

УДК 541.127 : 833.220

СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОЛИЗА *трет*-БУТИЛГАЛОГЕНИДОВ

Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., КУЛИК Н. И.

Обобщены данные по кинетике и механизму гетеролиза *трет*-BuX (X=Cl, Br, I) в газовой фазе и в индивидуальных растворителях. Обсуждены механизм мономолекулярного гетеролиза *трет*-BuX и роль растворителя в этом процессе.

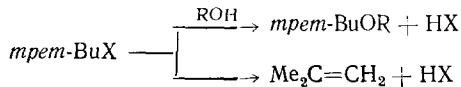
Библиография — 192 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	948
II. Природа переходного состояния	948
III. Кинетические параметры гетеролиза <i>трет</i> -BuX в газовой фазе и в индивидуальных растворителях	957
IV. Сольватационные эффекты	961

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции мономолекулярного гетеролиза *трет*-BuX (мономолекулярный сольволиз, *S_n1*, *E1*) уже более 40 лет привлекают внимание химиков [1—6].



В протонодонорных растворителях образуются продукты как замещения, так и элиминирования, в газовой фазе и аprotонных растворителях — только продукты элиминирования. Эти реакции широко используются при исследовании механизма гетеролитического расщепления ковалентной связи и влияния растворителя на этот процесс. Основные сведения по механизму этих реакций можно найти в любом современном учебнике или монографии по органической или физико-органической химии, например [7—13]. Более подробные данные содержатся в обзорах по сольволизу органических субстратов [1, 5, 14—17] и влиянию растворителя на гетеролитические реакции [4, 6, 18—24]. В последнее время количество публикаций по указанной проблеме быстро растет, появляются оригинальные методы исследования и новые интерпретационные подходы; вместе с тем накапливаются и противоречия.

Цель настоящего обзора — критическое обобщение современных представлений о механизме гетеролиза *трет*-BuX. Особое внимание уделено эффекту растворителя. В обзоре собраны и табулированы практически все имеющиеся экспериментальные значения кинетических параметров гетеролиза *трет*-BuX (X=Cl, Br, I) и некоторых других *трет*-бутильных производных в газовой фазе и в индивидуальных растворителях. Проведен корреляционный анализ влияния различных параметров растворителя (нуклеофильности, электрофильности, полярности, поляризуемости, энергии самоассоциации растворителя) на скорость гетеролиза *трет*-BuX (X=Cl, Br, I). Это позволило критически подойти к интерпретации эффекта растворителя и сделать некоторые новые выводы о механизме реакции.

II. ПРИРОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Весь обширный материал, полученный в результате исследования реакций гетеролиза *трет*-BuX, обычно обобщается на основании одного и того же, на первый взгляд, простого механизма, согласно которому

в лимитирующей скоростью стадии из *трет*-ВиХ образуется катионоидный интермедиат (ионная пара, карбокатион), быстро превращающийся затем в продукты реакции.

Скорость этих реакций сильно возрастает с увеличением полярности растворителя; в случае *трет*-ВиCl при переходе от *n*-гептана к воде она возрастает на ~15 порядков (табл. 1) (*трет*-ВиCl используют в качестве стандарта при корреляции скоростей сольволиза других субстратов, см. уравнение Грюнвальда — Уинстейна [1—3, 14, 15, 18, 21, 23, 25]).

В переходном состоянии гетеролиза *трет*-ВиХ происходит сильное разделение заряда [1—6, 10, 23, 26, 27]: 0,8 электрона [4, 26, 28], $\mu^* = 8.8 \text{ Д}$, $d^* = 2.3 \text{ \AA}$ [26]. В гидроксилсодержащих растворителях величина μ^* сильно возрастает [4, 23]. При переходе от исходного состояния к переходному состоянию объем *трет*-ВиCl возрастает от 111 до 116 см³/моль [6]; однако объем активации снижается за счет электрострикции: $\Delta V^* \sim -20 \text{ см}^3/\text{моль}$ [29]. В качестве модели переходного состояния используют $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ [18]. На значительное разделение заряда в переходном состоянии указывает величина константы реакции [30] гетеролиза RCMe_2Cl в уравнении Тафта ($\rho = -3.3$ в 80%-ном этаноле (EtOH) [31] и $\rho = -3.6$ в диметилформамиде (ДМФА) [32]). С этим согласуется совпадение значений экспериментально найденного β -дейтериевого кинетического изотопного эффекта при сольволизе *трет*-ВиCl [33] и расчетного значения H-D-эффекта для процесса образования *трет*-Ви⁺ ($k_{\text{C},\text{D},\text{Cl}}/k_{\text{C},\text{H},\text{Cl}} \approx 2.4$) [34], а также величина тангенса угла наклона (~0,9) зависимости свободных энергий активации реакций сольволиза алкилхлоридов от их теплот ионизации [35].

Скорость сольволиза *трет*-ВиCl зависит от природы растворителя примерно так же, как скорость присоединения Br₂ к стиролу и фенилацетилену [36], что указывает на высокую полярность переходного состояния во всех случаях. Отметим, что, расчет, основанный на кинетическом изотопном эффекте ¹⁴C и ³⁷Cl, приводит к менее полярному переходному состоянию [37—39], хотя автор работы [40] считает, что малый изотопный эффект хлора (~1,01) при сольволизе *трет*-ВиCl связан не с низкой полярностью переходного состояния, а с сильной сольватацией образующегося аниона.

Эффект растворителя и солей [41, 42] указывает на образование высокополярного переходного состояния [4, 6, 43], хотя в случае Ph₂CHX эти эффекты выше, чем в случае *трет*-ВиХ [16, 44—46]. При гетеролизе бензидрильных производных образуются обычно промежуточные карбокатионы и сольватно-разделенные ионные пары [16, 45, 47]. В случае *трет*-ВиХ, по-видимому, образуются менее полярные интермедиаты. В [6, 18, 19] приводятся доводы в пользу того, что полярность переходного состояния при гетеролизе *трет*-ВиCl снижается с уменьшением полярности среды; однако авторы работ [46, 48] считают, что полярность переходного состояния не зависит от природы среды. В [4, 26, 48, 49] обсуждается возможность образования четырехчленного переходного состояния при гетеролизе *трет*-ВиCl в малополярных растворителях.

Интерпретация эффекта растворителя осложняется тем, что растворитель влияет как на исходное состояние субстрата, так и на переходное состояние, и мы наблюдаем разность этих эффектов [6, 10, 15, 48]. Учет раздельного влияния среды на сольватацию исходного и переходного состояний проводят с применением термодинамического подхода к анализу кинетических данных [6, 48, 50]. К сожалению, этот метод не дифференцирует ионных интермедиатов, образующихся при гетеролизе ковалентной связи; полярность переходного состояния обычно принимается постоянной для всех сред.

Сопоставительный анализ коэффициентов Генри основного состояния и констант скорости реакции сольволиза *трет*-ВиCl показал [48], что изменение скорости реакции в малополярной среде зависит в основном от сольватации переходного состояния, а в полярной среде — от

ТАБЛИЦА 1

Логарифмы констант скоростей гетеролиза *трем*-ВиХ и параметры растворителей¹

Номер	Растворитель	—lgk ²⁵ [с ⁻¹]			<i>n</i> ²⁰	<i>n</i> ²⁰ _D	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>E_T</i>	<i>DN</i>	<i>AN</i>	<i>b</i> ²	Ссылки
		X = Cl	X = Br	X = I									
1	Газ. фаза	19,3 ^a	16,8 ^a	14,3 ^a	1,00	1,0000	0,00	0,00	0,00	—	—	0,00	[123]
2	H ₂ O	1,54	0,119	—0,188	80,1	1,3330	156	21,8	63,1	18,0	54,8	0,592	[124]
3	MeOH	6,06	4,46	3,90	32,7	1,3286	218	14,9	55,5	18,9 ^c	41,3	0,196	[125]
4	EtOH	7,07	5,36	—	24,3	1,3614	235	14,6	51,9	19,2 ^c	37,1	0,158	[126, 18]
5	<i>n</i> -BuOH	7,52 ^b	—	—	17,3	1,3992	231	10,3	50,2	19,5 ^c	—	0,112	[127]
6	<i>изо</i> -PrOH	7,80	6,07	—	18,3	1,3773	236	8,7	48,6	19,8 ^c	33,5	0,130	[128, 71]
7	<i>трем</i> -ViOH	8,30 ^y	4,97	—	10,9	1,3848	247	5,2	43,9	21,5 ^c	—	0,113	[128, 129]
8	<i>n</i> -HexOH	7,91 ^e	—	—	12,5	1,4182	230	10,5	51,5	—	—	0,112	[127]
9	<i>n</i> -OctOH	8,18 ^ж	—	—	10,3	1,4291	230	10,8	51,8	—	—	0,111	[127]
10	CF ₃ CH ₂ OH	3,98	2,62	—	26,5	1,2907	—	—	59,5	—	23,3	—	[184, 130]
11	CH ₂ OHCH ₂ OH	4,60	—	—	38,7	1,4318	224	15,0	56,3	—	—	0,318	[128]
12	Глицерин	4,10	—	—	42,5 ^d	1,4735 ^d	—	—	57,0	—	—	—	[131]
13	PhOH	4,65 ³	—	—	10,3	1,5418	130	13,7	54,8	—	—	0,107	[62, 132]
14	HCO ₂ H	2,96	2,02	—	57,9	1,3714	131	16,7	57,9	11,4 ^r	83,6	0,138	[25, 126]
15	CF ₃ CO ₂ H	3,19	—	—	39,0	1,2850	—	—	—	—	105,3	—	[133]
16	CH ₃ CO ₂ H	6,70	5,52	—	6,15	1,3716	139	14,6	51,2	12,1 ^r	52,9	0,154	[128, 127, 134]
17	NH ₃	7,26	—	—	16,9	1,3250	443	10,6	51,7	59	—	0,212	[135]
18	PhNH ₂	6,13	—	—	6,89	1,5855	346	6,2	44,3	26,3 ^r	—	0,107	[136]
19	HCONH ₂	4,33	—	—	112	1,4475	270	14,5	56,6	22,2 ^r	39,8	0,400	[137]
20	HCONHMe	6,54	—	—	190	1,4310	287	11,9	54,1	—	—	0,255	[106]
21	MeCONHMe	7,33	—	—	179 ^h	1,4301	338	9,9	52,0	—	—	0,250	[106]
22	EtCONHMe	8,00	5,65 ^k	—	166	1,4350	—	—	—	—	—	—	[41, 128]
23	ДМФА	8,62	5,62 ^л	—	36,7	1,4272	291	2,6	43,8	26,6	16,0	0,198	[106, 113]
24	Диметилацетамид	9,31	—	—	37,8	1,4356	343	2,4	43,7	27,8	13,6	0,199	[106]
25	N-Метилпирролидон	8,97 ^m	6,00 ^н	—	32,2 ^d	1,4680	319	1,3	42,2	27,3	—	0,121	[65]
26	Пропиленкарбонат	8,29	5,50	4,02	70,0	1,4189	180	6,1	46,6	15,1	18,3	0,138	[402]
27	MeNO ₂	8,12	5,44 ^o	—	38,6	1,3819	65	5,1	46,3	2,7	20,5	0,170	[62, 138]
28	MeCN	8,64	5,90 ⁿ	4,28	37,5	1,3416	160	5,2	46,0	14,1	19,3	0,150	[119]

