

УДК 541.127+833.220

© 1991 г.

## ВЕРДАЗИЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дворко Г.Ф., Пономарева Э.А.

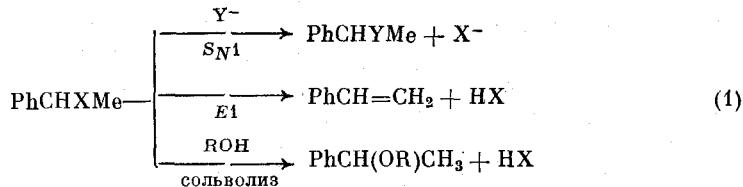
Обобщены данные по применению трифенилвердазильных радикалов в качестве внутренних индикаторов для изучения кинетики и механизма гетеролиза органических субстратов в различных протонных и апрутональных растворителях. Применение вердазильного метода исследования позволило предложить новую схему механизма гетеролиза ковалентной связи — реакция протекает через последовательное образование контактной, пространственно-разделенной и сольватно-разделенной ионных пар.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

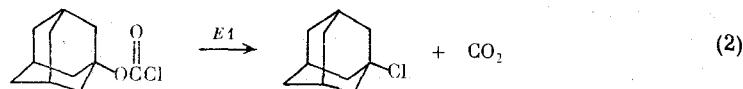
I. Введение . . . . .	2089
II. Вердазильный метод изучения кинетики гетеролиза органических соединений . . . . .	2091
III. Применение вердазильного метода для исследования солевых эффектов . . . . .	2103
IV. Заключение . . . . .	2109

## I. ВВЕДЕНИЕ

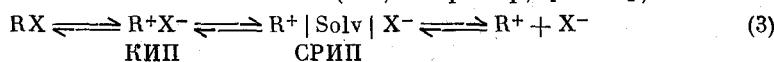
Реакции мономолекулярного гетеролиза органических соединений ( $S_N1$ ,  $E1$ ,  $F1$ , сольволиз) широко применяются в лабораторном и промышленном синтезе [1–3]. В зависимости от условий проведения гетеролиза, например 1-фенил-1-галогенэтана, может реализоваться одна из трех реакций [4, 5]:



Примером реакции фрагментации может служить разложение 1-адамантитилхлорформиата [6]:



Изучение механизма реакций мономолекулярного гетеролиза находится в авангарде механистических исследований в органической химии [1, 2, 7, 8]. Механизм этих реакций интерпретируют на основании ионизационно-диссоциационной схемы Уинстейна (см., например, [7–10]):



Предполагается, что реакция начинается с образования контактной ионной пары (КИП), которая затем медленно превращается в сольватно-разделенную ионную пару (СРИП), а последняя быстро распадается, давая свободный карбокатион. Продукты реакции образуются из двух последних интермедиатов. Они и определяют тип протекаемой реакции. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$v = k[RX]. \quad (4)$$

Скорость сильно возрастает с увеличением полярности среды [10–13].

Скорость реакций  $E1$  и сольволиза удобно контролировать по выделяющейся кислоте [14, 15]. Обычно реакцию ведут в присутствии амина, который связывает кислоту и таким образом подавляет обратную реакцию и устраняет возможный катализитический эффект кислоты. Однако в аprotонной среде образующаяся соль может приводить к значительным ошибкам при определении скорости реакции [16, 17]. Скорость реакций сольволиза мало чувствительна к действию солей [7]. В ряде случаев это справедливо и для реакций  $E1$  [7, 11]. Поэтому указанный метод изучения кинетики таких реакций дает, как правило, удовлетворительные результаты.

Скорость реакций  $S_N1$  в аprotонной среде сильно зависит от добавок солей [18], что затрудняет получение надежных результатов. Кинетику этих реакций обычно изучают, измеряя скорость радиоактивного обмена нуклеофуга в субстрате [19] или проводя реакцию в присутствии сильных нуклеофилов ( $\text{PhONa}$  [20]). Однако эти методы сложны в исполнении и недостаточно корректны из-за влияния присутствующих в растворе солей. Последнее осложняет интерпретацию эксперимента и приводит иногда к грубым ошибкам [20, 21].

До появления вердазильного метода исследования реакций мономолекулярного гетеролиза [18, 22] в литературе не было эффективного метода изучения кинетики реакций  $S_N1$  в аprotонной среде. В некоторых случаях (в полярных аprotонных растворителях) выход находили в том, что скорость реакции определяли в присутствии небольших количеств воды [23, 24], т. е. по сути определяли скорость сольволиза. Однако следует отметить, что для получения надежных результатов в этом случае необходимы специальные исследования влияния воды на скорость реакции.

Интерпретация механизма реакций  $F1$ , протекающих по ионизационно-фрагментационному пути, часто вызывает трудности [25, 26] из-за наличия в этом случае не только последовательных, но и параллельных стадий [27].

Исследование кинетики гетеролиза органических субстратов в аprotонных растворителях существенно затруднялось еще и тем, что такие реакции протекают очень медленно. Так, время полупревращения *трет*- $\text{BuCl}$  в гексане при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 1$  млрд лет [17], скорость гетеролиза некоторых каркасных соединений еще на несколько порядков ниже [7, 10]. Поэтому процесс накопления кинетических данных был медленным и трудным. Детализация механизма застыла на уровне схемы Уинстейна, которая была предложена еще в середине 50-х годов [9, 28]. Основное внимание уделялось исследованию реакций сольволиза, которые, однако, недостаточно информативны, так как кинетические отношения в них неопределены, сольватационные эффекты однообразны, а солевые эффекты невыразительны.

Значительный прогресс в исследовании кинетики и механизма реакций мономолекулярного гетеролиза был достигнут благодаря разработке и широкому применению вердазильного метода [18, 21, 22, 27, 29–80], использующего трифенилвердазилы в качестве внутренних индикаторов.

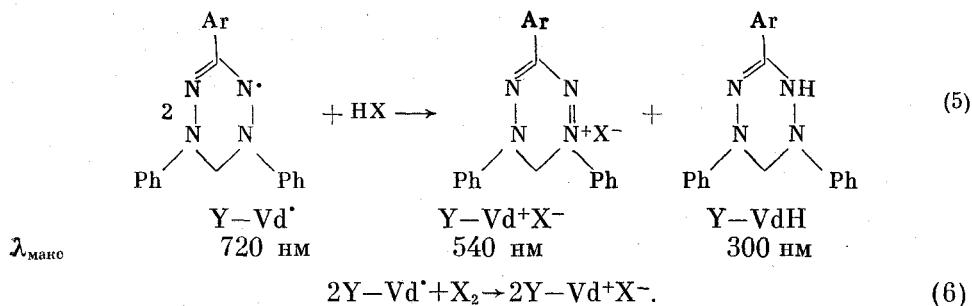
Индикаторные методы применялись ранее только для изучения реакций сольволиза [81, 82], но так как они не имели существенных преимуществ, то и не получили широкого применения.

## II. ВЕРДАЗИЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Применение трифенилвердазилов в качестве внутренних индикаторов при определении скорости гетеролиза органических соединений основано на том, что они быстро и количественно реагируют с продуктами реакции (кислотами [83]) или катионоидным интермедиатом субстрата, образующимся после лимитирующей стадии, что позволяет по расходу трифенилвердазила ( $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$ ) и/или образованию вердазилиевой соли ( $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}\text{X}^-$ ) следить за скоростью реакции.

Трифенилвердазилы являются одними из наиболее стабильных свободных радикалов [84]. Они легко синтезируются и очищаются. На воздухе в кристаллическом состоянии они сохраняются без заметных изменений на протяжении более 10 лет. Раствор  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  в неполярных растворителях устойчив в течение нескольких дней, в полярных растворителях  $\sim 10$  ч.

Трифенилвердазилы быстро и количественно реагируют с галогеноводородными кислотами и галогенами [84, 85].



Реакцию легко контролировать спектрофотометрически по расходу  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  и образованию  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}\text{X}^-$ . Благодаря разной стехиометрии реакций (5) и (6) можно количественно определять содержание галогена и галогеноводорода при их совместном присутствии в растворе.

Реакция  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  с карбоновыми кислотами является равновесной [86–88]. В аprotонной среде скорость реакции описывается кинетическим уравнением третьего порядка [87]

$$v = k[\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}]^2[\text{RCO}_2\text{H}].$$

В малополярных аprotонных растворителях  $\text{I}_2$  реагирует с  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  также равновесно [89], скорость реакции описывается кинетическим уравнением четвертого порядка [90]

$$v = k[\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}]^2[\text{I}_2]^2.$$

Это необходимо учитывать при изучении гетеролиза иодоганических соединений в неполярной среде [89] и при изучении влияния солей иодистоводородной кислоты на скорость гетеролиза органических субстратов [40, 49]. В реакции  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  с  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и галогеноводородными и другими сильными кислотами равновесие реакции практически нацело сдвинуто в сторону продуктов [46].

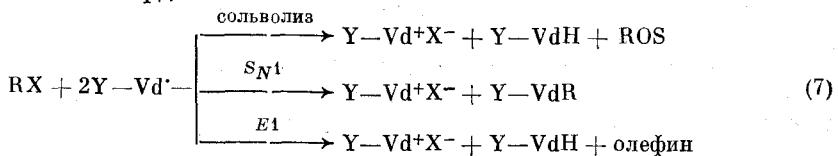
Трифенилвердазилы являются сильными электронодонорами [91, 92], они легко реагируют с кислотами Льюиса [93–95], тетранитрометаном [98], тетрацианэтиленом [97], иминоксилами и феноксилами [98], тропилиевым катионом [99], ионной парой  $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$  [100]. Эти реакции

протекают путем переноса электрона с радикала на электрофил, скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка

$$v = k[\text{электрофил}][\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}]$$

и возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителя в радикале. Понятно, что  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  должен также легко реагировать с промежуточными катионоидами, образующимися при гетеролизе органического субстрата, например с сольватно-разделенной ионной парой.

При гетеролизе органических субстратов в присутствии  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  независимо от типа реакции обычно наблюдаются одинаковые стехиометрические отношения: на 1 моль субстрата расходуется 2 моля вердазила и образуется 1 моль вердазилиевой соли.



Впервые вердазили были использованы для изучения кинетики дегидрогалогенирования *трет*-бутилгалогенидов [22, 29–36, 38]. Кроме 1,3,5-трифенилвердазила ( $\text{Vd}^{\cdot}$ ), применяли также 1,5-дифенил-3-(4-метоксифенил)вердазил ( $\text{MeOVD}^{\cdot}$ ), 1,5-дифенил-3-(4-метилфенил)вердазил ( $\text{MeVd}^{\cdot}$ ), 1-фенил-3,5-ди-(4-метоксифенил)вердазил [ $(\text{MeO})_2\text{Vd}^{\cdot}$ ], 1,5-дифенил-3-(4-хлорфенил)вердазил ( $\text{ClVd}^{\cdot}$ ) и 1,5-дифенил-3-(4-нитрофенил)вердазил ( $\text{NO}_2\text{Vd}^{\cdot}$ ). Предполагалось, что  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  реагирует с отщепляющимся галогеноводородом [22, 30–32]. В ходе реакций  $E1$  и сольволиза образуется лейковердазил, который сравнительно легко окисляется кислородом воздуха до вердазила. В условиях кинетического опыта лейковердазил сохраняется без изменения на протяжении  $\sim 8$  ч.

