

УДК 541.124:547.172.547.312.542.938

ГИДРОЛИЗ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ. $M^+ - S_N1$ И $M^+ - S_N2$ -РЕАКЦИИ

Е. С. Рудаков, И. В. Кожзвников и В. В. Замашников

В статье обобщены результаты исследования кинетики, механизма и движущих сил индуцированного ионами металлов M^+ гидролиза алкилгалогенидов и ряда неорганических галогенидов в водных средах. Рассмотрены зависимости между скоростью и льюисовой кислотностью M^+ , а также модели M^+S_N1 - и M^+S_N2 -реакций.

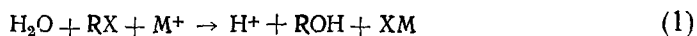
Библиография — 163 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	707
II. Роль ионов металлов в гидролизе t -BuX. Корреляция между скоростью и льюисовой кислотностью M^+	708
III. Модели M^+S_N1 -реакций	710
IV. M^+S_N1 -гидролиз неорганических галогенидов	715
V. M^+S_N2 -реакции первичных и вторичных алкилгалогенидов	718
VI. Особенности реакций алкилгалогенидов с ионами Ag^+	722

1. ВВЕДЕНИЕ

Способность ионов Ag^+ , Hg^{2+} и некоторых комплексов ускорять реакции замещения органических и неорганических галогенидов хорошо известна. Ранние работы кратко рассмотрены в монографиях ¹⁻³. В 1937 г. Робертс и Гамметт ⁴ предположили, что между скоростью таких реакций и льюисовой кислотностью электрофила может существовать корреляция, подобная соотношению Бренстеда ^{5,6} для общего кислотного катализа. Систематическое исследование этого вопроса было проведено в 1967—1972 г. ⁷⁻⁹ на примере индуцированного ионами металлов M^+ гидролиза алкилгалогенидов классического α -ряда Ингольда ¹



($R=Me, Et, i-Pr, t-Bu$; $X=F, Cl, Br, I$). Вхождение RX в координационную сферу M^+ способствует за счет сродства X к M гетеролизу связи $C-X$ (M^+S_N1 -механизм) и реакции с нуклеофилом (M^+S_N2 -механизм). Обзор посвящен главным образом реакциям в водных средах. В отличие от используемых обычно неводных или маловодных сред, вода — более удобная среда для изучения индуцированных реакций: кинетика наименее осложнена ассоциацией ионов, надежнее экстраполяция к нулевой ионной силе и имеется обширный материал по устойчивости комплексов MX^{10} . Предмет настоящей статьи — кинетика и механизм указанных реакций, роль строения R, X, M^+ , среды, выполнения корреляций типа Бренстеда и тонкие отличия корреляций для M^+S_N1 - и M^+S_N2 -механизмов. Для общности рассмотрены также реакции неорганических галогенидов, которые могли быть отнесены к M^+S_N1 -механизму.

II. РОЛЬ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОЛИЗЕ t -BuX. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СКОРОСТЬЮ И ЛЬЮИСОВОЙ КИСЛОТНОСТЬЮ M^+

Сольволиз t -BuCl ускоряется солями серебра в ацетоне¹¹ и хлоридом ртути (II) в водном этаноле и ацетоне¹³⁻¹⁴, а водородный обмен между t -Bu-группой и растворителем в CH_3COOD — хлоридами $Sb^V > Fe^{III} >$

ТАБЛИЦА 1

Устойчивость комплексов MX и скорости $M^+ - S_N1$ гидролиза t -BuX.
Значения K_{MX} и k_1 экстраполированы к $\mu=0$

№ п/п	Ион	$lg K_{MX} M^{-1}$	$lg k_1$ эксп. $M^{-1} \text{сек.}^{-1}$	$lg k_1$ расчет по ур. (12) $M^{-1} \text{сек.}^{-1}$
-------	-----	--------------------	--	--

t -BuF

25°, водный раствор, влияние M^{+a} , $lg k_0 = -6,50$ (в сек.⁻¹)²²

1	Zr ⁴⁺	9,8±0,2	+0,7±0,3 ²¹	+1,0
2	Th ⁴⁺	8,8±0,1	-0,2±0,3 ²¹	0,0
3	Sc ³⁺	7,1±0,1	-1,16±0,1 ²⁶	-1,2
4	Al ³⁺	7,0±0,1	-1,70±0,1 ²⁶	-1,4
5	Fe ³⁺	6,4±0,1	-1,92±0,2 ²⁶	-2,2
6	Be ²⁺	5,6±0,1	-2,02±0,1 ²⁶	-2,2
7	Ga ³⁺	5,6±0,2	-2,4±0,3 ²¹	-2,7
8	Cr ³⁺	5,2±0,1	<-5,0 ²⁶	-3,1
9	Y ³⁺	4,8±0,1	-3,7±0,3 ²¹	-3,4
10	In ³⁺	4,6±0,1	-3,4±0,3 ²¹	-3,6
11	H ⁺	3,3±0,1	-3,74±0,1 ²⁴	-3,9
12	La ³⁺	3,6±0,1	-4,4±0,2 ²⁶	-4,6
13	Mg ²⁺	1,8±0,1	-5,9±0,2 ²²	-5,9
14	Zn ²⁺	1,3±0,1	-6,1±0,2 ²⁶	-6,4
15	Cd ²⁺	1,1±0,1	-6,3±0,2 ²⁶	-6,5

t -BuCl

25°, 31,9 вес.% EtOH—H₂O, влияние M^{+b} , $lg k_0 = -2,70$ (в сек.⁻¹)¹⁷

16	Hg ²⁺	7,6±0,2	>0	+3,7
17	Tl ³⁺	8,5±0,3	>0	+3,9
18	Ag ⁺	3,5±0,2	0,0±0,2	+0,2
19	Bi ³⁺	3,6±0,3	-1,0±0,1	-0,9
20	Cd ²⁺	2,3±0,2	-1,8±0,1	-1,7
21	In ³⁺	3,2±0,5	-1,5±0,1	-1,4
22	Pb ²⁺	1,8±0,2	-2,2±0,1	-2,1
23	Mn ²⁺	0,9±0,3	-3,1±0,3	-3,1
24	Tl ⁺	0,8±0,2	-3,0±0,3	-2,5
25	Co ²⁺	0,6±0,2	-3,0±0,2	-3,4
26	Cu ²⁺	0,6±0,4	-3,3±0,3	-3,4

t -BuBr

20°, 44,6 вес.% EtOH—H₂O, влияние M^{+b} , $lg k_0 = -2,16$ (в сек.⁻¹)²⁷

27	Cd ²⁺	2,7±0,2	-1,2±0,1	-0,9
28	Pb ²⁺	2,5±0,3	-1,4±0,1	-1,0
29	Zn ²⁺	0,4±0,3	-2,5±0,3	-3,2
30	Co ²⁺	0,9±0,3	-2,3±0,3	-2,7
31	Ni ²⁺	0,9±0,3	-2,7±0,3	-2,7
32	Cu ²⁺	0,5±0,2	-2,7±0,3	-3,1

^a Теоретическое уравнение для данной системы имеет вид:
 $lg(k_1/k_0 K_{MX})_{\text{теор.}} = -3,1 Z_M / (4,5 + r_M)$, где Z_M и r_M — заряд и радиус M^+ в Å см. разд. III).

^b Теоретическое уравнение: $lg(k_1/k_0 K_{MX})_{\text{теор.}} = -4,1 Z_M / (5,4 + r_M)$.

^в Теоретическое уравнение: $lg(k_1/k_0 K_{MX})_{\text{теор.}} = -4,6 Z_M / (5,7 + r_M)$.

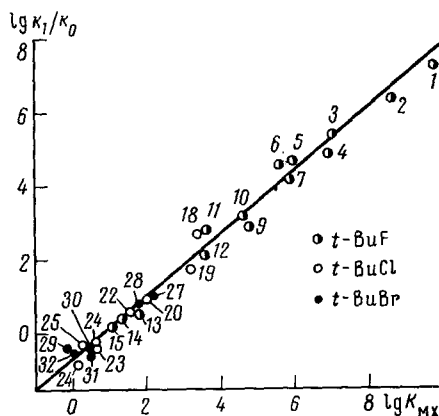
$> \text{Sn}^{\text{IV}} > \text{Zn}^{\text{II}} > \text{Hg}^{\text{II}}$ ¹⁵. Ионы щелочных металлов не активны в гидролизе $t\text{-BuCl}$ ¹⁶. Эффекты других ионов в гидролизе $t\text{-BuF}$, $t\text{-BuCl}$ и $t\text{-BuBr}$ в водных средах детально изучены в работах^{7, 17-27} (табл. 1). При постоянной ионной силе μ кинетика гидролиза передается уравнением¹⁸:

$$k \equiv \frac{1}{[\text{RX}]} \frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_0 + k_1[\text{M}^+] \quad (2)$$

где k_0 — отвечает реакции с растворителем, k_1 — с ионом M^+ .

Активность ионов соответствует концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований²⁸. В случае $t\text{-BuF}$ (отрыв «жесткого» основания F^-)

Рис. 1. Зависимость $\lg(k_1/k_0)$ от $\lg K_{\text{MX}}$ для гидролиза $t\text{-BuX}$ под действием аква-ионов металлов. Нумерация и характеристики систем даны в табл. 1



активны «жесткие» кислоты: Zr^{4+} , Th^{4+} , Sc^{3+} , Al^{3+} и др. В пределах подгруппы таблицы Менделеева активность растет при уменьшении номера элемента, например, $\text{In}^{3+} < \text{Ga}^{3+} < \text{Al}^{3+}$; $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Sc}^{3+}$; $\text{Sr}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Be}^{2+}$. Для $t\text{-BuCl}$ и $t\text{-BuBr}$ активны «мягкие» кислоты Льюиса, а в пределах подгруппы k_1 растет с увеличением номера элемента: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$; $\text{Ti}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Al}^{3+}$; $\text{Pd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Имеет место четкая зависимость между k_1 и константой устойчивости $K_{\text{MX}} = [\text{MX}]/[\text{M}^+][\text{X}^-]$ комплекса MX ^{17, 20, 21}

$$\lg k_1 = A_X + \beta \lg K_{\text{MX}} \quad (3)$$

Для каждого $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ активность M^+ тем выше, чем больше льюисова кислотность M^+ . Ряды активности металлов следуют изменениям K_{MX} и различны для $\text{X} = \text{F}$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Так, Al^{3+} активен в случае фторида и малоактивен в случае хлорида. Обратная картина для Ag^+ . Свободные члены A_X в уравнении (3) различны для $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, но наклон всех линий β примерно одинаков. Как и следовало ожидать, для реакций кислотно-основного типа, электронная структура (заполненность электронной оболочки) ионов металлов не влияет на их эффективность в гидролизе галоидалкилов. Изучен также кислотный гидролиз $t\text{-BuF}$ ($\text{M}^+ = \text{H}^+$)²¹. На значение $k_1 = k/[\text{H}^+]$, экстраполированное к $\mu = 0$ ($\lg k_1$ линейно зависит от $[\text{HA}]$), не влияет природа аниона ($\text{A} = \text{NO}_3^-$ или ClO_4^-)²⁴. Те же данные передаются²¹ гамметтовскими уравнениями: $\lg k = -1,14 H_0 - 3,61$ (для HClO_4) и $\lg k = -1,06 H_0 - 3,72$ (для HNO_3), где H_0 — функция кислотности.

