

УДК 547.16

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБАНИОНОВ

А. А. Соловьянов, И. П. Белецкая

Рассмотрены типы ионных частиц, участвующих в реакциях щелочных и щелочноземельных солей СН-кислот с различными электрофилами, а также факторы, влияющие на относительные концентрации этих частиц. Реакционная способность карбанионов и их ионных пар в реакциях нуклеофильного замещения и присоединения, процессах переноса электрона и протона рассматривается на основании количественных экспериментальных данных. Библиография — 140 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	819
II. Типы реакционных частиц	820
III. Кинетический подход	826
IV. Реакции карбанионов	829

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие реакции органических соединений протекают с участием карбанионов, т. е. отрицательно заряженных частиц, в которых заряд или, чаще, часть заряда сосредоточена на атоме углерода. В настоящее время уже хорошо известно, что механизм, стереохимическая направленность и кинетические закономерности этих реакций определяются реакционной способностью многообразных форм, в которых карбанионные частицы существуют в растворе, и их относительными концентрациями. Но если в изучении физических свойств ионных частиц достигнут значительный прогресс, то с информацией относительно их реакционной способности дело обстоит пока плохо.

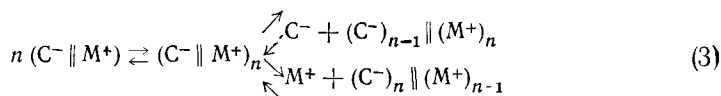
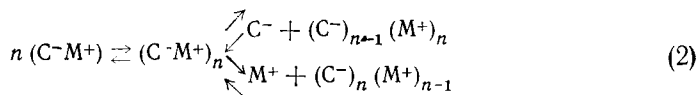
Основной целью настоящего обзора является анализ кинетических данных, полученных при исследовании реакций щелочных и щелочноземельных солей СН-кислот, поскольку среди источников карбанионов они едва ли не единственные изучены в таком аспекте. Эти соли представляют собой ионнопостроенные соединения (исключение составляют литийорганические соединения, связь C—Li в которых не всегда имеет ионный характер²⁾), т. е. ионофоры¹⁾, ионные частицы которых в растворах существуют в стационарных концентрациях, что значительно облегчает кинетический анализ.

Мы не будем здесь рассматривать реакции амбидентных анионов, проявляющих двойственную реакционную способность; они достаточно хорошо освещены в литературе³⁻⁶⁾. В разделе, посвященном реакциям переноса протона, исключены из рассмотрения работы по исследованию кинетической кислотности в реакциях изотопного обмена в СН-кислотах — эти процессы достаточно подробно обсуждались⁷⁻¹⁰⁾. Кроме того, о реакционной способности карбанионов судили по скоростям их образования, что не совсем корректно из-за существования стадии возврата, не поддающейся строгому учету, не говоря уже о возможном участии в этих реакциях одновременно свободных ионов и ионных пар, разделение вклада которых не проводилось.

Из фундаментальных работ Крама известно, что характер карбанионной частицы, принимающей участие в изотопном обмене, оказывает решающее влияние на стереохимический результат реакции, однако отсутствие точных кинетических характеристик для каждой ионной частицы вынуждает нас исключить из рассмотрения стереохимию реакций карбанионов.

II. ТИПЫ РЕАКЦИОННЫХ ЧАСТИЦ

Сложность проблемы определения реакционной способности карбанионов состоит в том, что соединения, которые являются их источниками, могут существовать в растворе не только в виде свободных ионов (C^- и M^+), но также и в виде контактных ($C-M^+$) или сольватно-разделенных ($C\|M^+$) ионных пар, агломератов ионных пар $((C-M^+)_n$, $(C\|M^+)_n$) и более сложных ионных образований (например, $(C^-)_{n-1} \cdot (M^+)_n$ и $(C^-)_n (M^+)_{n-1}$). В общем случае реакционная способность этих частиц различна, что говорит о большом влиянии окружения на скорость реакций карбаниона. Все виды ионных частиц связаны между собой быстро устанавливающимися равновесиями (1)–(3), которые легко смещаются в ту или иную сторону при вариации концентраций реагентов, изменении природы среды или ее температуры, введении нереагирующих ионов или сольватирующих добавок, наложении внешнего электрического поля и т. д.



Рассмотреть эти равновесия необходимо потому, что определять вклад упомянутых ионных частиц в наблюдаемую константу скорости и выявлять факторы, влияющие на реакционную способность карбаниона, можно лишь в том случае, если известно, какие именно частицы присутствуют в растворе и в каких концентрациях.

1. Ионные пары и свободные ионы

Первые исследования равновесия между контактными и сольватно-разделенными ионными парами провели Смид и сотр.^{11–24}. Моделью в этих исследованиях служили щелочные и щелочноземельные соли флуорена; использовалась в основном простая спектральная и кондуктометрическая техника. Последующие исследования этого равновесия в растворах других солей карбанионов^{12, 25–32} и солей анион-радикалов^{33, 34} привели к установлению практически тех же самых закономерностей влияния среды, природы ионов и температуры, которые обнаружили Смид с сотр. Мы не будем останавливаться на деталях, поскольку на эту тему существуют многочисленные прекрасные обзоры и монографии^{22, 33–35}, но опишем вкратце основные закономерности.

Величина константы K_1 зависит от структуры карбаниона, размера и заряда катиона, природы растворителя и его температуры. Влияние

структуры карбаниона на равновесие между контактными и сольватно-разделенными ионными парами определяют и электронные, и стерические факторы. В общем случае увеличение степени делокализации заряда в анионе должно способствовать образованию сольватно-разделенных ионных пар. Так, в тетрагидрофуране (ТГФ) величина K_1 для натриевых солей 1, 2- и 3,4-бензфлуорена в несколько раз превышает величину K_1 для флуоренилнатрия¹¹. Причиной увеличения доли контактных ионных пар натриевой соли 1,3-дифенилбутена-1 по сравнению с натрисовой солью 1,3-дифенилпропена-1 в этом же растворителе является увеличение эффективного заряда на карбанионе из-за индуктивного эффекта метильной группы²⁸.

В мезомерном анионе, содержащем гетероатом, отрицательный заряд может сосредотачиваться, главным образом, на этом атоме, что приводит к росту электростатического взаимодействия между противоположно заряженными фрагментами ионной пары и осложняет их разделение растворителем. Таким образом можно объяснить присутствие в растворах щелочных солей 9-цианофлуорена³⁶ и 9-карбометоксифлуорена³⁷ в диметоксиэтаноле (ДМЭ) только контактных ионных пар.

К структурным факторам, которые могут влиять на положение равновесия между ионными парами разных типов, следует отнести наличие заместителей у анионного центра, способных затруднять непосредственный контакт ионов. Так, в одинаковых условиях доля сольватно-разделенных ионных пар в растворах щелочных солей флуорена всегда ниже, чем в растворах щелочных солей 9- (2-гексил) флуорена¹².

Сольватно-разделенные ионные пары могут образовываться лишь в таких растворителях, которые способны окружать хотя бы один из ионов плотной сольватной оболочкой. В обычных средах (диполярных апротонных растворителях, растворителях эфирного типа) в обычных ионных парах карбанионов объектом взаимодействия с растворителем является катион металла. Поэтому положение равновесия между тесными и рыхлыми ионными парами в первую очередь зависит от того, насколько хорошо специфически сольватируется противоион. В растворителях эфирного типа (ТГФ, ДМЭ, эфире, тетрагидропиране (ТГП)) доля сольватно-разделенных ионных пар всегда растет с уменьшением радиуса щелочного катиона: $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. Так обстоит дело в растворах щелочных солей флуорена¹¹, трифенилметана³⁰, 1,3-дифенилбутена-1^{26, 28} и 1,3-дифенилпропена-1^{27, 28}, индена³⁰, 4,5-метилеифенантрена³², 1- и 2-метилнафталина³¹.

При переходе от солей щелочных металлов к солям щелочноземельных металлов (бифлуоренилбарий, бифлуоренилстронций) доля сольватно-разделенных ионных пар^{13, 14} значительно уменьшается, что связано как с увеличением электростатического взаимодействия в солях двухзарядных катионов, так и с большими затруднениями их сольватации. И здесь равновесие сдвигается в сторону сольватно-разделенных ионных пар¹⁴ по мере уменьшения радиуса катиона.

Образованию сольватно-разделенных ионных пар в значительной степени способствует увеличение полярности растворителя и его сольватирующей способности по отношению к катиону, причем последний фактор часто доминирует. Для щелочных солей флуорена доля рыхлых ионных пар увеличивается 1) с ростом основности растворителя^{15, 16} в рядах: диоксолан $<$ ТГП $<$ 2,5-дигидрофуран $<$ ТГФ $<$ оксациклобутан, диоксан $<$ 3,4-дигидропиран $<$ оксациклобутан и ТГФ $<$ гексаметилфосфотриамид (ГМФТА), диметилсульфоксид (ДМСО); 2) при переходе от моно- к би- и полидентатным растворителям^{15, 16} в рядах: ТГФ $<$ 2-(метоксиметил)тетрагидрофуран, *m*-диметоксибензол $<$ ТГФ $<$ *o*-диметокси-

бензол; 3) при увеличении количества оксиэтильных звеньев n в глимах (диметиловых эфирах полиэтиленгликоля), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, добавляемых в эфирные растворители в небольших количествах ^{17, 18}. $1 < 3 < 4 < 5 < 6 < 7 < 9 < 22$. Аналогичные закономерности наблюдаются и при исследовании равновесия между ионными парами щелочных солей 9-(2-гексил)флуорена ¹², трифенилметана ^{30, 38}, 1,3-дифенилалкенов ²⁵⁻²⁸ и других систем ³⁰⁻³².

Однако наибольшее влияние на равновесие ионных пар оказывают краун-полиэфиры ³⁹ и криптады ⁴⁰. Незначительные их добавки в растворы щелочных ^{19, 20} или щелочноземельных ¹⁰ солей карбанионов приводят к увеличению K_1 на несколько порядков.

Снижение температуры раствора карбанионных солей вызывает сдвиг равновесия между ионными парами в сторону сольватно-разделенных ионных пар во всех изученных системах, поскольку при низких температурах уменьшаются помехи сольватации, вызванные тепловым движением молекул. Внедрение растворителя в ионную пару сопровождается снижением энтальпии и энтропии. Некоторое представление о термодинамических параметрах перехода тесных ионных пар в рыхлые, а также о величинах констант равновесия дает табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические параметры, характеризующие равновесие (1) между контактными и сольватно-разделенными ионными парами при 25°

Анион	Растворитель	Катион	K_1	$-\Delta H_1$, ккал/моль	$-\Delta S_1$, э. е.	Ссылки
Флуоренил	ТГФ	Li ⁺	4,6	7,5	22	16
Флуоренил	ТГП	Li ⁺	0,45	6,6	28	16
Флуоренил	оксепан	Li ⁺	0,24	4,3	16	16
9-(2-Гексил)-флуоренил	2,5-диметил-ТГФ	Li ⁺	50	10,0	50	12
2-Метил-1,3-дифенилаллил	оксепан	Li ⁺	—	8,4	30,5	25
2-Метил-1,3-дифенилаллил	ТГФ	Li ⁺	—	6,7	24,5	25
2-Метил-1,3-дифенилаллил	ТГФ	Na ⁺	—	10,7	41	25
1,2,3-Трифенилаллил	оксепан	Li ⁺	—	6,0	20	25
1,2,3-Трифенилаллил	ТГФ	Ba ²⁺	—	4,1	21	25
1,3-Дифенилаллил	ТГФ	Na ⁺	—	6,1	22	27
1,3-Дифенилаллил	ТГФ	K ⁺	—	4,1	16,5	27
Трифенилметил	ТГФ	Na ⁺	0,38	8,2	28	38
Трифенилметил	ДМЭ	K ⁺	0,1	6,7	16	38

На равновесия диссоциации — равновесия между ионными парами и свободными ионами (константы равновесия K_2 и K_3) — влияют те же факторы, что и на равновесие между ионными парами: структура карбаниона, размер и заряд противоиона, природа и температура среды. В значительно меньшей степени они сказываются на диссоциации сольватно-разделенных ионных пар, взаимодействие между ионными фрагментами которых заметно ослаблено. К тому же надо учесть, что основная работа по разведению противоположно заряженных ионов на бесконечно большое расстояние (т. е. при диссоциации) совершается на стадии внедрения между ними первой молекулы растворителя. Далеко не всегда удастся выделить параметры, относящиеся к диссоциации определенного типа ионных пар, поскольку измеряемая константа диссоциации K_D является составной величиной: $K_D^{-1} = K_2^{-1} + K_3^{-1}$. Соответственно составными являются энтальпия и энтропия диссоциации ¹⁶: $\Delta H_D = \Delta H_3 + \Delta H_1(1 + K_1)^{-1}$; $\Delta S_D = \Delta S_3 + \Delta S_1 \cdot (1 + K_1)^{-1}$. Неудивительно