Для проведения кинетического опыта смешивают раствор вердазила в концентрации, удобной для спектрофотометрических определений ( $\sim 10^{-4}$  моль/л), с раствором субстрата в концентрации, обеспечивающей приемлемую скорость реакции (от  $10^{-5}$  до 1 моль/л в зависимости от активности субстрата). Полученный раствор помещают в термостатированную кювету спектрофотометра и контролируют интенсивность поглощения при 720 и 540 нм. Хотя величины  $\lambda_{\max}$   $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  и  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}\text{X}^-$  и их экстинкции сравнительно мало зависят от природы заместителя и растворителя [53, 56, 64, 66, 76], для получения корректных данных нужно применять значения  $\lambda_{\max}$ , соответствующие данному вердазилу.

При изучении кинетики быстрых реакций концентрация субстрата в опыте может быть сопоставима с концентрацией  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  [29] или немного превышать ее [66]. В этом случае зависимость «концентрация  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  ( $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}\text{X}^-$ ) – время» имеет криволинейный характер и скорость реакции в каждом отдельном опыте вычисляется из кинетического уравнения (4). В таких опытах степень превращения субстрата может достигать 100 %. Такие случаи наблюдаются редко, поскольку реакция гетеролиза органических соединений протекает сравнительно медленно. Обычно концентрация  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  значительно ниже концентрации субстрата (в 5–10<sup>5</sup> раз), что позволяет производить надежные определения скорости реакции при низких и очень низких степенях превращения субстрата (0,001–5 %) и таким образом на протяжении нескольких часов определять скорость реакции с периодом полупревращения, достигающим 1000 лет. В этих экспериментах концентрация субстрата в ходе кинетического опыта практически не меняется, поэтому в каждом отдельном опыте скорость реакции описывается кинетическим уравнением псевдодулевого порядка  $v = k_0$ , концентрации  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}$  и  $\text{Y}-\text{Vd}^{\cdot}\text{X}^-$  меняются во времени линейно. Констан-

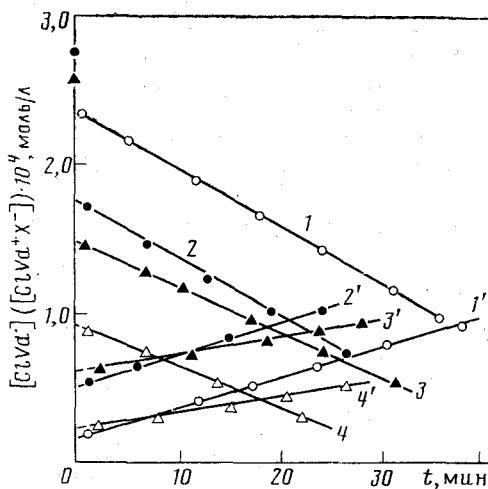


Рис. 1. Кинетика гетеролиза *tret*-BuBr в пропиленкарбонате в присутствии ClVd<sup>•</sup>

1, 1' –  $[tret\text{-BuBr}] = 0,0105$ ,  $[\text{ClVd}^\bullet] = 2,75 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$ ,  $k = 3,20(3,16) \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ ; 2, 2' –  $[tret\text{-BuBr}] = 0,025$ ,  $[\text{ClVd}^\bullet] = 2,60 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $32,5^\circ\text{C}$ ,  $k = 8,48 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ ; 3, 3' –  $[tret\text{-BuBr}] = 0,025$ ,  $[\text{ClVd}^\bullet] = 1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $32,5^\circ\text{C}$ ,  $k = 8,67 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$

та скорости первого порядка вычисляется из уравнения  $k = k_0 / [\text{RX}]$ . Таким образом, вердазильный метод в этом случае основан на определении начальных скоростей реакций.

Определение скорости гетеролиза по расходу Y–Vd<sup>•</sup> и образованию Y–Vd<sup>+</sup>X<sup>–</sup> приводит к хорошо сходящимся результатам, скорость реакции не зависит от концентрации Y–Vd<sup>•</sup> и природы заместителя в нем. Следовательно, вердазил вступает в реакцию после лимитирующей стадии.

На рис. 1 приведен ряд характерных кинетических кривых гетеролиза *tret*-BuBr в пропиленкарбонате в присутствии ClVd<sup>•</sup> при условии  $[tret\text{-BuBr}] \gg [\text{ClVd}^\bullet]$  [29]. Концентрации ClVd<sup>•</sup> (прямые 1–4) и ClVd<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> (прямые 1'–4') во времени меняются линейно, поскольку в ходе опыта концентрация *tret*-BuBr постоянна. Скорость реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением (7) в каждом отдельном опыте описывается кинетическим уравнением псевдодонулевого порядка (8)

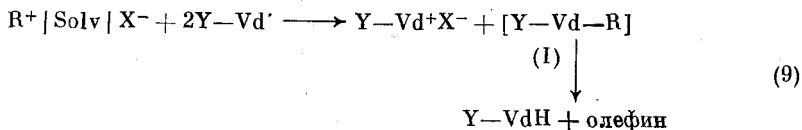
$$-\frac{d}{dt}[\text{Y}-\text{Vd}^\bullet] / 2 = \frac{d}{dt}[\text{Y}-\text{Vd}^+\text{X}^-] / dt = k_0. \quad (8)$$

Наблюдающееся на начальном участке кинетической кривой скачкообразное изменение концентрации радикала и соли обусловлено быстрой реакцией радикала с галогеноводородной кислотой, которая образовалась в результате разложения *tret*-BuBr до начала измерений. Величина скачка возрастает с увеличением времени между приготовлением раствора субстрата и смешением его с раствором вердазила. При разложении *tret*-BuCl в соответствии со стехиометрией реакции (7) величины скачкообразного изменения концентрации радикала и соли относятся как 2 : 1. В случае *tret*-BuBr и особенно *tret*-BuI величины изменения концентраций Y–Vd<sup>•</sup> и Y–Vd<sup>+</sup>X<sup>–</sup> в начальный период отличаются обычно меньше, чем в два раза, а в некоторых случаях (*tret*-BuI) относятся как 1 : 1. Это связано с тем, что образующийся до начала измерений HBr (HI) частично или полностью окисляется кислородом воздуха до галогена.

Кроме *tret*-бутилгалогенидов [27, 29–36, 38, 50, 51, 68, 71, 73], вердазильный метод был применен для исследования реакций E1 для бен-

зоата  $7\alpha$ -бромхолестерина [59, 63, 64, 70, 74, 75], 1-фенил-1-хлорэтана [60, 65, 69], 2-бром-2-метиладамантана [50, 55, 57, 68], 2-хлор-2-метиладамантана [71] и кумилхлорида [79]. Во всех случаях наблюдалась аналогичные кинетические зависимости.

На примере бензоата  $7\alpha$ -бромхолестерина [70], *трет*-BuBr [50, 68, 73], *трет*-BuCl [68, 71], кумилхлорида [79], 2-бром-[68] и 2-хлор-2-метиладамантана [68, 71] было показано, что в ходе реакции *E1* радикал  $Y-Vd^{\cdot}$  реагирует не с галогеноводородом, как вначале предполагалось, а с сольватно-разделенной ионной парой субстрата.



В результате этой реакции вначале образуется, по-видимому, продукт алкилирования вердазила (I), который затем сравнительно быстро распадается на олефин и лейковердазил, что находится в соответствии со стехиометрическим уравнением (7). Этот вывод был сделан при исследовании солевых эффектов, которое показало, что  $Y-Vd^{\cdot}$  и соль действуют на один и тот же катионоидный интермедиат.

Количественное образование лейковердазила в растворе легко контролируется при помощи реакции компропорционирования (10) [101].



При добавлении одной капли 1 М водного раствора NaOH к реакционной смеси в конце кинетического опыта в растворе восстанавливается исходная концентрация вердазила.

В отличие от *трет*-бутилгалогенидов, 2-бром-2-метиладамантана и кумилхлорида, скорость гетеролиза 1-фенил-1-хлорэтана [65, 69] и особенно бензоата  $7\alpha$ -бромхолестерина [70, 75] сравнительно сильно зависит от образующейся в ходе реакции вердазилиевой соли, что приводит к значительному искажению зависимости «концентрация  $Y-Vd^{\cdot}(Y-Vd^+X^-)$  — время». Скорость реакции в этом случае вычисляли по начальному линейному участку кинетической кривой.

На примере гетеролиза *трет*-BuBr и *трет*-BuCl в ацетонитриле [22] и ацетоне [30], *трет*-BuCl в изопропаноле и *трет*-бутаноле [38], PhCHClMe в этаноле [65] и PhCMe<sub>2</sub>Cl в ацетонитриле [79] было показано, что данные, полученные вердазильным методом, хорошо совпадают с результатами других методов [102—108]. Благодаря вердазильному методу были обнаружены грубые ошибки, сделанные при определении констант скорости сольволиза *трет*-BuCl в изопропаноле и *трет*-бутаноле и *трет*-BuBr в *трет*-бутаноле. Константы скорости, приведенные в работах [109, 110], на 1—3 порядка отличались от значений, найденных вердазильным методом [38], а также приведенных в работе [107].

Особенно эффективным оказалось применение вердазильного метода для исследования реакций *S<sub>N</sub>1*. В настоящее время имеются данные по гетеролизу Ph<sub>2</sub>CHBr [34, 35, 38—45, 72], Ph<sub>2</sub>CHCl [21, 38], 1-адамантил-иодида (1-AdI) [47, 49, 51], 1-AdBr [36, 48], 1-адамантил-*n*-толуолсульфоната (1-AdOTs) [46, 48, 54, 80], 1-адамантилпикрата (1-AdOPic) [52, 53, 56, 80], 3-бромгомоадамантана [58], PhCCl<sub>3</sub> [61, 67, 76], *n*-метоксибензотрихлорида [62, 66], Ph<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> [69, 77], *n*-метоксибензальхлорида [77, 78] и ди-(*n*-хлорфенил)дихлорметана [69].

В этих случаях скорость реакции также описывается кинетическим уравнением (4) и не зависит, как правило, от концентрации и природы  $Y-Vd^{\cdot}$ . Следовательно, вердазил вступает в реакцию после лимитирующей

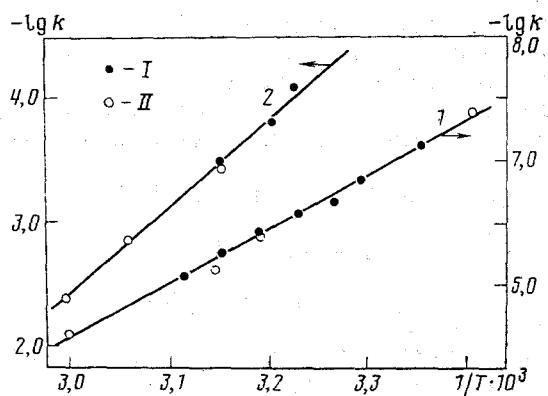


Рис. 2. Температурная зависимость скорости гетеролиза *трет*-BuBr в ацетоне (I) и 1-AdOPic в сульфолане (2). I – вердазильный метод, II – другие методы [24, 104, 112]

стадии, что и дает возможность использовать его в качестве внутреннего индикатора.