Значение k_1 для H^+ отвечает высокой устойчивости комплекса HF и не выпадает из общей корреляции (3)²⁶. Устойчивость HCl существенно ниже¹⁰. Поэтому содействие H^+ гидролизу $t\text{-BuCl}$ становится заметным только в концентрированных кислотах, например в хлорной²³.

Важное исключение из корреляции (3) установлено²⁶ для иона Cr^{3+} , который инертен в гидролизе $t\text{-BuF}$ несмотря на высокую устойчивость CrF^{2+} . Поскольку $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ имеет аномально низкую скорость обмена акво-лигандов $k_{\text{обм.}} = 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ ^{28, 30}, это исключение указывает на внутрисферную координацию при взаимодействии RX с M^+ и затрудненность $\text{M}^+ - \text{S}_{\text{N}}1$ -реакций, когда ион не доступен для прямого контакта с субстратом. Для других ионов металлов скорости обмена велики^{28, 30} и отклонения от корреляции (3) не наблюдаются.

ТАБЛИЦА 2

Влияние состава растворителя вода—этиловый спирт на скорость реакции между $t\text{-BuCl}$ и Cd^{2+} , 25°С

Растворитель, вес. % EtOH	D	$\lg K_{\text{MX}}$	$\lg k_1$ эксп.	$\lg k_1^{\text{a}}$ расчет, ур. (12)
30,0	61,1	2,5	$-1,7 \pm 0,1$ ¹⁹	-1,3
35,0	58,1	2,6	$-2,0 \pm 0,1$ ¹⁹	-1,6
40,0	55,0	2,7	$-2,2 \pm 0,1$ ¹⁹	-1,9
49,7	49,2	2,9	$-2,4 \pm 0,1$ ²⁷	-2,3
64,7	40,9	3,4	$-3,0 \pm 0,2$ ²⁷	-2,9

^a Теоретическое уравнение:
 $\lg (k_1/k_0 K_{\text{MX}})_{\text{теор.}} = -76/D$.

При переходе к координатам $k_1/k_0 - K_{\text{MX}}$ и при условии, что отношение k_1/k_0 и K_{MX} взяты при $\mu=0$, линии для разных $t\text{-BuX}$ сливаются (рис. 1), что ведет к корреляции большей общности, учитывающей эффекты M^+ и X^- ^{7, 23}:

$$\lg k_1/k_0 = -0,7 + 0,84 \lg K_{\text{MX}} \quad (4)$$

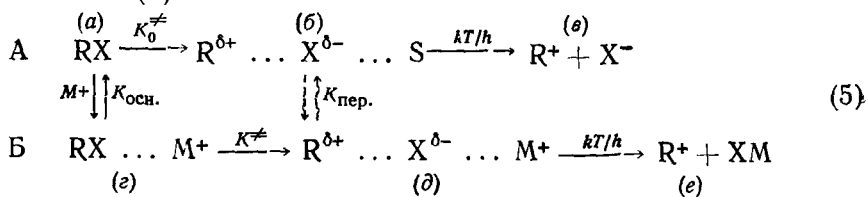
Уравнение (4) передает также эффекты растворителя для реакций $t\text{-BuCl}$ с Cd^{2+} в водном спирте (табл. 2) и применимо к реакции $t\text{-BuCl} + \text{HCl} \rightarrow t\text{-Bu}^+ + \text{HCl}_2^-$ в нитрометане²³. Во втором случае электрофил — незаряженная молекула HCl , значения k_1 , k_0 и $K_{\text{MX}} = [\text{HCl}_2^-]/[\text{HCl}][\text{Cl}^-]$ были оценены²³ по данным³¹. В апротонных средах катализ проявляется отчетливой: Li^+ ускоряет гетеролиз трифенилхлорметана в диэтиловом эфире³² и бензгидрилхлорида в 70%-ном диоксане²⁷.

Продукты реакции $t\text{-BuX}$ с M^+ подробно не изучались. Найдено, что выход изобутилена в гидролизе $t\text{-BuF}$ снижается²⁷ параллельно росту вклада $k_1[\text{M}^+]$ в общую скорость $k_0 + k_1[\text{M}^+]$. По-видимому, реакция с сильными электрофилами M^+ , в отличие от реакции с растворителем, не сопровождается элиминированием. Снижение доли элиминирования в реакциях других алкилгалогенидов с Ag^+ отмечалось в работах^{33, 34}.

III. МОДЕЛИ $\text{M}^+ - \text{S}_{\text{N}}1$ -РЕАКЦИИ

По Ингольду¹ гидролиз Me_3CX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) протекает по $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму вследствие повышенной стабильности Me_3C^+ по сравнению, например, с Me^+ , Et^+ , $i\text{-Pr}^+$ и стерической затрудненности нуклеофильной атаки на карбониевый центр.

Изложенные выше результаты показывают, что $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизм сохраняется и для индуцированных реакций. Отличие между механизмами $\text{M}^+ - \text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}1$ состоит в том, что молекула растворителя в сольватной оболочке переходного состояния заменяется ионом M^+ , имеющим более высокое сродство к X^- , и в том, что участие электрофила в $\text{M}^+ - \text{S}_{\text{N}}1$ -реакции количественно характеризуется порядком и константой скорости реакции с M^+ . Принципиальная модель $\text{M}^+ - \text{S}_{\text{N}}1$ -реакции²⁰ представлена схемой (5)



Маршрут А — медленная стадия S_N1 -сольволиза RX под действием растворителя S , включающая активационное равновесие ($a \rightarrow b$) и распад переходного состояния ($b \rightarrow e$) со скоростью kT/h ³⁵. Образование комплекса (e) дает начало индуцированной реакции (маршрут Б). Константы активационного равновесия обозначены через k_0^* и k^* , а константа равновесия образования комплекса в основном состоянии —

$$K_{\text{осн.}} = [RX \dots M^+]/[RX][M^+] \quad (6)$$

Этот механизм ведет к известному для таких реакций уравнению^{19, 20}

$$k = \frac{k_0 + k_1[M^+]}{1 + K_{\text{осн.}}[M^+]} \quad (7)$$

которое совпадает с (2) при $K_{\text{осн.}}[M^+] \ll 1$.

В работе³⁶ было сформулировано положение о равновесной сольватации переходного состояния в S_N1 -реакциях, развитием которого явилось понятие о константе равновесия переходных состояний для $M^+ - S_N1$ - и S_N1 -реакций. Учет цепочки равновесий ($b \rightleftharpoons a \rightleftharpoons e \rightleftharpoons d$) (ур. 5) позволяет заключить, что переходные состояния (b) и (d) находятся в равновесии в том смысле, что они появляются одновременно и в пропорции, отвечающей константе равновесия (8а)

$$K_{\text{пер.}} = \frac{[R^{\delta+}X^{\delta-}M^+]}{[R^{\delta+}X^{\delta-}][M^+]} \quad (8a), \quad K_{\text{мх}} = \frac{[MX]}{[M^+][X^-]} \quad (8b)$$

Частицу $R^{\delta+} \dots X^{\delta-} \dots M^+$ можно считать равновесным сольватом (комплексом) $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$ и M^+ , рассматривая M^+ как элемент среды. Численное значение $K_{\text{пер.}}$ определяется непосредственно из кинетических данных^{19, 20}

$$K_{\text{пер.}} = K_{\text{осн.}}K^*/K_0^* = k_1/k_0 \quad (9)$$

Величина, подобная $K_{\text{пер.}}$, рассматривалась и другими авторами³⁷. Сравнение формул (8а) и (8б) ведет к ряду следствий²⁰. 1) Поскольку величины $K_{\text{пер.}}$ и $K_{\text{мх}}$ имеют одинаковую размерность (M^{-1}) и описываются сходными выражениями, зависимость между ними должна быть более общей по сравнению с корреляцией (3) между k_1 и $K_{\text{мх}}$; 2) кроме того, $K_{\text{пер.}}$ и $K_{\text{мх}}$ различно зависят от ионной силы μ , поэтому для корреляции следует использовать значения $K_{\text{пер.}}$ (т. е. k_1/k_0) и $K_{\text{мх}}$, экстраполированные к $\mu=0$. Эти заключения, как показано выше (рис. 1), согласуются с экспериментом. Для всех изученных систем численные значения

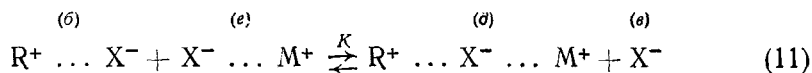
$$k_1/k_0 \leq K_{\text{мх}} \quad (10)$$

Это понятно, так как энергия взаимодействия M^+ с переходным состоянием $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$ меньше, чем с X^- .

Наклон бренстедовской корреляции $\lg k = A + \beta \lg K$ обычно указывает³⁸⁻⁴¹ на положение переходного состояния на координате реакции: при $\beta=1$ переходное состояние по своей структуре подобно конечному, при $\beta=0$ — начальному. Подразумевается, что $0 \leq \beta \leq 1$, но есть исключения⁴²⁻⁴⁷. Разделение зарядов в S_N1 -реакциях близко к полному, поэтому логично, что наклон линии (4) близок к 1. Однако численное совпадение²³ $\beta=0,84$ и $\delta=0,8$ ^{16, 48, 49} для переходного состояния гидролиза $t\text{-BuCl}$, по-видимому, случайно.

