,50 <sup>r</sup>	-0,69 <sup>r</sup>
$\text{Cl}^-$	-1,73	-2,48 <sup>d</sup>	+1,54 <sup>d</sup>
$\text{NO}_2^-$	—	-1,4 <sup>e</sup>	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	—	-1,18 <sup>r</sup>	+2,84 <sup>r</sup>
$\text{Br}^-$	-0,88	-1,22 <sup>d</sup>	+1,23 <sup>d</sup>
$\text{N}_3^-$	-0,77	-1,00 <sup>d</sup>	+1,65 <sup>d</sup>
$\text{CH}_3\text{O}^-$	—	-0,51 <sup>r</sup>	—
$\text{SCN}^-$	0,00	0,00 <sup>d</sup>	0,0 <sup>d</sup>
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	—	0,0 <sup>e</sup>	-0,9 <sup>a</sup>
$\text{CN}^-$	+0,33	0,0 <sup>b</sup>	+3,7 <sup>b</sup>
$\text{I}^-$	+0,27	+0,68 <sup>k</sup>	—
$\text{SeCN}^-$	—	+1,12 <sup>d</sup>	+1,12 <sup>d</sup>
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-$	—	+2,28 <sup>r</sup>	2,29 <sup>r</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	—	+3,2 <sup>e</sup>	—
	$n_{\text{SCN}^-} = 4,77$	$\log k_{\text{SCN}^-}^M = 4,48^d$	$\log k_{\text{SCN}^-}^D = 2,16^d$

<sup>a</sup> Константы нуклеофильности см. <sup>91</sup> и <sup>85</sup>. <sup>b</sup> Метанолиз:  $k_1 = 3,3 \cdot 10^{-9}$  сек<sup>-1</sup> при  $25^\circ$ , т. е.  $k_2 = 1,3 \cdot 10^{-10}$  сек<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. Гидролиз:  $k_1 = 7,42 \cdot 10^{-8}$  сек<sup>-1</sup> при  $25^\circ$ , т. е.  $k_2 = 1,3 \cdot 10^{-10}$  сек<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup><sup>92</sup>. Так как для  $\text{H}_2\text{O}$   $n=0,00$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  имеет  $n=-1$ . <sup>c</sup> Е. С. Ко, А. Л. Раккег (неопубл. данные). <sup>d</sup> См. <sup>70</sup>. <sup>e</sup> См. <sup>25</sup>. <sup>f</sup> R. G. Pearson, J. Söngstam, данные при  $25^\circ$ . <sup>g</sup> См. <sup>91</sup>. <sup>h</sup> Эта величина вычислена при допущении, что скорость реакции иодистого *n*-бутила с пиридином<sup>38</sup> при переходе от метанола к ДМФ изменяется аналогично скорости реакции между  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . <sup>i</sup> См. <sup>58</sup>, экстраполировано от  $25^\circ$ .

дом растворителе при переходе от наименее реакционноспособного (2,4-динитрофенолят в MeOH) к наименее реакционноспособному (например,  $C_6H_5S^-$  в MeOH) нуклеофилу. Если, как показано ранее, эффекты сольватации могут изменять нуклеофильность в  $10^5$  раз, то совершенство ясно, что без указания на природу растворителя нельзя обсуждать данные по скоростям реакций и переносить данные, отражающие свойства нуклеофилов в метаноле или других протонных растворителях (структура, зарядный тип, поляризуемость, жесткость и мягкость, размеры,  $\alpha$ -эффекты, способность к сопряжению в переходном состоянии, сила связи и т. д.) на аprotонные среды. Сольватация нуклеофила является главным фактором, определяющим его реакционную способность.

Необходимо отметить, что сольволиз иодистого метила в протонном растворителе — метаноле происходит быстрее, чем  $S_N2$ -реакции с анионами, а сольволиз в ДМФ — медленнее, чем  $S_N2$ -реакции с анионами в ДМФ (табл. 21). Этот факт очень важен для синтетической работы и является одной из причин того, почему продукты анион-дипольных реакций в ДМФ получаются более «чистыми», чем в метаноле<sup>3</sup>.

## VI. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭНТРОПИЮ И ЭНТАЛЬПИЮ АКТИВАЦИИ

Проблема влияния протонных и диполярных аprotонных растворителей на энталпию и энтропию активации  $S_N2$ -реакций в настоящее время еще не получила достаточного развития. По этой причине в данной статье влияние растворителя рассматривается с точки зрения измерения свободных энергий, хотя можно было бы иметь гораздо больше данных, если бы были известны изменения энтропии и энталпии сольватации реагентов и переходных состояний. Арнет и Мак-Келви<sup>26</sup> сообщили о некоторых предварительных данных по изменению энталпии при переходе от воды к ДМСО для ряда ионов и диполей, однако ни этих данных, ни данных по изменению энтропии и энталпии активации совершенно недостаточно для расчета энтропии и энталпии переходных состояний  $S_N2$ -реакций в различных растворителях.

Арнет и Мак-Келви<sup>26</sup> использовали предположение, впервые высказанное Грюнвальдом с сотр.<sup>47</sup>, а именно, что изменения энталпии при переходе от воды к ДМСО для катиона тетрафениларсония и аниона тетрафенилбората равны. Далее они вычислили изменение энталпии для простых ионов (табл. 22). Мы использовали это же предположение для вычисления изменения свободных энергий простых ионов при переходе от ДМФ к различным растворителям (табл. 5).