Скорость реакций  $S_N1$  в аprotонной среде очень чувствительна к влиянию солей, в том числе и тех, которые образуются в ходе реакции. В некоторых случаях [40, 62, 68, 69] солевой эффект настолько велик, что при  $[Y-Vd^+X^-] \approx 10^{-4} \div 10^{-5}$  моль/л происходит сильное искажение зависимости «концентрация  $[Y-Vd^+]$  – время». Константу скорости реакции псевдодуновского порядка в этом случае вычисляли или по начальному линейному участку кинетической кривой, если его удавалось вычленить, или находили путем экстраполяции величин  $k_0$  или  $k$  на прямую  $[Y-Vd^+X^-] = 0$  [62].

На примере реакций гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  в метаноле [21], 1-AdOTs в изопропаноле [46], 1-AdOPic в сульфолане, метаноле и этаноле [52, 56],  $\text{PhCCl}_3$  в водном этаноле [76],  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в этаноле и водном диоксане [69, 77] и  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  в водном диоксане [77, 78] было показано, что значения констант скорости, найденные вердазильным методом, удовлетворительно совпадают с определенными другими методами [24, 111–117]. Величина константы скорости гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  в ацетонитриле, найденная вердазильным методом [21], оказалась на ~3 порядка ниже величины, полученной в присутствии  $\text{PhONa}$  [118]. Было доказано [21] наличие грубой ошибки в работе [118]. Еще большая ошибка сделана в работе [119], где величина константы скорости гидролиза  $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$ , вычисленная из данных этой работы, оказалась на ~5 порядков ниже значения, найденного вердазильным методом [69].

На рис. 2 представлены температурные зависимости логарифмов констант скоростей гетеролиза *трет*-BuBr в ацетоне [30, 104] (реакция  $E1$ ) и 1-AdOPic в сульфолане [52, 112] (реакция  $S_N1$ ), полученных вердазильным методом и другими независимыми методами. В обоих случаях все точки ложатся на одну прямую, что иллюстрирует корректность вердазильного метода. Наиболее убедительным свидетельством корректности метода является то, что огромный массив экспериментальных данных, полученных этим методом для 21 субстрата (каждый в 10–40 растворителях), находится в полном соответствии с имеющимися в литературе данными по мономолекулярному гетеролизу органических соединений.

Ценную информацию о механизме реакций  $S_N1$  дают продукты реак-

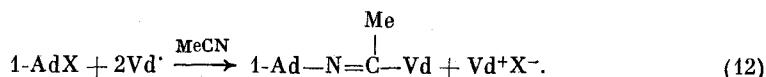
ции, образующиеся с участием вердазила. В зависимости от природы субстрата и условий реакции они бывают разные, при этом наблюдаются различные стехиометрические отношения  $[RX] : [Y-Vd'] : [Y-Vd^+X^-]$  и разные формы кинетического уравнения псевдонулевого порядка. Обычно в ходе реакции образуются продукты алкилирования вердазила [39, 49, 51, 54].



R=Ph<sub>2</sub>CH, 1-Ad. (11)

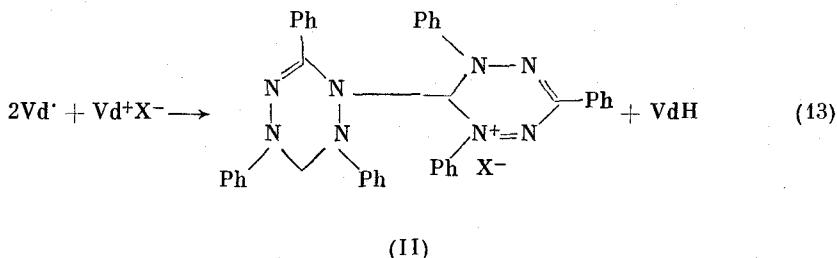
Скорость реакции в этом случае при условии  $[RX] \gg [Y-Vd']$  описывается кинетическим уравнением (8).

В образовании продукта реакции может принимать участие молекула растворителя [46, 47, 52], например ацетонитрил



Реакция (12) указывает на промежуточное образование ионной пары  $1\text{-Ad-N}=\text{C(Me)}^+\text{X}^-$ , по-видимому, путем присоединения  $1\text{-AdX}$  к тройной связи ацетонитрила, находящегося в межионном пространстве сольватно-разделенной ионной пары  $1\text{-Ad}^+|\text{MeCN}|\text{X}^-$ . Образовавшаяся новая ионная пара дальше быстро реагирует с индикатором. Кинетические отношения в этом случае остаются те же, что и в реакции (11).

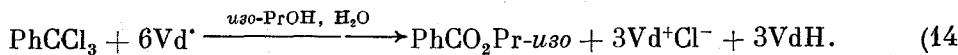
Выделение продуктов реакции затрудняется протеканием побочной реакции  $Y-Vd'$  с  $Y-Vd^+X^-$ , которая приводит к образованию труднорасторвимой вердазилиевой соли (II) и лейковердазила [26, 46, 47, 49, 52, 62, 120].



Эта реакция протекает только при сравнительно высоких концентрациях реагентов ( $\sim 0,1$  моль/л). В условиях кинетического опыта при низких концентрациях  $Y-Vd'$  и  $Y-Vd^+X^-$  ( $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) она не имеет места [120].

При гетеролизе полихлорорганических соединений ( $\text{ArCCl}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$ ,  $\text{ArCHCl}_2$ ) [62, 66, 69, 77, 78] вначале также, по-видимому, образуются продукты алкилирования вердазила ( $\text{ArCl}_2\text{C}-\text{Vd}$ ,  $\text{Ph}_2\text{ClC}-\text{Vd}$ ,  $\text{HArClC}-\text{Vd}$ ), которые легко подвергаются дальнейшим превращениям. Это приводит к тому, что стехиометрия этих реакций и их кинетические уравнения сильно зависят от природы субстрата и условий проведения опыта.

Реакция гетеролиза  $\text{PhCCl}_3$  в изопропаноле описывается стехиометрическим уравнением (14)



Для этих данных возможны 2 объяснения. Первое — вначале идет сольволиз субстрата с образованием 3 молей  $HCl$ , который затем быстро реагирует с 6 молями индикатора, и второе — образующийся на первой стадии реакции продукт алкилирования вердазила быстро превращается в  $Vd^+Cl^-$

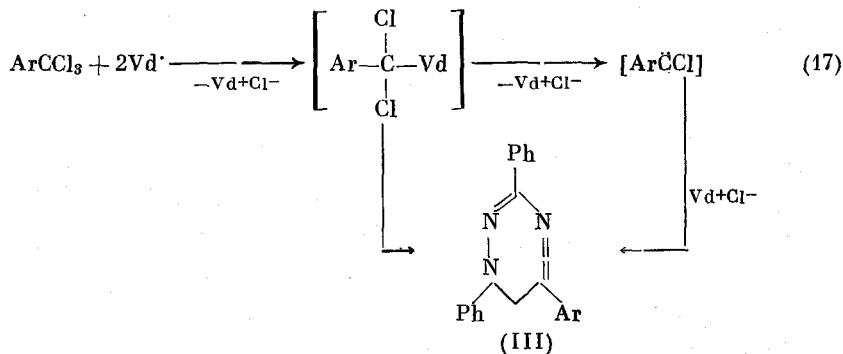
и  $\text{PhCOCl}$ , а последний, как известно [121], примерно на 3 порядка быстрее подвергается сольволизу, чем  $\text{PhCCl}_3$  [122]. Независимо от того, как протекает эта реакция, она описывается кинетическим уравнением псевдонаулевого порядка (15)

$$-\frac{d[\text{Vd}^{\cdot}]}{dt}/6dt = d[\text{Vd}^{\cdot}\text{Cl}^{-}]/3dt = k_0. \quad (15)$$

При гетеролизе  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$  в пропиленкарбонате, сульфолане, хлороформе и бутилацетате образующийся продукт алкилирования вердазила ( $\text{ArCl}_2\text{C-Vd}$ ) устойчив в ходе кинетического опыта, поэтому скорость реакции в этих растворителях описывается кинетическим уравнением псевдонаулевого порядка (8) [66]. В ацетонитриле,  $\gamma$ -бутиrolактоне, метилэтилкетоне, 1,1,2,2-тетрахлорэтане, ацетофеноне, нитробензоле, бензонитриле и хлористом метилене этот продукт быстро распадается в ходе кинетического опыта с образованием  $\text{Vd}^{\cdot}\text{Cl}^{-}$ . Поэтому скорость реакции в этих растворителях описывается кинетическим уравнением псевдонаулевого порядка (16) [62, 66, 76].

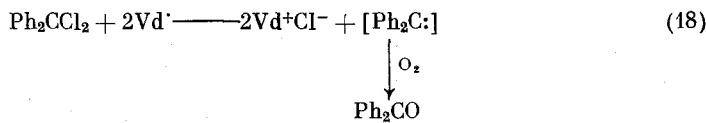
$$-\frac{d[\text{Vd}^{\cdot}]}{dt}/2dt = d[\text{Vd}^{\cdot}\text{Cl}^{-}]/2dt = k_0. \quad (16)$$

В preparативных опытах, проведенных с  $\text{PhCCl}_3$ ,  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$  и  $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$  в ацетонитриле, был выделен триазин (III) [62, 67, 123].



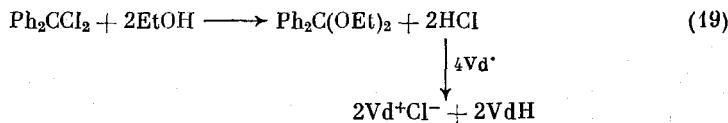
Образование соединения (III) происходит, по-видимому через промежуточный арилхлоркарбен или путем рециклизации продукта алкилирования вердазила.

При гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в апротонных растворителях в присутствии вердазила происходит реакция (18) [68], ее скорость описывается уравнением (16)



Вначале образуется, по-видимому, продукт алкилирования вердазила, который затем быстро распадается на  $\text{Vd}^{\cdot}\text{Cl}^{-}$  и дифенилкарбен. Последний окисляется кислородом до бензофенона.

Гетеролиз  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в этаноле идет по уравнению (19) [69].



В соответствии со стехиометрией этой реакции ее скорость в каждом отдельном опыте описывается кинетическим уравнением псевдонулевого порядка (20)

$$-\frac{d[Vd^{\cdot}]}{dt} = \frac{d[Vd^{\cdot}Cl^-]}{dt} = k_0. \quad (20)$$

В 85%-ном водном диоксане продукт алкилирования вердазила  $Ph_2CCl_2$  устойчив в ходе кинетического опыта, скорость реакции в этом случае описывается кинетическим уравнением (8) [69, 77].

Таким образом, при гетеролизе  $Ph_2CCl_2$  в присутствии вердазила стехиометрические отношения  $[Ph_2CCl_2] : [Vd^{\cdot}] : [Vd^{\cdot}Cl^-]$  сильно зависят от природы растворителя. В аprotонной среде они равны 1 : 2 : 2, в этаноле — 1 : 4 : 2, в 85%-ном водном диоксане — 1 : 2 : 1.

Подобное разнообразие стехиометрических отношений наблюдается и при гетеролизе бензотрихлоридов [61, 62, 66, 76]. Это является особенностью полихлорорганических соединений, которые при взаимодействии с вердазилом дают неустойчивые продукты алкилирования.