Недавно была предложена количественная модель⁸ $M^+ - S_N1$ -реакции. Для переходных состояний принято полное разделение зарядов,

$\delta=1$ (ур. 5): для реакций с растворителем переходное состояние — тесная ионная пара $R^+ \dots X^-$, для реакций с M^+ — тройник $R^+ \dots X^- \dots M^+$. Сольватация рассмотрена в рамках простой координационной модели, предполагающей, что координационное число иона и энергия локального взаимодействия ион — молекула среды одинаковы для изолированного иона, иона в паре и в тройнике. То же относится к энергии связи $M^+ \dots X^-$ в тройнике и в комплексе MX . При этих предположениях константа равновесия диспропорционирования ионных пар



равная, согласно (8а), (8б) и (9), $K=k_1/k_0K_{MX}$ не зависит от сольватационных взаимодействий и определяется только внутримолекулярными кулоновскими взаимодействиями. Итоговое уравнение

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \lg K_{MX} - \frac{Ne^2 Z_R Z_M}{2,303 RT D l_{R-M}} \quad (12)$$

включает кулоновский член, который учитывает дестабилизацию переходного состояния⁸ за счет отталкивания концевых групп R^+ и M^+ в тройнике (д) (ур. 5). В (12) N — число Авогадро, e — заряд электрона, Z_R и Z_M — заряды R и M , $l_{R-M} = r_M + 2r_X + r_R$ — расстояние между R и M , определяемое через кристаллографические радиусы ионов — r_i . При учете сложной структуры R и M кулоновский член равен $\left(-\frac{Ne^2}{2,303 RT D} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{l_{ij}} \right)$,

где i и j нумеруют локальные заряды в R и M , соответственно.

Теория ведет к ряду важных следствий. Согласно (12), k_1 строго пропорционально k_0 и K_{MX} , и зависит также от параметров переходного состояния Z_R , Z_M и l_{R-M} . Последнее обстоятельство открывает путь изучения структуры переходных состояний по кинетическим и термодинамическим данным. Существенно, что влияние реагентов и условий реакции передается на k_1 по многим каналам. Так, изменение M^+ влияет на k_1 , через K_{MX} , Z_M , l_{R-M} , изменение X^- — через k_0 , K_{MX} , l_{R-M} , изменение среды — через k_0 , K_{MX} , D . Из (12) следует

$$E_1 = E_0 + \Delta H_{MX} + \frac{Ne^2 Z_R Z_M}{l_{R-M} D} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) \quad (13)$$

где E_1 и E_0 — энергии активации реакций RX с M^+ и растворителем, $\Delta H_{MX} = 2,303 RT^2 \frac{d \lg K_{MX}}{dT}$ — энтальпия образования комплекса MX .

Для реакций незаряженных и катионных галогенидов, когда $Z_R Z_M \geq 0$, уравнение (12) ведет к правилу (10). Однако для анионных субстратов возможны случаи, когда $K_{пер} > K_{MX}$. В табл. 1 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (12) значения $\lg k_1$ для ряда систем⁸. Для $t\text{-Bu}^+$ принят⁸ радиус $r_R = 1,8 \text{ \AA}$.

Хорошее согласие расчета и эксперимента (табл. 1, 2) во всей области вариации условий — M^+ , X^- , среды — указывает на правильность исходной модели. Введение в расчет кристаллографических радиусов вместо реальных расстояний объяснено тем, что величина кулоновской поправки несильно зависит от принятой системы радиусов. Так, ошибка $\pm 0,5 \text{ \AA}$ при определении l_{R-M} ведет к ошибке в $\lg k_1$, равной только $\pm 0,1$. Выяснено также⁸, что соотношение (4) хорошо передает опытные данные (рис. 1) благодаря существованию вторичной корреляции между

кулоновским членом и $\lg K_{MX}$. Наклон этой вторичной корреляционной прямой равен $-0,16$, что отвечает разности теоретического наклона 1 и эмпирического наклона 0,84.

Данных по энергиям активации, необходимых для дальнейшей проверки теории, пока мало. Найдено, что энергии активации реакции $t\text{-BuF}$ с водой и ионами Be^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} одинаковы: $E_0 = E_1 = 25 \pm 1$ ккал/моль²⁶. Эти значения удовлетворяют уравнению (13), поскольку для фторидных комплексов указанных ионов $\Delta H_{MX} = -1 \pm 1$, а третье слагаемое в (13) при $\frac{T}{D} \frac{dD}{dT} = -1,37$ равно $-0,1$.

ТАБЛИЦА 3

S_N1 -сольволиз RCl в водно-ацетоновом (80%) растворе HgCl_2 (0,075 M), 20° 14

RCl	$k \cdot 10^{-7}$ а, сек. -1	$\frac{k-k_0}{k_0}$	r_R , Å (расчет)
$t\text{-BuCl}$	10,4	57	(1,8)
$t\text{-AmCl}$	14,7	70	2,1
Ph(Me)CHCl	4,0	100	2,5
Ph(Et)CHCl	0,93	100	2,4
$\text{Ph}(i\text{-Pr})\text{CHCl}$	0,24	120	2,7
$\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{CHCl}$	0,02	150	2,9
$(p\text{-MePh})(\text{Me})\text{CHCl}$	180	200	3,4
		2500 ^б	

^а Значения округлены. ^б Максимальное значение при $r_R = \infty$, расчет по уравнению (14).

В изложенной теории механизмы S_N1 - и $M^+ - S_N1$ -реакций $t\text{-BuX}$ рассматриваются как предельные в том смысле, что в переходном состоянии достигается полное разделение зарядов по связи $\text{R}-\text{X}$. С этой точки зрения не может быть реакций с большим S_N1 -характером, и уравнения (12), (13) должны выполняться для S_N1 -реакции других субстратов. Отклонения могут служить указанием на то, что в действительности реализуется иной механизм⁹ (раздел V).

Пропорциональность между k_0 и k_1 при вариации R для типичных S_N1 -реакций арилалкилхлоридов с HgCl_2 иллюстрируют данные Анантарамана и сотр.¹⁴ (табл. 3). В приведенном ряду k_0 и k_1 меняются в 10^4 раз, тогда как $\frac{k-k_0}{k_0} = \frac{k_1}{k_0} [M^+]$ — только в 4 раза. Остаточный эффект можно объяснить снижением кулоновского члена за счет увеличения эффективного радиуса R^+ . Электрофилом в этой системе может быть либо HgCl_2 , либо HgCl^+ ; последний присутствует в меньшей концентрации, но более активен. Для оценки сделаем грубое предположение, что в качестве электрофила выступает HgCl^+ . Тогда переходное состояние будет иметь вид $\text{R}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{Hg}^{2+} \dots \text{Cl}^-$. Исходя из этого, имеем

$$\lg \frac{k-k_0}{k_0} = \lg K_{MX} + \lg [\text{HgCl}^+] - 8,1 \left(\frac{2}{l_{\text{R-Hg}}} - \frac{1}{l_{\text{R-Cl}}} \right) \quad (14)$$

Слагаемые в скобках учитывают взаимодействия R^+ с Hg^{2+} ($l_{\text{R-Hg}} = r_R + 2r_{\text{Cl}} + r_{\text{Hg}}$) и R^+ с концевым Cl^- ($l_{\text{R-Cl}} = r_R + 3r_{\text{Cl}} + 2r_{\text{Hg}}$). Используя (14) и данные для $t\text{-BuCl}$, находим $\lg K_{MX} + \lg [\text{HgCl}^+] = 3,39$ и радиусы других катионов R^+ (последний столбец табл. 3). Полученные значения r_R

растут с увеличением размера катиона, ростом передачи положительного заряда на периферию катиона и по порядку величин кажутся разумными.

Уинстейн и сотр.⁵⁰⁻⁵³ исследовали «возвращение» ионных пар в M^+ — S_N1 -реакциях оптически активных *p*-хлорбензгидрилхлорида и экзонорборнилхлорида с $HgCl_2$ и $Hg(OAc)_2$ в водно-ацетоновом растворе

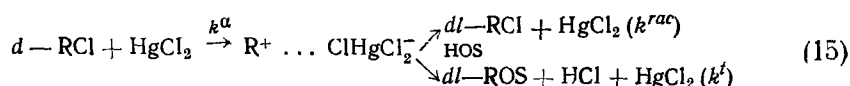
ТАБЛИЦА 4

Доля диссоциирующих ионных пар k_1^t/k_1^a и электрофильный эффект солей ртути k_1^t/k_0^t в реакциях сольволиза *p*-хлорбензгидрилхлорида и экзонорборнилхлорида

RCl	Растворитель	Соль ртути	$k_1^t/k_0^t, M^{-1}$	k_1^t/k_1^a
экзо-Норборнилхлорид	Муравьиная кислота	— $HgCl_2$	— $0,93 \cdot 10^2$	$0,25^a$ $0,51$
То же	Уксусная-кислота	— $HgCl_2$ $Hg(OAc)_2$	— $0,89 \cdot 10^2$ $1,6 \cdot 10^5$	$0,09^a$ $0,10$ $0,83$
<i>p</i> -Хлорбензгидрилхлорид	80%-ный водный ацетон	— $HgCl_2$	— $2,4 \cdot 10^3$	$0,43^a$ $0,55$

^a Значения k_0^t/k_0^a .

(80%), муравьиной и уксусной кислотах. Константы скорости речемизации (k^{rac}) и сольволиза (k^t) линейно зависят от концентрации $HgCl_2$ в области 10^{-3} — 10^{-2} М: $k = k_0 + k_1[HgCl_2]$, что отвечает уравнению (2). Предполагается, что каждый акт ионизации (k^a) ведет к рацемизации⁵³:

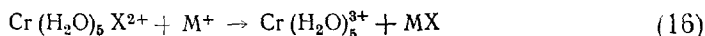


Тогда $k^a = k^{rac} + k^t$ и можно оценить долю диссоциирующих k^t/k^a и возвращающихся k^{rac}/k^a тесных ионных пар*. В табл. 4, составленной по данным⁵¹⁻⁵³, приведены доли диссоциирующих ионных пар в реакциях RCl с растворителем, $HgCl_2$ и $Hg(OAc)_2$. Хотя электрофильный эффект для $HgCl_2$ (k_1^t/k_0^t) достигает 10^2 — 10^3 М⁻¹, доля диссоциирующих ионных пар составляет 10—50% для разных сред и мало меняется при переходе от реакции с растворителем к реакции с $HgCl_2$. Это обстоятельство показывает, что ускорение S_N1 -реакций при добавках электрофила происходит главным образом за счет увеличения скорости ионизации k^a , а не благодаря торможению возвращения ионных пар, как иногда предполагают⁵⁴. Доля диссоциирующих ионных пар в реакции экзонорборнилхлорида с $Hg(OAc)_2$ в уксусной кислоте больше. Ацетат ртути ускоряет реакцию не только как более сильный электрофил по сравнению с $HgCl_2$, но и благодаря подводу ионов OAc^- к R^+ .

* Если возвращение ионных пар к исходному субстрату происходит с частичным сохранением конфигурации, то k^a дает нижний предел скорости ионизации RX. Сравнением скорости рацемизации и изотопного обмена хлора между RCl и $Hg^{36}Cl_2$ показано⁵¹, что *p*-хлорбензгидрилхлорид регенерируется из ионной пары $R^+(HgCl_3)^-$, в которой три атома хлора эквивалентны.