ТАБЛИЦА 2

Параметры диссоциации некоторых щелочных и щелочноземельных солей СН-кислот

Анион	Катион	Раствори- тель	$t, ^\circ\text{C}$	$K_D \cdot 10^3, \text{M}$	$-\Delta H_D,$ ккал/моль	$-\Delta S_D,$ э. е.	Ссылки
9-Метилфлуоренил	Li ⁺	ДМЭ	25	380	—	—	37
9-Фенилфлуоренил	Li ⁺	ДМЭ	25	560	—	—	37
Флуоренил	Li ⁺	ДМЭ	15	620	2,9	33	21
Флуоренил	Li ⁺	ДМЭ	—65	2140	~0	—	21
Флуоренил	Cs ⁺	ДМЭ	15	25	4,6	45	21
Флуоренил	Cs ⁺	ДМЭ	—65	300	~1,0	—	21
Флуоренил	Li ⁺	ТГФ	25	300	3,5	37	21
Флуоренил	Li ⁺	ТГФ	—70	1550	~0	—	21
Флуоренил	Cs ⁺	ТГФ	25	1,4	2,9	46	21
Флуоренил	Cs ⁺	ТГФ	—70	5,5	1,0	38	21
Флуоренил	Ba ²⁺	ТГФ	20	5,3	10	54,4	14
Флуоренил	Ba ²⁺	ТГФ	—70	22	10	54,4	14
Флуоренил	Sr ²⁺	ТГФ	20	17,3	13,3	76	14
Флуоренил	Sr ²⁺	ТГФ	—70	256	0	25	14
Трифенилметил	Na ⁺	эфир	25	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	41
Трифенилметил	Na ⁺	ТГФ	25	760	6,2	44	38
Трифенилметил	Na ⁺	ТГФ	—60	5040	0,6	23	38
Трифенилметил	K ⁺	ТГФ	25	340	—	—	38
Полистирил	Na ⁺	ГМФТА	40	10 ⁶	—	—	42
Полистирил	Na ⁺	ТГФ	25	15	8,2	—	43
Полистирил	Cs ⁺	ТГФ	25	0,47	1,8	—	43
Три(<i>n</i> -нитрофенил)метил	Li ⁺	ТГФ	25	21	—	—	44
Три(<i>n</i> -нитрофенил)метил	Cs ⁺	ТГФ	25	570	—	—	44
9-Цианофлуоренил	Li ⁺	ДМЭ	25	30	6,5	—	36
9-Цианофлуоренил	Na ⁺	ДМЭ	25	100	3,7	—	36
9-Цианофлуоренил	Na ⁺	этанол	25	$>10^6$	—	—	45
9-Цианофлуоренил	Cs ⁺	ДМЭ	25	500	4,9	—	36
Поли-2,3-диметилбутадие- нил	Li ⁺	ТГФ	25	$\sim 10^{-4}$	—	—	46
Полиизопренил	Li ⁺	ТГФ	25	0,08	—	—	46
Полибутадиенил	Li ⁺	ТГФ	25	3	—	—	46
Поли- α -метилстирил	Li ⁺	ТГФ	25	8,3	—	—	46
Полистирил	Li ⁺	ТГФ	25	35	—	—	46
Циклопентадиенил	Li ⁺	ТГФ	25	47	—	—	46
Инденил	Li ⁺	ТГФ	25	990	—	—	46

поэтому, что при изменении температуры меняются не только величины K_D , но и наблюдаемые значения ΔH_D и ΔS_D из-за сдвига равновесия между ионными парами.

Если обратиться к данным, приведенным в табл. 2, то нетрудно заметить, что в подавляющем большинстве случаев и ΔH_D , и ΔS_D отрицательны; более того, они, как правило, уменьшаются по абсолютной величине с понижением температуры. Последнего и следовало ожидать, так как при низких температурах снижаются вклады членов $\Delta H_1(1+K_1)^{-1}$ и $\Delta S_1(1+K_1)^{-1}$ в наблюдаемые параметры. Абсолютная величина изменения ΔH_D и ΔS_D зависит как от величин K_1 , так и от термодинамических параметров перехода контактных ионных пар в сольватно-разделенные (табл. 1). Если ΔH_D (и ΔS_D , естественно, тоже) достигает предельного значения, не меняющегося при дальнейшем понижении температуры^{14, 21}, это является указанием на то, что в растворе в этих условиях существуют ионные пары лишь одного типа — сольватно-разделенные ионные пары. Если вариация температуры не сказывается на величинах ΔH_D , это также указывает на то, что свободные ионы образуются из ионных пар одного типа, однако это могут быть и контактные^{14, 21, 36}, и сольватно-разделенные^{14, 16, 21} ионные пары. Отнесению ионных пар по-

могают абсолютные величины ΔH_D : они в два-три раза выше для тесных ионных пар^{14, 16, 21, 38, 41}, а также спектральные данные²².

Термодинамический подход к проблеме диссоциации ионных пар^{47, 48}, при котором растворитель рассматривается в виде изотропного бесструктурного диэлектрика, приводит к уравнениям Денисона — Рамзи:

$$\Delta H_D = \frac{Ne^2}{a\epsilon} \left(1 + \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right), \quad (4)$$

$$\Delta S_D = \frac{Ne^2}{a\epsilon} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right) + \Delta S_T, \quad (5)$$

где a — расстояние между центрами ионов пары, а ΔS_T учитывает рост энтропии, обусловленный появлением двух частиц вместо одной. Поскольку температурный коэффициент $\partial \ln \epsilon / \partial \ln T$ всегда отрицателен и для жидкостей по абсолютной величине больше единицы⁴⁹, то и предсказываемые уравнениями (4), (5) величины ΔH_D и ΔS_D отрицательны, что прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Однако совпадение абсолютных величин ΔH_D (и ΔS_D), вычисленных и измеренных экспериментально, наблюдается лишь тогда, когда переход ионов из ионной пары в свободное состояние не сопровождается изменениями их сольватных оболочек, т. е., как правило, при диссоциации сольватно-разделенных ионных пар^{14, 16, 21, 38}, что является еще одним тестом на структуру диссоциирующих частиц.

Поскольку процессы образования сольватно-разделенных ионных пар из контактных и образования свободных ионов из тех и других однотипны — в обоих случаях ионы разделяются молекулами растворителя (одной или многими), — одинаковы и наблюдаемые для них закономерности. Для чисто карбанионных систем константа диссоциации увеличивается с уменьшением размера катиона^{14, 16, 21, 38, 50}, или с увеличением его заряда¹⁴ (табл. 2). Наличие же в скелете органического аниона гетероатома приводит к тому, что зависимость K_D от радиуса катиона меняется на обратную^{36, 44} (табл. 2). Переход к растворителям, обладающим большей сольватирующей способностью по отношению к катиону и большей величиной диэлектрической проницаемости, приводит к резкому увеличению константы диссоциации^{38, 42, 44–46} (табл. 2); причем здесь вероятно увеличиваются константы всех трех равновесий (K_1 , K_2 , K_3). Естественно, возрастает K_D и при введении в раствор сольватирующих добавок^{14, 44}. В некоторых случаях⁵¹ удается наблюдать линейную корреляцию между $\lg K_D$ и обратной величиной диэлектрической проницаемости среды.

Значения K_D могут служить мерой относительной стабильности образующихся при диссоциации анионов^{46, 52}. Электронодонорный характер метильных групп является причиной увеличения K_D в рядах: поли-2,3-диметилбутадиениллитий < полиизопрениллитий < полибутадиениллитий и поли- α -метилстириллитий < полистириллитий⁴⁶ (табл. 2). Рост стабильности анионов согласуется в этом случае с падением их реакционной способности^{46, 52}. Однако такая закономерность должна наблюдаться, вероятно, только при диссоциации контактных ионных пар. При диссоциации сольватно-разделенных ионных пар фактор стабильности играет меньшую роль (он влияет, естественно, на величину K_1). Во всяком случае константы диссоциации сольватно-разделенных ионных пар литиевых солей замещенных флуоренов весьма близки, хотя pK_a в ряду соответствующих СН-кислот меняется на четыре единицы³⁷ (табл. 2).

Константа диссоциации циклопентадиениллития почти в двадцать

раз ниже, чем индениллития⁴⁶, хотя pK_a индена на 3,5 единицы выше⁵³. Однако в растворах этих солей присутствуют как контактные, так и сольватно-разделенные ионные пары³⁰.

2. Агломераты ионных пар

Процессы образования агломератов ионных пар (схемы (2) — (3)) изучены значительно хуже, чем равновесия между ионами и ионными парами или между контактными и сольватно-разделенными ионными парами, и с кинетической, и с термодинамической точки зрения. Количество теоретических моделей, созданных для описания этих процессов, поэтому тоже не велико: Фуосс и Краус⁵⁴ проанализировали возможность образования ионных тройников, а Петит и Бракенштейн⁵⁵ — симметричных ионных квадруполей и гексаполей. Причиной возникновения ассоциатов ионных пар карбанионов является, очевидно, диполь-дипольное взаимодействие, поэтому встречаются эти агломераты обычно в малополярных средах — алифатических углеводородах и бензоле^{56–57}. Для образования ассоциатов в полярных средах, подобных ТГФ, нужны обычно особые причины, например бифункциональность полимерной цепи⁵⁰ или двухзарядный катион^{68, 69}. Прочность ассоциатов ионных пар и степень их ассоциации существенно зависят от размера щелочного катиона и от структуры аниона. Полистириллитий в бензоле, циклогексане, толуоле и гептане^{56–60} и поли- α -метилстириллитий в алифатических углеводородах⁶³ димеризованы, полиизопрениллитий в гептане, толуоле и некоторых других углеводородах образует тетрамеры^{60–62}, а полибутадиениллитий^{60, 54} — гексамеры. Переход от полибутадиениллития к полибутадиенилкалию снижает степень ассоциации ионных пар⁶⁴ от 6 до 2. Полистирилнатрий в бензоле димеризован вплоть до концентраций $\sim 10^{-5}$ М, димеры калиевых ионных пар распадаются при концентрациях $\sim 10^{-3}$ М, а цезиевые ионные пары в этом растворителе вообще не ассоциируют⁶⁵. В циклогексане ассоциация полистирилкалия выражена слабо, а рубидиевая и цезиевая соли мономерны⁶⁷. Разрушению ассоциатов ионных пар в углеводородных средах способствуют добавки сольватирующих растворителей, таких, как ТГФ^{65, 66}.

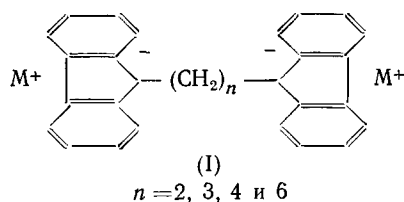
Количественная информация о процессах ассоциации ионных пар карбанионов практически отсутствует. Известно, что константа равновесия (полистирилкалий)₂ \rightleftharpoons 2(полистирилкалий) в циклогексане⁶⁷ при 40° равна $3 \cdot 10^{-3}$ М и при 20° в бензоле⁶⁵ $6 \cdot 10^{-4}$ М (величина $\Delta H = 7,6$ ккал/моль).

Если литийорганические соединения, содержащие резонансно-стабилизированные группы, например бензильную, аллильную, дифенилметильную^{56–67}, ассоциируют по причине диполь-дипольного взаимодействия ионных пар, то простые алкиллитиевые соединения образуют агломераты с многоцентровыми связями^{70, 71} при участии p -орбиталей. Обычно эти агломераты в углеводородах, эфире или бензоле состоят из четырех^{72, 73} или шести^{74–76} мономерных единиц. Из рентгеноструктурных исследований следует, что тетрамеры алкиллитиевых соединений имеют тетраэдрическую структуру, причем атомы лития находятся в вершинах тетраэдра, а алкильные группы — над центрами каждой из граней тетраэдра⁷².

Ассоциация ионных пар карбанионов в углеводородах протекает с участием частиц только контактного типа. Однако в эфирах могут агрегировать и сольватно-разделенные ионные пары²³: в ТГФ димеры образуют разделенные краун-полиэфиром ионные пары флуоренилнатрия. Здесь, вероятно, сказывается и увеличение дипольного момента, и возможность более плотной упаковки ионов в димере²³.