29	Me ₃ CO	9,61 ^p	7,13 ^c	5,21	20,7	1,3588	224	2,1	42,2	17,0	12,5	0,095	[139]
30	Ac ₂ O	8,32	—	—	20,5	1,3904	400	3,7	43,9	10,5	—	0,141	[128]
31	PhNO ₂	9,72 ^t	6,95	5,52	34,8	1,5546	67	0,0	42,0	4,4	14,8	0,113	[140, 141]
32	PhCN	—	7,11	5,43	25,2	1,5282	155	0,0	42,0	11,9	15,5	0,123	[141]
33	PhCF ₃	—	—	6,10	9,18 ^u	1,4146	—	0,0	—	—	—	—	[141]
34	C ₆ H ₆	—	—	6,56	2,28	1,5011	48	2,1	34,5	0,4	8,2	0,085	[141]
35	PhF	—	—	6,58	5,42	1,4657	38	0,0	38,1	—	—	0,076	[141]
36	PhCl	—	—	6,58	5,62	1,5218	38	0,0	37,5	0,6	—	0,087	[141]
37	PhBr	—	—	6,59	5,40	1,5560	40	0,0	37,5	0,2	—	0,096	[141]
38	PhI	—	—	6,51	4,62	1,6212	38	0,0	37,9	0,0	—	0,084	[141]
39	PhOMe	—	—	6,37	4,33	1,5170	255	1,4	37,2	19,8	—	0,097	[141]
40	PhCH ₃	—	—	7,04	2,38	1,4969	58	1,3	33,9	2,9	—	0,080	[141]
41	CH ₂ Cl ₂	9,54	7,21	6,12	9,08	1,4246	23	2,7	41,1	4,4 ^r	20,4	0,095	[142]
42	CH ₂ ClCH ₂ Cl	—	7,75	6,15	10,4	1,4451	40	3,0	41,9	0,4	—	0,108	[142]
43	CH ₂ BrCH ₂ Br	—	—	7,09	4,78 ^d	1,5387	—	—	—	—	—	—	[142]
44	т-ButCl	13,6 ^ф	—	—	9,96	1,3856	64	—	—	—	—	—	[143]
45	Диоксан	10,8	8,52	6,78	2,21	1,4424	237	4,2	36,0	14,8 ^x	10,8	0,140	[71, 128, 144]
46	ТГФ	—	—	6,57	7,39	1,4076	287	0,0	37,4	20,0	8,0	0,076	[144]
47	Et ₂ O	12,7 ^u	—	—	4,35	1,3527	280	0,0	34,6	19,2	3,9	0,057	[18]
48	(CO ₂ Et) ₂	—	7,54	6,18	8,08	1,4112	—	—	—	—	—	—	[144]
49	PhCO ₂ Et	—	—	6,83	6,02	1,5052	142	—	—	—	—	—	[144]
50	MeCO ₂ Et	—	—	7,02	6,02	1,3724	181	1,6	38,1	17,1	—	0,082	[144]
51	н-Гептан	16,0 ^q	—	—	1,92	1,3877	0,0	0,0	30,9	0,0	0,0	0,060	[145]

Примечания. Основная часть значений a , n , B , E , E_T , DN , AN , δ^2 взята из работ [6, 11, 21, 22, 90, 91] (см. гл. IV).

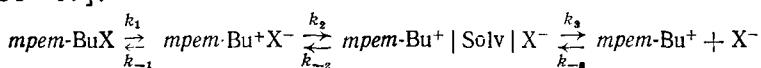
^aВычислено из значений k при 230–680°C. ^bВзято из [146]. ^cВ [48] $\lg k^{25} = -7,26$. ^dВзято из [147]. ^eПри 25°C. ^fВ [48] $\lg k^{25} = -7,43$. ^gВ [48] $\lg k^{25} = -7,52$. ^hРасчет из значений k при 40; 50 и 55°C. ⁱПри 30°C. ^jРасчет из значений k при 24,8; 39,2 и 50,7°C. ^kВ [32] $\lg k^{25} = -5,66$. ^lОценка из $k^{40} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹, $\Delta H^\neq = 102,1$ кДж/моль, [18]. ^mРасчет из значений k при 20; 40 и 60°C при $[\text{HBr}] \sim 0,0275$ М. ⁿВ [118] $\lg k^{25} = -5,36$. ^oВ [117] $\lg k^{24,5} = -5,42$. ^pВ [128] $\lg k^{25} = -9,9$. ^qРасчет из значений k при 20; 40; 44,4; 50 и 60°C, взятых из [68], дает $\lg k^{25} = -7,16$. ^rРасчет из значений k при 39; 53 и 70°C [140]. ^sРасчет из значений k при 27–60°C работы [129] дает $\lg k^{25} = -5,3$. ^tРасчет из значений k при 100 и 120°C работы [145] дает $\lg k^{25} = -10,0$. ^xВзято из [90]. ^yОценка в [18] из данных при 120°C [4]. В работе [148] $\lg k^{15} = -10,4$. В работе [4] $\lg k^{120} = -7,0$. Если взять $\lg k^{25} = -12,7$, то $\Delta H^\neq = 182,3$ кДж/моль, $\Delta S^\neq = -52,8$ Дж/моль·К (реалистичные значения). Если взять $\lg k^{25} = -10,4$, то $\Delta H^\neq = 77,9$ кДж/моль, $\Delta S^\neq = -191,3$ Дж/моль·К (маловероятные значения). ^zОценка из работы [6] $\lg k^{25} = -13,5$.

сольватации субстрата в исходном состоянии. Использование параметров растворимости δ в сочетании со свободными энергиями активации позволило Абрагаму [6] определить свободные энергии переходного состояния для гетеролиза *трет*-BuCl(Br) в различных растворителях. Было показано, что снижение свободных энергий активации с увеличением полярности среды обусловлено как увеличением энергии исходного состояния, так и уменьшением энергии переходного состояния, причем основной вклад вносит изменение энергии переходного состояния.

Корреляция относительных величин свободных энергий переходного состояния со свободными энергиями модельного соединения ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) показала, что в полярных растворителях полярность переходного состояния значительно выше, чем в малополярных. Однако недавно [46] после определения вклада энергии образования полости (клетки) в растворителе Абрагам отказался от этого вывода; теперь он считает, что полярность переходного состояния не зависит от природы среды. Рудаков [50, 51] на основании представления о $S_{\text{n}}1$ -переходных состояниях как о тройниках, образующихся из *трет*-Bu $^+\text{X}^-$ и молекул растворителя ($\text{R}^+ \dots \text{X}^- \dots \text{Solv}$) или ионов металла ($\text{R}^+ \dots \text{X}^- \dots \text{M}^+$) проанализировал влияние среды на скорость гетеролиза *трет*-BuX и, разделив эффекты собственно сольватации и кулоновского взаимодействия в переходном состоянии, показал, что эффект растворителя обусловлен главным образом сольватацией переходного состояния.

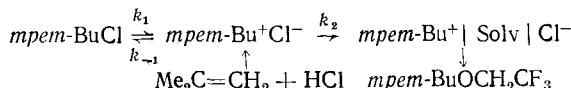
Следует отметить, что сольватация субстрата в исходном состоянии может сильно влиять на значения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger [15]. Исходное состояние менее полярно, чем переходное, поэтому его сольватация сильно зависит от структуры растворителя [52, 53].

Обычно считают, что гетеролиз *трет*-BuX, интерпретируемый в рамках схемы Уинстейна, останавливается на стадии контактной ионной пары [54–57]:



Однако это не всегда так. Поскольку сольволиз *трет*-BuX в протонодонорных растворителях идет по механизму $S_{\text{n}}1$, то *трет*-BuOR должен образовываться из промежуточного карбокатиона или сольватно-разделенной ионной пары (атака нуклеофилла на контактную ионную пару приводила бы к $S_{\text{n}}2$ -замещению) [14, 16]. В воде выход олефина (~5%) не зависит [58] от природы уходящей группы в *трет*-BuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SMe}_2\text{I}$), что свидетельствует об образовании промежуточного карбокатиона; в HOAc, EtOH [58] и MeOH [59] выход олефина возрастает с основностью уходящей группы — это указывает на образование олефина из промежуточных ионных пар.

Авторы [60] считают, что в растворе $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в скорость-лимитирующей стадии ионизации *трет*-бутилгалогенида происходит превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную ионную пару. Контактную ионную пару в растворе $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ генерировали присоединением HCl к изобутилену [14, 61]:



При этом выход продукта реакции возврата ионной пары (*трет*-BuCl) был в два раза больше, чем выход продукта замещения (*трет*-BuOCH₂CF₃). Следовательно, $k_{-1} > k_2$ и при гетеролизе *трет*-BuCl в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ лимитирующей стадией должно быть образование сольватно-разделенной ионной пары. Фенолиз *трет*-BuCl идет, видимо, частично через карбокатион — наблюдается снижение скорости реакции в присутствии соли с общим ионом [62]. Это, по-видимому, уникальный случай, так как при сольволизе *трет*-BuX солевой эффект закона действия масс, как правило, не проявляется [14, 16]. Возможно, этот эффект имеет значение в водных метаноле и диоксане [63].

Сольволиз *трет*-BuCl в HCO_2H проходит с той же скоростью, что и мономолекулярный обмен аниона [64] — это свидетельствует об образовании промежуточного карбокатиона или сольватно-разделенной ионной пары. В *N*-метилпирролидоне [65] сольволиз *трет*-BuCl в присутствии радиоактивного LiCl^* сопровождается мономолекулярным обменом аниона ($\sim 3\%$); наблюдаящийся при этом обычный солевой эффект хлорида указывает на образование промежуточной сольватно-разделенной ионной пары. Такой же интермедиат образуется, видимо, при сольволизе 2-бром-2-метилпентана в ДМФА [32]. Промежуточная сольватно-разделенная ионная пара образуется также, по-видимому, при метанолизе 2,4-диметилгексил-4-фталата, который проходит с 54%-ным сохранением конфигурации [66]. Обмен аниона в *трет*-BuCl, катализируемый FeCl_3 , в растворе бензола идет также, видимо, через сольватно-разделенную ионную пару [67]. В ацетоне [68], MeNO_2 [69] и HOAc [14] анион в *трет*-BuCl(Br) не обменивается; в HOAc не проявляется особого солевого эффекта перхлората. Следовательно, в этих и менее полярных растворителях основными интермедиатами являются контактные ионные пары¹.

Доказательства протекания реакции через скорость-лимитирующую стадию образования контактной ионной пары при гетеролизе *трет*-BuBr в MeCN были получены при сравнительном изучении влияния добавок воды и солей на скорость реакций *трет*-BuBr и Ph_2CHBr [45]. Как видно из изложенного выше, в аprotонных растворителях, как правило, скорость реакции лимитирует стадия образования контактной ионной пары, в протонодонорных — стадия превращения контактной ионной пары в сольватно-разделенную. С этим хорошо согласуется увеличение дипольного момента [*трет*-BuCl]^{*} при переходе от аprotонных растворителей к протонодонорным [4, 23, 26], а также вывод Абрагама о повышении полярности переходного состояния с увеличением полярности среды [6, 18].

Подтверждение данной точки зрения приводится в [70], где сопоставлены значения логарифмов констант скорости гетеролиза *трет*-BuBr и Ph_2CHBr в различных растворителях с величинами полярности растворителей Косовера Z . Показано, что в аprotонных растворителях скорости гетеролиза обоих субстратов близки, а в протонодонорных растворителях *трет*-BuBr реагирует на 2,5 порядка медленнее (рисунок). Из рисунка видно, что между величинами $\lg k_{\text{Р}_{\text{В}}\text{CHBr}}$ и Z наблюдается линейная зависимость для всего набора растворителей, а скорость гетеролиза *трет*-BuBr резко отклоняется от этой зависимости в области перехода от аprotонных растворителей к протонодонорным в результате снижения скорости реакции в *изо*-PrOH. Величины $\lg k_{\text{Р}_{\text{В}}\text{CHBr}}$ хорошо коррелируют со значениями Z (коэффициент корреляции 0,978), а в случае *трет*-BuBr корреляция неудовлетворительна [71]. Это объясняется изменением механизма гетеролиза *трет*-BuBr: в аprotонных растворителях скорость процесса лимитируется образованием контактной ионной пары, а в протонодонорных — сольватно-разделенной. При гетеролизе Ph_2CHBr во всех случаях лимитирующая стадия — образование сольватно-разделенной ионной пары [45, 72]. Аналогичные закономерности проявляются при сопоставлении более ограниченного набора данных для *трет*-BuCl и Ph_2CHCl : в протонодонорных растворителях Ph_2CHCl реагирует на ~ 3 порядка быстрее, чем *трет*-BuCl [73], а в MeCN скорости близки [74].

Таким образом, гетеролиз *трет*-BuX проходит через образование промежуточных сольватно-разделенных и контактных ионных пар. Первые преобладают в протонодонорных растворителях, вторые — в аprotонных. В газовой фазе образуется, видимо, контактная ионная пара [75, 76]. В отдельных случаях (PhOH , H_2O) реакция может идти частично через карбокатион.