Если предположение Арнета и Мак-Келви верно, то энталпии сольватации некоторых катионов (табл. 22) в ДМСО должны быть больше, чем в воде, в то время как энталпии сольватации анионов хлора и брома больше в воде, чем в ДМСО. Иодид-ион более сольватирован в ДМСО, чем в воде. Эти данные согласуются с нашими качественными представлениями о сольватации анионов и катионов в этих растворителях<sup>2,3</sup> (см. рис. 1).

ТАБЛИЦА 22

Изменение энталпии простых ионов при переходе от воды к ДМСО<sup>26</sup>

Катионы	$\delta \Delta \bar{H}_S$ , ккал/моль <sup>-1</sup>	Анионы	$\delta \Delta \bar{H}_S$ , ккал/моль <sup>-1</sup>
$K^+$	-8,84	$Cl^-$	+4,89
$Cs^+$	-7,78	$Br^-$	+1,34
$Na^+$	-7,15	$I^-$	-2,52
$(C_6H_5)_4As^+$	-2,32	$(C_6H_5)_4B^-$	-2,31
$Et_4N^+$	+0,55		

свободных энергий, хотя можно было бы иметь гораздо больше данных, если бы были известны изменения энтропии и энталпии сольватации реагентов и переходных состояний. Арнет и Мак-Келви<sup>26</sup> сообщили о некоторых предварительных данных по изменению энталпии при переходе от воды к ДМСО для ряда ионов и диполей, однако ни этих данных, ни данных по изменению энтропии и энталпии активации совершенно недостаточно для расчета энтропии и энталпии переходных состояний  $S_N2$ -реакций в различных растворителях.

Если предположение Арнета и Мак-Келви верно, то энталпии сольватации некоторых катионов (табл. 22) в ДМСО должны быть больше, чем в воде, в то время как энталпии сольватации анионов хлора и брома больше в воде, чем в ДМСО. Иодид-ион более сольватирован в ДМСО, чем в воде. Эти данные согласуются с нашими качественными представлениями о сольватации анионов и катионов в этих растворителях<sup>2,3</sup> (см. рис. 1).

ТАБЛИЦА 23

Энталпия и энтропия активации в метаноле (M), воде (W) и ДМФ (D)<sup>a</sup> при 25°

Реагенты	$\frac{\Delta H_M^\ddagger - \Delta H_D^\ddagger}{2,303R \cdot 298}$	$\frac{\Delta H_W^\ddagger - \Delta H_D^\ddagger}{2,303R \cdot 298}$	$\frac{\Delta S_M^\ddagger - \Delta S_D^\ddagger}{2,303R}$	$\frac{\Delta S_W^\ddagger - \Delta S_D^\ddagger}{2,303R}$
<i>n</i> -BuBr + N <sub>3</sub> <sup>b</sup>	+3,5	+3,7	+0,5	+1,2
<i>i</i> -BuBr + N <sub>3</sub> <sup>b</sup>	+3,3	—	+0,1	—
CH <sub>3</sub> Cl + N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	+4,3	—	+1,0	—
CH <sub>3</sub> I + SCN <sup>-</sup> <sup>d</sup>	+3,2	+3,8	+1,0	+1,3
CH <sub>3</sub> Br + Cl <sup>-</sup> <sup>b</sup>	—	+5,0	—	0,0
<i>n</i> -BuBr + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>e</sup>	+2,6	—	+1,8	—
CH <sub>3</sub> I + 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup> <sup>d</sup>	+5,8	—	+2,0	—
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I + Cl <sup>-</sup> <sup>e</sup>	+6,2	—	-0,3	—
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I + Br <sup>-</sup> <sup>e</sup>	+2,3	—	-1,3	—
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I + SCN <sup>-</sup> <sup>d</sup>	+0,2	—	-1,6	—
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F + N <sub>3</sub> <sup>e</sup>	+3,6	—	-1,0	—

<sup>a</sup> Разность энталпии и энтропии рассчитывалась по уравнению  $\log k = \log \frac{kT}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,303R}$ <sup>21</sup>,

поэтому их вклад в  $\log k$  можно сравнивать непосредственно. <sup>b</sup> См. <sup>44</sup>. <sup>c</sup> D. Cook, A. J. Rake (неопубл. данные). <sup>d</sup> См. <sup>38</sup>. <sup>e</sup> См. <sup>70</sup>. <sup>f</sup> A. J. Rake (неопубл. данные). <sup>g</sup> См. <sup>1</sup>.