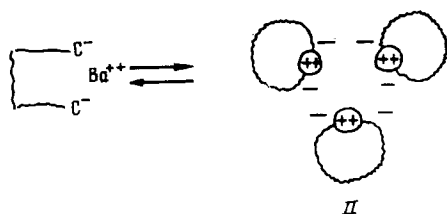
Своеобразно поведение линейных карбоцепных полимеров, имеющих на каждом конце цепи активный центр. Образовавшийся при диссоциации одной ионной пары бифункционального полистирилцезия в ТГФ анион циклизуется с ионной парой второго конца, образуя внутримолекулярный ионный тройник⁵⁰.

Аналогичные тройники²⁴ образуют болаформные электролиты — цезиевые и натриевые соли α, ω -бис(9-флуоренил)полиметиленов (I) в ТГФ:



Константа циклизации растет с увеличением числа полиметиленовых звеньев и при переходе от Na^+ к Cs^+ . Вероятность образования циклических тройников натриевых солей очень мала по причине хорошей сольватации ТГФ катиона натрия.

Полистирилбарий в ТГФ ассоциирует в тример, образуя «розетку» (II)⁶⁸:



III. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Наблюдаемая константа скорости реакции соединения, способного существовать в нескольких формах, является составной величиной, и при условии, что скорость установления равновесия между этими формами намного превышает скорости реакции, может быть записана в виде

$$k_{\text{набл}} = \sum_i k_i \alpha_i, \quad (6)$$

где α_i — доля ионной частицы определенного вида, а k_i — константа скорости реакции этой частицы. Очевидно, что расчет термодинамических параметров активации, исходя из температурной зависимости $k_{\text{набл}}$, в общем случае может привести к неверным результатам. Не дает $k_{\text{набл}}$ и истинного представления о реакционной способности ионов. С другой стороны, очевидно также, что в любом случае невозможно с помощью уравнения (6) выделить индивидуальные константы скорости k_i . Даже в тех случаях, когда в растворе находятся лишь два типа находящихся между собой в равновесии ионных частиц, в уравнение (6) входят три независимые переменные: константы скорости реакции каждой из частиц и доля какой-нибудь из них, α (доля другой равна $1 - \alpha$). Тогда для определения констант имеется лишь один путь: варьирование значения α и решение системы линейных уравнений

$$k_{\text{набл}} = k_1 \alpha + k_2 (1 - \alpha) = k_2 + \alpha (k_1 - k_2). \quad (7)$$

Можно определить величины констант скорости также графическим путем, построив зависимость $k_{\text{набл}}$ от α . Наклон графика равен разности констант $k_2 - k_1$, а величина отсекаемого на оси ординат отрезка равна k_2 . В тех случаях, когда эти реакционные частицы состоят из различного числа ионов (например, ион и ионная пара или ионная пара и агрегат ионных пар), величину α можно менять, варьируя концентрацию реагента. Когда же реакционные частицы состоят из одного и того же количества ионов (контактные ионные пары и сольватно-разделенные ионные пары), для вариации α необходимо вводить сольватирующие добавки, сдвигающие равновесие в сторону частиц с большим межйонным расстоянием. Однако этот случай чреват неприятными последствиями: во-первых, могут образоваться свободные ионы, т. е. еще один тип реакционных частиц, и, во-вторых, сольватно-разделенная ионная пара, катион которой сольватирован введенной добавкой, может отличаться по реакционной способности (хотя и незначительно) от ионной пары, катион которой сольватирован просто растворителем.

Очевидно, менять температуру или диэлектрическую проницаемость среды нельзя, так как это приведет к изменению самих величин констант.

Реакционные системы с двумя типами частиц относятся к числу наиболее изученных. Особенно много данных собрано по кинетике реакций ионофоров, существующих в растворе в виде равновесной смеси свободных ионов и ионных пар. Наблюдаемая константа скорости для таких систем записывается в виде уравнения, предложенного Акри⁷⁷:

$$k_{\text{набл}} = \alpha k_{\text{и}} + (1 - \alpha) k_{\text{ип}}, \quad (8)$$

где $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{ип}}$ — константы скорости реакции ионов и ионных пар соответственно, а α — степень диссоциации, рассчитываемая на основании данных исследования электропроводности растворов ионофоров. В тех случаях, когда степень диссоциации не превышает нескольких процентов, ее выражают с помощью уравнения

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \approx C\alpha^2 \quad (\alpha \ll 1) \quad (9)$$

в виде $\alpha = \sqrt{K_D/C}$, где C — концентрация ионофора. Тогда (8) преобразуется в уравнение, которым пользуются очень часто^{36, 38, 42, 44, 50, 52, 78-102}:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{ип}} + (k_{\text{и}} - k_{\text{ип}}) \frac{K_D^{1/2}}{C^{1/2}}. \quad (10)$$

Для того чтобы с помощью (10) определить $k_{\text{ип}}^*$ и $k_{\text{и}}$, достаточно знать величину константы диссоциации K_D . Если K_D по каким-то причинам измерить не удастся, из (10) можно рассчитать только $k_{\text{ип}}$.

Степень диссоциации α можно также варьировать за счет эффекта общего иона, вводя в раствор соединение, которое диссоциирует значительно лучше исследуемого реагента и при диссоциации дает один из ионов (естественно, не реагирующий), входящих в ионную пару. Таковыми соединениями являются, например, тетрафенилбораты^{36, 38, 50, 52}, трифенилцианобораты⁴² и перхлораты^{81, 82} щелочных металлов. В этом слу-

* Определяемая по величине отсекаемого отрезка $k_{\text{ип}}$ относится ко всем видам ионных пар, находящихся в растворе одновременно, т. е. сама может выражаться в виде (6), где k_i будет характеризовать реакционную способность i -того типа ионных пар.

чае наблюдаемая константа скорости будет выражаться как^{50, 85}

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{ип}} + (k_{\text{и}} - k_{\text{ип}}) \frac{K_D}{[M^+]}, \quad (11)$$

где $[M^+]$ —концентрация одноименного иона (в нашем случае катиона), рассчитываемая исходя из константы диссоциации вводимой добавки (поскольку лишь незначительная часть свободных ионов M^+ , находящаяся в растворе, получается при диссоциации реагирующего ионофора). Совместное использование (10) и (11) позволяет определить $k_{\text{и}}$, $k_{\text{ип}}$ и K_D , не проводя кондуктометрических измерений^{38, 50, 82}. Можно, конечно, пользоваться^{81, 82, 103} уравнением (11) независимо от уравнения (10).

Заканчивая рассмотрение кинетического аспекта совместного участия в реакции свободных ионов и ионных пар, приведем некоторые оценки* вкладов этих частиц в величину $k_{\text{набл}}$ в зависимости от значений $k_{\text{и}}/k_{\text{ип}}$ и α , а также для наглядности величины α для некоторых значений константы диссоциации соли и ее концентрации, чаще всего встречающихся на практике (табл. 3). На основании этих данных мож-

ТАБЛИЦА 3

Некоторые оценки вклада свободных ионов и ионных пар в наблюдаемую константу скорости

α	$k_{\text{и}}/k_{\text{ип}}$	Вклад в наблюдаемую константу скорости *, %		K_D, M	c, M	α^*
		вклад свободных ионов	вклад ионных пар			
0,001	10^4	91	9	10^{-10}	10^{-5}	0,003
0,001	10^3	50	50	10^{-10}	10^{-4}	0,001
0,01	10^4	99	1	10^{-10}	10^{-3}	0,0003
0,01	10^3	91	9	10^{-8}	10^{-5}	0,03
0,01	10^2	50	50	10^{-8}	10^{-4}	0,01
0,01	10	9	91	10^{-8}	10^{-3}	0,003
0,1	10^2	91	9	10^{-6}	10^{-5}	0,4
0,1	10	53	47	10^{-6}	10^{-1}	0,003

* Приблизительные значения.

но сделать следующие выводы. Во-первых, при большой разнице в реакционной способности ионов и ионных пар (10^3 — 10^4) в реакции участвуют практически одни ионы, даже если их доля не превышает одного процента. Такая ситуация характерна для реакции многочисленных солей, константы диссоциации которых превышают $10^{-8} M$ (см., например, табл. 2). Во-вторых, вклад ионных пар становится значительным лишь при сближении реакционной способности обоих видов ионных частиц ($k_{\text{и}}/k_{\text{ип}} \approx 10$) и при очень низких степенях диссоциации. Последнее характерно для препаративных экспериментов, в которых концентрации реагентов велики.

Агломераты ионных пар практически не вносят вклада в наблюдаемую константу скорости, поэтому их роль обычно сводится к тому, что они значительно снижают концентрацию реакционноспособных ионных

* Эти оценки справедливы для любой пары находящихся между собой в равновесии ионных частиц, например для контактных и сольватно-разделенных ионных пар. Отличие заключается лишь в том, что для расчета α нужно использовать не уравнение (9), а иное, характеризующее данный тип равновесия.

пар^{65, 67}. Если равновесие между ионными парами и их ассоциатами сдвинуто в сторону последних, то наблюдаемая константа скорости в таких случаях выражается в виде¹⁰⁴:

$$k_{\text{набл}} = K_A^{-1/n} k_{\text{ин}} n^{-1/n} C^{1/n}, \quad (12)$$

где n — фактор ассоциации, K_A — константа ассоциации, $k_{\text{ип}}$ — истинная константа скорости реакции ионных пар и c — концентрация реагента. Построив зависимость $k_{\text{набл}}$ от концентрации реагента в билигарифмических координатах, по наклону графика можно определить фактор ассоциации n и затем рассчитать эффективную константу скорости $k_{\text{эфф}} = K_A^{-1/n} k_{\text{ип}}$ ^{65, 67, 104}. Если путем вариации величины концентрации можно перевести систему в область, где равновесие сдвигается полностью в сторону мономерных ионных пар, то определенная в этой области $k_{\text{ип}}$ (в этой области $k_{\text{эфф}} = k_{\text{набл}} = k_{\text{ип}}$) позволяет из $k_{\text{эфф}}$ рассчитать константу равновесия ассоциации K_A ^{65, 67, 104}.

В системах, в которых присутствует несколько видов реакционных частиц ^{36, 42, 83, 94}, расчет значительно усложняется, однако это не мешает определить, хотя и с меньшей точностью, их реакционную способность.

IV. РЕАКЦИИ КАРБАНИОНОВ

К реакциям, в которых изучена реакционная способность карбанионов и исследованы различные факторы, влияющие на нее, относятся реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (реакции алкилирования карбанионов), нуклеофильного присоединения (причем это главным образом относится к процессам полимеризации виниловых мономеров), процессы переноса протона и электрона. Эти четыре типа реакций и будут рассмотрены ниже.

1. Реакции нуклеофильного замещения

Моделью для изучения реакционной способности карбанионов в реакциях нуклеофильного замещения во всех известных работах^{36, 37, 45, 78-82, 105} служила только флуоренильная система (9- RFI-M^+). Однако такая привязанность к одному углеводороду не помешала (а может быть, наоборот, помогла) установить влияние самых различных факторов на реакционную способность: заместителя у анионного центра, размера щелочного катиона, природы алкилирующей и уходящей групп, характера растворителя. В общем случае схема изучаемых реакций выглядит следующим образом:

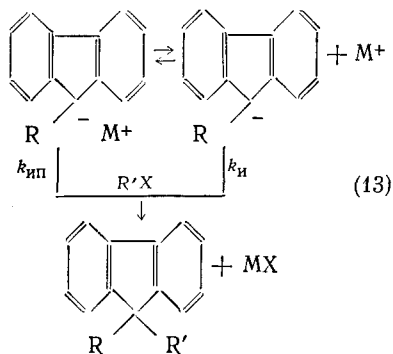


ТАБЛИЦА 4

Кинетические параметры реакции щелочных солей 9-цианофлуорена (9-CNFI-M⁺) с алкилгалогенидами (RX) при 25°

М	Растворитель	RX	$k_{\text{ип}} \cdot 10^3$, л/моль·сек	$k_{\text{н}} \cdot 10^3$, л/моль·сек	$k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	Ссылки
Li	ДМЭ	MeI	3,6	1750	485	—	—	36
Li	ДМЭ	EtI	2,8	81	29	—	—	36
Li	ДМЭ	PrI	1,6	28	18	—	—	36
Li	ДМЭ	PrBr	0,34	18	53	—	—	36
Li	ДМЭ	BuBr	0,019	2,7	142	—	—	36
Na	EtOH	MeI	—	144*	—	13,3	—18,7	105
Na	ДМЭ	MeI	39	1620	42	—	—	36
Na	ДМЭ	EtI	8	60	8	—	—	36, 78, 80
Na	ГМФТА	EtI	—	78	—	—	—	45
Na	ДМА**	EtI	—	68	—	—	—	45
Na	ДМФА***	EtI	—	66	—	—	—	45
Na	ДМСО	EtI	—	48	—	—	—	45
Na	АН****	EtI	—	20	—	—	—	45
Na	EtOH	EtI	—	13,1	—	—	—	45, 80
Na	EtOH	EtI	—	22,3*	—	14,1	—19,6	105
Na	EtOH	изо-PrI	—	8,84*	—	13,7	—22,7	105
Na	EtOH	изо-PrBr	—	2,31*	—	22,0	1,8	105
Cs	ДМЭ	EtI	11	93	11	—	—	36

* При 30,5°.