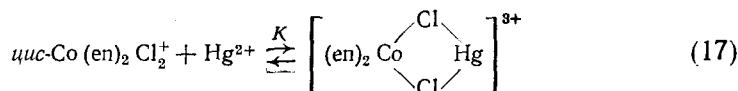
IV. $M^+ - S_N1$ -ГИДРОЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ

Наибольший интерес представляют реакции аквотации октаэдрических комплексов Co^{III} , Cr^{III} и др., которые, как полагают, в отсутствие ионов металлов протекают по механизму S_N1 (или диссоциативному) ^{28, 41}. Аквотация $Cr(H_2O)_4Cl_2^+$ и $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$ ускоряется ионами Ag^+ , Hg^{2+} ^{55, 56}. Взаимодействие $Cr(H_2O)_4Cl_2^+$ с Hg^{2+} и $HgCl^+$ идет значительно быстрее, чем с $HgCl_2$ и $HgCl_3^-$. Аналогично, скорость реакции $Fe(H_2O)_5Cl^{2+}$ с $TiCl_n^{+(3-n)}$ снижается с ростом n от 0 до 3 ⁵⁷. В этих же рядах снижается устойчивость образующихся галогенидных комплексов. Распределение продуктов $[Cr(H_2O)_6^{3+}]/[Cr(H_2O)_5(CH_3OH)^{3+}]$ сольволиза $Cr(H_2O)_5X^{2+}$ ($X=Cl, Br, I$) в водно-метанольных средах, катализируемого ионами Ti^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , не меняется при вариации X^- и M^+ , что рассматривается как доказательство S_N1 -механизма с медленной стадией



и последующими быстрыми конкурентными реакциями $Cr(H_2O)_5^{3+}$ с H_2O и $MeOH$ ⁵⁸. Изучено фракционирование ^{18}O в продуктах гидролиза $Co(NH_3)_5X^{2+}$ ($X=Cl, Br, I$) под действием Ag^+ , Hg^{2+} , Ti^{3+} ⁵⁹. В реакции с Hg^{2+} образуется $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$, обогащенный в 1,012 раза изотопом ^{18}O по сравнению с содержанием ^{18}O в растворителе. Поскольку эффект не зависит от X^- , сделан вывод об S_N1 -механизме. В реакциях с Ag^+ и Ti^{3+} коэффициенты фракционирования меньше и зависят от X , что указывает на возможный вклад S_N2 -механизма. Полагают, что в реакции с Ti^{3+} атакующая молекула воды приходит из внутренней сферы Ti^{3+} ⁵⁹.

При постоянной ионной силе реакции индуцированной аквотации обычно имеют первый порядок по субстрату и первый по M^+ (см., например ^{59, 60}). Реакция отрыва первого Cl^- от *цис*- $Co(en)_2Cl_2^+$ (но не от *транс*-изомера) включает стадию образования стабильного интермедиата



с $K=650 M^{-1}$ ⁶⁰. Ti^{3+} в отличие от Hg^{2+} в тех же условиях не дает такого комплекса ⁶¹. Замещение Cl^- в (ЭДТА) $CoCl_2^{2-}$ карбоксильной группой ЭДТА катализируется ионами металлов, образующими устойчивые комплексы с Cl^- ⁶²⁻⁶⁴. Отмечена корреляция между скоростью реакции и K_{MX} ⁶⁴; из кинетических данных найдены константы равновесия образования интермедиатов. Однако реакция осложнена протолитическим равновесием, в котором участвует не связанная с Co^{3+} карбоксильная группа ЭДТА, и координацией этого лиганда с M^+ .

Гидролиз неорганических фторидов, как и органических, катализируется кислотами ($M^+=H^+$). Изучался кислотный гидролиз $Co(NH_3)_5F^{2+65}$, *цис*- и *транс*- $Co(en)_2F_2^{+66}$, *цис*- $Cr(en)_2F_2^{+67}$, $Cr(H_2O)_5 \cdot F^{2+68}$, $Co(tren)_2F_2^{+69}$ ($tren=N(EtNH_2)_3$) и др. Предполагают, что реакции идут через протонирование фтора. В случае $Co(tren)_2F_2^+$ образование интермедиата обнаружено на основании кинетических данных. Для кислотного гидролиза PF_6^- в диапазоне 2—10 М HCl отмечена линейная зависимость $\lg k$ от H_0 с наклоном —0,97 ⁷⁰. Аквотация $Co(NH_3)_5Fe^{2+}$ ускоряется Th^{4+} ⁷¹, а гидролиз XeF_2 — ионами Th^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , La^{3+} ⁷² в качественном соответствии с рядом устойчивости их фторидных комплексов. Кларк и Джонс нашли, что Zr^{4+} , Th^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+} индуцируют гидролиз BF_4^- , PF_6^- , $As(OH)F_5^-$, AsF_6^- в сильноокислых средах ⁷³. Комплексы Fe^{3+} индуцируют гидролиз $As(OH)F_5^-$ ⁷⁴. Полагают, что все эти реакции идут через прямое взаимодействие M^+ с фторидным лиган-

дом^{71, 73}, и что эти реакции подобны расщеплению связи Co—Cl с ионом Hg²⁺⁷⁴. Хелатные комплексы Cu²⁺, Th⁴⁺, Zr⁴⁺ — катализаторы гидролиза (*i*-PrO)₂POF и (*i*-Pr)(CH₃)POF (зарина)⁷⁵⁻⁷⁷. Механизм этих реакций сложный.

Уже подчеркивалась недостаточность простой классификации S_N1 — S_N2 для неорганических комплексов^{41, 78}. Тем не менее, изложенные результаты указывают на определенную аналогию кинетики, механизма

ТАБЛИЦА 5

Аквотация галогенидных комплексов, индуцированная ионами металлов (25°, водные растворы, ионная сила μ)

Комплекс	M+	μ	k ₁ , M ⁻¹ сек ⁻¹	k ₀ , сек ⁻¹	lg k ₁ /k ₀	Ссылки ^a на литературу
1	2	3	4	5	6	7
Co(NH ₃) ₅ F ²⁺	Th ⁴⁺	2	0,031	4,7 · 10 ⁻⁸⁶	5,82	71/28
Co(NH ₃) ₅ F ²⁺	H ⁺	0,11	1,1 · 10 ⁻⁴	8,6 · 10 ⁻⁸	3,10	65/28
цис-Co(en) ₂ F ²⁺	H ⁺	0,01	3,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻⁶	3,00	66/66
транс-Co(en) ₂ F ²⁺	H ⁺	0,1	8,2 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁶	1,9	66/66
Co(H ₂ O) ₅ F ²⁺	H ⁺	1,0	1,4 · 10 ⁻⁸	6,2 · 10 ⁻¹⁰	1,34	68/28
Cr(tren)Fe ₂ ⁺	H ⁺	0,5	3,5 · 10 ⁻³	9,0 · 10 ⁻⁶	2,58	69/69
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	Hg ²⁺	2,0	0,55 ^B	6,0 · 10 ^{-6B}	4,96	61/28
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	HgCl ⁺	2,0	0,59 ^B	6,0 · 10 ^{-6B}	4,99	61/28
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	Tl ³⁺	2,0	0,034 ^B	6,0 · 10 ^{-6B}	3,75	61/28
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	TlCl ²⁺	2,0	0,012 ^B	6,0 · 10 ^{-6B}	3,30	61/28
цис-Co(en) ₂ (NH ₃)Cl ²⁺	Hg ²⁺	1,0	1,5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷	4,5	60/28
транс-Co(en) ₂ (NH ₃)Cl ²⁺	Hg ²⁺	1,0	4,6 · 10 ⁻³	3,4 · 10 ⁻⁷	4,13	60/28
цис-Co(en) ₂ (H ₂ O)Cl ²⁺	Hg ²⁺	1,0	4,2 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻⁶	4,41	60/28
транс-Co(en) ₂ (H ₂ O)Cl ²⁺	Hg ²⁺	1,0	1,3 · 10 ⁻²	2,5 · 10 ⁻⁶	3,74	60/28
цис-Co(en) ₂ Cl ₂ ⁺	Hg ²⁺	1,0	200	2,4 · 10 ⁻⁴	5,92	60/28
транс-Co(en) ₂ Cl ₂ ⁺	Hg ²⁺	1,0	3,8	3,5 · 10 ⁻⁵	5,04	60/28
цис-Co(en) ₂ Cl ₂ ⁺	HgCl ⁺	1,0	240	2,4 · 10 ⁻⁴	6,00	60/28
цис-Co(en) ₂ Cl ₂ ⁺	Tl ³⁺	1,0	17	2,4 · 10 ⁻⁴	4,84	61/28
транс-Co(en) ₂ Cl ₂ ⁺	Tl ³⁺	1,0	0,45	3,5 · 10 ⁻⁵	4,11	61/28
цис-Co(en) ₂ (Py)Cl ²⁺	Hg ²⁺	1,0	1,5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷	4,5	60/60
транс-Co(en) ₂ (N ₃)Cl ⁺	Hg ²⁺	1,0	19	2,2 · 10 ⁻⁴	4,93	60/28
цис-Co(en) ₂ (NO ₂)Cl ⁺	Hg ²⁺	1,0	78	1,1 · 10 ⁻⁴	5,85	60/28
транс-Co(en) ₂ (NO ₂)Cl ⁺	Hg ²⁺	1,0	77	9,8 · 10 ⁻⁴	4,90	60/28
цис-Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂ ⁺	* HgCl ⁺	0,50	50	4,3 · 10 ⁻⁵	6,06	80/28
транс-Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂ ⁺	HgCl ⁺	0,50	67	8,3 · 10 ⁻⁵	5,91	80/28
транс-Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂ ⁺	Hg ²⁺	0,50	31	8,3 · 10 ⁻⁵	5,57	81/28
Cr(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	Hg ²⁺	2,0	8,7 · 10 ⁻²	7,3 · 10 ⁻⁶	4,08	82/28
Cr(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	HgCl ⁺	2,0	0,10	7,3 · 10 ⁻⁶	4,14	82/28
цис-Co(en) ₂ (NH ₃)Cl ²⁺	Hg ²⁺	0,2	5,7 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻⁷	4,01	84/83
цис-Co(en) ₂ (MeNH ₂)Cl ²⁺	Hg ²⁺	0,2	1,5 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻⁷	4,57	84/83
цис-Co(en) ₂ (EtNH ₂)Cl ²⁺	Hg ²⁺	0,2	8,8 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻⁷	4,77	84/83
цис-Co(en) ₂ (<i>n</i> -PrNH ₂)Cl ²⁺	Hg ²⁺	0,2	1,0 · 10 ⁻²	3,2 · 10 ⁻⁷	4,49	84/83
цис-Co(en) ₂ (<i>i</i> -PrNH ₂)Cl ²⁺	Hg ²⁺	0,2	5,4 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻⁶	4,65	84/83
Fe(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	HgCl ⁺	0,5	1,7 · 10 ⁷	12	6,15	85/85
Fe(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	HgCl ₂	0,5	8,5 · 10 ²	12	1,85	85/85
Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂ ⁺	Ag ⁺	6	3,7 · 10 ⁻²	6 · 10 ⁻⁵	2,8	55/28
Cr(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	Ag ⁺	6	1,1 · 10 ⁻⁴	2,8 · 10 ⁻⁷	2,61	55/28
Cr(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	Hg ²⁺	1,0	4,8 · 10 ⁻²	2,8 · 10 ⁻⁷	5,23	56/28
Cr(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	HgCl ⁺	1,0	0,11	2,8 · 10 ⁻⁷	5,57	56/28
Ru(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	Hg ²⁺	0,17	9,0 · 10 ⁻⁴	3,8 · 10 ⁻⁸	4,37	86/86
Co(NH ₃) ₅ Br ²⁺	Hg ²⁺	0,03	12	6,3 · 10 ⁻⁶	6,28	87/28

^a Первая ссылка относится к k₁, вторая — к k₀. ^б При 20,5°. ^в При 35°.