Характерной особенностью вердазильного метода является то, что индикатор всегда реагирует с сольватно-разделенной ионной парой субстрата. Это происходит и в аprotонной среде, где кроме  $Y-Vd^{\cdot}$  нет другого нуклеофила, и в протонной среде, где вердазил должен конкурировать с молекулой растворителя за катионоид. Например, в 85%-ном водном диоксане в присутствии  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $Vd^{\cdot}$  гетеролиз  $Ph_2CCl_2$  и  $n\text{-MeOC}_6H_4CHCl_2$  полностью идет по пути образования продуктов алкилирования вердазила, а не продуктов гидролиза. Это говорит о том, что сольватно-разделенная ионная пара очень быстро реагирует с вердазилом.

Вердазильный метод позволил подробно изучить влияние небольших количеств воды (0,05–0,3 моль/л) на скорость реакций  $S_N1$  и  $E1$  в аprotонных растворителях и определить относительный выход продуктов, образующихся с участием  $Y-Vd^{\cdot}$  и воды в реакциях  $S_N1$  [18, 21, 39, 41–44, 46, 47, 49, 50, 52, 54, 59, 62, 69, 70]. Вода во всех случаях содействует гетеролизу благодаря Н-комплексообразованию ( $RX \cdots H_2O$ ) и повышает скорость реакции. Кинетический эффект воды, который определяется величиной параметра  $b$  в уравнении Уинстейна (21), сильно зависит от природы субстрата и растворителя

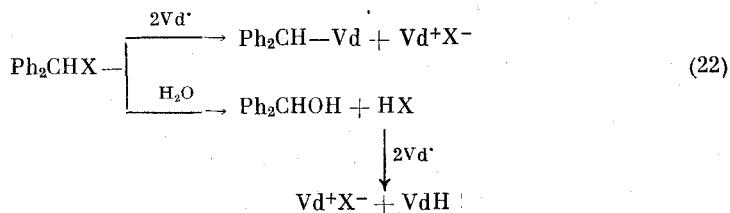
$$k_{H_2O} = k(1 + b[H_2O]). \quad (21)$$

Здесь  $k_{H_2O}$  и  $k$  — константы скорости реакции гетеролиза в присутствии воды и в ее отсутствие.

Кинетический эффект воды дает информацию о возможных ошибках при определении скорости гетеролиза, обусловленных неконтролируемыми примесями воды в аprotонном растворителе. Самые низкие значения  $b$  (1–3 л/моль) были найдены для гетеролиза трет-бутильных и адамантильных субстратов. Чаще всего  $b=5 \div 10$  л/моль, в некоторых случаях они достигают 30–50 л/моль (7 $\alpha$ -бромхолестеринбензоат в  $PhCN$  и  $PhNO_2$ ) [59, 70]. Анализ приведенных данных показывает, что неконтролируемые примеси воды (<0,05 моль/л) практически не влияют на скорость гетеролиза трет-BuX и 1-AdX в аprotонных растворителях, при  $b=10$  л/моль ошибка в определении скорости может составлять 10–15%, а при  $b=50$  л/моль — 30%. Приведенные значения относятся к полярным аprotонным растворителям ( $MeCN$ , пропиленкарбонат,  $PhNO_2$ ,  $PhCN$ ). При снижении полярности растворителя кинетический эффект воды возрастает, однако содержание воды при этом снижается настолько, что реальный эффект становится незначительным.

При гетеролизе  $Ph_2CHX$  ( $X=Cl, Br$ ) в присутствии  $Vd^{\cdot}$  во влажном ацетонитриле ( $[H_2O] \sim 0,045$  моль/л) из субстрата образуются два продукта

та реакции – продукт алкилирования вердазила и бензидрол [24, 39].



Независимо от относительного выхода этих продуктов скорость реакции описывается кинетическим уравнением (8).

Метод позволяет определять количество образующихся  $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Vd}$  и  $\text{VdH}$  в кинетическом опыте. Как уже упоминалось, эквимолекулярная смесь  $\text{Vd}^+\text{X}^-$  и  $\text{VdH}$  количественно превращается в  $\text{Vd}'$  при действии щелочи. Если добавить формальдегид, то избыток  $\text{Vd}^+\text{X}^-$  также количественно превращается в вердазил [124, 125]. На практике это достигается добавлением в реакционную смесь капли щелочного раствора формальдегида. Поскольку относительный выход  $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Vd}$  и  $\text{VdH}$  обусловлен конкуренцией  $\text{Vd}'$  и  $\text{H}_2\text{O}$  за образование СРИП  $\text{Ph}_2\text{CH}^+|\text{Solv}| \text{X}^-$ , то, зная концентрацию обоих нуклеофилов в растворе, можно вычислить их относительную активность в реакции с сольватно-разделенной ионной парой. При гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CHX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) в  $\text{MeCN}$  при  $25^\circ\text{C}$  отношение  $k_{\text{Vd}}/k_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^4$ . Следовательно,  $\text{Vd}'$  является очень сильным нуклеофилем по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ . Действительно, в случае такого сильного нуклеофила, как  $\text{N}_3^-$ , отношение  $k_{\text{N}_3^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$  для  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  равно только 170 [126].

При гетеролизе 1-AdI в водном ацетонитриле  $k_{\text{vd}}/k_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^4$ , а при гетеролизе 1-AdOTs это отношение составляет  $\sim 10^3$  [46, 49].

Высокая активность вердазила по сравнению с водой в реакции со СРИП обусловлена, по-видимому, различными механизмами этих реакций — при реакции с  $H_2O$  имеет место реакция  $S_N2$ , в ходе которой должна происходить десольватация катионоида, а при реакции с  $Vd^+$  происходит, по-видимому, внешнесферный перенос электрона (реакция  $\dot{S}ET2$ ) без разрушения сольватных оболочек реагентов. Это объясняет, почему три-фенилвердазилы оказались такими эффективными внутренними индикаторами для реакций мономолекулярного гетеролиза.

Имеющиеся в настоящее время данные по гетеролизу органических субстратов в присутствии вердазилов ( $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  [40–45, 72],  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  [21], 1-AdOTs [46, 54, 56, 80], 1-AdI [47, 49], 1-AdOCOCl [27], 1-AdOPic [52, 56, 80], 7 $\alpha$ -бромхолестеринбензоата [59, 70, 75],  $\text{PhCHClMe}$  [60, 65, 69],  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$  [62],  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  [69, 77], *трет*-BuBr [68, 73], *трет*-BuCl [71],  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  [77, 78], кумилхлорида [79], 2-бром-2-метиладамантина [68], 2-хлор-2-метиладамантина [71]) показывают, что эти радикалы всегда реагируют с сольватно-разделенной ионной парой субстрата — как в реакциях  $S_N1$ ,  $E1$ ,  $F1$ , так и в реакциях сольволиза. Это характерная особенность вердазильного метода. Сольватно-разделенная ионная пара образуется после лимитирующей стадии реакции гетеролиза. Понятно, что вердазилы можно использовать в качестве внутренних индикаторов только при условии, что скорость реакции СРИП с  $\text{Y}-\text{Vd}^\cdot$  будет выше скорости образования этого интермедиата. Легко предположить, что при снижении концентрации индикатора можно добиться того, что реакция  $\text{Y}-\text{Vd}^\cdot$  со СРИП будет лимитировать общую скорость процесса. Это было показано при гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  [69, 77],  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  [77, 78] и  $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}_2$  [69].

На рис. 3 показано влияние концентрации и природы вердазила на скорость гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в ацетонитриле и ацетоне, а на рис. 4 — на

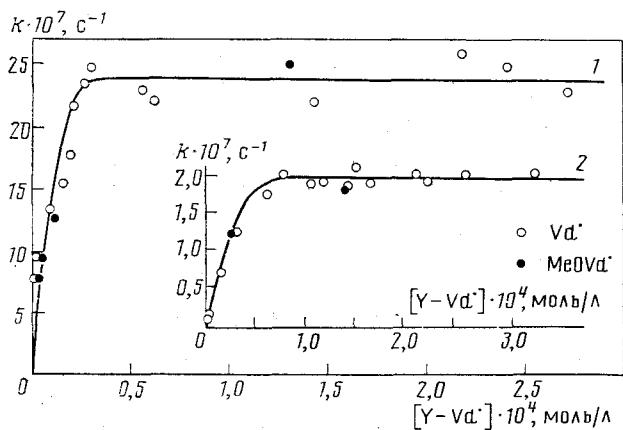


Рис. 3. Влияние концентрации и природы  $Y-Vd'$  на скорость гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в ацетонитриле (1) и ацетоне (2) при  $25^\circ\text{C}$

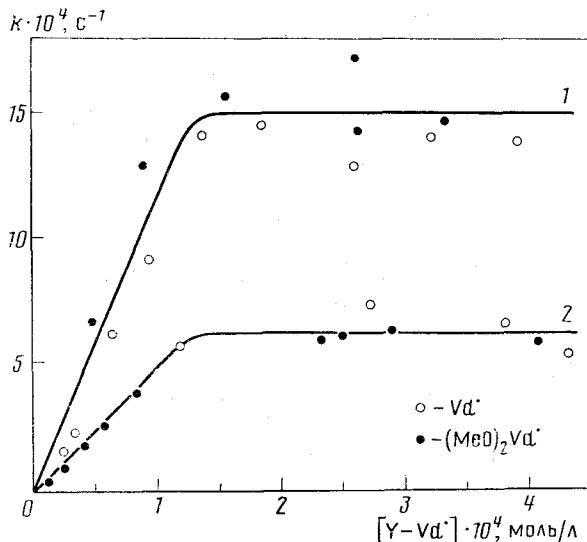


Рис. 4. Влияние концентрации  $Vd'$  на скорость гетеролиза  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  (1) и  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  (2) в 85%-ном водном диксане

скорость сольволиза  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  и  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  в 85%-ном водном диксане.

Видно, что зависимость  $k - [Y-Vd']$  состоит из двух участков: при относительно высоких концентрациях индикатора скорость реакции не зависит от концентрации  $Y-Vd'$  и природы заместителя в нем, в то время как при низких концентрациях индикатора наблюдается прямо пропорциональная зависимость величин  $k$  от концентрации  $Y-Vd'$ . В первом случае скорость реакции описывается уравнением (4), во втором — кинетическим уравнением второго порядка (23)

$$v = k_2 [\text{RX}] [Y-Vd']. \quad (23)$$

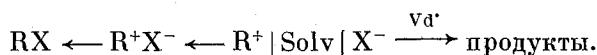
Таким образом, при снижении концентрации индикатора происходит

изменение лимитирующей стадии реакции: при сравнительно высоких концентрациях вердазила в лимитирующей стадии происходит образование катионоидного интермедиата (реакция  $S_N1$ ), при низкой концентрации вердазила в лимитирующей стадии происходит взаимодействие  $Y-Vd^+$  со СРИП субстрата (реакция  $SET2$ ).