** N,N-диметилацетамид.

*** N,N-диметилформамид.

**** Ацетонитрил.

ТАБЛИЦА 5

Кинетические параметры реакции бензилгалогенидов (BzX) со щелочными солями 9-замещенных флуоренов (9-RFI-M⁺) в спиртах при 30°

X	R	M ⁺	Растворитель	$k_{\text{ип}}$, л/моль·сек	$k_{\text{н}}$, л/моль·сек	$k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$	Ссылки
F	CN	Na	трет-BuOH	$\sim 1,9 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1,9 \cdot 10^{-3}$	~ 1	81, 82
F	SO ₂ Ph	Na	трет-BuOH	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$ *	—	—	81
Cl	COOMe	Li	трет-BuOH	0,185	4,27	23	81
Cl	COOMe	Na	трет-BuOH	0,124	4,27	34	81
Cl	CN	Na	трет-BuOH	0,20	4,1	20,5	81, 82
Cl	CN	Na	EtOH	—	0,127	—	105
Cl	COOMe	K	трет-BuOH	0,097	4,27	44	81
Cl	SO ₂ Ph	Na	трет-BuOH	$\sim 0,2$ *	—	—	81
Br	CN	Na	EtOH	—	6,79**	—	105
Br	CN	Na	трет-BuOH	11	350	32	81, 82
Br	COOMe	Na	трет-BuOH	7,76	256	33	81
Br	COOMe	K	трет-BuOH	3,88	256	66	81
Br	SO ₂ Ph	Na	трет-BuOH	~ 7 *	—	—	—

* Наблюдаемая константа скорости реакции.

** При 25°.

где R=H, Me, Ph^{37, 79}, SO₂Ph^{81, 82}, COOMe^{37, 81, 82} и CN^{38, 37, 45, 78, 80—82, 105}; M⁺=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ph₄As⁺; R'=Me, Et, Pr, изо-Pr, Bu^{36, 45, 78, 80, 105}; мета- и пара-замещенный Bz¹⁰⁵; X=F, Cl, Br, J. В качестве растворителей применялись спирты, диполярные апротонные растворители и растворители эфирного типа. Основные результаты, полученные в цитированных работах, сведены в табл. 4—7.

Во всех случаях ассоциация карбаниона с катионом дезактивирует нуклеофил: константа скорости реакции свободного иона превышает —

ТАБЛИЦА 9

Константы скорости реакции 9-цианофлуоренил-9-натрия с замещенными бензилгалогенидами (Y-BzX) в этаноле¹⁰⁵

Y	$k_H \cdot 10^2, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$		Y	$k_H \cdot 10^2, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	
	X=Br (10° C)	X=Cl (20° C)		X=Br (10° C)	X=Cl (20° C)
H	295	6,46	3-Cl	611	13,7
3-Me	527	11,9	3-Br	707	—
4-MeO	808	11,9	3-NO ₂	3040	55,3
3-MeO	—	8,96			

ТАБЛИЦА 7

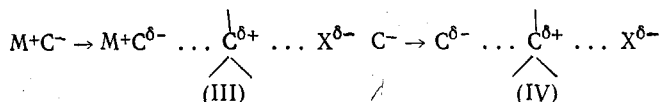
Влияние структуры карбаниона на его реакционную способность при алкилировании и бензилировании

Система	R	$K_D \cdot 10^3, M$	$k_H, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	$k_{\text{ип}}, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	$k_H/k_{\text{ип}}$	pK_a^*
9-RfI ⁻ Li ⁺ + BuBr (ДМЭ, 25°) ³⁷	CN	30,4	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	142	8,6 ³⁷
	COOMe	6,6	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	67	10,3 ¹⁰⁸
	Ph	560	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	3	16,4 ¹⁰⁸
	Me	380	20,2	6,3	3,2	19,7 ¹⁰⁸
	H	470	21,6	9,9	2,2	20,5 ¹⁰⁸
9-RfI ⁻ Na ⁺ + BzCl (<i>tert</i> -BuOH, 30°) ^{81, 82}	CN	810	4,1	0,20	20,5	11,4 ¹⁰⁸
	COOMe	130	4,27	0,124	34	12,9 ¹⁰⁸
	SO ₂ Ph	35	—	~0,2**	—	15,0 ⁸¹
9-RfI ⁻ Na ⁺ + BzBr (<i>tert</i> -BuOH, 30°) ^{81, 82}	CN	810	350	11	32	11,4 ¹⁰⁸
	COOMe	130	256	7,76	33	12,9 ¹⁰⁸
	SO ₂ Ph	35	—	~7**	—	15,0 ⁸¹

* Приведены величины pK_a , которые использовались при обсуждении полученных результатов в цитированных работах.

** Наблюдаемая константа скорости реакции.

за одним исключением (реакция 9-цианофлуоренил-9-натрия с фтористым бензилом^{81, 82}, табл. 5) — константу скорости реакции ионной пары, т. е., $k_H/k_{\text{ип}} > 1$. Этого и следовало ожидать, поскольку активированный комплекс, образующийся в реакции ионной пары (III), отличается от активированного комплекса для реакции свободного карбаниона (IV) (особым случаем является координация катиона M^+ с уходящей группой X^- в переходном состоянии):



Присутствие катиона в (III) способствует локализации заряда на карбанионе, что мешает образованию новой связи $C=C$, или же приводит к увеличению эффективного расстояния между заряженными центрами аниона, ослабляя тем самым кулоновское взаимодействие реагентов.

Отсюда следует, что величина отношения $k_H/k_{\text{ип}}$ для фиксированной структуры аниона должна увеличиваться с ростом взаимодействия ионных фрагментов пары. Для контактных ионных пар можно ожидать увеличения $k_H/k_{\text{ип}}$ в ряду $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$; с другой стороны, переход от контактных ионных пар к сольватно-разделенным, в которых

противоположно заряженные частицы отстоят на большем расстоянии друг от друга, должен вызывать значительное снижение относительной реакционной способности карбаниона. Последнее действительно справедливо: в реакции литиевых солей флуорена, 9-метил- и 9-фенилфлуорена в растворе ДМЭ, где их ионные пары разделены растворителем, $k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$ составляет всего 2—3³⁷ (табл. 7).

Что касается зависимости $k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$ от размера катиона, то она различна для ДМЭ и *трет*-BuOH. В эфирном растворителе реакционная способность ионных пар растет в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$ ³⁶ (табл. 4), а в спир-

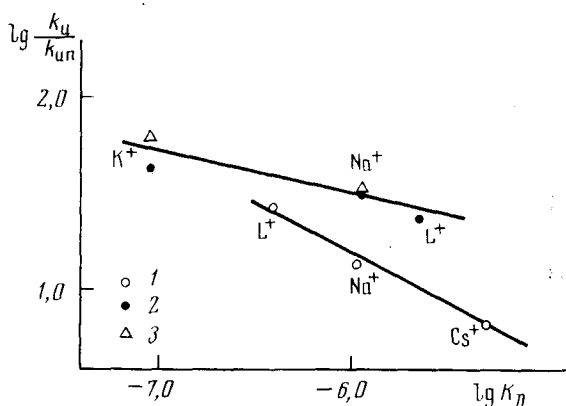


Рис. 1. Корреляция относительной реакционной способности карбаниона с константами диссоциации его ионных пар (по данным табл. 4 и 5); 1 — EtI; 2 — BzCl, 3 — BzBr

те — в ряду $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ ⁸¹ (табл. 5). Однако если можно считать установленной³⁶ природу ионных пар в ДМЭ — это контактные ионные пары, — то как обстоит дело в *трет*-бутиловом спирте, не совсем ясно. Во всяком случае специально этот вопрос не исследовался⁸¹, а возможность сольватации амбидентных анионов (именно таким анионом является анион 9-карбометоксифлуорена) водородной связью¹⁰⁷ не исключает присутствия в растворах щелочных солей 9-карбометоксифлуорена сольватно-разделенных ионных пар.

Тем не менее оказывается, что существует параметр, с помощью которого можно предсказать изменение $k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$ и для той и для другой системы. Этим параметром является константа диссоциации ионных пар, т. е. величина, которая в конечном счете характеризует их устойчивость. На рис. 1 приведены графики зависимости $k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$ от K_D в билогарифмических координатах по данным, полученным при исследовании реакций бензилирования щелочных солей 9-карбометоксифлуорена хлористым и бромистым бензилами в *трет*-бутаноле и алкилирования³⁶ щелочных солей 9-цианофлуорена иодистым этилом в ДМЭ. В последнем случае для корреляции использована средняя величина $k_{\text{н}}$ (равная $7,8 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек) для трех исследованных солей; кроме того, введена поправка на участие в реакции натриевой соли сольватно-разделенных ионных пар⁸⁰. Линейность графиков указывает на существование для этих систем соотношения свободных энергий типа

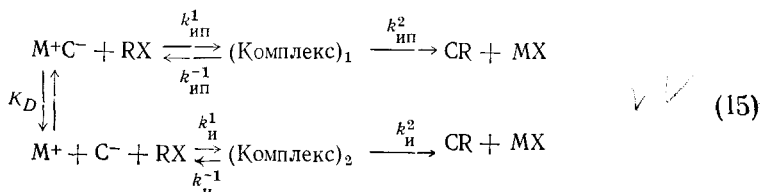
$$\lg \frac{k_{\text{н}}}{k_{\text{ип}}} = A + B \lg K_D, \quad (14)$$

а отрицательные значения тангенса угла наклона говорят о том, что реакционная способность ионной пары снижается по мере увеличения взаимодействия ее фрагментов, как и предполагалось при рассмотрении переходного состояния (III). Результаты исследования реакции бензилирования щелочных солей 9-карбометоксифлуорена хлористым и бро-

мистым бензилами укладываются на один график, что свидетельствует о симбатном изменении реакционной способности ионов и ионных пар в обоих процессах.

Отметим, что соотношение типа (14) выполняется и для некоторых других реакций нуклеофильного замещения⁹⁴.

Авторы^{81, 82}, которым нужно было объяснить, почему при бензилировании щелочных солей 9-замещенных флуоренов анионы могут значительно превышать по реакционной способности ионные пары, а могут иметь и равную активность ($k_{\text{и}}/k_{\text{ип}} \sim 1$), подошли к интерпретации относительной реакционной способности аниона с формально-кинетической точки зрения, рассмотрев схему (15):



При обратимом образовании промежуточных комплексов, которое можно назвать специфической сольватацией одного реагента другим или, например, координацией катиона с уходящей группой, $k_{\text{ип}}$ и $k_{\text{и}}$ будут представлять собой на самом деле соответственно $k_{\text{ип}}^1 k_{\text{ип}}^2 / (k_{\text{ип}}^{-1} + k_{\text{ип}}^2)$ и $k_{\text{и}}^1 k_{\text{и}}^2 / (k_{\text{и}}^{-1} + k_{\text{и}}^2)$. Нетрудно видеть, что при реализации механизма (15) величину отношения $k_{\text{и}}/k_{\text{ип}}$ будут определять соотношения констант скорости отдельных стадий; $k_{\text{и}}/k_{\text{ип}}$ может варьировать в широких пределах, быть и больше, и меньше единицы.

Влияние среды на реакционную способность 9-цианофлуоренил-9-аниона можно проследить на примере его реакций с иодистым этилом^{45, 80, 105} (табл. 4) и бензилгалогенидами^{81, 82, 105} (табл. 5). Отличительной чертой первой реакции является отсутствие явного влияния величины диэлектрической проницаемости, что вообще характерно для реакций нуклеофильного замещения¹⁰⁹. Так, константа скорости имеет одно и то же значение в ДМЭ ($\epsilon = 7,2^{110}$) и ГМФТА ($\epsilon = 30^{110}$); с другой стороны, она уменьшается при переходе от ДМА ($\epsilon = 37,8^{110}$), ДМФА ($\epsilon = 36,7^{110}$) и АН ($\epsilon = 37,5^{110}$) к этанолу ($\epsilon = 24,5^{110}$). Обычно подобного рода эффекты среды интерпретируются в зависимости от степени сольватации реагентов и активированного комплекса¹⁰⁹.