и движущих сил $M^+—S_N1$ гидролиза органических и неорганических галогенидов. В табл. 5 собраны значения k_1 и k_0 для аквотации катионных комплексов. Показано, что зависимость между этими величинами близка к уравнению (4) для $t\text{-BuX}^{79}$, причем согласие улучшается при введении дополнительного члена, включающего произведение зарядов Z_1Z_2 и учитывающего кулоновское отталкивание реагентов. Ранее предположение о роли кулоновского отталкивания сделали Сайкс и сотр.⁶¹ для

ТАБЛИЦА 6

Расчет скоростей $M^+—S_N1$ гидролиза BF_4^- и PF_6^-
(водные растворы, 25°, k_1 в $M^{-1} \text{сек}^{-1}$, k_0 в сек^{-1})

Ион	$BF_4^- \lg k_0 = -7,0^{88}$		$PF_6^- \lg k_0 = -10,9^{89}$	
	$\lg k_1$ эксп.	$\lg k_1$ расчет, ур. (12)	$\lg k_1$ эксп.	$\lg k_1$ расчет, ур. (12)
H^+	-3,9	-3,7	-6,8	-7,6
Be^{2+}	-1,0	-1,4	-4,3	-5,3
Al^{3+}	-0,8	0,0	-4,0	-3,9
Th^{4+}	+0,2	+1,8	-3,2	-2,1

объяснения большей активности Hg^{2+} по сравнению с Tl^{3+} вопреки порядку K_{MX} для $HgCl^+$ и $TlCl^{2+}$ в гидролизе $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, *цис*-, *транс*- $Co(en)_2Cl_2^+$.

Для данных, приведенных в табл. 5, как и следовало ожидать, неравенство (10) выполняется. Примечательно, что отношение k_1/k_0 для *цис*-комплексов во всех случаях больше, чем для *транс*-изомеров⁷⁹.

Общая обработка результатов табл. 5 по уравнению (12) невозможна: в случае одноименно заряженных реагентов эффекты ионной силы, различные для разных систем, могут вести к завышению $\lg k_1$ на 1—2 единицы. Тем не менее, применимость теоретических подходов к $M^+—S_N1$ -реакциям неорганических галогенидов показана на ряде примеров⁸. Индуцированный гидролиз BF_4^- и PF_6^- изучен⁷³ в среде HCl (1—2 M) без экстраполяции к $\mu=0$; точность данных оценить трудно. В обоих случаях вероятен S_N1 -механизм, поскольку центральные атомы в BF_4^- и PF_6^- закрыты для S_N2 -атаки. Для расчетов приняты ковалентные модели переходных состояний: $F_3B...F...M^+$ и $F_5P...F...M^+$. В этом случае теоретическое уравнение имеет вид $k_1=k_0K_{MX}$. Результаты даны в табл. 6. Ионные модели переходных состояний этих реакций $(F^-)_3B^+...F...M^+$ и $(F^-)_5P^{3+}...F...M^+$ при $r_F=1,33$; $r_B=0,20$ и $r_P=0,35$ Å приводят к значениям k_1 , заниженным на 1—2 порядка. Согласно рассчитанных и опытных значений k_1 показано⁸ также для реакций $Co(NH_3)_5Br^{2+}$ и $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ с Hg^{2+} . Эти реакции изучены при низкой ионной силе (табл. 5). Теоретическое уравнение для ионной модели переходного состояния $(NH_3)_5M^{3+}...X...Hg^{2+}$ имеет вид $(\lg k_1/k_0K_{MX})_{\text{теор.}} = -27,9/l_{M-Hg}$.

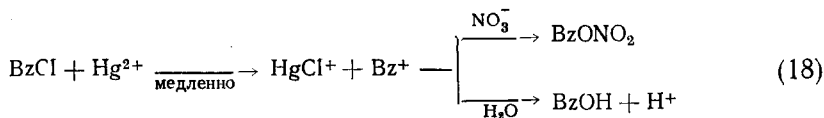
Для широкой проверки теории необходимо располагать данными, экстраполированными к $\mu=0$, а также сведениями о реальной геометрии комплексов и делокализации зарядов на лиганды. Не исключено, что развитый подход при точных значениях k_0 , k_1 и K_{MX} может дать ценную информацию о структуре переходных состояний.

Рассмотренные закономерности реакций отрыва X ионами металлов, вероятно, можно распространить на отрыв других групп. Как и в случае галогенидов, движущая сила таких реакций — образование прочных

связей металла с отщепляемой группой. Аквотация $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ускоряется солями Hg^{2+} , Ag^{+90} , аквотация CrCN^{2+91} , CrSCN^{2+} и $\text{CrNCS}^{2+92,93}$ — солями Hg^{2+} , аквотация $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Co}_3^{+}$ — солями Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+94} . Ионы Ag^{+} и Hg^{2+} вследствие высокого сродства к атому серы ускоряют реакции, идущие с разрывом связей P—S^{95} и C—S^{96-99} . Кинетика и механизм этих реакций изучены еще недостаточно.

V. M^{+} — $\text{S}_\text{N}2$ -РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Ускорение реакций перв. и втор. RX при участии $\text{Ag}^{+100-108}$ и $\text{Hg}^{2+4, 109-112}$ (см. также ^{2, 3}) первоначально обсуждали в рамках гипотезы Ингольда¹ об изменении механизма $\text{S}_\text{N}2 \rightarrow \text{Ag}^{+} - \text{S}_\text{N}1$ (или $\text{Hg}^{2+} - \text{S}_\text{N}1$) под действием M^{+} . Например, реакция бензилхлорида BzCl с $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в водном диоксиде была представлена схемой⁴:



Механизм $\text{M}^{+} - \text{S}_\text{N}1$ предложен также для реакций перв. RBr с $\text{Hg}^{2+111, 112}$, но последовательность скоростей $\text{EtBr} > n\text{-PrBr} > i\text{-BuBr}^{111}$ свидетельствует, что происходит нуклеофильная атака. С другой стороны, случаи перегруппировки и рацемизации алкильной группы^{1, 3, 113}, указывающие на промежуточное образование ионной пары, могут быть следствием того, что медленная реакция с растворителем в тех же условиях, но без M^{+} , также протекает по $\text{S}_\text{N}1$ -механизму. В ряде последующих работ¹¹⁴⁻¹²¹ предпринимали попытки доказать участие нуклеофила в реакциях перв. и втор. RX с Ag^{+} , однако трудно было различить роль аниона (NO_2^{-} , NO_3^{-} , ClO_4^{-}) как нуклеофила и как лиганда, изменяющего активность M^{+} . Кроме того, реакции обычно изучали в неводных или в маловодных средах, где эффекты ассоциации ионов существенны.

Кинетика гидролиза MeX , EtX и $i\text{-PrX}$ с M^{+} в водных растворах детально исследована в работах^{9, 122-129}, см. также¹³⁰. Результаты суммированы в табл. 7. Внешне эти реакции подобны $\text{M}^{+} - \text{S}_\text{N}1$ -реакциям $t\text{-BuX}$: кинетика в большинстве случаев передается уравнением (2); активны M^{+} , образующие устойчивые комплексы MX , в частности Ag^{+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ti^{3+} ; для электрофилов одного заряда и данного R зависимость $\lg(k_i/k_0)$ от $\lg K_{\text{MX}}$ близка к линейной^{125, 126}. Однако были выявлены существенные отличия. Опытные значения $\lg(k_i/k_0)$ меньше рассчитанных по уравнению (4) (рис. 2). Отклонения растут с ростом $\text{S}_\text{N}2$ -характера реакций, т. е. в ряду $i\text{-Pr} < \text{Et} < \text{Me}$, и с увеличением заряда иона металла M^{+} . Ион Ti^{3+} менее активен, чем Hg^{2+} , хотя льюисова кислотность Ti^{3+} выше (табл. 1). Поправка на кулоновскую дестабилизацию переходного состояния (раздел III) недостаточна для объяснения отклонений, достигающих 4—6 единиц $\lg(k_i/k_0)$ для Hg^{2+} и Ti^{3+} .

Поэтому рассматриваемые реакции были отнесены⁹ к $\text{M}^{+} - \text{S}_\text{N}2$ -типу, движущая сила которых — электрофильное содействие гетеролизу связи C—X с одновременной атакой нуклеофила на карбониевый центр. Поскольку связи в переходном состоянии $\text{H}_2\text{O}^{+\delta\text{H}} \dots \text{C}^{+\delta\text{C}} \dots \text{X}^{-\delta\text{X}} \dots \text{M}^{+}$ частично ковалентны (предполагается, что $\delta < 1$) возможна передача электронного влияния по индукционному механизму. Смещение электронов к M^{+} снижает электронную плотность на связи $\text{H}_2\text{O} \dots \text{C}$ в переходном состоянии, что ведет к уменьшению $\text{S}_\text{N}2$ -характера реакции. Этот эффект, на-

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости $M^+ - S_N2$ -реакций, водные растворы, нулевая ионная сила, 25°
(k_0 в сек.⁻¹, k_1 в M^{-1} сек.⁻¹)

Реакция	Ссылки на литературу	$\lg k_0^{131,132}$	$\lg k_1$	
			эксп.	расчет по ур. (19)
1	MeCl+Hg ²⁺	125	-7,62	-5,2
2	MeBr+Hg ²⁺	125	-6,39	-2,5
3	MeI+Ag ⁺	127	-7,13	-2,6
4	MeI+2Ag ⁺	127	-7,13	-0,8 ^a
5	MeI+Hg ²⁺	125	-7,13	+0,1
6	EtCl+Hg ²⁺	125	-7,70	-4,7
7	EtBr+2Ag ⁺	123	-6,42	-2,7 ^a
8	EtBr+Pb ²⁺	126	-6,42	-6,6
9	EtBr+Cd ²⁺	126	-6,42	-6,5
10	EtBr+Hg ²⁺	122, 126	-6,42	-1,8
11	EtBr+Tl ³⁺	128	-6,42	-3,9
12	EtI+Ag ⁺	129	-6,82	-1,8
13	EtI+2Ag ⁺	129	-6,82	-0,1 ^a
14	EtI+Hg ²⁺	125	-6,82	+1,2
15	<i>i</i> -PrCl+Hg ²⁺	125	-6,67	-2,2
16	<i>i</i> -PrCl+Tl ³⁺	128	-6,67	-2,8
17	<i>i</i> -PrBr+Ag ⁺	129	-5,42	-2,2
18	<i>i</i> -PrBr+2Ag ⁺	129	-5,42	-0,7 ^a
19	<i>i</i> -PrBr+Cd ²⁺	126	-5,42	-5,0
20	<i>i</i> -PrBr+Hg ²⁺	125	-5,42	+0,9
21	<i>i</i> -PrBr+Tl ³⁺	128	-5,42	-0,4

^a $\lg k_2$ (M^{-2} , сек.⁻¹.)