Изменение кинетических отношений, а тем самым и изменение механизма реакции при гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в ацетонитриле, ацетоне (рис. 3), этаноле (на рисунке не показано) и 85%-ном водном диоксане (рис. 4) происходит при концентрациях  $Vd^+$ , равных  $2,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $6,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $11 \cdot 10^{-5}$  и  $13 \cdot 10^{-5}$  моль/л соответственно. В  $\gamma$ -бутиrolактоне и пропиленкарбонате скорость реакции не зависит от концентрации индикатора вплоть до  $[Vd^+] \approx 2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. При сольволизе  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  в 85%-ном водном диоксане изменение кинетических отношений происходит при концентрации вердазила  $11 \cdot 10^{-5}$  моль/л (рис. 4). При сольволизе  $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}_2$  в спиртах это изменение происходит при  $[Vd^+] > 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л [69]. Эти данные показывают, что при использовании вердазилов в протонодонорной среде концентрация индикатора должна быть выше, чем  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, тогда как в аprotонной среде она может быть значительно ниже. При изучении кинетики гетеролиза органических соединений вердазильным методом для каждой реакционной системы нужно получить доказательства того, что скорость реакции не зависит от концентрации индикатора.

Из рис. 3 и 4 видно, что скорость гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  и  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  не зависит от природы заместителя в вердазиле даже тогда, когда скорость реакции зависит от его концентрации. Это указывает на многостадийность реакции  $Y-Vd^+$  со СРИП: на одной стадии вердазил выступает в роли электронодонора (образование КПЗ), на другой — электроноакцептора (распад КПЗ), что приводит к компенсационному эффекту заместителя в индикаторе. Таким образом, меняя концентрацию индикатора, можно изменить лимитирующую стадию реакции и получить информацию о механизме продуктообразующей стадии.

В ходе разработки вердазильного метода были сделаны важные выводы о существе протекания изучаемого процесса мономолекулярного гетеролиза органических соединений. Применение метода показало, что стадия внешнего возврата ионной пары ( $R^+|\text{Solv}|X^- \rightarrow R^+X^- \rightarrow RX$ ) не имеет существенного значения, хотя это представление до сих пор постоянно используется при интерпретации механизма реакции [7–9, 40, 45, 109, 110]. Если бы эта стадия могла заметно влиять на общую скорость реакции, величина константы скорости, определяемой в присутствии вердазила, зависела бы от концентрации и природы  $Y-Vd^+$  из-за конкурентного расхода СРИП в реакциях возврата и взаимодействия с индикатором.



До сих пор при изучении кинетики гетеролиза всех перечисленных субстратов в различных протонных и аprotонных растворителях этого ни разу не наблюдалось.

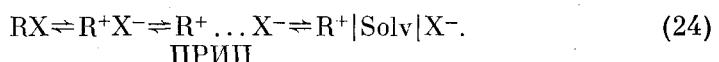
Поскольку данные, полученные вердазильным методом, хорошо совпадают с результатами других методов, можно утверждать, что стадия внешнего возврата ионной пары не имеет существенного значения как в присутствии вердазилов, так и без них, хотя в литературе чаще придерживаются противоположной точки зрения [7, 109, 110, 113, 116, 117].

Например, авторы работ [116, 117] считают, что скорости сольволиза  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  и  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  в 85%-ном водном диоксане, определяемые спектрофотометрически по образованию  $\text{Ph}_2\text{CO}$  и  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , сильно зависят от стадии внешнего возврата ионной пары, при этом предполагается, что в лимитирующей стадии происходит взаимодействие СРИП

субстрата с водой. Вердазильным методом было показано [69, 77, 78], что в условиях, когда скорость реакции не зависит от концентрации и природы  $Y-Vd'$ , результаты обоих исследований хорошо совпадают. Следовательно, в обоих случаях механизм возврата СРИП не имеет существенного значения. В условиях работ [116, 117] СРИП реагирует с водой, а в условиях работ [69, 77, 78] — с  $Y-Vd'$ . Совпадение величин констант скоростей говорит о том, что лимитирующей стадией этих реакций является образование катионоидного интермедиата, а не реакция СРИП с нуклеофилом.

Применение вердазильного метода позволяет сильно сократить время изучения кинетики реакций гетеролиза и получить надежные данные там, где скорость реакции сравнительно сильно зависит от концентрации соли. Это дало возможность определить скорость гетеролиза большинства из названных выше субстратов в широком наборе протонных и апротонных растворителей (20–40 растворителей) и провести количественный анализ сольватационных эффектов [11, 34, 48, 51, 53, 55–57, 64–66, 68–70, 76]. Было показано, что скорость реакции определяется в основном полярностью и электрофильностью растворителя, нуклеофильное содействие растворителя гетеролизу не имеет места. Скорость гетеролиза  $\text{PhCHClMe}$ ,  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$ , 1-AdOTs и  $\text{PhCMe}_2\text{Cl}$  совсем не зависит от нуклеофильных свойств среды, при гетеролизе бензоата  $7\alpha$ -бромхолестерина, трет-бутилгалогенидов, 1-AdI, 1-AdBr, 1-AdOPic, 2-бром-2-метиладамантана и  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$  наблюдается отрицательный эффект нуклеофильной сольватации.

Если бы скорость гетеролиза лимитировалась превращением КИП в СРИП (схема 3), как это обычно предполагают [7, 8, 10], нуклеофильность растворителя способствовала бы протеканию реакции. Для преодоления этого противоречия в схему Уинстейна был введен новый интермедиат — пространственно-разделенная ионная пара (ПРИП), образующаяся при превращении КИП в СРИП [49, 60, 62, 68–70].



Предполагается, что в лимитирующей стадии процесса гетеролиза происходит разделение ионов в контактной ионной паре с образованием между ними пустоты. В дальнейшем происходит быстрое вхождение молекулы растворителя в межионное пространство ПРИП.

При сольволизе органических субстратов по механизму  $S_N2$  — ионная пара ( $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PhCOCl}$ , аллилтозилат) скорость реакции возрастает с увеличением нуклеофильности растворителя [37, 61].

Применение вердазильного метода для изучения реакции  $F1$  на примере 1-AdOCOCl дало неожиданный результат [27, 56]: значения констант скорости (уравнение (4)), найденные в протонных и апротонных растворителях, отличались, как правило, от данных, полученных по расходу субстрата [26, 127]. Это связано с тем, что реакция разложения 1-AdOCOCl представляет собой последовательно-параллельный процесс и разные методы определения скорости реакции фиксируют различные стороны этого процесса. Получаемые при этом данные дополняют друг друга. Это открывает новые возможности для изучения реакций  $F1$ . Использование вердазилов позволило доказать, что процесс фрагментации протекает как через образование КИП, так и через СРИП.

Скорость гетеролиза органических субстратов определяют в условиях стационарности процесса, когда концентрация катионоидных интермедиатов  $[\text{Int}]$  в ходе кинетического опыта остается постоянной, т. е. при  $d[\text{Int}]/dt=0$  [128]. Однако для выхода реакционной системы в стационарное состояние нужно время. Вердазильный метод позволяет в некоторых

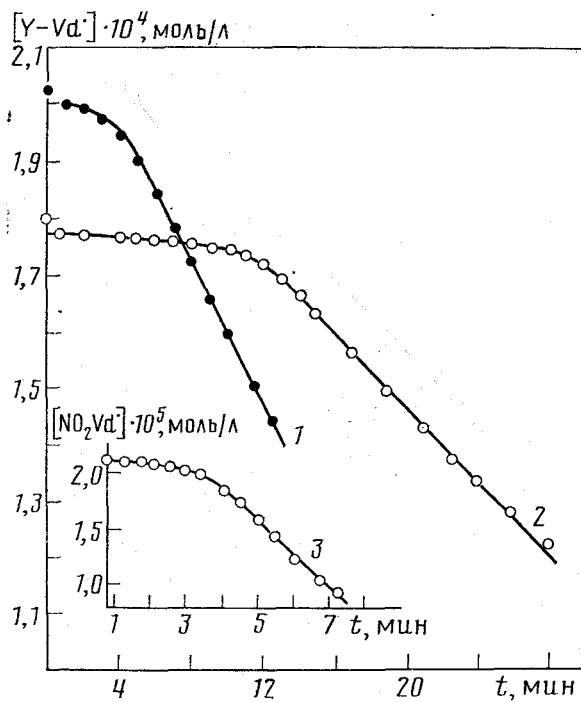


Рис. 5. Кинетика гетеролиза  $\text{PhCMe}_2\text{Cl}$  в пропиленкарбонате в присутствии солей при  $25^\circ\text{C}$   
 1 -  $[\text{PhCMe}_2\text{Cl}] = 0,00645$ ,  $[\text{Vd}^+] = 2,03 \cdot 10^{-4}$ ,  $[\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-] = 0,1$  моль/л,  $k = 8,03 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ . 2 -  $[\text{PhCMe}_2\text{Cl}] = 0,00688$ ,  $[(\text{MeO})_2\text{Vd}^+] = 1,80 \cdot 10^{-4}$ ,  $[\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-] = 0,05$  моль/л,  $k = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ . 3 -  $[\text{PhCMe}_2\text{Cl}] = 0,00636$ ,  $[\text{NO}_2\text{Vd}^+] = 2,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0,0599$  моль/л,  $k = 4,02 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ .

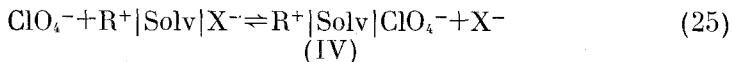
случаях наблюдать этот процесс благодаря определению скорости при очень низких степенях превращения субстрата ( $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}\%$ ). Это наблюдалось при гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в пропиленкарбонате [69] и кумилхлорида в ацетонитриле, пропиленкарбонате и  $\gamma$ -бутиrolактоне [79]. В этих случаях на кинетической кривой наблюдается индукционный период (рис. 5), отражающий выход системы в стационарное состояние. Причиной задержки выхода системы в стационарное состояние могут быть неконтролируемые примеси в растворителе, добавки солей ( $\text{LiBr}$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ,  $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) или краун-эфира. Эти соединения, по-видимому, перехватывают интермедиат, образующийся перед лимитирующей стадией (например, КИП), и некоторое время направляют процесс в сторону образования неактивного комплекса. Добавка  $\text{LiClO}_4$ , который катализирует превращение КИП в интермедиат с большей степенью разделения заряда, снимает индукционный период.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ВЕРДАЗИЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ

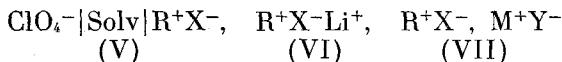
Солевые эффекты являются тонким инструментом исследования деталей механизма органических реакций, установления природы каталитических эффектов [1, 7, 8]. Это одна из наиболее трудных проблем физической органической химии. Применение вердазилов позволяет подробно исследовать солевые эффекты в реакциях гетеролиза, выяснить их природу и конкретизировать механизм самого гетеролиза. Особенно ценные данные были

получены при исследовании реакций  $S_N1$  и  $E1$  в аprotонной среде [40, 43, 45–47, 49, 50, 52, 54, 56, 61, 62, 65, 68–73, 75, 76–80].

Много споров вызывает интерпретация особого солевого эффекта перхлората, данная Уинстейном [1, 7–9, 40, 45, 129], которая сводится к тому, что резкое повышение скорости реакции в присутствии небольших количеств соли обусловлено обменом ионно-парного состояния в СРИП с образованием ионной пары (IV), которая не способна превращаться в контактную ионную пару



Иными словами, наличие особого солевого эффекта объясняют подавлением стадии внешнего возврата ионной пары. Как уже упоминалось, с помощью вердазильного метода было показано, что эта стадия не имеет существенного значения. Интерпретация Уинстейна неверна [40, 43, 45]. Детальное исследование особого солевого эффекта вердазильным методом привело к выводу, что каталитический эффект перхлората обусловлен действием  $\text{ClO}_4^-$  [40],  $\text{Li}^+$  [70, 75] или ионной пары соли [68–70] на КИП субстрата, приводящим к образованию ионных тройников (V), (VI) или квадруполья (VII), которые легче, чем сама контактная ионная пара, превращаются в катионоидный интермедиат с большей степенью разделения заряда.