В табл. 23 представлены данные по влиянию некоторых растворителей на энтропийные и энталпийные вклады в свободную энергию активации S<sub>N</sub>2-реакций. Как уже отмечалось, из этих данных можно было бы получить гораздо больше информации, если бы были известны соответствующие изменения энталпии при переходе от одного растворителя к другому для ионов и нейтральных молекул. Тем не менее, можно отметить, что при S<sub>N</sub>2-реакциях между анионами и насыщенным атомом углерода значительное увеличение скорости, наблюдаемое при переходе от воды или метанола к ДМФ, обусловлено уменьшением энталпии активации, которое лишь частично компенсируется небольшим увеличением энтропии активации. Для S<sub>N</sub>2-реакции анионов с ароматическим углеродным атомом скорость реакции в ДМФ возрастает за счет изменения как энталпии, так и энтропии активации. За исключением реакции с SCN<sup>-</sup>, при замещении у насыщенного атома углерода влияние растворителя на  $\Delta H^\ddagger$  значительно выше, чем влияние на  $\Delta S^\ddagger$ .

В табл. 24 сравниваются изменения энталпии и свободной энергии сольватации галогенид-ионов при переходе от воды к ДМСО. Эти данные можно сравнивать, не прибегая ни к каким априорным предположениям. Для галогенидов тетраэтиламмония изменения энталпии при переходе от воды к ДМСО<sup>26</sup> сравнимы с изменениями свободных энергий при переходе от воды к ДМСО, найденными для галогенидов серебра при 25°. Последние рассчитывались из данных по растворимости, полученных Люрсом с сотр.<sup>55</sup>. Эти данные ясно показывают, что изменение энталпии при переходе от одного растворителя к другому зависит от размеров и поляризуемости галогенид-ионов, однако изменение энтропии для всех галогенид-ионов имеет одну и ту же величину. Это согласуется с данными, приведенными в табл. 23, которые показывают, что влияние растворителя на скорость ионно-молекулярных реакций S<sub>N</sub>2 определяется:

ТАБЛИЦА 24

Сравнение изменений энталпий и свободных энергий при переходе от воды (W) к ДМСО для галогенид-ионов при 25°

Y <sup>-</sup>	Свободная энергия		
	$\log W_{Y^-}^{\text{ДМСО}} \cdot W_{Y^-}^{\text{ДМСО}}$ <sup>a</sup>	$2303RT (\log W_{Y^-}^{\text{ДМСО}} - \log W_{Y^-}^{\text{вода}})$ , ккал/моль	$\delta \Delta \bar{H}_s (Y^-) - \delta \Delta \bar{H}_s (I^-)$ <sup>b</sup> , ккал/моль
Cl <sup>-</sup>	+0,6	6,4	7,41
B <sup>-</sup>	-1,7	3,3	3,86
	-4,1	0,00	0,00

<sup>a</sup> Из данных по относительной растворимости (ур. 20) галогенидов серебра в ДМСО и воде <sup>55</sup> (ср. табл. 5).

<sup>b</sup> Из данных по парциальным молярным теплотам растворения галогенидов тетраэтиламмония в ДМСО и воде <sup>28</sup>.

энталпийным, а не энтропийным фактором, и это влияние обусловлено главным образом различием в сольватации реагирующего аниона, а не нейтральной молекулы или переходного состояния.

## VII. РЕАКЦИЯ ФИНКЕЛЬШТЕЙНА В ДМФ

Кульминацией исследований Хьюза, Ингольда и сотр. <sup>95</sup> по нуклеофильному замещению у насыщенного атома углерода, которые проводились в течение почти 25 лет, является серия статей по реакции Финкельштейна. Предложенная ими интерпретация реакций обмена галогена у насыщенного атома углерода в ацетоне в качестве растворителя была подвергнута критике, которая в некоторых случаях оказалась справедливой <sup>96</sup>, а в некоторых случаях необоснованной <sup>97, 98</sup>. Одним из оснований для критики концепции Хьюза являлся хорошо известный факт, что скорость реакции Финкельштейна с галогенидами лития сильно зависит от эффектов, связанных с образованием ионных пар. Вследствие наличия этих эффектов, в настоящее время некоторые химики скептически относятся к важной работе де ла Мара и др. <sup>99</sup>, в которой рассмотрены пространственные эффекты и вычислены изменения энталпии и энтропии при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -разветвленным галоидным алкилам.

Ингольд <sup>100</sup> вычислил величины энтропии и энталпии активации для серии галоидных алкилов. Из этих вычислений следует важный вывод, который состоит в том, что для любой серии реакций Финкельштейна, в которой происходит изменение лишь алкильной группы, изменение энергии и энтропии активации не зависит от природы растворителя и солевых эффектов. Этот вывод следует из данных табл. 25 и рис. 5, 6 и 7, в которых приведены данные по реакциям бромистых алкилов с хлорид- и азид-ионами.

Изменения скорости в ряду бромистых алкилов при их реакции с хлорид-ионами (рис. 5) одинаково и не зависит от того, взят ли в качестве растворителя ацетон или ДМФ, и является ли нуклеофил слабым электролитом ( $\text{LiCl}$  в ацетоне) или сильным электролитом ( $\text{Et}_4\text{NCl}$  в ДМФ). Между энергиями активации в ацетоне и в ДМФ также имеется корреляция <sup>99</sup> (рис. 6). Величины  $\log B$ , определяемые из уравнения Аррениуса, для реакции в ацетоне и ДМФ плохо коррелируются друг с другом. Это особенно заметно в случае неопентилбромида.