званный⁹ «индуктивным торможением», должен быть максимальным для MeX, когда перекрытие орбиталей по связи $H_2O \cdots \overset{\vee}{C}$ наибольшее, и для многозарядных ионов, например Tl³⁺, с большим сродством к электрону.

Влияние R, X и M⁺ в M⁺-S_N2-реакциях (см. табл. 7) передается уравнением⁹

$$\lg(k_1/k_0) = \lg K_{MX} - P_R \cdot P_X \cdot P_M \quad (19)$$

где P_R , P_X , P_M — положительные константы, зависящие от свойств R, X и M⁺, соответственно. Суммарный эффект M⁺ определяется конкуренцией электрофильного связывания X⁻, что учтено членом $\lg K_{MX}$, как и для *t*-BuX, и индуктивного торможения ($P_R \cdot P_X \cdot P_M$). Уравнение (19) ведет к корреляциям (20) — (22)

$$\left(\lg \frac{k_1}{k_0 K_{MX}} \right)_{R_1} = \frac{P_{R_1}}{P_{R_2}} \left(\lg \frac{k_1}{k_0 K_{MX}} \right)_{R_2}, \text{ вариация X, M}^+ \quad (20)$$

$$\left(\lg \frac{k_1}{k_0 K_{MX}} \right)_{X_1} = \frac{P_{X_1}}{P_{X_2}} \left(\lg \frac{k_1}{k_0 K_{MX}} \right)_{X_2}, \text{ вариация R, M}^+ \quad (21)$$

$$\left(\lg \frac{k_1}{k_0 K_{MX}} \right)_{M_1} = \frac{P_{M_1}}{P_{M_2}} \left(\lg \frac{k_1}{k_0 K_{MX}} \right)_{M_2}, \text{ вариация R, X} \quad (22)$$

допускающим прямую проверку (рис. 3—5). В табл. 8 приведены значения P_R , P_X и P_M , определенные⁹ при следующих условиях стандартизации: $P_{Br} \equiv 1$ и $P_{Hg} \equiv 12,8$; а в табл. 1 — значения k_i , рассчитанные по уравнению (19), сопоставлены с экспериментальными. Для $M^+ - S_N1$ -реакций $t\text{-BuX}$ (если пренебречь кулоновским отталкиванием) $P_R = 0$.

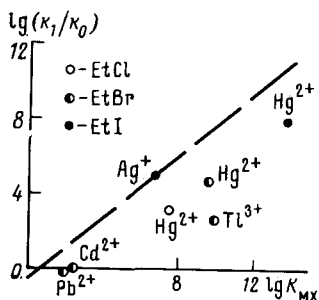


Рис. 2

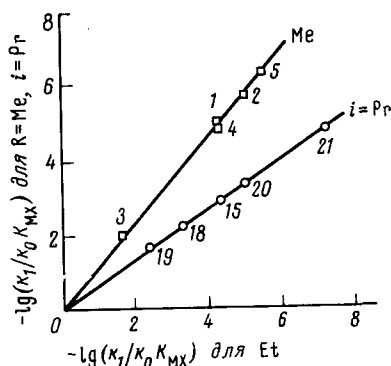


Рис. 3

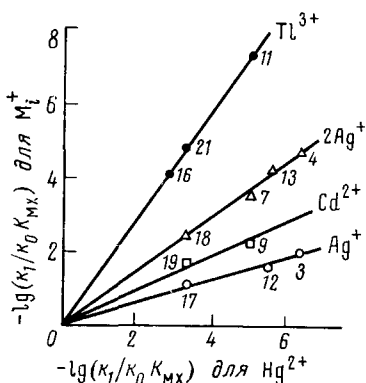


Рис. 4

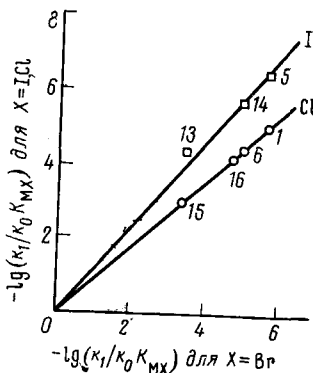


Рис. 5

Рис. 2. Сравнение данных $\lg(k_1/k_0)$ для реакций $EtX + M^+$ с корреляцией (4) для $t\text{-BuX}$ (пунктир).

Рис. 3. Корреляция между величинами $\lg(k_1/k_0 K_{MX})$ для MeX , $i\text{-PrX}$ и EtX , вариация M^+ и X . Для реакций RX с двумя ионами Ag^+ вместо k_1 и K_{MX} взяты k_2 и K_{Ag_2X} . Нумерация как в табл. 7.

Рис. 4. Корреляция между величинами $\lg(k_1/k_0 K_{MX})$ для Tl^{3+} , $2Ag^+$, Cd^{2+} , Ag^+ и для Hg^{2+} , вариация R и X .

Рис. 5. Корреляция между величинами $\lg(k_1/k_0 K_{MX})$ для I , Cl и Br , вариация R и M^+ .

Правильность интерпретации P_M как индукционной константы иона M^+ подтверждается сравнением⁹ P_M и константы равновесия $K'_{MOH} = [MOH] \cdot [H_2O]/[M^+][OH^-]$, которая определяется, в основном, переносом заряда в акво-ионе $\begin{matrix} H \\ \diagup \\ N \end{matrix} \rightarrow O \rightarrow M^+$, и корреляцией P_M со сродством к электрону ионов M^+ в газовой фазе.

Изложенные результаты указывают на существование широкого спектра S_N2 -реакций в зависимости от перекрывания орбиталей нуклео-

фила и $R^{+\delta}$ в переходном состоянии, причем S_N1 -реакции отвечает предел, когда действие нуклеофила-растворителя ограничивается сольватацией. Перекрытие орбиталей определяется нуклеофильностью среды и природой R и, по крайней мере в области от H_2O до Tl^{3+} , мало зависит от силы электрофила. Небольшое снижение S_N2 -характера реакции за счет индуктивного влияния M^+ отмечено выше. С таким заключением

ТАБЛИЦА 8

Значения параметров P_R , P_X и P_M для M^+-S_N2 -реакций⁹

$\begin{matrix} R \\ P_R \end{matrix}$	$\begin{matrix} i\text{-Pr} \\ 0,261 \pm 0,004 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Et \\ 0,386 \pm 0,005 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Me \\ 0,440 \pm 0,002 \end{matrix}$			
$\begin{matrix} X \\ P_X \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl \\ 0,862 \pm 0,004 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Br \\ (1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} I \\ 1,13 \pm 0,04 \end{matrix}$			
$\begin{matrix} M^+ \\ P_M \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ag^+ \\ 4,2 \pm 0,3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Pb^{2+} \\ 5,7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cd^{2+} \\ 6,3 \pm 0,5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2Ag^+ \\ 9,5 \pm 0,3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Hg^{2+} \\ (12,8) \end{matrix}$	$\begin{matrix} Tl^{3+} \\ 18,6 \pm 0,2 \end{matrix}$

согласуются данные о реакциях RX с $NaNO_2$ и $AgNO_2$, лежащие в основе правила Корнблума^{114, 133, 134}. Поскольку электрофилы ускоряют S_N1 -реакции сильнее, чем S_N2 -реакции (рис. 2), возможны следующие изменения механизмов под действием M^+ :

реакция с растворителем		реакция с M^+ в той же среде
S_N1	I $\xrightarrow{\quad}$	M^+-S_N1
	III \nearrow	
S_N2	II $\xrightarrow{\quad}$	M^+-S_N2

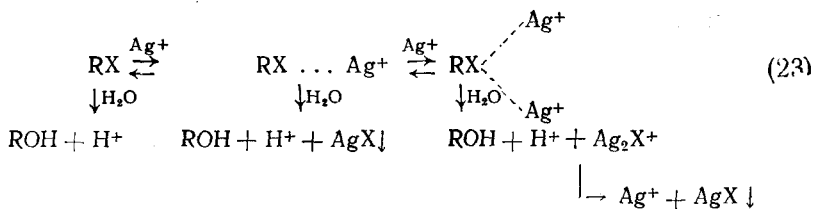
Переход III, отвечающий S_N2 -реакциям с малым перекрытием орбиталей, еще не доказан, но не исключено, что такой случай реализуется в сольволизе n -PrBr в 90% $HCOOH$ при участии Hg^{2+} , когда образование i -PrOH может быть объяснено¹¹³ только 1—2 гидридным сдвигом в n -Pr⁺. Другой подход^{135—139}, трактующий кинетику реакций перв. и втор. RX с нуклеофилом N^- в рамках общей схемы S_N1 -реакций $RX \rightleftharpoons R^+ \dots X^- \rightarrow RN + X^-$, кажется менее вероятным, учитывая изложенные выше различия M^+-S_N1 и M^+-S_N2 -реакций и то обстоятельство, что переходное состояние $N^- \dots R^{+\delta} \dots X^{-\delta}$ для S_N2 -реакций должно быть более стабилизированным по сравнению с тесной ионной парой $R^+ \dots X^-$. Переход III можно ожидать также для изопропил- и бензилгалогенидов. Действительно, данные для гидролиза i -PrX под действием M^+ (табл. 7) передаются уравнениями (4) и (12) для M^+-S_N1 -реакций, хотя и менее точно, чем уравнением (19). Этот факт можно интерпретировать как указание на промежуточный между M^+-S_N1 и M^+-S_N2 характер механизма для i -PrX. Образование пропилена в гидролизе i -PrBr под действием Ag^+ ¹²⁹ согласуется и с M^+-E2 -механизмом, и с элиминированием из ионной пары. Электрофильное содействие ионов металлов гидролизу BzF ^{140, 141} приближенно передается корреляцией (4) для M^+-S_N1 -реакций^{26, 27}.