Сопоставление данных по кинетике гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в ацетоне, полученных вердазильным методом [69], с данными работы [130], где изучена реакция  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  с  $\text{NaI}$  в этом растворителе в присутствии  $\text{LiClO}_4$ , предоставило доказательства в пользу того, что каталитический эффект  $\text{LiClO}_4$  в условиях особого солевого эффекта обусловлен действием соли на КИП, а не на ковалентный субстрат. В последнем случае каталитический эффект соли примерно на 2 порядка ниже.

Анализ данных других положительных солевых эффектов, полученных вердазильным методом, показал, что они связаны с образованием квадруполя (VII), а не с повышением ионной силы раствора [21, 40, 43, 46, 47, 49, 52, 54, 62, 68–71]. Особый солевой эффект является разновидностью обычного солевого эффекта.

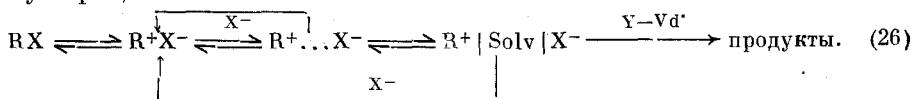
Концентрация и природа  $\text{Y}-\text{Vd}^+$ , как в присутствии солей, повышающих скорость реакции, так и в их отсутствие, не влияют на скорость реакции.

Вердазильный метод позволил также выявить новый солевой эффект, который был назван отрицательным [40, 43, 46, 47, 49, 52, 54, 56, 62, 68–71, 76, 80]. Его характерная особенность состоит в том, что добавка соли, имеющей общий с ионной парой ион, снижает скорость реакции в условиях, когда свободный карбокатион не образуется. Такую депрессию скорости реакции обычно связывают с солевым эффектом, обусловленным законом действия масс, т. е. реакцией возврата из свободного карбокатиона [1–3, 7–9, 129]



Однако отрицательный солевой эффект чаще всего проявляется в аprotонной среде, где гетеролиз не доходит до образования свободного карбокатиона.

Этот солевой эффект связан с реакцией внешнего возврата ионной пары: соль или ее анион образуют со СРИП или ПРИП квадруполь или анионный тройник, которые легче переходят в КИП и далее в ковалентный субстрат, чем сами ПРИП и СРИП.



Депрессия скорости реакции в присутствии соли с общим ионом обусловлена катализом реакции внешнего возврата ионной пары.

При низких степенях превращения субстрата, когда реакция обмена нуклеофуга не имеет существенного значения, отрицательный солевой эффект подобной природы проявляется и в присутствии соли с необщим ионом. Во всех случаях его природа одна и та же: снижение концентрации продуктообразующего интермедиата — сольватно-разделенной ионной пары.

Из схемы (26) видно, что вердазил всегда действует на СРИП, а соль может действовать как на СРИП, так и на ПРИП. В первом случае будет иметь место конкуренция между солью и вердазилом за катионоид и скорость реакции должна зависеть от природы и концентрации  $Y-Vd'$ . Во втором случае это не должно наблюдаться.

Подробное исследование влияния концентрации вердазила и природы заместителя в нем на скорость реакции в присутствии солей, снижающих скорость реакции, показало, что природа отрицательного солевого эффекта сильно зависит от строения субстрата, природы соли и растворителя. Так, снижение скорости гетеролиза  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$  в ацетонитриле в присутствии  $\text{LiCl}$  обусловлено взаимодействием соли с ПРИП [62]. Аналогичная картина наблюдается при гетеролизе 1-AdI в пропиленкарбонате в присутствии  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{OPic}^-$  [49]. При гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в ацетонитриле,  $\gamma$ -бутиrolактоне и пропиленкарбонате отрицательный солевой эффект хлоридов и бромидов связан с их взаимодействием со СРИП [69], тогда как при гетеролизе бензоата  $7\alpha$ -бромхолестерина в  $\gamma$ -бутиrolактоне отрицательный солевой эффект хлорида обусловлен реакцией соли с ПРИП, а в нитробензоле и  $\alpha$ -ксилоле — со СРИП [70]. Отрицательный солевой эффект  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  при гетеролизе кумилхлорида в ацетонитриле и  $\gamma$ -бутиrolактоне также связан с действием соли на СРИП, а в пропиленкарбонате — на ПРИП [79]. При гетеролизе *трет*-BuBr, *трет*-BuCl, 2-бром-2-метиладамантана и 2-хлор-2-метиладамантана в  $\gamma$ -бутиrolактоне отрицательный солевой эффект хлорида и роданида связан с их взаимодействием со СРИП [68, 73], а при гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в ацетонитриле соли  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$  и  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  действуют на ПРИП, а  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  и  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  — на СРИП [40, 72].

Когда скорость гетеролиза в присутствии соли, снижающей скорость реакции, зависит от концентрации  $Y-Vd'$ , то она обычно зависит и от природы заместителя в индикаторе, причем скорость возрастает с увеличением электронодонорных свойств радикала. Это согласуется с представлением, что реакция СРИП с  $Y-Vd'$  протекает путем переноса электрона с радикала на катионоид [91—96]. При гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  в ацетонитриле в присутствии хлоридов скорость реакции возрастает с увеличением концентрации  $Y-Vd'$ , но не зависит от природы заместителя в радикале [69], а при гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в ацетонитриле в присутствии  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  скорость реакции падает с увеличением электронодонорных свойств  $Y-Vd'$  [72]. Эти данные подтверждают вывод о том, что реакция между СРИП и  $Y-Vd'$  протекает в несколько стадий.

Изучение зависимостей  $k - [Y-Vd']$  в присутствии солей, снижающих скорость реакции, позволяет наблюдать тонкие отличия в солевых и сольватационных эффектах. Так, скорость гетеролиза 1-AdOTs и 1-AdOPic в ацетонитриле,  $\gamma$ -бутиrolактоне и пропиленкарбонате в присутствии  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  или  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  возрастает с увеличением концентрации  $Y-Vd'$  и повышением его электронодонорных свойств [52, 54, 56] (рис. 6—9). Следовательно, отрицательный солевой эффект хлорида обусловлен реакцией соли со СРИП. Добавки  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  при гетеролизе указанных субстратов в  $\gamma$ -бутиrolактоне и пропиленкарбонате также снижают скорость реакции, однако только в случае 1-AdOPic в  $\gamma$ -бутиrolактоне (рис. 7) скорость реакции в присутствии этой соли зависит от концентра-

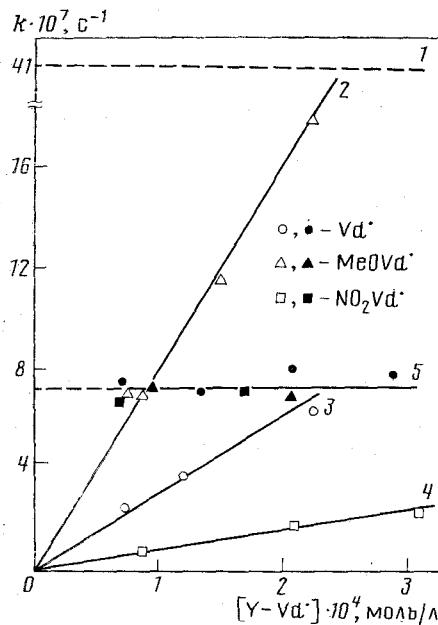


Рис. 6

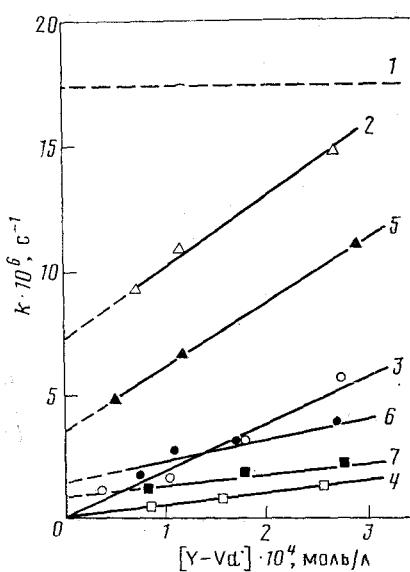


Рис. 7

Рис. 6. Влияние концентрации и природы  $\text{Y}-\text{Vd}^\cdot$  на скорость гетеролиза 1-AdOTs в  $\gamma$ -бутиrolактоне в присутствии 0,03 моль/л  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  (прямые 2, 3, 4) и 0,03 моль/л  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  (прямая 5) при 35°C и в отсутствие солей (1)

Рис. 7. Влияние концентрации и природы  $\text{Y}-\text{Vd}^\cdot$  на скорость гетеролиза 1-AdOPic в  $\gamma$ -бутиrolактоне в присутствии 0,03 моль/л  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  (прямые 2, 3, 4) и 0,03 моль/л  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  (прямые 5, 6, 7) при 25°C (1 – константа скорости гетеролиза в отсутствие солей)

Вердазил:  $(\text{MeO})_2\text{Vd}^\cdot$  (2, 5),  $\text{Vd}^\cdot$  (3, 6),  $\text{NO}_2\text{Vd}^\cdot$  (4, 7)

ции и природы  $\text{Y}-\text{Vd}^\cdot$ . Следовательно, вердазил и хлорид во всех этих случаях действуют на СРИП, в то время как бром-анион в одних случаях действует на СРИП, а в других – на ПРИП, а в ацетонитриле, где проявляется положительный солевой эффект  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ , эта соль действует на КИП.

Анализ природы солевых эффектов в аprotонной среде [80] показывает, что  $\text{ClO}_4^-$  действует на КИП;  $\text{Br}^-$ , как правило, – на ПРИП, а  $\text{Cl}^-$  – на СРИП, т. е. с увеличением жесткости аниона возрастает склонность соли к реакции с более поздним интермедиатом, с катионидом, имеющим большую степень разделения заряда. Следовательно, место действия соли в ходе ионизации ковалентной связи определяется принципом жесткие – мягкие кислоты и основания (ЖМКО), поскольку в ряду КИП – ПРИП – СРИП следует ожидать возрастания жесткости карбокатиона.

Отличия между ПРИП и СРИП, по-видимому, невелики, поэтому их относительная активность в реакции с солью сильно зависит как от строения субстрата, так и от природы растворителя [52, 56, 70–72, 77–79]. При сольволизе  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  в водном диоксане  $\text{Cl}^-$  действует на ПРИП, а  $\text{Br}^-$  – на СРИП [78], что обусловлено инверсией нуклеофильности галоген-аниона в воде по сравнению с аprotонной средой.

Применение принципа ЖМКО для интерпретации солевых эффектов в реакциях мономолекулярного гетеролиза и других карбокатионных процессах [131, 132] позволяет объяснить, почему в процессе зарождения карбокатиона наибольший каталитический эффект проявляет самый слабый нуклеофил. Это связано с тем, что он начинает действовать на наиболее ранних стадиях.