Реакция бромистых алкилов с азид-ионом была проведена в метаноле и ДМФ, т. е. в растворителях, более отличающихся друг от друга по своей природе, чем ДМФ и ацетон. Несмотря на это, изменения аррениусовых параметров и скоростей, наблюдаемые при изменении алкиль-

ТАБЛИЦА 26

## Замещение по Финкельштейну в ацетоне, ДМФ и метаноле. Скорости и параметры Аррениуса

Реагенты	Растворитель	R:	Me	Et	i-Pr	n-Pr	i-Bu	Неопентил	n-Bu
LiCl + RBr <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	<i>E</i> , ккал/моль	15,7	17,6	18,8	17,5	18,1	21,7	—
		log <i>B</i>	9,3	8,9	7,9	8,6	8,4	7,4	—
		log <i>k</i> (25°)	—2,2	—4,01	—5,89	—4,20	—4,82	—8,59	—
		log ( <i>k</i> / <i>α</i> ) (25°) <sup>b</sup>	+0,53	—4,18	—3,06	—4,37	—4,99	—5,76	—
		<i>E</i> , ккал/моль	17,92	19,47	20,93	19,78	19,66	26,28	—
Et <sub>4</sub> NCl + RBr <sup>b</sup>	ДМФ	log <i>B</i>	12,74	12,09	11,64	12,38	10,97	12,11	—
		log <i>k</i> (25°)	—0,39	—1,96	—3,70	—2,12	—3,44	—7,20	—
		<i>E</i> , ккал/моль	21,4 <sup>r</sup>	—	—	21,2 <sup>d</sup>	22,7 <sup>b</sup>	—	21,30 <sup>d</sup>
Et <sub>4</sub> NN <sub>3</sub> + RBr	CH <sub>3</sub> OH	log <i>B</i>	11,20 <sup>r</sup>	—	—	—	10,31 <sup>b</sup>	—	10,54 <sup>d</sup>
		log <i>k</i> (25°)	—4,30 <sup>r</sup>	—	—	—	—6,33 <sup>b</sup>	—	—5,06 <sup>d</sup>
		<i>E</i> , ккал/моль	16,7 <sup>b</sup>	—	—	16,45 <sup>d</sup>	17,98 <sup>r</sup>	—	16,26 <sup>d</sup>
Et <sub>4</sub> NN <sub>3</sub> + RBr	ДМФ	log <i>B</i>	10,8 <sup>r</sup>	—	—	—	10,28 <sup>r</sup>	—	10,30 <sup>d</sup>
		log <i>k</i> (25°)	—4,40 <sup>r</sup>	—	—	—	—2,96 <sup>r</sup>	—	—4,62 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> См. <sup>101</sup>. <sup>b</sup> Константа скорости при бесконечном разбавлении, вычисленная по методу Акри <sup>58</sup> и учитывающая неполную диссоциацию LiCl в ацетоне. K:LiCl = 3,3% 10<sup>-4</sup> M при 25° в ацетоне <sup>102</sup>, отсюда можно вычислить степень диссоциации *α*. <sup>r</sup> D. Cook, A. J. Parkes (неопубл. данные). <sup>Г</sup> См. <sup>58</sup>. <sup>d</sup> См. <sup>91</sup>.

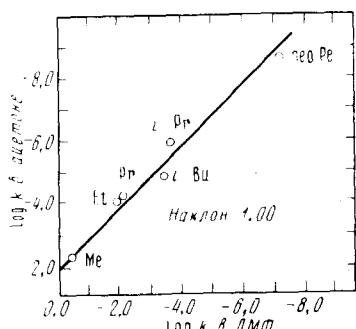


Рис. 5

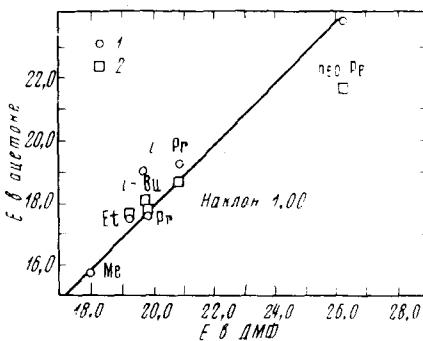


Рис. 6

Рис. 5. Отношение скоростей реакции Финкельштейна для бромистых алкилов при 25° в ацетоне<sup>99</sup> и в ДМФ<sup>104</sup>

Рис. 6. Энергии активации для реакции Финкельштейна бромистых алкилов с хлорид-ионом в ацетоне<sup>99</sup> [вычисленные значения (1), экспериментальные (2)] и в ДМФ<sup>104</sup> [экспериментальные значения]

Рис. 7. Аррениусовские коэффициенты  $\log B$  для реакции Финкельштейна бромистых алкилов с хлорид-ионом в ацетоне<sup>99</sup> [вычисленные значения (1), экспериментальные (2)] и в ДМФ<sup>104</sup> [экспериментальные значения]

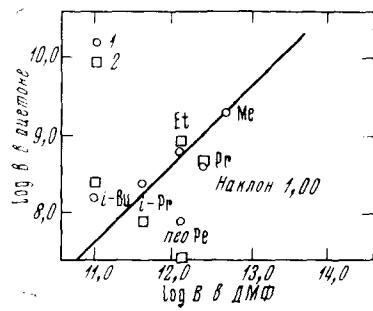


Рис. 7.