Отметим, что рассматриваемая модель $M^+—S_N2$ -реакций эквивалентна пуш-пульному механизму Свена, предложенному в 1948 г.^{142, 143}. Однако только при использовании аква-ионов металлов появилась принципиальная возможность изучить роль электрофила при закрепленных нуклеофиле и среде.

VI. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С ИОНАМИ Ag^+

До последнего времени механизм реакций алкилгалогенидов с солями серебра^{11, 54, 100–108, 114–121, 130, 144–151} оставался невыясненным из-за сложности кинетики, особенно в неводных средах, и необычных порядков реакции по Ag^+ : от 0 до 2 и более высоких, включая дробные. Традиционное объяснение^{114, 116–121, 130, 152} этих аномалий — нуклеофильное содействие анионов (NO_3^- , ClO_4^-), влияние ионной силы и эффекты, связанные с ассоциацией ионов в малополярных растворителях. Предположение о существенном ускорении этих реакций осадками галогенидов серебра^{1, 3} позднее не подтвердилось^{54, 123, 118–121, 130, 153}.

Детальное изучение кинетики гидролиза $t\text{-BuCl}$ ²⁵, $i\text{-PrBr}$ ¹²⁹, $EtBr$ ¹²³, EtI ¹²⁹ и MeI ¹²⁷ под действием Ag^+ в водных средах позволило заключить, что указанные осложнения — следствие особого механизма, включающего образование интермедиатов с участием одного или двух ионов Ag^+ :



Такому механизму отвечает кинетическое уравнение^{24, 123}:

$$k \equiv -\frac{1}{[RX]} \frac{d[RX]}{dt} = \frac{k_0 + k_1[Ag^+] + k_2[Ag^+]^2}{1 + K_{\text{осн.}}[Ag^+]} \quad (24)$$

где k_0 , k_1 и k_2 — константы скорости реакций с растворителем, одним и двумя ионами Ag^+ , $K_{\text{осн.}} = [RX \cdots Ag^+]/[RX][Ag^+]$ — константа устойчивости интермедиата $RX \cdots Ag^+$. Предполагается^{123, 127, 129}, что концентра-

ция интермедиата $RX \cdots Ag^+$ неизмеримо мала. Интермедиаты указанных типов в $M^+—S_N1$ -реакциях ($R=t\text{-Bu}$) диссоциируют с образованием R^+ , а в $M^+—S_N2$ -реакциях ($R=Me, Et, i\text{-Pr}$) подвергаются нуклеофильной атаке водой, но стадийная схема (23) для обоих случаев одинакова. Были разработаны^{19, 24, 26} распределительные кинетические методы, позволяющие наряду с k определять растворимость субстратов, зависящую от комплексообразования RX с Ag^+ .

Ниже приведены значения $K_{\text{осн.}}$ для комплексов $RX \cdots Ag^+$ вместе с данными для кинетически стабильных частиц $CH_2X_2 \cdots Ag^+$, полученными спектрофотометрическим методом (водные растворы, 25°):

субстрат	MeI ¹²⁷	EtI ¹²⁹	$EtBr$ ¹²³	$i\text{-PrBr}$ ¹²⁹	CH_2Cl_2 ¹⁵⁴	CH_2Br_2 ¹⁵⁴	CH_2I_2 ¹⁵⁴
$K_{\text{осн.}}, M^{-1}$	15	32	1,6	4,2	0,1	0,5	20,2

Устойчивость комплексов растет в рядах $Cl < Br < I$ и $Me < Et < i\text{-Pr}$. Образование их — следствие низкой энергии гидратации иона Ag^+ и сравнительно высокого сродства Ag^+ к галоиду. Комплексообразование RX

с Hg^{2+} значительно слабее^{122, 125}, хотя устойчивость HgX^+ выше, чем AgX . Отмечалось¹⁵⁵ образование комплекса HgCl_2 с PhCH_2Br . В неводных средах комплексы RX с Ag^+ ^{149, 150} и другими кислотами Льюиса (см. обзоры^{156, 157}) наблюдались неоднократно.

Значения k_1 и k_2 даны в табл. 7. Реакции I порядка по Ag^+ не отличаются от реакций RX с другими ионами металлов. Маршруты II порядка (2Ag^+ , табл. 7) реализуются^{9, 25, 123, 127} вследствие высокой устойчивости комплексов Ag_2X^+ с анионом в качестве центра координации. Состав, устойчивость и строение комплексов такого класса: Ag_2X^+ , Ag_3X^{2+} , Hg_2X^{3+} , Cd_2X^{3+} и ряда других, широко обсуждались^{158–161}.

Реакции с участием двух ионов Ag^+ — еще один пример общности корреляции между скоростью индуцированных реакций отрыва X^- и устойчивостью комплексов, образующихся в лимитирующей стадии. Переходные состояния $\text{R}^+ \dots \text{X}^- \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Ag}^+ \\ \searrow \text{Ag}^+ \end{smallmatrix}$ или $\text{H}_2\text{O} \dots \text{R}^{+\delta} \dots \text{X}^{-\delta} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Ag}^+ \\ \searrow \text{Ag}^+ \end{smallmatrix}$ (для

$\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}2$ -реакций), фрагментом которых является комплекс Ag_2X^+ , выгодны несмотря на кулоновское отталкивание двух ионов Ag^+ . Второй ион Ag^+ играет роль катализатора, который способствует отрыву X^- и в конце регенерируется (ур. 23). Для реакций MeI , EtI , EtBr и $i\text{-PrBr}$ значения k_2 (табл. 7) согласуются с расчетом по уравнению (19), причем $P_{2\text{Ag}} \simeq 2P_{\text{Ag}}$ (табл. 8). Аддитивность влияния двух ионов Ag^+ отвечает интерпретации P_M как меры индуктивного влияния M^+ . Согласие между k_2 и $K_{\text{Ag}_2\text{X}}$ было показано также для $t\text{-BuCl}$ ²⁵.

Пока не удалось наблюдать маршруты III порядка по Ag^+ ¹²⁷ и II порядка по Hg^{2+} ¹²⁵, отвечающие комплексам Ag_3X^{2+} и Hg_2X^{3+} , но, судя по константам устойчивости, такие реакции возможны при концентрациях солей 5–10 М. На примере гидролиза EtBr в растворах, содержащих совместно ионы Ag^+ и Hg^{2+} обнаружена¹²⁴, составляющая скорости $k_2[\text{RX}][\text{Ag}^+][\text{Hg}^{2+}]$ первого порядка по каждому из этих ионов, что от-

вечает переходному состоянию $\text{H}_2\text{O} \dots \text{R}^{+\delta} \dots \text{X}^{-\delta} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Ag}^+ \\ \searrow \text{Hg}_2^+ \end{smallmatrix}$, в котором один

из двух ионов Ag^+ заменен ионом Hg^{2+} . Перекрестный маршрут найден также для ионов Ag^+ и Cd^{2+} ¹²⁴. На основании кинетических данных оценены¹²⁴ константы устойчивости неизвестных ранее комплексов с анионным центром координации и двумя разными металлолигандами — HgBrAg^{2+} ($10^{9,3} \text{ M}^{-2}$) и CdBrAg^{2+} (10^7 M^{-2}).

Маршрут с участием двух ионов Ag^+ найден в гидролизе $\text{PhCOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ¹⁶². Конкуренцию реакций I и II порядков по ионам Ag^+ наблюдали^{95–99} при расщеплении связей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{P}-\text{S}$. Поэтому можно заключить, что механизм (23) — общий для реакций Ag^+ с субстратами, имеющими мягкий основной центр типа галогена и серы.

Таким образом, соотношение Бренстеда оказывается широко применимым к эффектам электрофильного содействия отрыву галогена и, возможно, других групп в реакциях органических и неорганических субстратов. Эти реакции можно отнести к $\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}1$ и $\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}2$ -типам. Для расчета константы скорости $\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}1$ -реакции в рамках модели переходного состояния с полным разделением заряда по разрываемой связи достаточно учесть льюисовую кислотность электрофила. В $\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}2$ -реакции наряду с электрофильным содействием играет роль торможение, вызванное индуктивным влиянием электрофила. Маршруты второго порядка по ионам серебра подчиняются общим закономерностям для $\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}1$ и $\text{M}^+ - \text{S}_\text{N}2$ -реакций.

Дополнение при корректуре. Изложенная в этой статье теория $M^+ - S_N 1$ -реакций недавно была обобщена¹⁶⁹ на случай $S_N 1$ — сольволиза $t - BuX$. Взаимодействие переходного состояния со средой разделяется на кулоновское взаимодействие в ионной паре и на собственно сольватацию, которая учитывается на основе координационной модели и энергий сольватации ионов. Прямой теоретический расчет привел к количественному согласию с экспериментальными скоростями сольволиза при вариации среды в широких пределах, что служит надежным доказательством общности $S_N 1$ и $M^+ - S_N 1$ -механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
2. A. Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
3. C. A. Bunton, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, Elsevier, L., 1963.
4. J. Roberts, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1063 (1937).
5. J. N. Brönsted, K. Pedersen, Ztschr. Phys. Chem., **108**, 185 (1924).
6. R. P. Bell, Acid-Base Catalysis, Clarendon Press, Oxford, 1949.
7. E. S. Rudaков, I. V. Kozhevnikov, Tetrahedron Letters, **1971**, 1333.
8. Е. С. Рудаков, И. В. Кожевников, Реакц. способн. орган. соедин. (Тарту), **9**, 165 (1972).
9. Е. С. Рудаков, В. В. Замащиков, Там же, **9**, 301 (1972).
10. L. G. Sillen, Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Special Publication No. 17, London, 1964.
11. C. Prevost, R. Boyer, Bull. soc. chim. France, **1949**, 782.
12. R. Anantaraman, K. Saramma, Naturwiss., **1963**, 497.
13. R. Anantaraman, K. Saramma, Canad. J. Chem., **43**, 1770 (1965).
14. R. Anantaraman, M. R. Nair, Там же, **44**, 2415 (1966).
15. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 758.
16. G. A. Clarke, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2295 (1962).
17. Е. С. Рудаков, И. В. Кожевников, ДАН, **186**, 354 (1969).
18. Е. С. Рудаков, В. П. Третьяков, В. Б. Быстренко, Кинетика и катализ, **10**, 935 (1969).
19. В. П. Третьяков, Е. С. Рудаков, В. Б. Быстренко, Реакц. способн. орган. соедин., (Тарту), **6**, 542 (1969).
20. Е. С. Рудаков, И. В. Кожевников, Там же, **6**, 560 (1969).
21. Е. С. Рудаков, И. В. Кожевников, В. В. Замащиков, Там же, **6**, 573 (1969).
22. И. В. Кожевников, Е. С. Рудаков, Там же, **7**, 761 (1970).
23. Е. С. Рудаков, И. В. Кожевников, Там же, **7**, 771 (1970).
24. Е. С. Рудаков, Там же, **7**, 779 (1970).
25. И. В. Кожевников, Е. С. Рудаков, Там же, **8**, 517 (1971).
26. И. В. Кожевников, Е. С. Рудаков, Н. П. Школьная, Там же, **8**, 499 (1971).
27. И. В. Кожевников, Кандид. дисерт., Ин-т катализа Сиб. отд. АН СССР, 1972.
28. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизм неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
29. J. Koskikallio, Acta Chem. Scand., **21**, 397 (1967).
30. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворах, «Мир», М., 1966.
31. Y. Pocker, J. Chem. Soc., **1960**, 1972.
32. Y. Pocker, R. F. Buchholz, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2075 (1970).
33. R. L. Buckson, S. G. Smith, J. Org. Chem., **32**, 634 (1967).
34. S. Winstein, R. E. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2780 (1942).
35. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
36. Е. С. Рудаков, Термодинамика межмолекулярного взаимодействия, «Наука», Новосибирск, 1968.
37. Л. Гамметт, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
38. J. E. Leffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N. Y., 1963.
39. Т. Брюс, С. Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, «Мир», М., 1970.
40. R. A. Marcus, J. Phys. Chem., **72**, 891 (1968).
41. К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, «Мир», М., 1969.
42. F. G. Bordwell, W. J. Boyle, J. A. Hautala, K. C. Yee, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4002 (1969).
43. R. A. Marcus, Там же, **91**, 7224 (1969).
44. A. J. Kresge, Там же, **92**, 3210 (1970).