Поскольку константа скорости реакции 9-цианофлуоренил-9-аниона с иодистым этилом снижается симбатно со сдвигом в коротковолновую область максимумов полос поглощения аниона⁴⁵, вполне естественно предположить, что фактором, определяющим реакционную способность нуклеофила, является степень его сольватации. Наблюдаемый порядок изменения сольватирующей способности растворителя: ДМЭ \sim ГМФТА $<$ ДМА $<$ ДМФА $<$ ДМСО $<$ этанол характерен для сольватации самых различных анионов¹⁰⁹, как типично «жестких» (Cl^- , N_3^- , CN^- , Br^-), так и типично «мягких» (SCN^- , I^-). С увеличением сольватирующей способности дипольных апротонных растворителей по отношению к этим частицам уменьшается логарифм коэффициентов активности ($\lg \gamma_{\text{Y}^-}$) анионов, причем, несмотря на различие в абсолютных величинах, характер изменения $\lg \gamma_{\text{Y}^-}$ для каждого аниона практически один и тот же¹⁰⁹.

Это позволяет сопоставить реакционную способность 9-цианофлуоренил-9-аниона с $\lg \gamma_{\text{Y}^-}$ для других анионов (рис. 2); в данном случае

мы воспользовались величинами $\lg \gamma_{Y-}$ для иона SCN^- , который по мягкости напоминает, вероятно, 9-цианофлуоренил-9-анион, хотя корреляция и с $\lg \gamma_{Y-}$ других анионов имеет аналогичный вид. Наличие линейной зависимости величины $2 + \lg k_{\pi}$ от $\lg \gamma_{\text{SCN}^-}$ (рис. 2) для четырех растворителей является еще одним подтверждением доминирующей роли сольватации именно аниона. Выпадение точки для ацетонитрила связано, вероятно, с какими-то специфическими эффектами сольватации активированного комплекса.

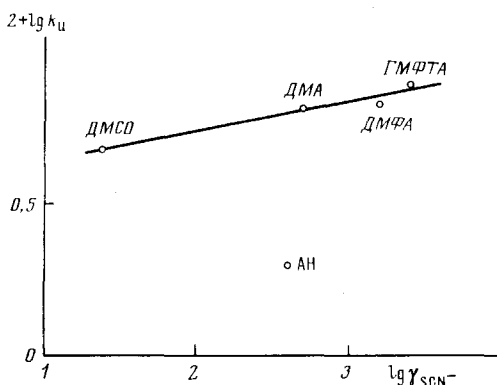


Рис. 2. Корреляция реакционной способности 9-цианофлуоренил-9-аниона с коэффициентами активности $\lg \gamma_{\text{SCN}^-}$ в ряде диполярных апротонных растворителей

В реакции с иодистым этилом k_{π} снижается в шесть раз при переходе от ДМЭ к этанолу (табл. 4). В реакции с бензилгалогенидами эффект растворителя выражен значительно сильнее: отношение $k_{\pi}(\text{трет-БуОН})/k_{\pi}(\text{EtOH})$ равно 32 при $X=\text{Cl}$ и ~ 50 при $X=\text{Br}$ (табл. 5). Здесь, вероятно, играют роль и снижение сольватирующей способности *трет*-БуОН по сравнению с этанолом, и уменьшение диэлектрической проницаемости: $\epsilon(\text{EtOH})=24,5$, $\epsilon(\text{трет-БуОН})=11,2$ ¹¹⁰. Возможно, сказывается и то, что активированный комплекс в реакции аниона с бензилгалогенидами и первичными галоидными алкилами сольватируется спиртами по-разному¹⁰⁹.

Реакционная способность карбаниона (да и любой другой частицы) зависит главным образом от его стабильности, а мерой стабильности карбаниона может служить pK_a исходной СН-кислоты. Помимо этого можно сопоставлять константы скорости реакции карбаниона с константами диссоциации его ионных пар^{46, 52}, а также с потенциалом его электрохимического окисления¹¹¹. В реакции анионов 9-замещенных флуоренов с бромистым бутилом в ДМЭ значение k_{π} растет с уменьшением кислотности углеводорода (табл. 7), а графиком зависимости $\lg k_{\pi}$ от pK_a является прямая с тангенсом угла наклона 0,35³⁷. Константа скорости реакции растет также с уменьшением константы диссоциации контактных ионных пар (литиевые соли 9-циано- и 9-карбометоксифлуорена (табл. 7)). Однако в реакции с бензилгалогенидами (табл. 7) изменение характера заместителя у анионного центра практически не влияет на реакционную способность нуклеофила^{81, 82}. Для объяснения этого авторы рассматривают переходное состояние, в котором разрыв связи $\text{C}-\text{NaI}$ произошел в значительно большей степени, чем образование новой связи $\text{C}-\text{S}$ ⁸¹. Эти выводы, однако, никак не подкрепляются кинетическими данными.

С другой стороны, увеличение константы скорости реакции 9-цианофлуоренил-9-аниона с хлористым и бромистым бензилами при введении в мета- и пара-положения и электронодонорных, и электроноакцепторных заместителей¹⁰⁵ (табл. 6) предполагает синхронный разрыв старой

связи и образование новой. В этом случае переходное состояние стабилизируется и акцепторами (за счет увеличения степени разрыва связи $C-Hal$ по сравнению со степенью образования связи $C-S$), и донорами (за счет увеличения степени образования новой связи по сравнению со степенью разрыва старой связи)¹⁰⁵. Этому переходному состоянию соответствует механизм нуклеофильного замещения, промежуточный между S_N1 и S_N2 . Подтвердить его могло бы отсутствие первого порядка реакции по электрофильному агенту, однако в¹⁰⁵ измерения проводились лишь при одной концентрации бензилгалогенида.

Скорость реакции как свободных анионов, так и их ионных пар сильно зависит от характера уходящей группы и от алкильной группы. Общие закономерности как для спиртов, так и для ДМЭ одинаковы: $F < Cl < Br$ ^{81, 82}; $Cl < Br < I$ ^{36, 105}; $Bz \gg Me > Et > \text{изо-}Pr > \text{трет-}Bu$ ¹⁰⁵ и $Me > Et > Pr > Bu$ ³⁶. Таким образом, скорость реакции увеличивается с ослаблением связи $C-Hal$ и снижается с уменьшением эффективного положительного заряда на α -углероде и с увеличением стерических препятствий атаке нуклеофила из-за введения алкильных групп в α -положение. Для трактовки изменения $k_{\text{и}}/k_{\text{ип}}$ в реакциях карбанионов и их ионных пар обычно с успехом прибегают^{36, 105} к принципу жестких и мягких кислот и оснований Пирсона¹¹².

2. Реакции переноса протона

Интерес к реакциям переноса протона очень велик, велико поэтому и количество работ, посвященных их исследованию. Мы в первую очередь рассмотрим работы, в которых была точно установлена природа реагирующих частиц и получена количественная информация об их реакционной способности. Отметим сразу, что имеющиеся данные во многом противоречивы, а общая картина далека от ясности.

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости реакции полистирилнатрия и -калия с трифенилметаном³⁸ при 25°

Катион	Растворитель	$k_{\text{и}}$, л/моль·сек	$k_{\text{ип}}$, л/моль·сек	$k_{\text{и}}/k_{\text{ип}}$
Na ⁺	ТГФ	178	0,15	1190
Na ⁺	ДМЭ	138	11	12,5
K ⁺	ТГФ	142	<0,2	>710

Смид исследовал ряд реакций переноса протона, в которых донорами служили СН-кислоты, а акцепторами — щелочные соли СН-кислот^{17, 38, 113}. В реакции полистирилнатрия в ТГФ и ДМЭ и полистирилкалия в ТГФ с трифенилметаном³⁸ наибольшей реакционной способностью обладают свободные анионы, причем константы скорости их реакции близки в обоих растворителях (табл. 8). Точность определения величин $k_{\text{ип}}$ невысока, поэтому трудно сказать, как влияет катион на реакционную способность ионных пар. С другой стороны, значительное увеличение $k_{\text{ип}}$ при переходе от ТГФ к ДМЭ говорит о том, что сольватно-разделенные ионные пары превышают по активности контактные, поскольку доля последних значительно выше в ДМЭ^{43, 83}. Таким образом реакционная способность ионных частиц «живущего» полистирола при взаимодействии с трифенилметаном меняется в ряду: контактная ионная пара < сольватно-разделенная ионная пара < свободный карбанион.

Исследования реакций литиевой, натриевой, цезиевой и тетрабутил-аммониевой солей флуорена с 1,2- и 3,4-бензофлуоренами в ТГФ, ДМЭ и диоксане носили более качественный характер¹⁷. Почти во всех случаях наблюдаемая константа скорости увеличивается с уменьшением концентрации флуоренильной соли, что, казалось бы, могло служить доказательством наибольшей реакционной способности свободного флуоренил-аниона. Однако это увеличение происходит в значительно большей степени, чем должно быть для механизма совместного участия в реакции ионов и ионных пар. Так, для реакции флуорениллития с 3,4-бензофлуореном в ТГФ константа увеличивается в 60 раз при уменьшении концентрации литиевой соли в 260¹⁷ раз, хотя следовало бы ожидать не более чем шестнадцатикратного увеличения. При взаимодействии 1,2-бензофлуорена с натриевой солью флуорена в диоксане константа возрастает в 23 раза при уменьшении концентрации соли в 35 раз.

Для объяснения полученных результатов авторы¹⁷ выдвигают предположение об ассоциации ионных пар флуорениллития и флуоренилнатрия, причем они считают возможным образование в диоксане агломератов из пяти ионных пар, хотя это предположение противоречит результатам их собственных измерений электропроводности этих солей^{11, 15, 16}. В реакции цезиевой соли флуорена с 1,2-бензофлуореном в ТГФ и диоксане наблюдается весьма умеренный рост константы скорости с разбавлением, который не противоречит схеме одновременного участия в отщеплении протона ионов и ионных пар¹⁷. В этом случае цезиевая контактная ионная пара менее реакционноспособна, чем флуоренил-анион. В зависимости от растворителя реакционная способность сольватно-разделенной ионной пары может быть выше (ДМЭ) или ниже (ТГФ), чем контактной ионной пары¹⁷.

Много неясностей и в работе¹⁴, посвященной исследованию протонирования литиевой и натриевой солей 1,3-дифенилпропена флуореном в ТГФ, 2,5-диметилтетрагидрофуране и 2,3-дигидропирани. Натриевая соль в ТГФ почти на три порядка более активна, чем литиевая. 1,3-Дифенилаллиллитий в ТГФ представлен исключительно сольватно-разделенными ионными парами, а 1,3-дифенилаллилнатрий — смесью рыхлых и тесных ионных пар. Этот факт послужил основой для вывода о значительно большей реакционной способности контактных ионных пар¹⁴. С другой стороны, в 2,5-диметилтетрагидрофуране, где обе соли существуют уже только в виде контактных ионных пар, различие в реакционной способности достигает почти пяти порядков: константа скорости при 23° составляет $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ (Li⁺) и 195 л/моль·сек (Na⁺). При этом никак не учитывается роль свободных ионов (хотя измерения проводились при концентрациях 10^{-4} — 10^{-3} М) и ассоциатов ионных пар 1,3-дифенилаллиллития, образование которых весьма возможно в этой системе. Предложенная авторами¹⁴ экзотическая структура промежуточного комплекса является откровенно спекулятивной.

Из данных, полученных Смидом^{17, 38, 113}, несмотря на некоторую неопределенность в отношении реакционной способности ионных частиц, следует, что константа скорости переноса протона от СН-кислоты к карбаниону не зависит от разности pK_a донора и СН-кислоты, сопряженной карбаниону. В реакции полистирил-аниона с трифенилметаном в ТГФ величина k_n составляет³⁸ около 150 л/моль·сек при $\Delta pK_a \approx 3,5$. При отрыве протона флуоренил-анионом от 9-метилфлуорена в тех же условиях³⁸ $k_n \approx 100$ л/моль·сек при $\Delta pK_a \approx 0$. Наблюдаемые константы скорости³⁸ (что менее наглядно) протонизации дианиона 1,1-дифенилэтилена 9-пропилфлуореном ($\Delta pK_a \approx 10$) и флуоренилнатрия 1,2-бензо-

флуореном ($\Delta rK_a \approx 2$) составляют приблизительно 20 и 10^3 л/моль·сек (ТГФ, 25°).