¹ Гетеролиз *трет*-BuCl(Br) в HOAc, видимо, идет частично и через сольватно-разделенную ионную пару; об этом говорит образование *трет*-BuOAc с выходом $\sim 30\%$ [58].

трет-Бутилгалогениды не вступают в реакцию по механизму S_{N^2} из-за сильного отталкивания в переходном состоянии между нуклеофилом и метильными группами [1, 3, 10, 15]. В 1959 г. Уинстейн и сотр. [68] показали, что к выводу Ингольда [77] и др. [78, 79] о замещении по механизму S_{N^2} в трет-BuCl(Br) в растворе ацетона следует относиться только как к неудачному предположению. Однако при замене одной из метильных групп в трет-BuX на более электроноакцепторную группу ($\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{CH}-$) замещение по механизму S_{N^2} (точнее, S_{N^2} — ионная пара) у третичного атома углерода становится возможным [80]. Следовательно, различная активность третичного углерода в реакциях, протекающих по механизмам S_{N^1} и S_{N^2} , обусловлена как стерическими, так и электронными эффектами заместителей.

В работах [41, 65, 81, 82] обсуждается возможность реализации механизма $E2$. Против такого протекания реакции свидетельствует то, что выход олефина и дейтериевый изотопный эффект при сольволизе трет-BuCl практически не зависят от основности смешанного растворителя [40], хотя в присутствии сильных оснований такой путь реакции возможен [59, 83].

Авторы [84, 85] считают, что малая величина кинетического изотопного эффекта и отклонение скорости гетеролиза трет-BuCl в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ от линейной зависимости $\lg k_{\text{трет-BuCl}} - \lg k_{1-\text{AdBr}}$ (где 1-AdBr — 1-адамантилбромид) свидетельствуют о скорость-лимитирующем элиминировании HCl из ионной пары $\text{трет-Bu}^+\text{Cl}^-$. Однако сопоставление скоростей гетеролиза трет-BuCl, 1-AdCl и 2-хлор-2-метиладамантана в различных растворителях, в том числе и во фторированных спиртах, показывает [54, 55], что все эти субстраты реагируют по одному и тому же механизму. Это исключает возможность скорость-лимитирующих стадий дегидрогалогенирования.

Зависимости $\lg k_{\text{трет-BuBr}}$ (а) и $\lg k_{\text{Ph}_2\text{CHBr}}$ (б) от Z (данные из табл. 1 и работ [70, 71]). Нумерация растворителей та же, что и в табл. 1, 52 — *n*-PrOH

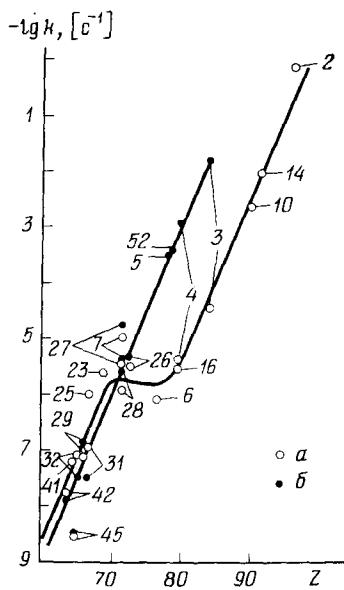
На растворителях, показанных в табл. 1, трет-Бутилгалогениды реагируют по одному и тому же механизму. Это исключает возможность скорость-лимитирующих стадий дегидрогалогенирования.

Согласно Гамметту [3], анализ кинетики сольволиза трет-BuX осложняется наличием реакции внутреннего возврата ионной пары (с константой скорости k_{-1}). Автор работы [14] считает, что реакции возврата (k_{-1} , k_2 , k_3) для трет-BuX не имеют существенного значения; для этих субстратов доминируют элиминирование, диссоциация ионных пар (k_2 , k_3) или взаимодействие интермедиатов с растворителем. Отсутствие перемешивания кислорода при сольволизе трет-BuOSO₂Ag [1, 16] и



2,4-диметилгексил-4-фталата [86] используется в качестве аргумента против протекания реакции внутреннего возврата ионных пар. Однако автор работы [40] считает, что отсутствие перемешивания ¹⁸O в трет-алкильных производных может быть обусловлено стерическими эффектами, при которых возврат происходит без перемешивания.

На наличие внутреннего возврата указывает образование сульфона при сольволизе трет-BuOSO₂Ag [87]. О возможности внешнего возврата говорит реакция мономолекулярного обмена аниона в трет-BuX [26, 32, 64, 65] и солевой эффект закона действия масс [62]. Анализ зависимости теплопемкости активации от состава среды (H_2O —EtOH) и от температуры привел авторов [88] к выводу, что при $\sim 20^\circ\text{C}$ скорости внутреннего возврата и элиминирования HCl из трет-Bu⁺Cl⁻ примерно одинаковы. Авторы работ [54, 55, 85] считают, что наблюдающиеся отклонения в таких слабо нуклеофильных растворителях, как $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и



$(CF_3)_2CH_2OH$, обусловлены реакциями возврата ионных пар, а не скорость-лимитирующим дегидрохлорированием. Как упоминалось выше, распределение продуктов при присоединении HCl к изобутилену в CF_3CH_2OH четко указывает на наличие стадии внутреннего возврата ионной пары [14, 16, 60].

Влияние растворителя на скорость реакции связывают с его электростатическими и кислотно-основными свойствами [2—5, 20—22, 89, 90, 91]. При проведении реакции в растворе всегда необходимо учитывать эффект неспецифической сольватации [4, 20, 23], хотя в последнее время влияние растворителя на кинетические параметры часто пытаются свести только к его кислотно-основным свойствам [22, 90, 92, 93]. Авторы работы [94] считают, что высокая скорость сольволиза в воде обусловлена наличием небольшого количества не связанных водородной связью групп OH и неподеленных электронных пар ($\sim 6\%$).

Известно, что скорость гетеролиза *трет*- BuX сильно зависит от электроакцепторных свойств растворителя [4, 23]. На это указывает повышение скорости реакции за счет образования \dot{N} -комплексов с уходящей группой [1, 4, 5, 15, 95], а также катализ ионами металлов [5, 96—99], который описывается уравнением, аналогичным уравнению Бренстеда [5, 100]. О большом значении электрофильной сольватации в процессе гетеролиза *трет*- BuX свидетельствует сопоставление скоростей элиминирования HBr из *трет*- BuBr в таком малополярном ($\epsilon=15$), но электрофильном растворителе, как SO_2 , и в сильно полярном ($\epsilon=70$) пропиленкарбонате. В первом случае [101] при -15°C величина $k=5.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, во втором [102] $k=9.4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ (вычислено из температурной зависимости k).

До настоящего времени спорным является вопрос о нуклеофильном содействии растворителя при гетеролизе *трет*- BuX [55, 92, 93, 103]. В 1948 г. Свен, основываясь на данных для Ph_3CCl , высказал предположение о пуш-пульном характере действия растворителя на гетеролиз *трет*- BuCl [104]. Торnton [40] развил это предположение в представление о непрерывном спектре механизмов S_N1-S_N2 . В 1970 г. Шлейер и сотр. [105] сопоставили скорости сольволиза *трет*- BuCl и 1-AdBr в различных растворителях, и на основании наблюдаемых отклонений в слабо нуклеофильной среде ($CF_3CH_2OH + H_2O$) пришли к выводу, что гетеролиз *трет*- BuCl в других растворителях протекает при нуклеофильном содействии растворителя. Однако такие же отклонения наблюдаются при сопоставлении скоростей гетеролиза 1-AdBr и 1-AdOTos [106], а скорости гетеролиза *трет*- BuCl и 1-AdCl плохо коррелируют между собой [15], хотя в случае сопоставления 1-AdBr и *трет*- BuBr в целом корреляция хорошая [54], а отклонения такие же, как при сопоставлении *трет*- BuCl и 1-AdBr .

В работах [15, 107] можно найти другие примеры корреляции скоростей сольволиза *трет*- BuCl со скоростями сольволиза различных субстратов; некоторые из этих примеров приводят к выводу о нуклеофильном содействии растворителя, а другие указывают на ее отсутствие. Все это свидетельствует о ненадежности выводов, сделанных на основании таких сопоставлений. Одной из причин может быть образование различных интермедиатов в зависимости от природы субстрата и растворителя [108]. Так, из сопоставления скоростей сольволиза следует [109], что устойчивость катионов падает в ряду $\text{Ph}_3\text{C}^+ > \text{трет}\text{-}\text{Bu}^+ > 1\text{-Ad}^+$, хотя в [110, 111] показано, что 1-Ad^+ более устойчив, чем *трет*- Bu^+ . Причина наблюдаемых различий в скоростях может состоять в том, что скорость гетеролиза *трет*- BuX лимитируется стадией образования контактной ионной пары, а в других случаях образуются более полярные интермедиаты [16, 112, 113]. Однако в первом приближении скорость сольволиза отражает устойчивость катионоидного интермедиата [35].

Доказательства в пользу нуклеофильного участия растворителя получены в случае ДМФА [32, 114]. В [115] показано, что гетеролиз связи у третичного атома углерода может протекать с нуклеофильным

содействием соседней группы (сольволиз $\text{PhSO}-(\text{CH}_2)_n\text{CR}_2\text{Cl}$). Вывод о нуклеофильной сольватации образующегося катиона при сольволизе *трет*- BuBr сделан на основании анализа зависимости ΔC_p^* от m (где ΔC_p^* — теплляемость активации, m — параметр чувствительности сольволиза к влиянию растворителя в уравнении Грюнвальда — Уинстейна) для нескольких субстратов в различных средах [116]. Авторы [32] считают, что более высокое значение ΔS^* при гетеролизе *трет*- BuBr в MeCN (равное -42 Дж/моль·К) [117] по сравнению с MeNO_2 (-67 Дж/моль·К) [118] обусловлено тем, что CH_3CN менее склонен к нуклеофильной сольватации разделяющегося в переходном состоянии заряда. Сопоставление параметров нуклеофильности этих растворителей (см. табл.) показывает, что MeCN обладает большей нуклеофильностью. Кроме того, в [119, 120] показано, что в MeCN значение $\Delta S^* = -84$ Дж/моль·К. Автор работы [14] считает, что гетеролиз *трет*-алкильных субстратов идет без нуклеофильного содействия растворителя. В [10] приведены достаточно убедительные доводы против нуклеофильного участия растворителя при гетеролизе *трет*- BuX . Действительно, вряд ли молекула растворителя может атаковать зарождающийся карбокатион «с тыла», если даже заряженный нуклеофил не может сделать этого.

В 1972 г. Коппель и Пальм [20] провели корреляционный анализ сольватационных эффектов при гетеролизе *трет*- BuCl и показали, что скорость реакции не зависит от нуклеофильных свойств среды. Позднее авторы работы [93] пришли к выводу, что основность растворителя влияет на скорость гетеролиза *трет*- BuCl — ее влияние на константу скорости составляет $\sim 20\%$. К аналогичному выводу пришли авторы работ [22, 92], которые использовали в качестве параметров донорные (DN) и акцепторные (AN) числа растворителей.

Авторы работы [121] недавно суммировали имеющиеся доводы в пользу нуклеофильного содействия растворителя при гетеролизе *трет*- BuX . Они считают, что эта реакция протекает по механизму S_N2 -интермедиат (скорость ее лимитируется стадией образования ионной пары при действии нуклеофила на ковалентный субстрат [15]). Основной довод авторов [121] сводится к тому, что в слабо нуклеофильных растворителях (AcOH , HCO_2H , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHONH}$) скорость гетеролиза 1-AdCl(Br) выше, чем это следует из линейной зависимости $\lg k_{\text{трет}-\text{BuX}}$ от $\lg k_{1-\text{AdX}}$, скорости гетеролиза 1-AdX и *трет*- BuX в этих растворителях близки, тогда как в нуклеофильной среде (80% -ный EtOH) *трет*- BuX реагирует на ~ 3 порядка быстрее, чем 1-AdX . Учитывая, что в газовой фазе катион 1-Ad^+ устойчивее, чем *трет*- Bu^+ [110, 111], авторы [121] делают вывод, что наблюдающиеся различия в скоростях реакции в 80% -ном EtOH можно объяснить нуклеофильным содействием гетеролизу *трет*- BuX со стороны растворителя. При этом авторы [121] игнорируют тот факт, что перечисленные ими малонуклеофильные растворители являются одновременно сравнительно сильными кислотами; поэтому причиной рассматриваемых отклонений может быть то, что адамантильные субстраты более восприимчивы к электрофильному катализу, чем *трет*-бутильные [15, 16].