ного радикала, в каждом растворителе приблизительно одинаковы (табл. 25).

Данные табл. 25 и рис. 5, 6 и 7 показывают, что константы скоростей реакций хлорид-иона с бромистыми алкилами<sup>99, 100</sup>, за исключением трет.-бутилбромида (ср. <sup>96</sup>), действительно приближенно соответствуют изменениям энергии активации. Эти изменения, вероятно, не зависят от природы растворителя и источника хлорид-иона.

Данные табл. 25 также показывают, что, несмотря на неполную диссоциацию хлористого лития<sup>58</sup>, при «бесконечном разведении» его реакция с бромистыми алкилами в ацетоне протекает в 6 раз быстрее, чем в ДМФ. Другими словами, ацетон является типичным диполярным аprotонным растворителем и его влияние на скорость  $S_N2$ -реакций близко к влиянию ДМФ, DMA<sub>C</sub> и DMSO, в которых эффекты образования ионных пар отсутствуют.

### VIII. НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

Химические свойства анионов в диполярных аprotонных растворителях сильно отличаются от их свойств в протонных растворителях. Качественно это было показано<sup>2</sup> при сравнении данных по скоростям реакций, растворимости, спектрам, электропроводности, полярографии и кислотно-основной силе ряда соединений. В настоящее время некоторые из этих данных можно поставить на полуколичественную основу и с помощью соотношений ЛСЭ скоррелировать большое число наблюдений по влиянию растворителя. Процессы, свойства которых, отнесенные к

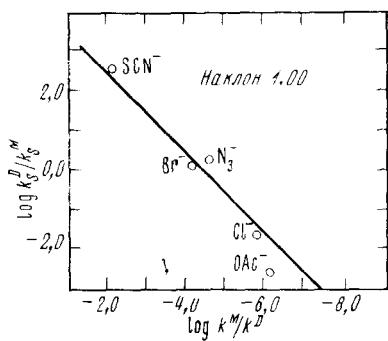


Рис. 8. Соотношение линейности свободных энергий между растворимостью серебряных солей  $\text{AgY}$  ( $\log K_D^D / K_S^M$ ) и относительными скоростями реакции  $\text{Y}^-$  с иодистым метилом ( $\log k^M / k^D$ ) в ДМФ и метаноле при  $25^\circ$ <sup>54</sup>

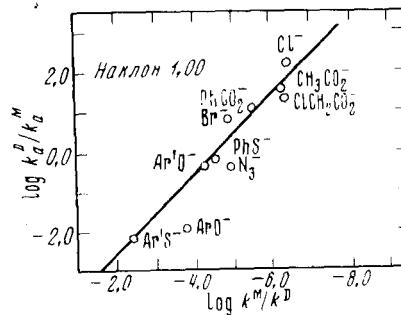


Рис. 9. Соотношение линейности свободных энергий между константой диссоциации  $\text{HY}$ ,  $\log K_a^D / K_a^M \cdot 10^3$  при  $20$ — $25^\circ$  и относительными скоростями реакции  $\text{Y}^-$  с иодистым метилом ( $\log k^M / k^D$ ) в ДМФ и метаноле при  $0^\circ$ <sup>25,70</sup>

какому-нибудь другому процессу, изменяются при переходе от одного растворителя к другому вследствие эффекта сольватации аниона  $\text{Y}^-$ , могут быть скоррелированы через относительные коэффициенты активности  ${}^D\gamma_{\text{Y}^-}^S$ . В качестве примера можно привести данные по растворимости  $\text{AgY}$ , относительным скоростям реакции  $\text{Y}^-$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  и кислотной си-ле  $\text{HY}$  в ДМФ и метаноле при  $25^\circ$ <sup>103</sup>. На рис. 8 и 9 показано, что эти свойства можно линейно скоррелировать. Очевидность существования подобных корреляций следует из дальнейшего рассмотрения.

### 1. Скорости реакций $\text{Y}^-$ с иодистым метилом

Для  $S_N2$ -реакций иодистого метила с рядом анионов  $\text{Y}^-$ , которые проходят через переходное состояние  $(\text{Y})^\pm$ , в метаноле ( $M$ ) и диметилформамиде ( $D$ ) справедливо уравнение (41)

$$\log \frac{k^M}{k^D} = \log {}^D\gamma_{\text{Y}^-}^M + \log {}^D\gamma_{\text{CH}_3\text{I}}^M - \log {}^D\gamma_{(\text{Y})^\pm}^M \quad (41)$$

Так как  ${}^D\gamma_{(\text{Y})^\pm}^M$  приблизительно постоянная величина для реакций с различными анионами  $\text{Y}^-$  (табл. 20), то уравнение (41) превращается в (42), в котором  $A$  — константа.

$$\log \frac{k^M}{k^D} = \log {}^D\gamma_{\text{Y}^-}^M + A \quad (42)$$

### 2. Растворимость серебряных солей

Произведения растворимости  $K_S$  серебряных солей  $\text{AgY}$  в метаноле ( $M$ ) и ДМФ ( $D$ ) при  $25^\circ$  можно связать с помощью уравнения (43), вытекающего из уравнения (20):

$$\log \frac{K_S^D}{K_S^M} = \log {}^D\gamma_{\text{Y}^-}^M + \log {}^D\gamma_{\text{Ag}^+}^M \quad (43)$$

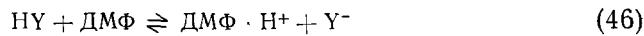
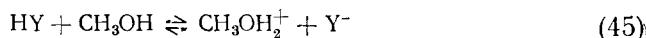
Для ряда серебряных солей с разными анионами  $Y^-$  величина  $\log^D \gamma_{Ag^+}^M$  — постоянна, поэтоому

$$\log \frac{K_S^D}{K_S^M} = \log^D \gamma_{Y^-}^M + B \quad (44)$$

где  $B$  — константа.