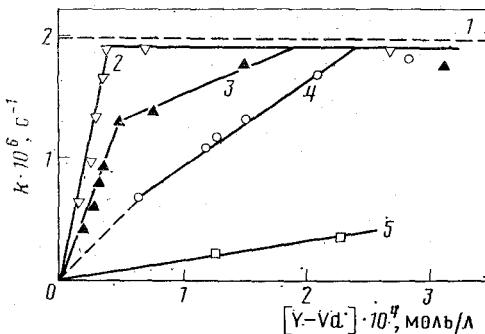


Рис. 8. Влияние концентрации и природы  $Y\text{-}Vd'$  на скорость гетеролиза 1-AdOTs в ацетонитриле в присутствии 0,03 моль/л  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  при 25°С  
(1 – константа скорости гетеролиза в отсутствие солей)  
Вердазил:  $(\text{MeO})_2\text{Vd}'$  (2),  $\text{MeOVd}'$  (3),  $\text{Vd}'$  (4),  
 $\text{NO}_2\text{Vd}'$  (5)

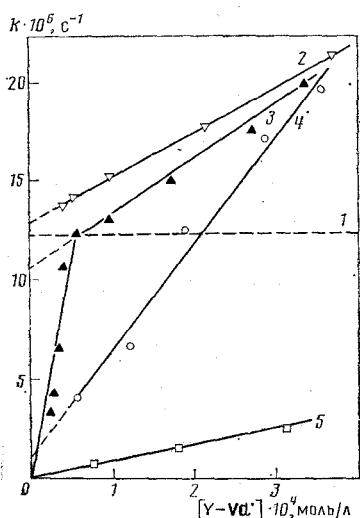


Рис. 9

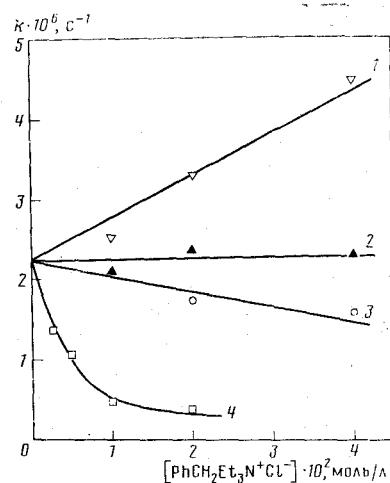


Рис. 10

Рис. 9. Влияние концентрации и природы  $Y\text{-}Vd'$  на скорость гетеролиза 1-AdOPic в ацетонитриле в присутствии 0,03 моль/л  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  при 25°С (1 – константа скорости гетеролиза в отсутствие солей)  
Вердазил:  $(\text{MeO})_2\text{Vd}'$  (2),  $\text{MeOVd}'$  (3),  $\text{Vd}'$  (4),  $\text{NO}_2\text{Vd}'$  (5)

Рис. 10. Влияние концентрации  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  и природы  $Y\text{-}Vd'$  ( $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на скорость гетеролиза  $t_{\text{per}}\text{-BuBr}$  в  $\gamma$ -бутиrolактоне при 25°С  
Вердазил:  $(\text{MeO})_2\text{Vd}'$  (1),  $\text{MeOVd}'$  (2),  $\text{Vd}'$  (3),  $\text{NO}_2\text{Vd}'$  (4)

Применение вердазильного метода показало, что при гетеролизе органических субстратов часто наблюдается суперпозиция положительного и отрицательного солевых эффектов [52, 54, 56, 65, 68–71, 73].

Из рис. 8 и 9, где приведены зависимости  $k - [Y\text{-}Vd']$  для гетеролиза адамантильных субстратов в ацетонитриле в присутствии хлоридов, видно, что ход кривых  $k - [Y\text{-}Vd']$  для 1-AdOTs существенно отличается от такового для 1-AdOPic. В случае 1-AdOTs (рис. 8) при увеличении концентрации  $Y\text{-}Vd'$  значение  $k$  достигает величины константы скорости гетеролиза в отсутствие солей (отмечена пунктирной линией), после чего при

дальнейшем увеличении концентрации индикатора величина  $k$  уже не меняется. При гетеролизе 1-AdOPic с ростом концентрации индикатора также быстро достигается величина константы скорости гетеролиза в отсутствие солей, однако в этом случае при дальнейшем повышении концентрации индикатора величина  $k$  продолжает расти. Это говорит о том, что в последнем случае наряду с отрицательным солевым эффектом наблюдается и положительный солевой эффект, который обусловлен действием соли на КИП.

Наличие суперпозиции солевых эффектов особенно хорошо проявляется, если проследить влияние концентрации соли на скорость реакции в присутствии одной и той же концентрации вердазилов. Из рис. 10 видно, как сильно меняется картина солевого эффекта при гетеролизе трет-BuBr в  $\gamma$ -бутиrolактоне в присутствии  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$  в зависимости от природы индикатора [68, 73]: в присутствии  $\text{MeOVD}^\cdot$  соль практически не влияет на скорость реакции, в присутствии  $\text{Vd}^\cdot$  и  $\text{NO}_2\text{Vd}^\cdot$  скорость реакции падает с увеличением концентрации соли, а в присутствии  $(\text{MeO})_2\text{Vd}^\cdot$  — растет. Эти зависимости можно объяснить наличием суперпозиции отрицательного и положительного солевых эффектов  $\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Cl}^-$ , причем отрицательный солевой эффект обусловлен реакцией соли (как и вердазила) со СРИП, а положительный — с КИП. В присутствии  $\text{MeOVD}^\cdot$  величины обоих эффектов примерно одинаковы, в присутствии  $\text{Vd}^\cdot$  и особенно  $\text{NO}_2\text{Vd}^\cdot$  доминирует отрицательный солевой эффект, а в присутствии  $(\text{MeO})_2\text{Vd}^\cdot$ , который практически полностью перехватывает СРИП и таким образом подавляет отрицательный солевой эффект, преобладает положительный солевой эффект.

Из рис. 8–10 видно, что при определенных концентрациях  $\text{Y-Vd}^\cdot$  отрицательный солевой эффект полностью снимается. Из этих данных были вычислены относительные активности вердазила и соли в реакции со СРИП [52, 54, 56, 69, 70–79]. При гетеролизе 1-AdOTs, 1-AdOPic,  $\text{PhCMe}_2\text{Cl}$  и трет-BuBr сольватно-разделенная ионная пара примерно на 2 порядка быстрее реагирует с вердазилом, чем с солью. Это согласуется с предположением, что  $\text{Y-Vd}^\cdot$  реагирует со СРИП, а не со свободным карбокатионом. При гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  вердазил и хлорид реагируют со СРИП с примерно одинаковой скоростью [69].

Депрессию скорости гетеролиза в присутствии соли с общим ионом почти всегда объясняют солевым эффектом, обусловленным законом действия масс, т. е. образованием свободного карбокатиона (см. схему (3)) [1, 3, 8, 129]. Выше было показано, что такое снижение скорости может быть связано с действием соли на СРИП или ПРИП. Вердазильный метод позволяет конкретизировать причину депрессии скорости реакции в присутствии соли с общим ионом.

В качестве примера рассмотрим гетеролиз  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$ . В работе [117] определена скорость сольволиза этого субстрата в 75%-ном водном диоксане по образованию  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ . Показано, что добавки хлоридов ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) снижают скорость реакции; сделан вывод, что реакция идет через образование свободного карбокатиона. Исследование кинетики сольволиза  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  вердазильным методом в аналогичных условиях показало, что  $\text{Cl}^-$  и вердазил действуют на разные интермедиаты [78]. Если предположить, что  $\text{Vd}^\cdot$  реагирует со свободным карбокатионом, то  $\text{Cl}^-$  должен реагировать со СРИП, а если  $\text{Vd}^\cdot$  реагирует со СРИП, то  $\text{Cl}^-$  должен реагировать с ПРИП. Следовательно, в любом случае при гетеролизе  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  в 75%-ном водном диоксане  $\text{Cl}^-$  не реагирует со свободным карбокатионом; наблюдающаяся депрессия скорости реакции обусловлена отрицательным солевым эффектом, связанным с реакцией соли с ионной парой субстрата. При сольволизе  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  свободный карбокатион не образуется [78].

Исследование вердазильным методом солевых эффектов в реакциях мономолекулярного гетеролиза подтвердило механизм реакции, представленный схемой (24).

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение вердазильного метода для изучения кинетики и механизма реакций  $S_N1$ ,  $E1$ ,  $F1$  и сольволиза позволило сильно сократить время эксперимента и получить обширный массив кинетических данных, которые в ряде случаев недоступны другими методами. Эти данные были использованы для количественного анализа сольватационных эффектов широкого круга субстратов. Особенно эффективным оказалось применение этого метода для изучения реакций  $S_N1$  в аprotонной среде. Известные методы исследования кинетики этих реакций были, как правило, некорректны из-за невозможности учета солевых эффектов.

Применение вердазильного метода позволило детально изучить солевые эффекты, выяснить их природу и детализировать механизм гетеролиза ковалентной связи. Например, показано, что вывод об образовании свободного карбокатиона, который делают на основании депрессии скорости в присутствии соли с общим ионом, необоснован. При исследовании реакции  $F1$  вердазильный метод оказался существенным дополнением к другим методам.

Вердазильный метод широко апробирован [18, 21, 22, 27, 29–80]. При его помощи исследованы кинетика и механизм гетеролиза 21 субстрата. Полученные данные по сольватационным и солевым эффектам привели к новой схеме механизма гетеролиза ковалентной связи (см. схему (24)), включающей образование пространственно-разделенной ионной пары. Показано, что природа катионаида, который подвергается нуклеофильной атаке анионом соли, определяется принципом ЖМКО.

В настоящее время вердазильный метод интенсивно развивается. Дальнейшее расширение и углубление его возможностей должно привести к существенным mechanистическим результатам.

Вердазильный метод позволяет изучать кинетику сольволиза субстратов, например  $\text{PhCOCl}$ , реагирующих по механизму  $S_N2$  [61]. Вердазилы можно использовать также для изучения кинетики фотолиза хлоруглеводородов [133, 134] и для подбора стабилизаторов для них [135].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.
2. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1. 519 с.
3. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 381 с.
4. Fainberg A. H., Winstein S. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 1602.
5. Stein A. R. // Canad. J. Chem. 1987. V. 65. P. 363.
6. Haas W. L., Krumkalns E. V., Gerson K. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 1988.
7. Raber D. J., Harris J. M., Schleyer P. v. R. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions/ Ed. M. Szwarc. N. Y.: Wiley, 1974. V. 2. 374 р.
8. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
9. Winstein S., Appel B., Baker R. et al. // J. Chem. Soc. Spec. Publ. 1965. P. 109.
10. Bentley T. W., Schleyer P. v. R. // Progr. Phys. Org. Chem. 1977. V. 14. P. 1.
11. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Кулик Н. И. // Успехи химии. 1984. Т. 43. С. 948.
12. Abraham M. H. // Prog. Phys. Org. Chem. 1974. V. 11. P. 1.
13. Abraham M. H., Grellier P. L., Naschzadeh A. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1988 P. 1727.
14. Moelwyn-Hughes E. A. // J. Chem. Soc. 1961. P. 1517.
15. Коннель И. А., Пальм В. А. // Реакц. способн. орг. соед. 1967. Т. 4. С. 862.
16. Рудаков Е. С., Валуева Г. П., Третьяков В. П. // Там же. 1967. Т. 4. С. 150.
17. Коннель И. А. // Там же. 1965. Т. 1. С. 162.
18. Пономарева Э. А. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: КГУ. 1984. 266 с.
19. Fava A., Iliceto A., Cescon A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1045.
20. Okamoto K., Matsui Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 39. N 11. P. 1844.