Отметим, что если построить по приведенным в работе [121] значениям график зависимости $\lg k_{1-\text{AdBr}}$ от $\lg k_{1-\text{AdCl}}$, то также наблюдаются отклонения от линейной зависимости в слабо нуклеофильной (сильно электрофильной) среде из-за повышенной скорости гетеролиза 1-AdCl . Если следовать рассуждениям авторов [121], то нужно сделать вывод, что гетеролиз 1-AdBr идет с нуклеофильным содействием растворителя, а гетеролиз 1-AdCl — без него, что абсурдно. При этом, как и в случае сопоставления скоростей гетеролиза *трет*- BuX и 1-AdX , различия в активности субстратов снижаются с увеличением электрофильности (или уменьшением нуклеофильности) среды. С нашей точки зрения, естественное объяснение состоит в том, что хлориды, образующие более прочные H -комплексы с протонодонорными растворителями, чем бромиды, более чувствительны к электрофильному катализу. Кроме того, следует

учитывать, что при гетеролизе 1-AdX и *трет*- BuX в лимитирующую скоростью стадии могут образовываться различные интермедиаты, и даже при образовании в обоих случаях одного и того же интермедиата, например, сольватно-разделенной ионной пары, энергия сольватации катиона и аниона внутренним лигандом в $1\text{-Ad}^+|\text{Solv}|X^-$ и *трет*- $\text{Bu}^+|\text{Solv}|X^-$ может сильно варьироваться в зависимости от природы растворителя.

В качестве второго аргумента в пользу $S_{\text{N}}2$ -замещения в *трет*- BuX авторы [121] указывают на отмеченное в [122] образование радиоактивного *трет*- BuCl^* при сольволизе *трет*- BuCl в водном метаноле (авторы ошибочно указывают водный ацетон) в присутствии NaCl^* . Этот пример не может служить доводом в пользу механизма $S_{\text{N}}2$, так как в водном метаноле возможно образование сольватно-разделенных ионных пар и карбокатиона, что будет приводить к обмену аниона по механизму $S_{\text{N}}1$, включающему внешний возврат иона (k_{-3}) или ионной пары (k_{-2}).

Таким образом, рассмотрение всей совокупности данных, включая публикации последних лет, показывает, что вопрос о нуклеофильном участии растворителя при гетеролизе *трет*- BuX до сих пор остается дискуссионным.

При интерпретации эффектов растворителя необходимо учитывать, что время перехода *трет*- BuX из исходного состояния в переходное обычно меньше времени ориентационной релаксации молекул растворителя (время жизни переходного состояния $\sim 10^{-13}$ с, время ориентационной релаксации диполя $10^{-10}\text{--}10^{-11}$ с [23]). Автор работы [50] привел доводы в пользу того, что максимальная стабилизация переходного состояния и наибольшая скорость процесса достигаются только при равновесной сольватации переходного состояния.

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕТЕРОЛИЗА *трет*- BuX В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В табл. 1 приведены величины логарифмов констант скоростей гетеролиза *трет*- $\text{BuCl}(\text{Br}, \text{I})$ при 25°C и значения параметров растворителей, использованных нами для корреляционного анализа. Только в восьми из 50 растворителей и в газовой фазе определены константы скоростей гетеролиза для всех трех галогенуглеводородов; *трет*- BuCl изучен в основном в протонодонорных растворителях (21 из 35), *трет*- BuI — в аprotонных (21 из 23), а *трет*- BuBr — примерно одинаково в обеих группах растворителей (9 и 13). Это ограничивает возможности для проведения сравнительного анализа.

Простое сопоставление констант скоростей показывает, что чувствительность *трет*- BuX к изменению природы растворителя при переходе от одного протонодонорного растворителя к другому (H_2O — MeOH) или от протонодонорного растворителя к аprotонному (MeOH — пропиленкарбонат) падает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Это можно объяснить тем, что в указанном ряду уходящих групп снижается способность растворителя к электрофильному содействию гетеролизу. Действительно, чувствительность *трет*- BuX к изменению аprotонного растворителя сравнительно мало зависит от природы галогена.

Скорость гетеролиза *трет*- BuX падает в ряду уходящих групп (табл. 2): $\text{OTos} > \text{I} > \text{ONO}_2 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OAc} \approx \text{OPOEt}_2 \approx \text{OPO}(\text{OH})_2 > \text{F} > \text{SMe}_2\text{I}$. Различия в скоростях снижаются с увеличением кислотности протонодонорного растворителя; например, в ряду $\text{MeOH} = \text{H}_2\text{O} = \text{HOAc} = \text{HCO}_2\text{A}$ значение $\lg(k_{\text{трет}-\text{BuBr}}/k_{\text{трет}-\text{BuCl}})$ монотонно падает от 1,6 до 1,0 (возрастающее влияние образования Н-комплексов нивелирует эффект уходящей группы). В газовой фазе и аprotонных растворителях указанное отношение выше ($\lg k^{\text{Br}}/k^{\text{Cl}} \sim 2,7$; $\lg k^{\text{I}}/k^{\text{Cl}} \sim 4,3$) и мало зависит от природы растворителя. В CH_2Cl_2 эти величины ниже (2,3 и 3,4 соответственно) — здесь также проявляется влияние процесса образования Н-комплексов [142].

В табл. 2 собраны активационные параметры реакций гетеролиза *трет*- BuCl , *трет*- BuBr и *трет*- BuI и приведены некоторые сведения по

ТАБЛИЦА 6

Активационные параметры реакций гетеролиза *тре-*m*-BuX*

Растворитель	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К	ΔG_{25}^\ddagger , кДж/моль	Ссылки
<i>тре-<i>m</i>-BuCl</i>				
Газ. фаза	185,9	10,0	183,4	[123]
H_2O	97,1	51,1	81,6	[137]
MeOH	104,3	-13,0	107,6	[137]
EtOH	109,3	-13,4	113,5	[140]
<i>n</i> -BuOH	118,1	6,3	116,0	[127]
<i>тре-<i>m</i>-BuOH</i>	110,5 ^b	8,4 ^b	108,0 ^b	[129]
<i>n</i> -HexOH	120,2	6,7	118,1	[127]
<i>n</i> -OctOH	121,4	6,7	119,7	[127]
PhOH	69,5 ^b	-100,9 ^b	99,7	[92, 132]
HCO_2H	87,9	-7,1	90,0	[137]
CH_3CO_2H	108,0	-10,5	111,4	[137]
$PhNH_2$	79,1	-100,5	108,0	[136]
$HCONH_2$	93,8	-15,9	97,6	[137]
ДМФА	105,5	-56,1	122,3	[41]
Пропиленкарбонат	85,8	-115,1	120,2	[102]
$MeNO_2$	97,1	-75,4	119,3	[149]
MeCN	100,1	-74,9	122,3	[119]
Me_2CO	85,4	-153,7	127,7	[139]
<i>тре-<i>m</i>-BuCl</i>	144,0 ^d	-22,6 ^d	150,7	[143]
$PhNO_2$	107,6 ^e	-71,2 ^e	128,5	[140]
<i>n</i> -Гептан	164,1	-4,3	164,5	[145]
<i>тре-<i>m</i>-BuBr</i>				
Газ. фаза	170,0 ^a	7,1 ^a	169,1	[123]
H_2O	91,7	58,6	73,7	[126]
MeOH	98,0	-2,1	98,4	[126]
EtOH	103,0	-1,7	103,8	[126]
<i>тре-<i>m</i>-BuOH</i>	97,6	-14,7	102,2	[129]
CH_3CO_2H	100,9	-8,0	103,4	[126]
$EtCONHMe$	93,8 ^f	-38,5 ^f	105,1	[41]
ДМФА	87,1	-59,9	105,1	[41]
N-Метилпирролидон	92,5 ^ж	-47,7 ^ж	107,2	[65]
Пропиленкарбонат	84,6	-66,6	104,3	[102]
$MeNO_2$	83,7	-65,7	103,8	[118]
MeCN	81,6 ^з	-83,7 ^з	106,8	[119]
Me_2CO	81,6 ^и	-119,3 ^и	113,9	[139]
PhCN	90,0	-78,3	113,5	[141]
CH_2Cl_2	69,5	-149,5	114,3	[142]
Дихлорэтан	77,0	-134,8	117,2	[142]
$(CO_2Et)_2$	62,4	-180,0	116,0	[144]
$PhNO_2$	85,0	-93,0	112,6	[141]
<i>тре-<i>m</i>-BuI</i>				
Газ. фаза	154,9 ^a	0,8 ^a	154,5	[123]
CH_3OH	92,1	-9,6	95,5	[125]
Пропиленкарбонат	70,8	-84,6	95,9	[102]
MeCN	71,6	-86,7	97,6	[119]
Me_2CO	79,5	-77,0	102,6	[139]
$PhNO_2$	80,4	-81,2	104,7	[141]
PhCN	83,7	-68,3	103,8	[141]
PhCF ₃	117,7	33,1	108,0	[141]
C_6H_6	75,4	-117,7	110,5	[141]
PhF	98,4	-40,6	110,5	[141]
PhCl	77,5	-97,6	110,5	[141]
PhBr	88,3	-75,4	111,0	[141]
PhI	78,3	-107,6	110,1	[141]
PhOMe	81,2	-94,6	109,3	[141]
PhCH ₃	82,1	-104,3	113,0	[141]
CH_2Cl_2	72,9	-117,7	108,0	[142]
CH_2ClCH_2Cl	82,9	-85,4	108,4	[142]
CH_2BrCH_2Br	92,1	-71,6	113,5	[142]
Диоксан	49,8	-207,7	111,8	[144]
TГФ	83,3	-89,6	110,5	[144]
$(CO_2Et)_2$	57,8	-169,6	108,4	[144]
$PhCO_2Et$	72,4	-132,7	112,2	[144]
$MeCO_2Et$	71,6	-139,4	113,0	[144]

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Растворитель	ΔH^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , Дж/моль·К	ΔG_{25}^\neq , кДж/моль	Ссылки
Другие субстраты				
Газ. фаза, <i>трет</i> -BuF ^K	208,5 ^K	14,2 ^K	203,9	[150]
H ₂ O, <i>трет</i> -BuF ^L	100,5	-32,2	110,1	[151]
Газ. фаза, <i>трет</i> -BuOE ^M	213,5	-28,1	219,4	[152]
CH ₃ CN, <i>трет</i> -BuONO ₂ ^H	92,1	-35,6	102,6	[149]
MeCN, <i>трет</i> -BuOTos ^O	79,5	-20,9	85,4	[153]
H ₂ O, <i>трет</i> -BuOAc ^{II}	108,9	23,4	101,7	[154]
H ₂ O, <i>трет</i> -BuOP(O)EtH ^P	91,7	-33,5	101,7	[155]
H ₂ O, <i>трет</i> -BuOP(O)(OH) ₂ ^{II}	97,6	-16,7	102,6	[156]
H ₂ O, <i>трет</i> -BuS ⁺ Me ₂ I ^{-P}	108,4	-42,6	112,2	[157]

Примечание. ^aВычислено из значений k при 230–680°C; в [158] для *трет*-BuCl получено $\Delta H^\neq=188,8$ кДж/моль, $\lg A=19,93$. ^bПри 27°C; значения ΔH^\neq и ΔS^\neq сильно зависят от температуры, $\Delta H_{60}^\neq=19,7$ кДж/моль, $\Delta S_{60}^\neq=-268,0$ Дж/моль·К. ^cРасчет из значений k при 45; 50 и 55°C. ^dРасчет из значений k при 24,8; 39,2 и 50,7°C. ^eРасчет из значений k при 100 и 120°C работы [145] дает $\Delta H^\neq=89,2$ кДж/моль, $\Delta S^\neq=-145,7$ Дж/моль·К. ^fРасчет из значений k при 39; 53 и 70°C [140]. ^gПри 20; 40 и 60°C, [НBr] ~0,0275 М. ^hВ [117] $\Delta H^\neq=93,8$ кДж/моль, $\Delta S^\neq=-41,9$ Дж/моль·К. ⁱРасчет из значений k при 20; 40; 44,4; 50 и 60°C работы [68] дает $\Delta H^\neq=78,7$ кДж/моль, $\Delta S^\neq=-126,4$ Дж/моль·К. ^jРасчет из значений k при 315–370°C, $\lg k^{25}=-22,9$. ^k $\lg k^{25}=-6,49$. ^l $\lg k^{25}=-25,6$. ^m $\lg k^{25}=-5,16$. ⁿ $\lg k^{25}=-2,20$, ^p $\lg k^{25}=-5,00$. ^o $\lg k^{25}=-6,71$.