### 3. Сила кислот

Константы равновесия  $K_a$  для процессов ионизации (45 и 46) кислоты  $HY$  в метаноле ( $M$ ) и ДМФ ( $D$ ) при  $25^\circ$  могут быть связаны уравнением (47) <sup>103</sup>:



$$\log \frac{K_a^D}{K_a^M} = \log^D \gamma_{Y^-}^M - \log^D \gamma_{HY}^M + \log \frac{^D\gamma_{CH_3OH_2^+}^M}{^D\gamma_{CH_3OH}^M} \quad (47)$$

Физический смысл последнего члена уравнения (47) определить довольно трудно, однако для нас достаточно знать, что это константа. Отсюда следует уравнение (48)

$$\log \frac{K_a^D}{K_a^M} = \log^D \gamma_{Y^-}^M - \log^D \gamma_{HY}^M + C \quad (48)$$

### 4. Соотношения линейности

На рис. 8 и 9 приведены графики зависимости  $\log \frac{K_S^D}{K_S^M}$  (уравнение 44) и  $\log K_a^D/K_a^M$  (уравнение 48) от величины  $\log k^M/k^D$ . Оба графика представляют собой прямые линии и, что более важно, имеют наклон, равный единице. Это значит, что  $^D\gamma_{(Y^-)^\pm}^M$  (уравнение 41) и  $^D\gamma_{HY}^M$  действительно постоянны для различных  $Y$ . Другими словами, наблюдающееся различие в скоростях реакций при переходе от ДМФ к метанолу обусловлено главным образом различием в сольватации анионов, а не нейтральных молекул  $HY$  или переходных состояний ( $Y$ ) $^\pm$ .

По причинам, уже упомянутым выше, мы не можем вычислить относительные коэффициенты активности  $^D\gamma_{Y^-}^M$  для каждого иона. Поэтому удобно один из ионов выбрать за стандарт. В качестве стандарта мы выбрали тиоцианатный ион, и получили соотношения ЛСЭ, выраженные уравнениями (49), (50) и (51)

$$\log K_S^D/K_S^M = \log^D \gamma_{Y^-}^M - \log^D \gamma_{SCN^-}^M + \log K_S^D/K_S^M \cdot (AgSCN) = ^Dp^M + 2,46 \quad (49)$$

$$\log k^M/k^D (Y^-) = \log^D \gamma_{Y^-}^M - \log^D \gamma_{SCN^-}^M + \log k^M/k^D (SCN^-) = ^Dp^M - 2,15 \quad (50)$$

$$\log K_a^D/K_a^M (HY) = \log^D \gamma_{Y^-}^M - \log^D \gamma_{SCN^-}^M + \log K_a^D/K_a^M (HSCN) = ^Dp^M + 2,35 \quad (51)$$

В этих уравнениях величина  $^Dp^M$ , соответствующая переходу от ДМФ к метанолу, определяется выражением  $(\log^D \gamma_{Y^-}^M - \log^D \gamma_{SCN^-}^M)$ . Значения  $^Dp^M$  приведены в табл. 26.

ТАБЛИЦА 26

Величины  $D_{PM}$  для различных анионов, отнесенные к тиоцианатному иону<sup>a</sup>

Анион	$D_{PM}$ б	Анион	$D_{PM}$ б
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-5,5 <sup>г</sup>	$2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$	-1,5 <sup>г</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	-4,2 <sup>г</sup>	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	-0,6 <sup>г</sup>
$\text{Cl}^-$	-3,9 <sup>в</sup>	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-$	-0,2 <sup>г</sup>
$\text{CN}^-$	-3,5 <sup>в</sup>	$\text{SeCN}^-$	0,0 <sup>в</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	-3,3 <sup>г</sup>	$\text{SCN}^-$	0,0 <sup>в</sup>
$\text{N}_3^-$	-2,5 <sup>в</sup>	$\text{I}^-$	+0,2 <sup>в</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	-2,2 <sup>г</sup>	$\text{ClO}_4^-$	+3,0 <sup>в</sup>
$\text{Br}^-$	-2,2 <sup>в</sup>	Пикрат —	+2,9 <sup>в</sup>
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	-2,0 <sup>г</sup>	$[\text{YCH}_3\text{I}^-]^\pm$ д	+3,7 <sup>в</sup>
		$\text{I}_3^-$	+4,9 <sup>в</sup>

<sup>a</sup> R. Alexander, A. J. Parker (неопубл. данные). <sup>б</sup>  $D_{PM} = \log D_{YY^-} - \log D_{Y\text{SCN}^-}$  (см. текст). <sup>в</sup> При 25°. <sup>г</sup> При 0°. <sup>д</sup> Переходное состояние для  $S_N2$ -реакций  $\text{CH}_3\text{I}$  с анионами. Эта величина для различных анионов  $Y^-$  изменяется в пределах  $\pm 0,3$ .