- + 21. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Первушко Т. Л. // Реакц. способн. орг. соед. 1980. Т. 17. С. 434.
- + 22. Пономарева Э. А., Кулик Н. И., Дворко Г. Ф. // Там же. 1974. Т. 11. С. 331.
- + 23. Saito S., Doihara K., Moriwake T. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. P. 1565.
24. Luton P. R., Whiting M. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1979. P. 1507.
- + 25. Maskill H., Jenks W. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2062.
- + 26. Kevill D. N., Weitl P. L. // Tetrahedron Lett. 1971. P. 707.
- + 27. Пономарева Э. А., Яворская И. Ф., Дворко Г. Ф. // Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. С. 535.
- + 28. Winstein S., Clippinger E., Fainberg A. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 2597.
- + 29. Кулик Н. И., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2077.
30. Кулик Н. И., Пономарева Э. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1975. С. 331.
31. Пономарева Э. А., Кулик Н. И. // Реакц. способн. орг. соед. 1975. Т. 12. С. 29.
- + 32. Дворко Г. Ф., Кулик Н. И., Пономарева Э. А. // Там же. 1975. Т. 11. С. 829.
33. Кулик Н. И., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Там же. 1975. Т. 11. С. 839.
- + 34. Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф., Кулик Н. И. и др. // Докл. АН УССР Сер. Б. 1982. № 12. С. 46.
35. Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф., Кулик Н. И. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. С. 373.
36. Тарасенко П. В., Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1985. С. 46.
- + 37. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю., Пономарева Э. А. // Реакц. способн. орг. соед. 1985. Т. 22. С. 451.
38. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1371.
- + 39. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. // Реакц. способн. орг. соед. 1979. Т. 16. С. 113.
40. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Первушко Т. Л. // Там же. 1979. Т. 16. С. 289.
41. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. // Там же. 1981. Т. 18. С. 312.
42. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. // Там же. 1981. Т. 18. С. 323.
43. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. // Там же. 1982. Т. 19. С. 18.
44. Пономарева Э. А., Первушко Т. Л., Дворко Г. Ф. // Там же. 1984. Т. 21. С. 78.
45. Первушко Т. Л., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Там же. 1987. Т. 24. С. 196.
- + 46. Пономарева Э. А., Тарасенко П. В., Юрченко А. Г. и др. // Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. С. 548.
47. Пономарева Э. А., Тарасенко П. В., Дворко Г. Ф. и др. // Там же. 1983. Т. 19. С. 2503.
- + 48. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Тарасенко П. В. и др. // Там же. 1985. Т. 21. С. 1608.
- + 49. Пономарева Э. А., Тарасенко П. В., Дворко Г. Ф. и др. // Там же. 1987. Т. 23. С. 780.
- 50. Пономарева Э. А., Васильевич А. И., Тарасенко П. В. и др. // Там же. 1988. Т. 24. С. 549.
- + 51. Дворко Г. Ф., Тарасенко П. В., Пономарева Э. А. и др. // Там же. 1989. Т. 25. С. 922.
- + 52. Пономарева Э. А., Яворская И. Ф., Дворко Г. Ф. // Там же. 1990. Т. 26. С. 578.
- 53. Пономарева Э. А., Яворская И. Ф., Дворко Г. Ф. и др. // Там же. 1990. Т. 26. С. 589.
- + 54. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Яворская И. Ф. и др. // Там же. 1990. С. 598.
55. Васильевич А. И., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Там же. 1990. Т. 26. С. 2267.
56. Яворская И. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: 1988. 143 с.
57. Пономарева Э. А., Васильевич А. И., Брус А. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. С. 42.
- + 58. Юрченко А. Г., Пономарев Н. Е. // Вестн. Киев. политех. ин-та. Химическое машиностроение и технология. 1985. С. 3.
- + 59. Яхимович Р. И., Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А. и др. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2375.
- + 60. Дворко Г. Ф., Черевач Т. В., Жовтjak В. Н. // Там же. 1986. Т. 56. С. 434.
- + 61. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю., Жовтjak В. Н. // Там же. 1987. Т. 57. С. 1157.
- + 62. Дворко Г. Ф., Жовтjak В. Н. // Там же. 1988. Т. 58. С. 165.
63. Яхимович Р. И., Пономарев Н. Е., Дворко Г. Ф. // Там же. 1988. Т. 58. С. 881.
- + 64. Пономарев Н. Е., Яхимович Р. И., Кулик Н. И. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1106.
- + 65. Дворко Г. Ф., Черевач Т. В. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1371.
- + 66. Дворко Г. Ф., Жовтjak В. Н., Евтушенко Н. Ю. // Там же. 1989. Т. 59. С. 1600.
- + 67. Дворко Г. Ф., Жовтjak В. Н. // Там же. 1990. Т. 60. С. 880.
68. Васильевич А. И. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: КПИ, 1991. 119 с.
69. Черевач Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: КПИ, 1991. 130 с.
70. Пономарев Н. Е. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: КПИ, 1991. 141 с.

71. Васильевич А. И., Тарасенко П. В., Пономарева Э. А. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1991. № 1. С. 98.  
 72. Первушко Т. Л., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Реакц. способн. орг. соед. 1990. Т. 27. С. 35.  
 73. Пономарева Э. А., Васильевич А. И., Дворко Г. Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1990. № 1. С. 39.  
 74. Яхимович Р. И., Пономарев Н. Е. // Там же. 1987. № 7. С. 63.  
 75. Пономарев Н. Е., Яхимович Р. И. // Там же. 1989. № 5. С. 45.  
 76. Жовтjak В. Н. Дис. ... канд. хим. наук, Киев: ИОХ АН УССР, 1989. 155 с.  
 77. Дворко Г. Ф., Черевак Т. В., Фефер Ю. И. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1990. № 1. С. 28.  
 78. Дворко Г. Ф., Фефер Ю. И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 111.  
 79. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1990. № 6. С. 46.  
 80. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 315. С. 877.  
 81. Рудаков Е. С. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 178.  
 82. Norman I., Strauss M. J. // J. Chem. Educ. 1969. V. 46. P. 114.  
 83. Kuhn R., Trischmann H. // Monatsh. Chem. 1964. B. 95. S. 457.  
 84. Полумбрюк О. М. // Химия вердазильных радикалов. Киев: Наук. думка, 1984. 250 с.  
 85. А. с. 710910 СССР // Б. И. 1980. № 3. С. 53.  
 86. Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1969. С. 251.  
 87. Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 304.  
 88. Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А. и др. // Журн. орг. химии. 1972. Т. 8. С. 1925.  
 89. Тарасенко П. В., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 447.  
 90. Кулик Н. И., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 235.  
 91. Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф., Васильевич Н. Г. и др. // Реакц. способн. орг. соед. 1972. Т. 9. С. 357.  
 92. Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф., Васильевич Н. Г. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. С. 375.  
 93. Дворко Г. Ф., Дегтярев Л. С., Томашук А. К. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 1073.  
 94. Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischmann H. // Monatsh. Chem. 1966. B. 97. S. 1280.  
 95. Дворко Г. Ф., Дегтярев Л. С. // Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 1554.  
 96. Сидякин А. Г., Полумбрюк О. М., Дворко Г. Ф. и др. // Реакц. способн. орг. соед. 1974. Т. 11. С. 31.  
 97. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наук. думка, 1977. 276 с.  
 98. Походенко В. Д., Кижный В. А., Самарский В. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 674.  
 99. Багилло В. И., Атаманюк В. Ю., Грагеров И. П. // Там же. 1984. Т. 20. С. 375.  
 100. Багилло В. И., Атаманюк В. Ю., Левит А. Ф. и др. // Там же. 1983. Т. 19. С. 225.  
 101. Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischmann H. // Monatsh. Chem. 1977. B. 97. S. 1280.  
 102. Nofmann H. M. R. // J. Chem. Soc. 1965. P. 6753.  
 103. Kevill D. N., Dorsley E. // Chem. and Ind. 1967. P. 2174.  
 104. Winstein S., Smith D., Darwisch D. // Tetrahedron Lett. 1959. P. 24.  
 105. Fainberg A. H., Winstein S. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 1557.  
 106. Амеличев В. А., Турунов Ю. И., Сайдов Г. В. // Вестн. ЛГУ. 1979. С. 83.  
 107. Рудаков Е. С. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. С. 1058.  
 108. Uchida T., Marui S., Miyagi Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 1549.  
 109. Viana C. A. N., Concalves R. M. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I. 1980. V. 76. P. 753.  
 110. Concalves R. M. C., Simoss A. M. N., Viana C. A. N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1984. P. 1923.  
 111. Winstein S., Fainberg A. H., Grunwald E. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4146.  
 112. Kevill D. N., Kolwyck K. C., Weitl F. L. // Ibid. 1970. V. 92. P. 7300.  
 113. Bentley T. W., Roberts K. // J. Org. Chem. 1983. V. 50. P. 4821.  
 114. Bensly B., Kohnstam G. // J. Chem. Soc. 1956. P. 287.  
 115. Andrews L. J., Kalding W. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1007.  
 116. Vitullo V. P., Vilgis F. P. // Ibid. 1981. V. 103. P. 1982.  
 117. Vitullo V. P., Vilgis F. P. // Ibid. 1981. V. 103. P. 880.  
 118. Okamoto K., Matsui Y., Shingu H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. P. 1844.  
 119. Миронов Г. С., Черняковская К. Ф., Фарберов М. И. и др. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. С. 620.  
 120. Тарасенко П. В., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. // Химия гетероцикл. соединений. 1983. С. 270.  
 121. Swain C. G., Mosely R. B., Brown D. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3731.  
 122. Hine J., Lee D. E. // Ibid. 1951. V. 73. P. 22.

123. Жовтjak B. H., Дворко Г. Ф. // Химия гетероциклических соединений. 1985. С. 1431.
124. Ponomareva E. A., Tarasenko P. V., Dvorko G. F. // Angew. Chem. 1975. Bd. 87. S. 453.
125. Тарасенко П. В., Пономарева Э. А., Дворко Г. Ф. и др. // Реакц. способн. орг. соед. 1976. Т. 13. С. 5.
126. Swain C. G., Scott C. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 141.
127. Kevill D. N., Weitl F. L. // Ibid. 1968. V. 90. P. 6416.
128. Volk L., Richardson W., Lauk H. et al. // J. Chem. Educ. 1977. V. 54. P. 95.
129. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
130. Smith W. B., Bronnum G. D. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 2055.
131. Zefirov N. S., Kozmin A. S., Zhdankin V. V. et al. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 3679.
132. Карташов В. Р., Скоробогатова Е. В., Зефиров Н. С. и др. // Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. С. 2473.
133. Пономарева Э. А., Ващенко В. В., Дворко Г. Ф. // Журн. прикл. химии. 1982. С. 2724.
134. Дворко Г. Ф., Жовтjak B. H., Черевач T. B. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 1375.
135. Кришталь Н. Ф., Поселенов А. И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 346.

Киевский политехнический институт