гетеролизу *трет*-BuF, *трет*-BuONO₂, *трет*-BuOTos, *трет*-BuOAc, *трет*-BuOEт, *трет*-BuOP(O)EtH, *трет*-BuOP(O)(OH)₂ и *трет*-BuS⁺Me₂I^{-P}.

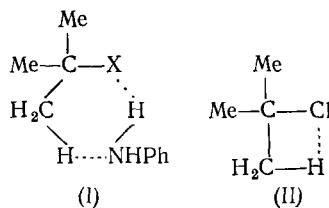
Анализ зависимостей между ΔH^\neq и ΔS^\neq , ΔH^\neq и ΔG^\neq и $\lg k^{25}$ и $\lg k^{25}$ для *трет*-BuCl(Br, I) в различных растворителях [159] свидетельствует об отсутствии однородности взаимодействия [11] в рассматриваемых сериях, на что указывает несоблюдение изокинетической зависимости, отсутствие компенсационного эффекта. Это может быть обусловлено различной степенью разделения заряда в переходном состоянии в различных средах, что согласуется со сделанным ранее выводом о скоростльмитирующим образовании контактной ионной пары в аprotонных растворителях и сольватно-разделенной ионной пары в протонодонорных.

Значения ΔH^\neq и ΔS^\neq сильно меняются в зависимости от природы растворителя — 164,1 (*н*-гептан, *трет*-BuCl) до 49,8 кДж/моль (диоксан, *трет*-BuI) и от —207,7 (диоксан, *трет*-BuI) до 58,6 кДж/моль·К (вода, *трет*-BuBr); поэтому выводы о том, что для реакций, протекающих по механизму S_N1 , величина $\Delta S^\neq > 0$ [160, 161] или что $\Delta H_{S_N1}^\neq > \Delta H_{S_N2}^\neq$, а $\Delta S_{S_N1}^\neq > \Delta S_{S_N2}^\neq$ [2, 12, 13] мало оправданы. Значение ΔS^\neq , как правило, снижается в ряду растворителей H₂O > протонодонорные > аprotонные; в первом случае $\Delta S^\neq > 0$, во втором $\Delta S^\neq \sim 0$, а в третьем $\Delta S^\neq < 0$. Это можно объяснить тем, что в воде при образовании переходного состояния эффект деструктурирования растворителя [162] преобладает над его упорядочением в результате сольватации образующейся ионной пары, в других протонодонорных растворителях эти эффекты примерно одинаковы, а в полярных аprotонных растворителях снижение ΔS^\neq обусловлено в основном структурированием растворителя вокруг образующейся ионной пары.

Разрушение структуры протонодонорного растворителя с помощью ультразвука повышает скорость сольволиза *трет*-BuCl [103]. Добавки небольших количеств H₂O₂, ROH, тетрагидрофурана (ТГФ) или MeCN также приводят к разупрочнению структуры воды и таким образом к

повышению скорости сольволиза *трет*-BuX [163, 164]. Увеличение прочности структуры воды при переходе от H_2O к D_2O приводит к снижению скорости гидролиза *трет*-BuCl (при 25°C получено $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}=1,3$ [165]) при одновременном увеличении ΔS^* (см. [166]). Отрицательное значение ΔS^* для *трет*-BuF в H_2O связано с образованием прочных водородных связей в переходном состоянии, а значение $\Delta S^* \sim 0$ в *n*-гептане указывает на незначительную сольватацию переходного состояния. Действительно, в газовой фазе значение ΔS^* также близко к нулю. Значение $\Delta S^*=33,1$ Дж/моль·К для *трет*-BuI в PhCF_3 можно объяснить преимущественной сольватацией исходного состояния в результате диполь-дипольного взаимодействия ($\text{C}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$, $\text{C}^{\delta+}-\text{I}^{\delta-}$). При образовании переходного состояния размеры диполя $\text{C}^{\delta+}-\text{I}^{\delta-}$ сильно возрастают, что приводят к десольватации (разрушение квадруполя).

Значения $\Delta S^* \sim -80$ Дж/моль·К в некоторых протонодонорных растворителях (PhNH_2 , PhOH) можно объяснить образованием в переходном состоянии циклического сольватного комплекса типа (I) [48, 136]



В аprotонных растворителях, содержащих группы с большим дипольным моментом (CN , NO_2 , CO), следует ожидать образования квадруполя между субстратом и молекулой растворителя [3, 4, 141, 167], что должно приводить к снижению ΔS^* на ~ 80 Дж/моль·К [12, 120]; более низкие значения ΔS^* (от -125 до -210 Дж/моль·К) (диоксан, $(\text{CO}_2\text{Et})_2$, CH_2Cl_2 , RCO_2Et) связаны, видимо, с образованием в переходном состоянии сложных циклических ассоциатов [142, 144]. Это же относится и к *трет*-BuCl в пропиленкарбонате и ацетоне. Низкое значение ΔS^* в бензole обусловлено, вероятно, взаимодействием субстрата с наведенным диполем молекулы C_6H_6 [168].

В газовой фазе и в неполярных аprotонных растворителях величина ΔS^* близка к нулю или имеет небольшое положительное значение. Это противоречит предположению об образовании четырехчленного переходного состояния вида (II) [6, 18, 48, 49, 142] в малополярной среде, так как именно в данных условиях при образовании циклического переходного состояния следует ожидать заметное снижение ΔS^* ; это происходит, например, при разложении *трет*-BuOEt (см. табл. 2). Повышение значений ΔS^* в MeCN в ряду *трет*-BuX < *трет*-BuONO₂ < *трет*-BuOTos можно объяснить снижением пространственных требований при дипольной сольватации переходного состояния, а рост ΔS^* в воде в ряду *трет*-BuF < *трет*-BuOAc < *трет*-BuCl < *трет*-BuBr обусловлен, вероятно, снижением энергии сольватации уходящей группы.

Следует отметить, что значения ΔH^* и ΔS^* могут сильно меняться с температурой, например, при сольволизе *трет*-BuCl в *трет*-BuOH при повышении температуры от 27 до 60°C величина ΔH^* падает на ~ 84 кДж/моль, а ΔS^* на ~ 290 Дж/моль·К (табл. 2) [129, 169]. В этом случае теплоемкость активации $\Delta C_p^* = -2760$ Дж/моль·К; в воде $\Delta C_p^* = -347$ Дж/моль·К [170]. Значения ΔC_p^* от -125 до -625 Дж/моль·К для реакций S_N1 объясняют обычно необходимостью реорганизации сольватной оболочки при переходе субстрата в активированное состояние [170, 171], точнее, температурной зависимостью сольватации образующегося аниона [172, 173]. Действительно, значение ΔC_p^* может сильно зависеть не только от растворителя, но и от природы уходящей группы ($\Delta C_p^* = -255$ Дж/моль·К для *трет*-BuBr в *трет*-BuOH [129]). Значение $\Delta C_p^* < -650$ Дж/моль·К и сильное падение ΔC_p^* при переходе от *трет*-BuBr к *трет*-BuCl нельзя объяснить ни влия-

нием температуры на сольватацию зарождающегося аниона [173], ни наличием стадии возврата ионной пары [165, 174, 175], ни большими ошибками при определении температурной зависимости константы скорости [176]. Указанные эффекты связаны, видимо, со структурой растворителя и ее изменением с температурой [173, 177]. Некоторым подтверждением этому может быть то, что при гидролизе соединений RX величина ΔC_p^{\neq} в D₂O всегда ниже, чем в H₂O [166]. На существенную роль структуры растворителя указывает то, что скорость сольволиза трет-ВиCl в смеси (CF₃)₂CHON—H₂O проходит через минимум при составе растворителя, соответствующем дигидрату (CF₃)₂CHON·2H₂O [178], а скорость гидролиза PhCH₂Cl проходит через минимум при температуре максимальной плотности воды [179].

IV. СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Корреляционный анализ влияния параметров растворителей на $\lg k$ мы проводили [71, 180] по уравнению (1)

$$\lg k = a_0 + a_1 DN + a_2 AN + a_3 \delta^2 \quad (1)$$

и уравнению Коппеля — Пальма [11, 20] с включением параметра Гильдебранда δ^2 [6]

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 \delta^2 + a_4 B + a_5 E \quad (2)$$

где DN — донорное число [21, 90]; AN — акцепторное число [22, 90]; n — показатель преломления, ε — диэлектрическая постоянная; B — эмпирический параметр основности (нуклеофильности) [11, 20]; E — эмпирический параметр электрофильности, вычисленный [11, 20] из параметра полярности Димрота — Райхардта E_T [91] по формуле $E = E_T - 25,10 - 14,84f(\varepsilon) + 9,59f(n)$; $\delta^2 = (\Delta H_m - RT)/V_m$ — параметр Гильдебранда, который характеризует энергию взаимодействия молекул растворителя друг с другом; ΔH_m — мольная теплота испарения, V_m — мольный объем. Значения параметров растворителей приведены в табл. 1. Параметр Гильдебранда применяли в ряде работ для интерпретации кинетических данных [6, 22, 46, 181], хотя часто его используют в малопригодной форме параметра растворимости δ [6, 46]. Для сопоставления с данными работы [93] проводили также расчет по уравнению (2) с заменой E на E_T . Для определения влияния каждого из параметров расчет проводили с последовательным исключением параметров согласно [182] (растворители, для которых ошибка превышала среднюю ошибку в $\geq 2,5$ раза, отбрасывались). Расчет проводили на ЦВМ «Мир-2».

Применение уравнения (2) для трет-ВиCl в 28 растворителях (2—9, 11, 13, 16—21, 23—31, 41, 45, 47)² дает выражение:

$$\begin{aligned} \lg k = & -18,2 + 16,6f(n) + 7,06f(\varepsilon) + \\ & + 4,77\delta^2 + 0,293E \quad (r=0,960, S=0,664) \end{aligned}$$

При учете B получим значение $r=0,961$. При исключении параметров δ^2 , $f(n)$, $f(\varepsilon)$ или E значения r снижаются соответственно до 0,946; 0,945; 0,928 и 0,749. Таким образом, скорость гетеролиза трет-ВиCl зависит в основном от электрофильности растворителя, в меньшей мере от полярности и немного зависит от поляризуемости и энергии самоассоциации растворителя. Нуклеофильность растворителя не влияет на скорость реакции. Эти выводы согласуются с результатами расчетов для трет-ВиCl по уравнению Коппеля — Пальма [20, 159].

Для выявления специфики сольватационных эффектов в протонодонорных и аprotонных растворителях мы провели расчет по уравнению (2) отдельно для каждой группы растворителей. В 15 протонодонорных

² Здесь и далее нумерация растворителей как в табл. 1.

растворителях (2—8, 11, 13, 16—21) получили уравнение:

$$\lg k = -15,4 + 19,7f(n) + 5,10\delta^2 + 0,263E \quad (r=0,962, S=0,554)$$

При учете B и $f(\epsilon)$ получим $r=0,964$; без учета δ^2 , $f(n)$ и E значения r соответственно равны 0,934; 0,878 и 0,877. Таким образом, в протоно-донарных растворителях скорость сольволиза *трет*-BuCl зависит в равной мере от электрофильности и поляризуемости и в меньшей мере от энергии самоассоциации растворителя; основность и полярность растворителя не влияют на скорость реакции.