Уравнение (50) выражает зависимость скоростей реакций иодистого метила с анионами при переходе от ДМФ к метанолу. Как показано ранее (уравнение 29), оно также применимо к  $S_N2$ -реакциям других галоидных алкилов и арилов, поскольку величина

$$\frac{D_{PM}}{D_{PM}^0}$$

$$D_{PM}^0 = \frac{D_{Y\text{RHal}}}{D_{Y\text{RHal}}^0}$$

постоянина для различных  $\text{RHal}$  (табл. 7 и 25).

Вероятно, нет причин, по которым бы нельзя было распространить уравнения типа (49), (50) и (51) на другие процессы, например, редокс-потенциалы и константы образования комплексов в ДМФ и метаноле<sup>25</sup>. Эти корреляции с использованием других констант, вероятно, можно также распространить на другие диполярные аprotонные растворители: ДМАЦ, ДМСО, ацетонитрил и т. д.

Величины Р из табл. 26 изменяются в пределах 10 порядков. Некоторые из них могут быть ошибочными и впоследствии будут уточнены с учетом эффектов ассоциации. Не все величины определены при одной и той же температуре. Однако, несмотря на эти неточности, величины Р хорошо согласуются с качественными представлениями (рис. 1) и действительно позволяют предсказать изменение в поведении анионов при переходе от ДМФ к метанолу. Вскоре, вероятно, появятся более точные значения Р, определенные при температуре 25°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Miller, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
2. A. J. Parker, Quart. Rev. (London), **16**, 163 (1962).
3. A. J. Parker, Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, Vol. 5, ed. Raphael, Taylor and Wynberg, Interscience, N. Y., 1965.

4. A. J. Parker, International Science and Technology, August, 1965, стр. 28.
5. C. Reichardt, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., **4**, 29 (1965).
6. M. F. Mole, W. S. Holmes, J. C. McCoubrey, J. Chem. Soc., **1964**, 5144.
7. J. E. Dubois, A. Bienvéne, Tetrahedron Letters, **1966**, 1809.
8. L. R. Dawson, Chemistry in Non-Aqueous Solvents, Vol. 4, Interscience, N. Y., 1963.
9. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, Ann. Chem., **661**, 1 (1963).
10. E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
11. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
12. J. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, Там же, **84**, 297 (1962).
13. S. Brownstein, Canad. J. Chem., **38**, 1590 (1960).
14. S. G. Smith, A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **83**, 613 (1961).
15. С. К. Ильгольд, Механизм реакций и строение органических соединений М., ИЛ, 1959.
16. C. A. Bunting, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, Elsevier, Amsterdam, 1963.
17. Y. Pockier, Progress in Reaction Kinetics, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1961.
18. E. A. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reaction in Solution, 2nd ed. Oxford University Press, N. Y., 1947.
19. С. Бенсон, Основы химической кинетики, М., «Мир», 1964.
20. E. D. Hughes, D. J. Whittingham, J. Chem. Soc., **1960**, 806.
21. J. E. Loeffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N. Y., 1963, стр. 263—314.
22. K. B. Wiberg, Physical Organic Chemistry, Wiley, N. Y., 1964, стр. 374—396.
23. K. J. Laidler, Chemical Kinetics, McGraw-Hill, N. Y., 1950.
24. E. M. Arnett, W. G. Bentruide, J. J. Burke, P. McC. Duggleby, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1541, (1965).
25. A. J. Parker, J. Chem. Soc., A., **1966**, 220.
26. E. M. Arnett, D. R. McKelvey, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1515 (1966).
27. A. Seidell, Solubilities of organic Compounds, Vol. 2, 3rd ed. D. Van Nostrand Company, N. Y., 1941.
28. D. N. Glew, E. A. Moelwyn-Hughes, Discussions Faraday Soc., **15**, 150 (1953).
29. S. Choi, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3072 (1965).
30. F. Franks, D. J. G. Ives, Quart Rev (London), **20**, 1 (1966).
31. I. M. Kolthoff, F. G. Thomas, J. Phys. Chem., **69**, 3049 (1965).
32. J. P. Evans, A. J. Parker, Tetrahedron Letters, **1966**, 163.
33. N. Menschutkin, Ztschr. Phys. Chem. (Leipzig), **6**, 41 (1890).
34. C. Hinshelwood и сотр. J. Chem. Soc., **1936**, 1353.
35. A. R. Olson, R. S. Halford, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2644 (1937).
36. R. Clement, J. N. Naghizadeh, Там же, **81**, 3154 (1959).
37. S. Winstein, B. Appel, R. Baker, A. Diaz, Ion Pairs in Solvolysis and Exchange, Spec. Public. The Chemical Society, London, 1965, No. 19, стр. 109—130.
38. B. O. Coniglio, D. E. Giles, W. R. McDonald, A. J. Parker, J. Chem. Soc., **B**, 1966, 152.
39. A. J. Parker, Australian J. Chem., **16**, 585 (1963).
40. A. J. Parker, D. Brody, J. Chem. Soc., **1963**, 4061.
41. J. O. Edwards, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 16 (1962).
42. П. Д. Пирсон, И. Зонгстад, Усп. химии, **38**, 1223 (1969).
43. R. H. Stokes, J. Am. Chem. Soc., **86**, 979 (1964).
44. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, Treatise on Analytical Chemistry, Vol. I, Part 1, Interscience, 1959, стр. 492.
45. I. M. Kolthoff, J. Polarog. Soc., **10**, 22 (1964).
46. H. Strehlow, Ztschr. Elektrochem., **56**, 827 (1952).
47. E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5801, (1960).
48. Н. М. Коэрр, Н. Wendt, Н. Strehlow, Ztschr. Elektrochem., **64**, 483 (1960).
49. В. А. Плесков, ЖФХ, **22**, 351 (1948).
50. В. А. Плесков, Усп. химии, **16**, 254 (1947).
51. Y. C. Wu, H. L. Friedman, J. Phys. Chem., **70**, 501 (1966).
52. I. V. Nelson, R. T. Iwamoto, Anal. Chem., **33**, 1795 (1961).
53. J. G. Coetzee, D. K. McGuire, J. L. Hedrick, J. Phys. Chem., **67**, 1814 (1963).
54. R. Alexander, A. J. Parker (неопубликованные данные).
55. D. C. Luehrs, R. T. Iwamoto, J. Kleinberg, Inorg. Chem., **5**, 201 (1966).
56. I. Pavlopoulos, H. Strehlow, Ztschr. Physik. Chem. (Leipzig), **202**, 474 (1954).