К подобному выводу пришел также и Ритчи¹¹⁵, исследовавший реакции переноса протона между СН-кислотами и карбанионами в ДМСО^{115–118}. В этом растворителе щелочные соли СН-кислот, вероятно, полностью диссоциированы при низких концентрациях, что позволяет считать наблюдаемые константы скорости константами скорости свободных карбанионов. Однако при высоких концентрациях солей на скорость переноса протона начинает влиять ионная ассоциация. Так, константа скорости обмена протона между флуореном и флуорениллитием в ДМСО при 25° и концентрации соли $\sim 0,5$ М составляет около 0,5 л/моль·сек¹¹⁹. В то же время константы скорости переноса протона между замещенными флуоренами и их карбанионами при концентрациях $\sim 10^{-4}$ М варьируют в интервале 10^3 – 10^4 л/моль·сек^{116–118}. Не исключено, что при высоких концентрациях флуоренильных солей даже в таком полярном растворителе, как ДМСО, присутствуют не только ионные пары, но и их агрегаты.

Процессы ассоциации играют особенно большую роль в реакциях алкиллитиевых соединений. При металлизировании трифенилметана в ТГФ реакционная способность алкиллитиевых соединений определяется не их основностью или кислотностью исходных СН-кислот, а прочностью агрегатов^{120, 121}. Относительная величина константы скорости металлизирования при концентрации алкиллитиевого соединения 0,1 М растет в ряду: метил (1,0) < винил (4,2) < фенил (6,3) < *n*-бутил (23) < аллил (90) < бензил (450), а при концентрации 0,01 М — в ряду: метил (1,0) < < фенил (2,8) < винил (4,3) < аллил (14) < *n*-бутил (20) < бензил (150).

Использование техники импульсного радиолиза^{122, 123} позволило определить константы скорости очень быстрых реакций протонирования бензил-аниона и его ионных пар различными протонодонорными соединениями в ТГФ. Образование бензил-анионов происходило при облучении растворов, содержащих дибензилртуть; в присутствии тетрафенилбората натрия¹²² или перхлоратов лития или тетрабутиламмония¹²³ их катионы с большой скоростью (в случае Na^+ константа скорости составляет $1,5 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек) рекомбинируют с бензил-анионами, образуя соответствующие ионные пары. И в присутствии, и в отсутствие этих солей в растворах находится только один тип ионных частиц, что значительно облегчает анализ кинетических данных.

Полученные результаты весьма примечательны (табл. 9). Во-первых, реакционная способность ионных частиц увеличивается с ростом кислотности спирта (определенных закономерностей такого рода нет в реакциях протонирования, где донорами выступают СН-кислоты^{38, 115–118}). Во-вторых, константы скорости протонирования карбаниона намного ниже величин, характерных для процессов, лимитируемых диффузией (например, для реакций отщепления протона основаниями, сопряженными NH- и OH-кислотам¹²⁴). И, наконец, что самое интересное, ионные пары значительно более активны, чем свободные карбанионы. Последний факт авторы¹²² объясняют тем, что в ходе реакции происходит переход от делокализованного аниона (бензил-аниона) к аниону с очень высокой степенью локализации отрицательного заряда (оксо-аниону, RO^-). Активированный комплекс, который будет характеризоваться большей локализацией заряда по сравнению с исходным карбанионом из-за участия в нем атома кислорода, отдающего протон, должен быть более устойчивым в присутствии катиона благодаря энергии кулоновского взаимодействия. С этой точки зрения не следует ожидать стабилизации катионом активированного комплекса в реакции протонирова-

ТАБЛИЦА 9

Кинетические параметры^{122, 123} реакции протонирования
бензил-аниона и его ионных пар в ТГФ при 24°

Донор	Катион	$k_{\text{и}} \cdot 10^{-8}$, л/моль·сек	$k_{\text{ип}} \cdot 10^{-8}$, л/моль·сек	$k_{\text{ип}}/k_{\text{и}}$
H ₂ O	Na ⁺	0,53	55	104
MeOH	Li ⁺	2,3	3,4	1,5
MeOH	Na ⁺	2,3	58	25
MeOH	Bu ₄ N ⁺	2,3	6,0	2,6
EtOH	Na ⁺	1,4	37	26
EtOD	Na ⁺	1,2	21	17,5
<i>трет</i> -BuOH	Li ⁺	0,16	9,7	61
<i>трет</i> -BuOH	Na ⁺	0,16	13	81
<i>трет</i> -BuOH	Bu ₄ N ⁺	0,16	4,6	29

ния карбанионов СН-кислотами, что согласуется с наблюдениями Смида³⁸.

При увеличении стабильности аниона бензильного типа, например за счет введения в кольцо электроноакцепторных заместителей, константы скорости их протонирования водой и спиртами снижаются¹²⁵. Так, в реакции $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2^-$ с H₂O и метанолом в ТГФ величина $k_{\text{и}}$ равна соответственно $3,3 \cdot 10^6$ и $1,2 \cdot 10^6$ л/моль·сек. Однако в этом случае происходит не только уменьшение абсолютной реакционной способности карбаниона, но и обращение относительной реакционной способности ионных частиц. Натриевая ионная пара перфторированного бензильного аниона реагирует почти на порядок медленнее, чем карбанион: $k_{\text{ип}} = 4,3 \cdot 10^5$ л/моль·сек. Полученных данных пока недостаточно, чтобы можно было объяснить расхождения с результатами протонирования незамещенного бензильного аниона^{122, 123}.

Стереохимия реакций протонирования может служить источником информации о природе реагирующих частиц. Так, при протонировании¹²⁶ литиевой и натриевой солей 9,10-диалкил-9,10-дигидроантрацена в эфире, ТГФ и ГМФТА контактные ионные пары дают *цис*-продукт, а рыхлые ионные пары и свободные карбанионы — *транс*-продукт.

3. Реакции переноса электрона

Несмотря на довольно широкое применение реакций окисления карбанионов в препаративных целях^{127, 128}, с кинетической точки зрения эти процессы практически не исследованы. Количественная информация о реакционной способности ионов и ионных пар была получена только для реакции окисления натриевых солей 9-замещенных флуоренов (заместители CN, COOMe, CPh, SO₂Me, SO₂Ph) молекулярным кислородом в *трет*-бутаноле и его смесях с ДМСО^{82, 103, 129}, в ходе которой образуется флуоренон с выходом не менее 85% независимо от характера заместителя. Однако и в этом случае кинетические параметры (табл. 10) нельзя считать абсолютно надежными, поскольку авторам не удалось ввести поправки на солевые эффекты вводимых* в реакционную среду перхлората и тетрафенилбората натрия. Отсутствие зависимости $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{ип}}$ от устойчивости карбанионов (мерой которой может быть pK_{a}

* Для определения^{82, 103} констант скорости реакции ионов и ионных пар степень диссоциации натриевых солей варьировали с помощью добавок NaClO₄ и NaBPh₄, т. е. основным инструментом для расчетов служило уравнение типа (11).

ТАБЛИЦА 10

Кинетические параметры^{82, 103} реакции окисления натриевых солей 9-замещенных флуоренов (9-RFl⁻Na⁺) молекулярным кислородом при 30°

Растворитель	R	$k_{\text{ип}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{н}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$
<i>трет</i> -BuOH	CN	83	60	0,72
<i>трет</i> -BuOH	COOMe	160	—	~1
<i>трет</i> -BuOH	SO ₂ Ph	0,75	13	17,3
<i>трет</i> -BuOH + 1 М ДМСО	CN	3,73	0,69	0,185
<i>трет</i> -BuOH + 1 М ДМСО	SO ₂ Ph	0,195	1,34	6,9

исходного углеводорода (CN 11,4¹⁰⁸, COOMe 12,9¹⁰⁸, SO₂Ph 15,0⁸¹), а также вариация $k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$ от величин, превышающих единицу (R=SO₂Ph), до величин, меньших единицы (R=CN), делает возможным предположение о реализации механизма типа (15)⁸². Образование промежуточного нестабильного продукта, правда, неизвестной структуры, при окислении 9-карбометоксифлуоренил-9-натрия приводит к тому, что скорость появления флуоренона в этой реакции в 50 раз ниже скорости расходования соли⁸².

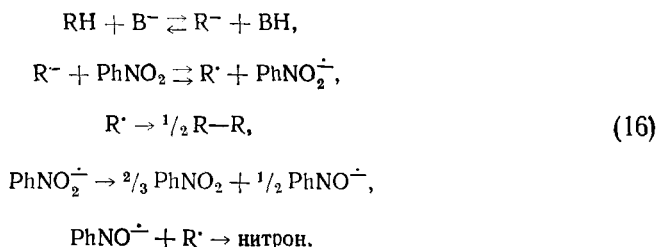
Большая реакционная способность ионной пары по сравнению с карбанионом может быть связана, по мнению авторов⁸², с участием катиона в стабилизации переходного состояния (R=CN), чему, однако, могут мешать объемные заместители у реакционного центра (R=SO₂Ph).

При окислении молекулярным кислородом 2-фенил-бис(бифенилен)-аллил-карбаниона¹³⁹ большое влияние на скорость реакции оказывает то, в каком виде (свободном или связанном в пару со щелочным катионом) существует он в растворе. Увеличение относительной скорости окисления в ряду ДМСО, ДМФА (1) < пиридин (50) < ДМЭ (~570) < ТГФ (2,1 · 10³) < 2-метилтетрагидрофуран (5 · 10⁴) < Et₂O, (*n*-Bu)₂O (>10⁵), т. е. с уменьшением диэлектрической проницаемости и сольватирующей способности растворителей, говорит о том, что частицей, обладающей наибольшей реакционной способностью, является контактная ионная пара.

Однако при окислении молекулярным кислородом трифенилметил-аниона^{131, 132}, образующегося в незначительных количествах под действием гидроокиси или алколюлятов щелочных металлов, ионные пары обладают, вероятно, незначительной активностью. Во всяком случае именно так можно трактовать рост относительной скорости реакции в ряду¹³¹: *трет*-BuOH (<1) < 80% пиридина — *трет*-BuOH (2) < 80% ДМФА — *трет*-BuOH (39) < 80% ДМСО — *трет*-BuOH (110) < 80% ГМФТА — *трет*-BuOH (128) < ГМФТА (>230), или ускорение процесса добавками дициклогексил-18-крауна-6¹³². Аналогичным образом увеличивается скорость окисления 9-фенилфлуорена, 9-метилфлуорена и 1,1-дифенилэтана в присутствии *трет*-бутилата калия при переходе от *трет*-бутанола к ГМФТА¹³¹. Интересно, однако, что при использовании в качестве окислителя нитробензола¹³² реакционная способность ионных пар трифенилметил-аниона становится большей, чем реакционная способность свободного карбаниона.

Окисление ароматическими нитросоединениями (нитробензолом, 1,3-динитробензолом, 4-цианонитробензолом и 3,5-дихлорнитробензолом) анионов 9-замещенных флуоренов^{133, 134} (заместители OMe, Me, *изо*-Pr, NH₂, OH), образующихся в метаноле в присутствии метилатов

щелочных металлов и тетраалкиламмония, протекает по схеме:

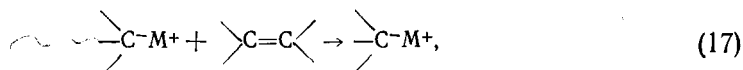


Сложный механизм не дает возможности определить константы скорости отдельных стадий; скорость расходования 9-метоксифлуорена в присутствии нитробензола уменьшается¹³⁴ в ряду $\text{KOMe} > \text{Me}_4\text{NOMe} \approx \text{LiOMe}$.

4. Реакции нуклеофильного присоединения

Процессы нуклеофильного присоединения, для которых получена количественная информация о реакционной способности карбанионов и их ионных пар, представлены реакциями присоединения к двойной связи^{42, 43, 50, 65, 67, 68, 82-102, 135, 136} и раскрытия циклических окисей олефинов^{33, 137, 138}. Имеющиеся в настоящее время представления о влиянии различных факторов на кинетику и механизм реакций карбанионных частиц обязаны своим возникновением в первую очередь результатам, полученным Шварцем и сотр.⁸⁵⁻⁸⁸ при исследовании анионной полимеризации виниловых мономеров, т. е. реакции присоединения к двойной связи. Мы остановимся только на основных закономерностях, характерных для этих процессов.