Скорость разложения *трет*-BuCl в 13 аprotонных растворителях (23—31, 41, 45, 47, 51) описывается уравнением:

$$\lg k = -20,8 + 14,1f(n) + 14,2f(\epsilon) + 0,523E \quad (r=0,956, S=0,754)$$

При учете B и δ^2 получим $r=0,961$; без учета $f(n)$, $f(\epsilon)$ и E значения R соответственно равны 0,941; 0,743 и 0,856. Итак, ионизация *трет*-BuCl в аprotонных растворителях больше всего зависит от полярности растворителя, сильно зависит от электрофильности и немного от поляризуемости растворителя.

При замене в уравнении (2) E на E_t [20] получаем для *трет*-BuCl в 28 растворителях (2—9, 11, 13, 14, 16, 17, 19, 21, 23—31, 41, 45, 47) уравнение:

$$\lg k = -21,5 + 3,67\delta^2 - 0,00351B + 0,289E_t \quad (r=0,960, S=0,697) \quad (3)$$

С учетом $f(n)$ и $f(\epsilon)$ имеем $r=0,961$; без учета δ^2 B и E_t значения r соответственно равны ~0,952; 0,949 и 0,730. Следовательно, скорость гетеролиза *трет*-BuCl зависит фактически только от E_t (нуклеофильность в этом случае даже немного снижает скорость реакции). Наши результаты противоречат выводу авторов работы [93] о том, что скорость гетеролиза *трет*-BuCl растет с увеличением как электрофильности (E_t), так и основности (DN) растворителей. Отметим, что авторы работы [93] использовали только пять растворителей ($r=0,909$), мы — 28 растворителей.

Применение уравнения (1) для описания скорости гетеролиза *трет*-BuCl для 15 растворителей (2—4, 6, 16, 19, 23, 24, 27—29, 31, 41, 45, 47) дает выражение:

$$\lg k = -12,4 + 0,0917AN + 10,6\delta^2 \quad (r=0,980, S=0,606) \quad (4)$$

С учетом DN значение $r=0,800$; без учета AN и δ^2 значения r равны 0,897 и 0,899 соответственно. Таким образом, скорость гетеролиза *трет*-BuCl зависит в одинаковой мере от AN и δ^2 . Основность растворителя не влияет на скорость реакции. Это противоречит выводам авторов работ [22, 92], согласно которым с увеличением DN скорость реакции заметно возрастает.

При замене δ^2 на δ в уравнении (1) корреляция становится заметно хуже [180].

Применение уравнения (2) для *трет*-BuBr приводит в 14 растворителях (2, 4, 14, 16, 23, 25—29, 31, 32, 41) к следующей зависимости:

$$\lg k = -8,00 + 10,3\delta^2 + 0,0883E \quad (r=0,972, S=0,481)$$

При учете $f(n)$, $f(\epsilon)$ и B значения $r=0,984$, без учета δ^2 и E значения r соответственно равны 0,871 и 0,960. Следовательно, скорость гетеролиза *трет*-BuBr определяется достаточно полно величиной δ^2 ; электрофильность растворителя немного способствует реакции, поляризуемость, полярность и нуклеофильность растворителя не имеют значения.

При замене в уравнении (2) E на E_t получаем для *трет*-BuBr в 14 растворителях (2—4, 16, 23, 25—29, 31, 32, 41, 42) зависимость:

$$\lg k = -11,8 + 9,68\delta^2 + 0,0954E_t \quad (r=0,969, S=0,502) \quad (5)$$

При учете $f(n)$, $f(\epsilon)$ и B имеем $r=0,981$, без учета δ^2 и E_t значения r равны 0,900 и 0,960. Итак, скорость гетеролиза *трет*-BuBr зависит в основном от δ^2 , учет E_t немного улучшает корреляцию.

Применение в случае *трет*-BuBr уравнения (1) дает для 12 точек (2, 4, 16, 23, 26—29, 31, 32, 41) зависимость:

$$\lg k = -8,53 + 0,0137DN + 0,0252AN + 11,7\delta^2 \quad (r=0,976, S=0,488) \quad (6)$$

Исключение *AN* или *DN* сравнительно мало влияет на коэффициент корреляции ($r=0,975$ и $0,964$ соответственно), а исключение δ^2 снижает r до $0,770$. Таким образом, скорость гетеролиза *трет*-BuBr зависит практически только от δ^2 . Корреляция скоростей с учетом только *DN* и *AN* (или E_t и *B*) приводит к плохим результатам.

Применение уравнения (2) для *трет*-BuI в 19 растворителях (2, 3, 26, 28, 29, 31, 32, 34—42, 45, 46, 49) дает выражение:

$$\lg k = -9,69 + 6,32f(\varepsilon) + 11,8\delta^2 \quad (r=0,965, S=0,491)$$

При учете $f(n)$, *B* и *E* имеем $r=0,975$; без учета $f(\varepsilon)$ значение $r=0,952$. Следовательно, скорость гетеролиза *трет*-BuI зависит в основном от δ^2 .

При замене *E* на E_t для тех же 19 растворителей получаем уравнение:

$$\lg k = -12,5 + 5,72\delta^2 + 0,147E_t \quad (r=0,973, S=0,437)$$

При учете $f(n)$, $f(\varepsilon)$ и *B* получим $r=0,976$; без учета δ^2 и E_t значения r равны $0,953$ и $0,952$. Итак, скорость гетеролиза *трет*-BuI в равной мере удовлетворительно коррелирует как с δ^2 , так и с E_t . Нуклеофильность растворителя не влияет на скорость реакции.

Применение уравнения (1) для *трет*-BuI в 11 растворителях (2, 3, 26, 29, 31, 32, 34, 41, 45, 46) приводит к зависимости:

$$\lg k = -7,38 + 0,0455AN + 8,77\delta^2 \quad (r=0,966, S=0,668) \quad (7)$$

Проведенный нами корреляционный анализ показал, что скорость гетеролиза *трет*-BuX не зависит от нуклеофильных свойств среды. Во всех случаях вклад параметров *B* или *DN* был близок или равен нулю, исключение составляет уравнение (3), где *B* даже немного снижает скорость реакции. Следовательно, мы приходим к выводу, что гетеролиз *трет*-BuX идет без нуклеофильного содействия растворителя. Это согласуется с выводами Коппеля и Пальма [20], а также Кулик [159] и противоречит выводам авторов работ [15, 22, 32, 40, 54, 55, 85, 92—94, 104, 105, 114, 116, 118], считающих, что образование переходного состояния требует нуклеофильной атаки растворителя. Полученные нами зависимости (4), (6), (7) показали, что сделанные в работах [22, 90, 92—94] выводы о влиянии кислотно-основных свойств растворителя на скорость гетеролиза *трет*-BuX оправданы только наполовину — в той части, которая касается кислотных свойств растворителя.

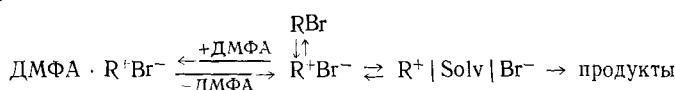
Недавно авторы работы [183] провели корреляцию значений $\lg k$ для *трет*-BuCl(Br, I) в 15 специально подобранных растворителях (2—4, 7, 16, 23—26, 28, 29, 45, 47, 50, 51) по уравнению Коппеля — Пальма и уравнению (8):

$$\lg k = a_0 + a_1\pi^* + a_2\alpha + a_3\beta \quad (8)$$

где π^* — параметр дипольности, а α и β — параметры электрофильтности и нуклеофильности растворителей соответственно [183]. В первом случае скорость реакции описывается трехпараметровым уравнением, включающим $f(\varepsilon)$, $f(n)$ и *E* с коэффициентами корреляции $0,975$ (*трет*-BuCl), $0,963$ (*трет*-BuBr) $0,934$ (*трет*-BuI), а во втором — двухпараметровым уравнением (параметры π^* и α) с $r \sim 0,995$. Это послужило авторам [183] основанием для вывода, что уравнение (8) лучше описывает эффект растворителя, чем уравнение Коппеля — Пальма. Естественно, двухпараметровое уравнение всегда лучше, чем трехпараметровое, так как последнее страдает неопределенностью выводов [185, 186], однако сделанный в [183] вывод справедлив только для указанного набора растворителей, из которого исключены ароматические и полихлорогорганические растворители. Более того, из 45 значений $\lg k$, приведенных в [183], 14 рассчитаны, а четыре (*трет*-BuBr в *изо*-PrOH, *трет*-BuOH, Et_2O и в диоксане) взяты из неизвестного источника — в работах [6, 18, 128], на

которые ссылаются авторы [182], указанных значений нет. Недавно опубликованные данные [129] по сольволизу *трет*-ВиBr в *трет*-ВиОН показывают, что значение, приведенное в [183] ($\lg k_1^{25} = -6,50$), на полтора порядка ниже экспериментальной величины (табл. 1). В [159] показано, что корреляция значений $\lg k$ для *трет*-ВиCl(Вг, I), проведенная для всего набора растворителей, приводит к лучшим результатам. Следовательно, использованный в [182] набор растворителей, с одной стороны, улучшил корреляцию по уравнению (10), с другой — ухудшил корреляцию по уравнению Коппеля — Пальма. По существу же данные, полученные по уравнению (10), хорошо согласуются с результатами корреляции по уравнению Коппеля — Пальма, так как недавно показано [187], что параметр π^* коррелирует с $f(\varepsilon)$ и $f(n)$. Основной вывод в обоих случаях сводится к отрицанию нуклеофильного участия растворителя.

Нуклеофильная атака растворителя «с тыла» может даже затруднить протекание реакции мономолекулярного гетеролиза. Действительно, нуклеофильная сольватация зарождающегося карбокатиона будет приводить к стабилизации образующихся интермедиатов и таким образом может замедлить их дальнейшее продвижение по координате реакции. В [32] показано, что нуклеофильное участие молекулы ДМФА в гетеролизе 2-метил-2-бромпентана приводит к установлению тупикового равновесия

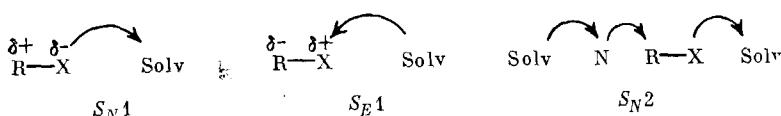


Следовательно, интуитивное предположение Бентли и Шлейера [15] о том, что субстрат должен «воспользоваться» нуклеофильным содействием растворителя, если и реализуется, то не на пути основного маршрута реакции.

В отличие от фактора нуклеофильности, другие параметры растворителей влияют на скорость гетеролиза *трет*-ВиX, причем в зависимости от природы уходящей группы или набора растворителей любой из них может иметь доминирующее значение.

Скорость гетеролиза *трет*-ВиCl для всего набора протонодонорных и апротонных растворителей определяется главным образом электрофильностью. Полярность и поляризуемость растворителя заметно способствуют реакции. Расчет по уравнению Коппеля — Пальма [159] показывает, что для *трет*-ВиBr и *трет*-ВиI электрофильность растворителя также имеет решающее значение.

Можно представить следующую картину механизма мономолекулярного гетеролиза *трет*-ВиX: в результате действия внутреннего нуклеофила (*трет*-бутильная группа) происходит перенос электрона на уходящую группу и этого оказывается достаточно для быстрого последующего элиминирования HX в газовой фазе. В конденсированной фазе протеканию реакции в большой степени способствует делокализация заряда зарождающегося аниона на молекулу растворителя, т. е. электрофильное содействие гетеролизу. Зарождающийся положительный заряд не требует нуклеофильного содействия растворителя, так как он в достаточной мере делокализуется на трех метильных группах. Кроме того, действие нуклеофила затрудняется сильными пространственными препятствиями. Для реакций по S_{E1} -механизму можно нарисовать противоположную картину: в этом случае становится определяющим нуклеофильное содействие гетеролизу [188]. Реакции S_N2 -типа требуют как нуклеофильного, так и электрофильного содействия растворителя [93, 189]. Отсюда следует простое обобщающее представление о роли растворителя в реакциях замещения:



Анализ, проведенный отдельно в протонодонорных и апротонных растворителях [180], позволяет уточнить и конкретизировать механизм гетеролиза *трет*-BiCl.