57. R. H. Bathgate, E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2642.  
 58. A. J. Parker, *Там же*, **1961**, 1328.  
 59. J. J. Delpuech, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2111.  
 60. G. C. Lalor, E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2201.  
 61. J. O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanisms*, W. A. Benjamin, N. Y., 1964.  
 62. C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, N. Y., 1965.  
 63. V. Bellucco, M. Graziani, P. Rigio, *Inorg. Chem.*, **5**, 1123 (1966).  
 64. V. Bellucco, M. Martelli, A. Oriol, *Inorg. Chem.*, **5**, 582 (1966).  
 65. V. Bellucco, R. Ettore, F. Basolo, R. Pearson, A. Turco, *Там же*, **5**, 591 (1966).  
 66. Y. C. Mac, W. A. Millen, A. J. Parker, D. W. Watts, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1967**, 527.  
 67. J. F. Bunnell, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **14**, 271 (1963).  
 68. G. F. D'Alelio, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 111 (1937).  
 69. C. G. Swain, E. R. Thovnton, *Там же*, **84**, 822 (1962).  
 70. D. Cook, I. P. Evans, E. C. F. Ko, A. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1966**, 404.  
 71. S. Popovici, *M. Pop*, *C. r.*, **245**, 846 (1957).  
 72. S. R. Palit, *J. Org. Chem.*, **12**, 752 (1947).  
 73. E. F. Caldin, J. Peacock, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1217 (1955).  
 74. A. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4398.  
 75. C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.*, **29**, 3262 (1964).  
 76. H. Suhr, *Chem. Ber.*, **97**, 3277 (1964).  
 77. S. Yoneda, I. Morishima, K. Fukui, Z. Yoshida, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 1077 (1965).  
 78. S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2113, (1959).  
 79. J. F. Bunnell, J. J. Randal, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6020 (1958).  
 80. Y. Pocker, A. J. Parker, *J. Org. Chem.*, **31**, 1526 (1966).  
 81. J. M. Stewart, K. E. Weale, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2854.  
 82. J. Murto, *Suomen Kemistilehti*, **B34**, 92 (1961).  
 83. D. J. Cram, B. Rickborn, C. A. Kingsbury, D. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3678 (1961).  
 84. E. A. Cavell, J. A. Speed, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 226.  
 85. J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., 1962.  
 86. E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, N. Y., 1962.  
 87. R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3010 (1965).  
 88. D. L. Hill, K. C. Ho, J. Miller, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1966**, 299.  
 89. C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1962).  
 90. J. O. Edwards, *Там же*, **76**, 1540 (1954).  
 91. C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).  
 92. R. L. Heppolite, R. E. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, **A252**, 273.  
 93. P. Beronius, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1151 (1961).  
 94. J. J. Delpuech, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 1631.  
 95. E. D. Hughes, C. K. Ingold и сотр. *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3169.  
 96. S. Winstein, S. Smith, D. Darwish, *Tetrahedron Letters*, **16**, 24 (1959).  
 97. Farhat-Aziz, E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2635.  
 98. E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. J. Parker, *Там же*, **1960**, 4400.  
 99. P. B. D. de la Mare, L. Fowden, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. D. H. Mackie, *Там же*, **1955**, 3200.  
 100. C. K. Ingold, *Quart. Revs.*, **11**, 1 (1957).  
 101. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. D. H. Mackie, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3173.  
 102. C. G. Savedoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 664 (1966).  
 103. B. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1911 (1966).  
 104. D. Cook, A. J. Parker (неопубликованные данные).  
 105.\* A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).

Университет Западной Австралии

\* Дополнение ред.