Присоединение молекулы олефина к активному центру роста цепи каждый раз приводит к воспроизводству этого центра, поэтому мы можем рассматривать (пренебрегая эффектами полимерной цепи, которые практически не имеют значения при образовании карбоцепного полимера⁸⁵) анионную полимеризацию алкена просто как реакцию типа



где $\text{>C}^-\text{M}^+$ обозначает щелочную соль СН-кислоты, способную реагировать и как свободный ион, и как ионная пара, и как любое другое более сложное ионное образование (схемы (1) — (3)). В табл. 11 приведены наиболее характерные величины $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{ип}}$, полученные при исследовании полимеризации виниловых мономеров (более полную информацию можно получить из цитированной выше литературы).

Для процессов анионной полимеризации олефинов характерно большое различие в реакционной способности свободных карбанионов и контактных ионных пар: в растворителях, где сольватно-разделенные ионные пары отсутствуют или доля их невелика (диоксан, ТГФ, ТГП, 2-метилтетрагидрофуран), $k_{\text{и}}$ превышает $k_{\text{ип}}$ на три-четыре порядка (табл. 11). Однако при переходе к растворителям, обладающим высокой сольватирующей способностью по отношению к щелочным катионам (ДМЭ, глиммы), наблюдается^{89, 93} резкое увеличение величин $k_{\text{ип}}$, поскольку возрастает доля сольватно-разделенных ионных пар, реакционная способность которых всего в два-три раза ниже, чем свободных карбанионов^{42, 43, 83}.

ТАБЛИЦА 11

Константы скорости реакции свободных ионов и ионных пар в анионной полимеризации олефинов при 25°

Анион *	Растворитель	$k_{ип}, л/моль \cdot сек$					$k_{ип}, л/моль \cdot сек$	Ссылки
		Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+		
Полистирил	циклогексан	—	—	7,7	22,5	19	—	67
Полистирил	бензол	—	—	47	24	18	—	65
Полистирил	диоксан	0,9	3,4	20	21,5	24,6	—	139
Полистирил	ТГП**	19,5	17,5	30	40	—	130 000	140
Полистирил	ТГФ	160	80	~50	~50	~22	65 000	50
Полистирил	ДМЭ	—	3600	—	—	150	40 000	83
Поли- <i>л</i> -метоксистирил	ТГФ	—	40	40	—	25	40 000	89
Поли- <i>о</i> -метилстирил	2-метил-ТГФ	2	1	16	—	30	20 000	90
Поли- α -метилстирил	диоксан	—	0,02	0,1	0,06	—	—	91
Поли- α -метилстирил	ТГП	2,6	0,047	0,25	0,26	0,26	830	91
Полиизопренил	ТГП **	0,20	—	—	—	—	2 800	92

* С полистирил-, поли-*л*-метоксистирил-, поли-*о*-метилстирил-, поли- α -метилстирил- и полиизопренил-анионом реагирует соответственно стирол, *л*-метоксистирол, *о*-метилстирол, α -метилстирол и изопрен.

** Измерения проводили при 30°.

Присутствие в растворе одновременно и рыхлых, и тесных ионных пар является иногда причиной аномального изменения $k_{ип}$ с температурой. Так, для реакции полистирилнатрия со стиролом в ДМЭ⁸³ снижение температуры реакции от 50 до 0° приводит к росту $k_{ип}$, и лишь при более низких температурах энергия активации приобретает нормальное положительное значение. Обусловлено это тем, что энергия активации E_a , определяемая из зависимости Аррениуса, включает не только истинную энергию активации реакции сольватно-разделенных ионных пар E_s , но и отрицательную величину ΔH_i , характеризующую равновесие между ионными парами: $E_a = E_s + \Delta H_i (1 - K_i)^{-1}$; вклад контактных ионных пар незначителен, поскольку их реакционная способность на три-четыре порядка ниже, чем у сольватно-разделенных ионных пар, и им можно пренебречь⁸³. В зависимости от абсолютных величин E_s и ΔH_i и значения K_i при данной температуре, E_a может быть и положительной, и отрицательной.

Если растворитель не в состоянии разделить ионные пары, то график Аррениуса будет линейным^{83, 43, 95}. В этом случае измеряемые $k_{ип}$ характеризуют реакционную способность только контактных ионных пар. При полимеризации стирола в диоксане¹³⁹ $k_{ип}$ растет в ряду: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, поскольку с увеличением размера щелочного катиона облегчается расхождение ионных фрагментов в переходном состоянии; $\lg k_{ип}$ в этом случае связан линейной зависимостью с величиной $(r_{M^+} + 2)^{-1}$, где r_{M^+} — радиус щелочного катиона. Однако при полимеризации этого же мономера в циклогексане и бензоле, где ионные пары заведомо относятся к контактному типу^{85, 87}, или α -метилстиирола в диоксане⁹¹ определенной тенденции в изменении $k_{ип}$ с радиусом M^+ не наблюдается, что говорит о влиянии и других факторов, помимо энергии электростатического взаимодействия карбаниона с противоионом.

Обращает на себя внимание фактическое отсутствие влияния характеристик растворителя, т. е. его диэлектрической проницаемости и сольватирующей способности, на реакционную способность контактных ионных пар (табл. 11). При полимеризации стирола в циклогексане, бензоле, диоксане, ТГП и ТГФ рубидиевые и цезиевые ионные пары реагируют почти с одинаковой скоростью. Лишь в случае натриевой и литиевой солей $k_{ип}$ растет в ряду диоксан < ТГП < ТГФ, но это уже свя-

ТАБЛИЦА 12

Кинетические параметры⁸² реакции натриевых солей 9-замещенных флуоренов (9-RFl-Na⁺) с акриловыми эфирами в *трет*-BuOH при 30°

Эфир	R	$k_{\text{ип}} \cdot 10^3$, л/моль·сек	$k_{\text{н}} \cdot 10^3$, л/моль·сек	$k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$
Метилакрилат	CN	760	760	1
Метилакрилат	COOMe	1700	1700	1
Метилакрилат	SO ₂ Ph	1600	1600	1
Метилметакрилат	CN	8,6	8,6	1
Метилметакрилат	COOMe	10	400	40
Метилметакрилат	SO ₂ Ph	34	2200	65
Метилкротонат	CN	5,2	5,2	1
Метилкротонат	COOMe	7,6	70	9
Метилкротонат	SO ₂ Ph	6,7	690	103

зано с участием в реакции сольватно-разделенных ионных пар. Можно поэтому предположить, что рост цепи, как и многие другие бимолекулярные реакции, протекает с образованием промежуточного комплекса, а лимитирующей стадией является превращение этого комплекса в продукт реакции. Образуется, вероятно, подобный комплекс и при взаимодействии с олефином свободного карбаниона. Во всяком случае $k_{\text{н}}$ также явно не зависит от природы растворителя⁹⁶: в ГМФТА, ДМЭ, ТГФ, ТГП, 2-метилтетрагидрофуране, смесях ТГФ — диоксан и ТГФ — бензол, оксепане $k_{\text{н}}$ равна соответственно 92 000⁴², 40 000⁸³, 65 000⁵⁰, 130 000¹⁴⁰, 30 000⁹⁷, 60 000⁹⁸, 40 000—70 000⁹⁹ и 100 000¹⁰⁰ л/моль·сек. Можно сравнить, например, ГМФТА и оксепан — в этих растворителях полистирил-анион имеет практически одинаковую реакционную способность ($k_{\text{н}}$ 92 000⁴² и 100 000¹⁰⁰ л/моль·сек), хотя диэлектрическая проницаемость различается в шесть раз: 30¹¹⁰ и 5,06¹⁰⁰. Очевидно, что сольватация карбаниона должна играть незначительную роль, хотя в ряде работ^{89, 90} ее привлекают для объяснения влияния электрического поля на скорость анионной полимеризации замещенных стиролов.

В последнее время появились работы по исследованию анионной полимеризации виниловых мономеров в присутствии катионов двухвалентных металлов^{68, 69, 136}, однако образование ассоциатов и двухстадийный механизм диссоциации щелочноземельных солей затрудняет анализ кинетических данных.

Полимеризация 2-винилхинолина¹⁰¹, 2-, 3- и 4-винилпиридина^{102, 135} приводит к образованию полимеров, способных сольватировать щелочной катион ионной пары в большей степени, чем мономеры. Кроме того, в делокализации отрицательного заряда принимает участие атом азота пиридиальной группы¹³⁵, т. е. растущий анион имеет амбидентную природу. Сочетание этих эффектов приводит к тому, что реакционная способность и электропроводность щелочных солей этих «живущих» полимеров характеризуются закономерностями, отличными от наблюдаемых для щелочных солей полистирил-аниона.

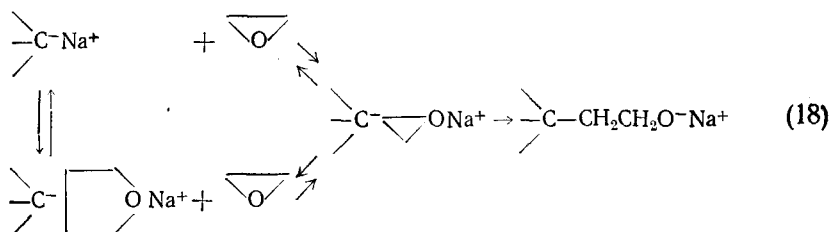
Если в полимеризации виниловых мономеров свободные карбанионы намного активнее контактных ионных пар, то в реакции натриевых солей 9-замещенных флуоренов (9-RFl-Na⁺) с метилакрилатом, метилметакрилатом и метилкротонатом в *трет*-бутаноле⁸² реакционная способность этих частиц в большинстве случаев вообще одинакова (табл. 12). Авторы полагают, что образование продукта Михаэля протекает по схеме типа (15). Вариация реакционной способности акриловых эфиров связана как со стерическими (например, из-за введения метильной группы), так и с полярными факторами.

ТАБЛИЦА 13

Кинетические параметры⁵² реакции щелочных солей карбанионов с окисью этилена в ТГФ при 25°

Анион	Катион	$k_{\text{ип}}$ л/моль·сек	$k_{\text{н}}$ л/моль·сек	$k_{\text{н}}/k_{\text{ип}}$
Политоланил	Na ⁺	0,065	1,1	17
Полистирил	Li ⁺	$7,2 \cdot 10^3$		0,03
Полистирил	Na ⁺	13,8		13
Полистирил	K ⁺	6,0	~200	33
Полистирил	Rb ⁺	3,4		57
Полистирил	Cs ⁺	1,7		122
Поли-α-метилстирил	Na ⁺	120	2900	24

Образование промежуточных комплексов карбанионов и их ионных пар с электрофилами, приводящее к реализации механизма типа (15), предполагается и в реакциях нуклеофильного замещения⁸², и в реакциях нуклеофильного присоединения^{52, 137, 138}, и в процессах переноса электрона⁸². Однако зафиксировать их удается далеко не всегда; обычно приходится ограничиваться доказательствами, основанными на изучении кинетических закономерностей. В реакции 9-метилфлуоренил-9-натрия с окисью этилена¹³⁷ в ТГП и ТГФ при -30° такой комплекс можно обнаружить с помощью спектральных наблюдений. Фактически образование промежуточного комплекса (V) представляет собой процесс разделения контактной ионной пары молекулой реагента или вытеснения из сольватно-разделенной ионной пары молекулы растворителя:



Наличие в молекуле эпоксида двух центров — электрофильного (атом углерода) и нуклеофильного (атом кислорода) создает возможности для реализации в этой реакции пуш-пульного механизма^{52, 137, 138}. Причем эффективность этого механизма может быть настолько велика, что реакционная способность ионной пары контактного типа будет значительно выше, чем свободного карбаниона^{52, 138}. Так обстоит дело, например, при раскрытии эпоксидного цикла флуораденилнатрием в растворе окиси этилена¹³⁸. Наблюдаемая константа скорости реакции увеличивается с ростом концентрации соли и при введении в раствор избыточных количеств тетрафенилбората натрия. С другой стороны, при введении сольватирующих добавок — краун-полиэфиров и криптата (диазогексаоксобицикло-полиэфира) — константа скорости резко падает. Аналогичные закономерности характеризуют реакцию литиевой соли флуорадена. Однако цезиевая соль имеет весьма низкую реакционную способность, что может быть связано с низкой электрофильностью большого по размеру катиона цезия.