В протонодонорных растворителях скорость реакции в равной мере зависит от электрофильности и от поляризуемости растворителя и описывается двухпараметровым уравнением:

$$\lg k = -(15,7 \pm 1,4) + (19,3 \pm 2,0) f(n) + (0,383 \pm 0,026) E \quad (r=0,934)$$

В апротонных растворителях определяющим фактором является полярность и в меньшей мере электрофильность:

$$\lg k = -(17,7 \pm 1,7) + (15,5 \pm 1,4) f(\epsilon) + (0,441 \pm 0,051) E \quad (r=0,941)$$

Зависимость скорости гетеролиза *трет*-BiCl в протонодонорных растворителях от факторов электрофильности и поляризуемости можно объяснить тем, что в результате Н-комплексообразования зарождающегося аниона происходит сильная делокализация отрицательного заряда на молекуле растворителя, приводящая к образованию легко поляризуемого переходного состояния. В апротонной среде зависимость скорости реакции главным образом от полярности растворителя можно объяснить тем, что в данном случае гетеролиз происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия молекул *трет*-BiCl с молекулами растворителя [3, 4, 23, 120, 141]. Если это так, то скорость реакции должна возрастать с увеличением дипольного момента растворителя. Действительно, между ϵ и μ наблюдается удовлетворительная корреляция (для растворителей 23, 24, 26—32, 35—39, 41, 42, 45—47):

$$\mu = -13,0 + 13,4\epsilon \quad (r=0,969, S=1,30)$$

Сольватация зарождающегося аниона в этом случае должна играть меньшую роль, что и наблюдается в действительности.

Различия в скоростях гетеролиза *трет*-BiX в протонодонорных и апротонных растворителях связаны в какой-то мере с тем, что в первом случае в лимитирующей скорости стадии образуется сольватно-разделенная ионная пара, а во втором — контактная ионная пара. В [44] показано, что образование сольватно-разделенной ионной пары значительно сильнее зависит от Н-комплексообразования, чем образование контактной ионной пары.

Если в качестве параметра электрофильности использовать AN , скорость гетеролиза *трет*-BiCl хорошо описывается двухпараметрическим уравнением (4), включающим также δ^2 .

В отличие от *трет*-BiCl, скорость гетеролиза *трет*-BiBr и *трет*-BiI зависит главным образом от энергии самоассоциации растворителя, определяемой плотностью энергии когезии и полярностью растворителя. Для *трет*-BiBr имеем:

$$\lg k = -(8,06 \pm 0,28) + (13,9 \pm 1,2) \delta^2 \quad (r=0,963)$$

Для *трет*-BiI:

$$\lg k = -(7,11 \pm 0,32) + (12,8 \pm 1,5) \delta^2 \quad (r=0,952)$$

Необходимо отметить, что δ^2 является независимым параметром. Действительно, δ^2 практически не коррелирует с четырьмя параметрами уравнения (2) — для 41 растворителя (2—9, 11, 13, 16—21, 23—32, 34—42, 45—47, 50, 51) значение $r=0,72$. Максимальное значение коэффициента корреляции однопараметровых зависимостей наблюдается для δ^2-E ($r=0,70$), учет параметра полярности повышает r до 0,72, а нуклеофильность и поляризуемость не влияют на r . В протонодонорных растворителях (17 растворителей) коэффициент множественной корреляции составляет 0,83, а в апротонных (24 растворителя) он равен 0,40.

Влияние фактора δ^2 на скорость гетеролиза *трет*-BiX можно объяснить тем, что с увеличением энергии когезии растворителя возрастает время пребывания субстрата в клетке растворителя (10^{-8} — 10^{-11} с [23]), а тем самым и вероятность его ионизации. Перемещение *трет*-BiX от-

носительно молекул растворителя будет приводить к рассеиванию энергии, необходимой для достижения переходного состояния. Если влияние δ^2 свести только к энергии, необходимой для образования клетки в растворителе, как это обычно делают [6, 22, 46], то непонятно, почему величина δ^2 должна влиять на скорость реакции, если процесс идет в уже сформированном растворе. В настоящее время трудно дать четкую интерпретацию зависимости влияния δ^2 от природы уходящей группы, так как для каждого субстрата использован различный набор растворителей.

В соответствии с правилом Ричардсона и Сопера [190], повышение скорости гетеролиза *трет*-BuBr с увеличением когезии растворителя свидетельствует о том, что продукты указанных реакций, вернее, переходные состояния, имеют большую когезию, чем реагенты. Наблюдающееся отличие для *трет*-BuCl вряд ли можно объяснить тем, что в этом случае когезия реагентов и продуктов реакции (вернее, [*трет*-BuCl] $^\neq$) выравнивается то ли за счет повышения когезии *трет*-BuCl, то ли за счет снижения когезии переходного состояния. Объяснение следует искать, видимо, в повышении упорядоченности раствора [24] при переходе от *трет*-BuBr к *трет*-BuCl. Данный вывод хорошо согласуется с новейшей интерпретацией низких значений ΔC_p^\neq в S_N1-реакциях [173], основанной на представлении о влиянии структуры растворителя на сольватацию зарождающегося аниона.

Авторы [129] считают, что сильное снижение ΔC_p^\neq в *трет*-BuOH при переходе от *трет*-BuBr к *трет*-BuCl связано с тем, что молекулы *трет*-BuCl могут свободно входить в структурные полости или в середину полимерных ассоциатов растворителя, а молекулы *трет*-BuBr не способны на это. Поэтому когезия сравнительно мало влияет на скорость гетеролиза *трет*-BuCl, в то время как изменение структуры растворителя может приводить к сильным термодинамическим и кинетическим эффектам [129, 162, 178]. В [191] показано, что стабильность сольватной сферы вокруг *трет*-BuX зависит от природы галогена.

* * *

Таким образом, корреляционный анализ влияния параметров растворителей показал, что скорость гетеролиза *трет*-бутилгалогенидов зависит главным образом от электрофильности растворителя и возрастает с увеличением энергии самоассоциации растворителя. Во всех случаях гетеролиз *трет*-BuX протекает без нуклеофильного содействия растворителя.

В заключение мы хотим отметить, что *трет*-бутилгалогениды мало подходят в качестве стандарта для сравнительного анализа влияния растворителя на сольволитические и другие гетеролитические реакции. Для этих субстратов характерна неоднородность механизма: в аprotонных растворителях в лимитирующей стадии происходит образование контактной ионной пары, в протонодонорных — сольватно-разделенной ионной пары, в отдельных случаях (H₂O, PhOH) образуются карбокатионы. Более перспективными стандартами для анализа сольватационных эффектов являются бензидрилгалогениды.

За время подготовки рукописи к печати появилась статья Свена и сотр. [192], в которой с использованием параметров электрофильности (*A*) и нуклеофильности (*B*) растворителей проведен корреляционный анализ 77 реакций в 61 растворителе. Авторы приходят к выводу, что все реакции сольволиза (26 систем) требуют как нуклеофильного, так и электрофильного содействия растворителя, причем влияние нуклеофильности возрастает в ряду: Ph₂CHCl < *трет*-BuCl < MeBr < < 1-AdBr < *трет*-BuBr. Приведенный в [192] ряд противоречит современным представлениям [14—16], согласно которым нуклеофильное содействие в 1-AdBr должно отсутствовать, а в MeBr должно быть максимальным. Причиной такого расхождения является то, что значения

параметров A и B растворителей вычислены из всего набора данных на основе произвольно выбранных авторами [192] критических условий: $A=B=1$ в воде, $A=B=0$ в гексане, $A=0$ в гексаметаполе, $B=0$ в CF_3COOH . Полученные в результате проведенного в [192] расчета значения параметров A и B для других растворителей противоречат общеизвестным экспериментальным данным. Так, по данным [192], нуклеофильность $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ниже, чем соответствующая величина для HCO_2H , а электрофильность $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ниже электрофильности воды. Некорректность выводов авторов [192] связана еще и с тем, что они использовали только незначительную часть экспериментального материала. Например, из 35 известных значений $\lg k$ для гетеролиза *трет*- BuCl в индивидуальных растворителях взяты только 6, а в случае *трет*- BuBr — 4 значения из 21.

ЛИТЕРАТУРА

1. Streitwieser A. Solvolytic Displacement Reactions. New York: McGraw-Hill, 1962, p. 38.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 351.
3. Гамметт Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972, с. 189.
4. Коппель И. А., Пальм В. А. Реакц. способн. орг. соед., 1967, т. 4, с. 862.
5. Рудаков Е. С., Кожевников И. В., Замацких В. В. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 707.
6. Abraham M. H. Progr. Phys. Org. Chem., 1974, v. 11, p. 1.
7. Реготов О. А. Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 130.
8. Кери Ф., Санберг Р. Углубленный курс органической химии, т. 1, М.: Химия, 1981, с. 167.
9. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968, с. 314.
10. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979, с. 434.
11. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 111.
12. Хоффман Р. В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979, с. 235.
13. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977, с. 154.
14. Harris J. M. Progr. Phys. Org. Chem., 1974, v. 11, p. 89.
15. Bentley T. W., Schleyer P. v. R. Ibid., 1977, v. 14, p. 1.
16. Raber D. J., Harris J. M., Schleyer P. v. B. In: Ions and Ions Pairs in Solvolysis Reactions, v. 2/By ed. M. Szwarc. New York: Wiley, 1974, p. 247.
17. Parker A. J. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 1.
18. Abraham M. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 1343.
19. Паркер А. Д. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 2203.
20. Koppel I. A., Palm V. A. In: Linear Free Energy Relationships/By ed. S. Chapman, J. Shorter. London: Plenum Press, 1972, p. 203.
21. Griffiths T. R., Pung D. C. Coord. Chem. Rev., 1979, v. 29, p. 129.
22. Mayer U. J. Appl. Chem., 1979, v. 51, p. 1697.
23. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973, с. 317.
24. Амис Э. А. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968, с. 242.
25. Fainberg A. H., Winstein S. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2770.
26. Abraham W. H., Abraham R. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 47.
27. Bo-Long Poh. Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 1153.
28. Clarke G. A., Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2295.
29. Asano T., Noble J. Chem. Rev., 1978, v. 78, p. 407.
30. McLennan D. J. Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 2331.
31. Streitwieser A. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4935.
32. Peeters H. L., Anteunis M. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 312.
33. Shiner V. J., Fisher R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2553.
34. Evans J. C., Lo G. Y.-S. Ibid., 1966, v. 88, p. 2118.
35. Arnett E. M., Petro C. R., Schleyer P. v. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 522.
36. Ruasse M. R., Dubois J.-E. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2689.
37. Burton G. W., Sims L. B., Wilson J. C., Fry A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 337.
38. Williams R. C., Taylor J. W. Ibid., 1974, v. 96, p. 3721.
39. MacColl A., Mruzek M. N., Baldwin M. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1980, v. 76, p. 838.
40. Frisone G. J., Tornton E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1211.
41. Ross S. D., Labes M. M. Ibid., 1957, v. 79, p. 4155.
42. Anxantaraman R., Ramaswami I. K. Indian J. Chem., 1976, v. A14, p. 532.
43. Косовер Е. М. Реакц. способн. орг. соед., 1964, т. 1, с. 238.
44. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. Там же, 1979, т. 16, с. 113.
45. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Первушко Т. Л. Там же, 1979, т. 16, ч. 298.