Тот факт, что размер щелочного катиона имеет большое значение для реализации пуш-пульного механизма при раскрытии цикла окиси

этилена, следует также из данных⁵², приведенных в табл. 13. Если увеличение $k_{\text{нп}}$ с уменьшением размера катиона от Cs^+ к Na^+ в реакции щелочных солей полистирил-аниона могло бы формально свидетельствовать об увеличении вклада сольватно-разделенных ионных пар, то резкий скачок в $k_{\text{нп}}$ при переходе к литиевой соли ($k_{\text{нп}}/k_{\text{н}} \approx 0,3$) может быть лишь результатом электрофильного содействия катиона Li^+ . О важности роли катиона в переходном состоянии говорит и тот факт, что в реакции с эпоксидом и с олефином относительная реакционная способность карбанионов различна: $k_{\text{н}}/k_{\text{нп}}$ в первом случае варьирует в интервале 10—100 (табл. 13), а во втором — в интервале 10^3 — 10^4 (табл. 11).

Мерой реакционной способности полистирил-, политоланил- и поли- α -метилстирил-аниона в реакции с окисью этилена может служить константа диссоциации их натриевых солей⁵²: $k_{\text{н}}$ тем выше, чем ниже K_{D} , а график зависимости $\lg k_{\text{н}}$ от $\lg K_{\text{D}}$ линейен. Таким образом, значение K_{D} отражает стабильность этих частиц, как и в случае анионов 9-замещенных флуоренов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Sadek, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 76, 5897, 5905 (1954).
2. Л. Д. Мак-Кивер, в кн. Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», М., 1975, стр. 292.
3. А. Л. Курц, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Вестн. Моск. ун-та, химия, 1974, 387.
4. N. Kornblum, P. J. Berrigan, W. J. Le Noble, J. Am. Chem. Soc., 85, 1141 (1963).
5. H. O. House, Modern Synthetic Reactions, Menlo Park, California, 1972, ch. 9.
6. I. Forsblad, Arkiv Kemi, 15, 403 (1960).
7. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. Изд. АН СССР, М., 1960.
8. C. D. Ritchie, in Solute-Solvent Interactions, Marcel Dekker, N. Y., 1969.
9. A. Streitwieser, D. E. Van Sickle, W. C. Langworthy, J. Am. Chem. Soc., 84, 244 (1962).
10. A. Streitwieser, J. Hammons, Progr. Phys. Org. Chem., 3, 41 (1965).
11. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 88, 307 (1966).
12. L. L. Chan, J. Smid, Там же, 90, 4654 (1968).
13. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, Там же, 91, 4580 (1969).
14. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Phys. Chem., 79, 233 (1975).
15. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 87, 669 (1965).
16. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, Там же, 88, 318 (1966).
17. L. L. Chan, J. Smid, Там же, 89, 2764 (1967).
18. L. L. Chan, K. H. Wong, J. Smid, Там же, 92, 1955 (1970).
19. U. Takaki, T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 93, 6760 (1971).
20. K. H. Wong, G. Konizer, J. Smid, Там же, 92, 666 (1970).
21. T. Ellingsen, J. Smid, J. Phys. Chem., 73, 2712 (1969).
22. И. Смид, Успехи химии, 42, 799 (1973).
23. U. Takaki, T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Phys. Chem., 76, 2152 (1972).
24. G. L. Collins, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 95, 1503 (1973).
25. G. C. Greenacre, R. N. Young, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 1661.
26. J. W. Burley, R. N. Young, J. Chem. Soc. (B), 1971, 1018.
27. J. W. Burley, R. N. Young, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1006.
28. J. W. Burley, R. N. Young, Там же, 1972, 835.
29. R. Waak, M. A. Doran, P. E. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2109 (1966).
30. J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, Там же, 94, 2306 (1972).
31. F. J. Kronzer, V. R. Sandel, Там же, 94, 5750 (1972).
32. D. Casson, B. J. Tabner, J. Chem. Soc., (B), 1969, 572.
33. Э. де Бур, Я. Л. Соммердийк, в кн. Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», М., 1975, стр. 318.
34. К. С. Чен, Н. Хирота, в кн. Методы исследования быстрых реакций, «Мир», М., 1977, стр. 627.
35. И. Смид, в кн. Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», М., 1975, стр. 98.
36. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 12, 2287 (1976).
37. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Там же, 12, 2489 (1976).
38. L. L. Chan, J. Smid, J. Phys. Chem., 76, 695 (1972).

39. С. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорф, Успехи химии, 42, 492 (1973).
40. J. M. Lehn, Struct. Bonding, 16, 1 (1974).
41. E. Swijt, J. Am. Chem. Soc., 60, 1403 (1938).
42. L. L. Böhm, G. V. Schulz, Europ. Polym. J., 11, 265 (1975).
43. T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 89, 796 (1967).
44. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 12, 725 (1976).
45. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, 232, 343 (1977).
46. А. Х. Багдасарян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Там же, 198, 1077 (1971).
47. J. T. Denison, J. B. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., 77, 7615 (1955).
48. Y. H. Inami, H. K. Bodenson, J. B. Ramsey, Там же, 83, 4745 (1961).
49. C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, Там же, 87, 5548 (1965).
50. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612 (1965).
51. M. Van Beylen, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, Там же, 70, 157 (1966).
52. А. А. Соловьянов, К. С. Казанский, Высокомолекулярное соединение, А16, 595 (1974).
53. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
54. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 1019, 2387 (1933).
55. L. D. Pettit, S. Bruckenstein, Там же, 88, 4783 (1966).
56. M. Morton, E. E. Bostick, R. Livigni, Rubber Plastic Age, 42, 397 (1961).
57. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 38, 1891 (1960).
58. M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, J. Polym. Sci., C, 1, 311 (1963).
59. A. F. Johnson, D. J. Worsfold, J. Polym. Sci., A, 3, 449 (1965).
60. Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 146, 368 (1962).
61. H. Sinn, F. Patat, Angew. Chem., 75, 805 (1963).
62. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 42, 2884 (1964).
63. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолекулярное соединение, 7, 182 (1965).
64. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 169, 368 (1966).
65. J. E. L. Roovers, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 62, 701 (1966).
66. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564 (1962).
67. J. E. L. Roovers, S. Bywater, Там же, 46, 2711 (1968).
68. C. Mathis, L. Christmann-Lamande, B. Francois, Makromol. Chem., 176, 931 (1975).
69. B. I. Nakhmanovich, R. V. Basova, A. A. Arest-Yakubovich, J. Makromol. Soc., A, 9, 575 (1975).
70. M. Weiner, G. Vogel, R. West, Inorg. Chem., 1, 654 (1962).
71. T. L. Brown, D. W. Dickerhoof, D. A. Bafus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1371 (1962).
72. E. Weiss, E. A. C. Lucken, J. Organometal. Chem., 2, 197 (1964).
73. T. L. Brown, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 79, 1859 (1957).
74. G. Wittig, F. J. Meyer, Ann., 571, 167 (1951).
75. D. Margerison, J. P. Newport, Trans. Faraday Soc., 59, 2058 (1963).
76. D. Margerison, J. D. Pont, Там же, 67, 353 (1971).
77. S. F. Acree, Am. Chem. J., 48, 352 (1912).
78. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1678.
79. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Там же, 1975, 2363.
80. А. А. Соловьянов, П. И. Демьянов, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 12, 718 (1976).
81. D. Bethell, C. S. Fairclough, R. G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 1090.
82. D. Bethell, C. S. Fairclough, R. J. E. Talbot, Там же, 1976, 55.
83. T. Shimomura, J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 89, 5743 (1967).
84. M. Shinohara, J. Smid, M. Szwarc, Chem. Commun., 1969, 1232.
85. М. Шварц, Аннионная полимеризация, «Мир», М., 1971.
86. M. Szwarc, in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, v. 2, Wiley-Intersci., N. Y.—London—Sydney—Toronto, 1974.
87. M. Szwarc, Science, 170, 23 (1970).
88. M. Szwarc, Acc. Chem. Res., 2, 87 (1969).
89. K. Takaya, H. Hirohara, M. Nakayama, N. Ise, Trans. Faraday Soc., 67, 119 (1971).
90. H. Hirohara, M. Nakayama, R. Kawabata, N. Ise, Там же, 68, 51 (1972).
91. F. S. Dainton, G. A. Harpell, K. J. Ivin, Europ. Polym. J., 5, 395 (1969).
92. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 45, 1821 (1967).
93. M. Shinohara, J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 90, 2175 (1968).
94. J. E. Gordon, The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions, Wiley-Intersci., N. Y.—London—Sydney—Toronto, 1975, p. 468.
95. C. Stretch, G. Allen, Polymer, 2, 151 (1961).
96. B. Schmitt, G. V. Schulz, Europ. Polym. J., 11, 119 (1975).
97. M. Van Beylen, M. Fisher, J. Smid, M. Szwarc, Macromolecules, 2, 575 (1969).
98. R. H. Schuler, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 74, 6171 (1952).
99. W. Van Dusen, W. H. Hamill, Там же, 84, 3648 (1962).

100. G. Löhr, S. Bywater, *Canad. J. Chem.*, **48**, 2031 (1970).
101. A. Rigo, M. Szwarc, G. Sackmann, *Macromolecules*, **4**, 622 (1971).
102. M. Tardi, P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.*, **8**, 151 (1972); **9**, 1369 (1973).
103. D. Bethell, R. J. E. Talbot, R. G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1968**, 1528.
104. А. А. Соловьянов, К. С. Казанский, *Высокомолекулярное соединение*, **A14**, 1063 (1972).
105. K. Bowden, R. S. Cook, *J. Chem. Soc.*, (B), **1968**, 1529.
106. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2821 (1968).
107. Н. К. Генкина, А. Л. Куриц, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **189**, 1252 (1969).
108. K. Bowden, R. Stewart, *Tetrahedron*, **21**, 261 (1965).
109. R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker, T. J. Broxton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5049 (1968).
110. J. A. Riddick, W. B. Bunger, *Organic Solvents*, Wiley-Intersci, N. Y., 1970.
111. P. Lochert, P. Federlin, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 1109.
112. R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967).
113. K. H. Wong, G. Konizer, J. Smid, *Там же*, **92**, 666 (1970).
114. G. C. Greenacre, R. N. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1976**, 1636.
115. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2960 (1967).
116. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, *Там же*, **90**, 3415 (1968).
117. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, *Там же*, **89**, 1730 (1967).
118. C. D. Ritchie, *Там же*, **91**, 6749 (1969).
119. J. I. Brauman, D. F. McMillen, Y. Kanazawa, *Там же*, **89**, 1728 (1968).
120. R. Waack, P. West, *Там же*, **86**, 4494 (1964).
121. P. West, R. Waack, *Там же*, **92**, 840 (1970).
122. B. Bockrath, L. M. Dorfman, *Там же*, **96**, 5708 (1974).
123. B. Bockrath, L. M. Dorfman, *Там же*, **97**, 3307 (1975).
124. M. Eigen, in *Prix Nobel 1967*, Stockholm, 1969.
125. А. К. Пикаев, Г. А. Артакина, И. П. Белецкая, *ДАН СССР*, **232**, 634 (1967).
126. E. J. Panek, T. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6921 (1974).
127. G. A. Russel, E. G. Janzen, A. G. Bemis, E. J. Ceels, A. J. Moye, S. Mak, E. T. Strom, *Advances in Chem. Ser.*, **51**, 112 (1965).
128. G. A. Russel, A. G. Bemis, E. J. Geels, E. G. Janzen, A. J. Moye, *Там же*, **75**, 174 (1968).
129. D. Bethell, R. J. E. Talbot, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 638.
130. J. G. Pacifici, J. E. Garst, E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3014 (1965).
131. G. A. Russel, A. G. Bemis, *Там же*, **88**, 5491 (1966).
132. R. D. Gutrie, G. R. Weisman, L. G. Burdon, *Там же*, **96**, 6955 (1974).
133. R. D. Gutrie, D. P. Wesley, G. W. Pandygraft, A. T. Young, *Там же*, **98**, 5870 (1976).
134. R. D. Gutrie, G. W. Pandygraft, A. T. Young, *Там же*, **98**, 5877 (1976).
135. C. J. Chang, R. F. Kiesel, T. E. Hogen-Esch, *Там же*, **97**, 2805 (1975).
136. Б. И. Нахимович, В. А. Королев, А. А. Арест-Якубович, *Высокомолекулярное соединение*, **A18**, 1480 (1976).
137. P. Sigwalt, XXIII Int. Congress of Pure and Appl. Chem., Boston, U. S. A., 1971, Special lectures, v. 4, p. 495.
138. C. J. Chang, R. F. Kiesel, T. E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8446 (1973).
139. D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 624 (1965).
140. A. Parry, J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules*, **3**, 355 (1970).

Московский государственный университет, химический
факультет, кафедра органической химии