46. Moura R. J. J., Reissi J., Abraham M. H. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 500.
 47. Белецкая И. П. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2205.
 48. Рудаков Е. С., Кожевников В. П. Реакц. способн. орг. соед., 1965, т. 2, с. 142.
 49. Рудаков Е. С. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 18.
 50. Рудаков Е. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 417.
 51. Замацких В. В., Рудаков Е. С. Там же, 1982, с. 262, с. 646.
 52. Schuster R. H., Schneider I. A. Rev. Roum. chim., 1978, v. 23, p. 1203.
 53. Pokeya H. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1973, v. 69, p. 1195.
 54. Bentley T. W., Bowen Ch. T., Parker W., Watt C. I. F. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2486.
 55. Bentley T. W., Bowen Ch. T., Parker W., Watt C. I. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1980, v. 1244.
 56. Prevost Ch., Landais J. Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 361.
 57. Рудаков Е. С., Кожевников И. В. Реакц. способн. орг. соед., 1972, т. 9, с. 165.
 58. Cocivera M., Winstein S. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1702.
 59. Bennett J. F., Eck D. L. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 897.
 60. Shiner V. J., Dowd W. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6528.
 61. Dewar M. J. S., Fahey R. C. Angew. Chem. Int. Ed., 1964, v. 3, p. 245.
 62. Bataille M., Lauda J. Compt. rend., 1973, v. C276, p. 1303.
 63. Schuster R. H., Schneider I. A. Rev. Roum. chim., 1973, v. 18, p. 1841.
 64. Coe J. S., Gold V. J. Chem. Soc., 1960, p. 4185.
 65. Virtanen P., Olatovi I. Suomen Kem., 1967, v. B40, p. 1.
 66. Doering W. E., Zeiss H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4733.
 67. Miller J. A., Numu M. J. Tetrahedron Letters, 1974, p. 2691.
 68. Winstein S., Smith S., Darwisch D. Ibid., 1959, p. 24.
 69. Pocker Y. J. Chem. Soc., 1960, p. 1972.
 70. Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф., Кулик Н. И., Евтушенко Н. Ю. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 373.
 71. Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф., Кулик Н. И., Евтушенко Н. Ю. Докл. АН УССР, сер. Б, 1982, № 12, с. 46.
 72. Ball Sh. S., Andrews L. J., Keefer R. M. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 5255.
 73. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций// /Под ред. В. А. Пальма. М.: ВИНИТИ, 1977.
 74. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Первушко Т. Л. Реакц. способн. орг. соед., 1980, т. 17, с. 434.
 75. MacColl A., Thomas P. J. Nature, 1955, v. 176, p. 392.
 76. Heydtman H., Dill B., Jones R. Int. J. Chem. Kinet., 1975, v. 7, p. 973.
 77. Hughes E. D., Ingold C. K., Mackie J. D. H. J. Chem. Soc., 1955, p. 3173.
 78. LeRoux L. J., Swart E. R. Ibid., 1955, p. 1475.
 79. de la Mare P. B. Ibid., 1955, p. 3180.
 80. Bordwell F. G., Mecca T. G. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 127.
 81. Bennett J. F., Davis G. T., Tanida H. Ibid., 1962, v. 84, p. 1608.
 82. Willey J. F., Taylor J. W. Ibid., 1980, v. 102, p. 2387.
 83. Eck D., Bennett J. F. Ibid., 1969, v. 91, p. 3099.
 84. Shiner V. J., Dawid W., Fisher R. D., Hartshorn S., Kessick M. A., Milakofsky L., Rapp W. W. Ibid., 1969, v. 91, p. 4838.
 85. Harris J. M., Mount D. L., Smith M. R., Neal W. C., Dukes M. D., Raber D. J. Ibid., 1978, v. 100, p. 8147.
 86. Goering H. L., Levy J. F. Ibid., 1962, v. 84, p. 3853.
 87. Darwith D., McLaren R. Tetrahedron Letters, 1962, p. 1231.
 88. Blandamer M. J., Burgess J., Duce Ph. P., Robertson R. E., Scott J. W. M. Chem. Communns., 1981, v. 13.
 89. Antennius M., Peeters H. L. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 307.
 90. Gutman V. Chem. Technol., 1977, p. 255.
 91. Reichardt Ch. Angew. Chem., Int. Ed., 1979, p. 96.
 92. Parker A. J., Mayer U., Schmid R., Gutman V. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1843.
 93. Fawcett W. F., Krygowski T. M. Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 2115.
 94. Symons M. C. R. Chem. Communns., 1978, p. 418.
 95. Okamoto K., Shingu H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 73, p. 547.
 96. Shingu H., Okamoto K., Ajisaka E. Ibid., 1957, v. 78, p. 547.
 97. Landais J. Ann. Chemie, 1963, B. 8, S. 575.
 98. Pocker Y., Yong W.-H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7105.
 99. Anandaraman S., Gurudutt K. N., Natarajan C. P., Ravindranath B. Tetrahedron Letters, 1980, p. 2189.
 100. Рудаков Е. С. Изв. СО АН СССР, 1980, с. 152.
 101. Bunting C. A., Greenstreet C. H., Hughes E. D., Ingold C. K. J. Chem. Soc., 1954, p. 642.
 102. Пономарева Э. А., Кулик Н. И., Дворко Г. Ф. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2077.
 103. Queen A., Robertson R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1363.
 104. Swain C. G. Ibid., 1948, v. 70, p. 1119.
 105. Raber D. J., Bingham R. C., Harris J. M., Fry J. L., Schleyer P. v. R. Ibid., 1970, v. 92, p. 5977.
 106. Saito S., Doihara K., Moriwake T., Okamoto K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 1565.
 107. Harris J. M., Raber D. J., Neal W. C., Dukes M. D. Tetrahedron Letters, 1974, p. 2331.

108. Harris J. M., Clark D. C., Becker A., Fagan J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4478.
109. Fross A. Progr. Phys. Org. Chem., 1977, v. 14, p. 69.
110. Staley R. H., Wieting R. D., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5964.
111. Houriet R., Schwartz H. Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 1018.
112. Ritchie C. D. Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 348.
113. Luton P. R., Whiting M. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 646.
114. Kornblum N., Blackwood R. K. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4037.
115. Cinquini M., Colonna S., Montanari F. Tetrahedron Letters, 1966, p. 3181.
116. Mohanty B. K., Robertson R. E. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1319.
117. Hoffman H. M. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 6753.
118. de la Mare P. B., Hughes E. D., Ingold C. K., Pocker Y. Ibid., 1954, p. 2930.
119. Пономарева Э. А., Кулик Н. И., Дворко Г. Ф. Реакц. способн. орг. соед., 1974, т. 9, с. 331.
120. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. Там же, 1981, т. 18, с. 312.
121. Bentley T. W., Carter G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5741.
122. Bunton C. A., Nayak B. J. Chem. Soc., 1959, p. 3854.
123. MacColl A. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 33.
124. Scott J. M. W., Robertson R. E. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 167.
125. Biordi J., Moelwyn-Hughes E. A. J. Chem. Soc., 1962, p. 4291.
126. Fainberg A. H., Winstein S. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1602.
127. Рудаков Е. С., Третьяков В. П. Реакц. способн. орг. соед., 1964, т. 1, с. 114.
128. Рудаков Е. С. Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 1058.
129. Viana G., Concalves R. M. C. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1980, v. 76, p. 753.
130. Scott F. L. Chem. Ind., 1959, p. 224
131. Рудаков Е. С. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, с. 528.
132. Hart H., Simons J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 345.
133. Haake R., Ossip P. S. Ibid., 1971, v. 93, p. 6924.
134. Grunwald E., Winstein S. Ibid., 1948, v. 70, p. 846.
135. Меркова Г. С., Шатенштейн А. И. Докл. АН СССР, 1942, т. 35, с. 74.
136. Валуева Г. В., Рудаков Е. С. Реакц. способн. орг. соед., 1965, т. 2, с. 291.
137. Winstein S., Fainberg A. H. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5947.
138. Evans C. C., Sugden S. J. Chem. Soc., 1949, p. 270.
139. Кулик Н. И., Пономарёва Е. О. Докл. УРСР, сер. Б, 1975, с. 329.
140. Коннель И. А., Пальм В. А. Реакц. способн. орг. соед., 1964, т. 1, с. 170.
141. Дворко Г. Ф., Кулик Н. И., Пономарёва Э. А. Там же, 1975, т. 11, с. 829.
142. Пономарёва Э. А., Кулик Н. И. Там же, 1975, т. 12, с. 29.
143. Рудаков Е. С., Валуева Г. В., Третьяков В. П. Там же, 1967, т. 4, с. 150.
144. Кулик Н. И., Пономарёва Э. А., Дворко Г. Ф. Там же, 1975, т. 11, с. 839.
145. Коннель И. А. Там же, 1965, т. 2, с. 162.
146. Каневский Е. А., Зарубина А. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 130.
147. Макитра Р. Г., Пирис Я. Н. Реакц. способн. орг. соед., 1979, т. 16, с. 103.
148. Pocker Y., Buchholz R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4033.
149. Kevill D. V., Sutthoff R. F. J. Chem. Soc., 1969, v. B, p. 366.
150. Dastoor P. N., Emson E. U. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1973, v. 68, p. 2098.
151. Кожевников И. В., Рудаков Е. С. Реакц. способн. орг. соед., 1970, т. 7, с. 761.
152. Kwart H., Stanulonis J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 9249.
153. Hoffmann H. M. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 6748.
154. Khalil F. Y., Hanna M. T. Croat. Chem. Acta, 1979, v. 52, p. 329.
155. Бельский Б. Е., Мотыгулин Г. З., Елисеенков В. Н., Ризположенский Н. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 565.
156. Lapidot A., Samuel D., Weiss-Broday M. J. Chem. Soc., 1964, p. 637.
157. Leffek K. T., Tsao F. H. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 1215.
158. Hegtman H., Dill B., Jones R. Int. J. Chem. Kinet., 1975, v. 7, p. 973.
159. Кулик Н. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: КПИ, 1975.
160. Pritt J. R., Witting M. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 1458.
161. Koskitalio J. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 1477.
162. Martin J. G., Robertson R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5353.
163. Lorimer J. P., Maso T. J. Chem. Commun., 1980, v. 1135.
164. Blandamer M. J., Membrey J. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 1400.
165. Albery W. J., Robinson B. H. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1623.
166. Treindl L., Robertson R. E., Sugamori S. E. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1623.
167. Дейч А. Я. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, с. 685.
168. Kunio N., Naoya N., Yoshito T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2902.
169. Viana G., Concalves R. M. C. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1976, v. 72, p. 1541.
170. Moelwyn-Hughes E. A., Robertson R. E. J. Chem. Soc., 1965, p. 1965.
171. Robertson R. E. Progr. Phys. Org. Chem., 1969, v. 4, p. 213.
172. Koshy K. M., Mohanty R. K., Robertson R. E. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1314.
173. Robertson R. E. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1489.
174. Blandamer M. J., Burgess J., Duce Ph. P., Robertson R. E., Scott J. W. M. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1981, p. 1157.
175. Blandamer M. J., Burgess J., Duce Ph. P., Scott J. W. M., Robertson R. E. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1981, p. 1999.
176. Albano Ch., Wold S. Acta Chem. Scand., 1981, v. B35, p. 715.

177. Кулік Н. І., Пономарєва Э. А., Дворко Г. Ф. Теор. и эксперим. химия, 1975, т. 11, с. 235.
178. Sunko D. E., Srell I. Tetrahedron Letters, 1972, p. 3617.
179. Hills G., Viana C. A. N. Nature, 1971, v. 229, p. 194.
180. Пономарєва Э. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Київ: КПІ, 1983.
181. Макітра Р. Г., Пиріг Я. Н. Реакц. способи. орг. соед., 1980, т. 17, с. 184.
182. Chapman N. B., Dack M. R. J., Newman D. J., Shorter J., Wilkinson R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 963.
183. Abraham M. H., Taft R. W., Kamlet M. J. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 3053.
184. Abbound J. L., Kamlet M. J., Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8325.
185. Рудаков Е. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 635.
186. Appenroth K.-J. Z. Phys. Chem., 1981, B, 262, S. 374.
187. Beckarek V. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 722.
188. Рєутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2058.
189. Макітра Р. Г., Пиріг Я. Н. Реакц. способи. орг. соед., 1978, т. 15, с. 352.
190. Richardson M., Soper R. G. J. Chem. Soc., 1929, p. 1873.
191. Schneider I. A., Schuster R. H., Nicolau A. Z. Chem., 1980, B, 20, S. 24.
192. Swain C. G., Swain M. S., Powell A. L., Alunni S. J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 502.

Киевский политехнический институт