45. A. J. Kresge, H. L. Chen, Y. Chiang, E. Murrill, M. A. Payne, D. S. Sagatys, Там же, **93**, 413 (1971).
46. F. G. Bordwell, W. J. Boyle, Там же, **93**, 511 (1971).
47. F. G. Bordwell, W. J. Boyle, K. C. Yee, Там же, **92**, 5926 (1970).
48. И. А. Коппель, Кандид. диссерт., Тартуский университет, 1968.
49. M. H. Abraham, G. F. Jonston, J. Chem. Soc., **1971**, (A), 1610.
50. A. Ledwith, H. Hojo, S. Winstein, Proc. Chem. Soc., **1961**, 241.
51. A. F. Diaz, I. L. Reich, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7598 (1970).
52. J. P. Hardy, A. Cescon, A. F. Diaz, S. Winstein, Там же, **94**, 1356 (1972).
53. J. P. Hardy, A. F. Diaz, S. Winstein, Там же, **94**, 2363 (1972).
54. D. J. Pasto, K. Garves, J. Org. Chem., **32**, 778 (1967).
55. P. J. Elving, B. Zemel, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5855 (1957).
56. J. H. Espenson, J. P. Birk, Inorg. Chem., **4**, 527 (1965).
57. T. J. Conochioli, G. H. Nancollas, N. Sutin, Proc. Chem. Soc., **1964**, 113.
58. S. P. Ferraris, E. L. King, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1215 (1970).
59. F. A. Rosey, H. Taube, Там же, **79**, 255 (1957).
60. C. Bifano, R. G. Linck, Inorg. Chem., **7**, 908 (1968).
61. S. W. Foong, B. Kipling, A. G. Sykes, J. Chem. Soc., **1971**, (A), 118.
62. R. Dyke, W. C. E. Higginson, Там же, **1963**, 2788.
63. W. C. E. Higginson, M. P. Hill, Там же, **1959**, 1620.
64. S. P. Tanner, W. C. E. Higginson, Там же, **1969**, (A), 1164.
65. S. C. Chan, Там же, **1964**, 2375.
66. F. Basolo, W. R. Matfoush, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4883 (1956).
67. K. R. A. Fehrmann, C. S. Garner, Там же, **83**, 1276 (1961).
68. T. W. Swaddle, E. L. King, Inorg. Chem., **4**, 532 (1965).
69. K. Kuo, S. K. Madan, Там же, **10**, 229 (1971).
70. A. E. Gebala, M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 771 (1969).
71. A. A. Vlček, Nature, **197**, 786 (1963).
72. M. T. Beck, L. Dozsa, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5713 (1967).
73. H. R. Clark, M. M. Jones, Там же, **92**, 816 (1970).
74. W. L. Johnson, M. M. Jones, Inorg. Chem., **5**, 1345 (1966).
75. T. Wagner-Jauregg, B. E. Hackley, T. A. Lies, O. O. Owens, R. Proper, J. Am. Chem. Soc., **77**, 922 (1955).
76. R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. J. Westerback, H. Hyytiäinen, S. C. Chaberek, A. E. Martell, Там же, **79**, 3030 (1957).
77. R. L. Gustafson, E. E. Martell, Там же, **84**, 2309 (1962).
78. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Изд. 4, «Химия», Л., 1971, стр. 458.
79. I. V. Kozhevnikov, E. S. Rudakov, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **8**, 571 (1972).
80. J. P. Birk, Inorg. Chem., **10**, 66 (1971).
81. J. P. Birk, Там же, **9**, 735 (1970).
82. J. H. Espenson, S. R. Hubbard, Там же, **5**, 686 (1966).
83. S. C. Chan, S. F. Chan, J. Chem. Soc., **1969**, (A), 202.
84. S. C. Chan, F. Leh, Там же, **1966**, (A), 138.
85. D. Gibson, D. W. Carlyle, Inorg. Chem., **10**, 2078 (1971).
86. А. Б. Венедиктов, А. В. Беляев, Ж. неорг. химии, **17**, 2222 (1972).
87. J. N. Bronsted, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., **49**, 435 (1927).
88. И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, ЖФХ, **21**, 549 (1947).
89. И. Г. Рысс, В. Б. Тульчинский, Ж. неорг. химии, **9**, 836 (1964).
90. M. E. Baldwin, S. C. Chan, M. L. Tobe, J. Chem. Soc., **1961**, 4637.
91. J. P. Birk, J. H. Espenson, Inorg. Chem., **7**, 981 (1968).
92. M. Orhanovic, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4286 (1968).
93. A. Haim, N. Sutin, Там же, **87**, 4210 (1965).
94. R. B. Jordan, A. M. Sargeson, H. Taube, Inorg. Chem., **5**, 486 (1966).
95. B. Saville, J. Chem. Soc., **1961**, 4624.
96. B. Saville, Там же, **1962**, 4062.
97. D. P. N. Satchell, I. I. Secemski, Chem. a. Ind., **1969**, 1632.
98. D. P. N. Satchell, I. I. Secemski, Tetrahedron Letters, **1969**, 1991.
99. D. P. N. Satchell, I. I. Secemski, J. Chem. Soc., **1970**, (B), 1306.
100. K. A. Burke, F. G. Donnan, Там же, **85**, 555 (1904).
101. K. A. Burke, F. G. Donnan, Ztschr. Phys. Chem., **69**, 148 (1909).
102. F. G. Senter, J. Chem. Soc., **97**, 346 (1910).
103. F. G. Senter, Там же, **99**, 95 (1911).
104. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman, Там же, **1937**, 1236.
105. W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, **1937**, 1243.
106. I. Dostrovsky, E. D. Hughes, Там же, **1946**, 166.
107. I. Dostrovsky, E. D. Hughes, Там же, **1946**, 169.
108. I. Dostrovsky, E. D. Hughes, Там же, **1946**, 173.

109. B. H. Nicolet, D. R. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 135 (1928).
110. B. H. Nicolet, D. R. Stevens, Там же, **50**, 212 (1928).
111. C. T. Benfey, Там же, **70**, 2163 (1948).
112. S. Oae, C. A. Vander Werf, Там же, **75**, 5037 (1953).
113. J. S. Coe, V. Gold, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4940.
114. N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. K. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6269 (1955).
115. J. A. Vona, J. Steigman, Там же, **81**, 1095 (1959).
116. G. S. Hammond, M. F. Hawthorne, J. H. Waters, B. M. Graybill, Там же, **82**, 704 (1960).
117. E. Melendez - Andrew, *Ann. Chim.*, **7**, 695 (1962).
118. Y. Pocker, D. N. Kevill, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4760 (1965).
119. Y. Pocker, D. N. Kevill, Там же, **87**, 4771 (1965).
120. Y. Pocker, D. N. Kevill, Там же, **87**, 4778 (1965).
121. Y. Pocker, D. N. Kevill, Там же, **87**, 5060 (1965).
122. Е. С. Рудаков, В. В. Замашников, Е. Г. Гущина, В. П. Третьяков, В. Д. Беляев, *Реакц. способн. орган. соедин. (Тарту)*, **7**, 788 (1970).
123. Е. С. Рудаков, В. В. Замашников, Р. И. Рудакова, Там же, **7**, 804 (1970).
124. Е. С. Рудаков, В. Д. Беляев, В. В. Замашников, Там же, **8**, 207 (1971).
125. Е. С. Рудаков, В. В. Замашников, В. Д. Беляев, Е. Г. Гущина, Там же, **8**, 219 (1971).
126. Е. С. Рудаков, С. Г. Попов, В. В. Замашников, В. Д. Беляев, Там же, **8**, 881 (1971).
127. Е. С. Рудаков, В. В. Замашников, В. Д. Беляев, Там же, **9**, 31 (1972).
128. В. В. Замашников, Е. С. Рудаков, Там же, **9**, 281 (1972).
129. В. В. Замашников, Е. С. Рудаков, Там же, **9**, 287 (1972).
130. D. W. Colcleugh, E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2542.
131. R. E. Robertson, *Progress in Physical Organic Chemistry*, **4**, 213 (1967).
132. R. L. Herpolette, R. E. Robertson, *Canad. J. Chem.*, **44**, 677 (1966).
133. Н. Корнблюм, В сб. *Органические реакции*. **12**, 177 (1965).
134. С. А. Шевелев, *Усп. химии*, **39**, 1773 (1970).
135. H. Weiner, R. A. Snee, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 287 (1965).
136. H. Weiner, R. A. Snee, Там же, **87**, 292 (1965).
137. J. W. Larsen, R. A. Snee, Там же, **91**, 362 (1969).
138. J. W. Larsen, R. A. Snee, Там же, **91**, 6031 (1969).
139. J. M. W. Scott, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3807 (1970).
140. H. R. Clark, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4302 (1969).
141. H. R. Clark, M. M. Jones, *J. Catalysis*, **24**, 472 (1972).
142. C. G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1119 (1948).
143. C. G. Swain, W. P. Langsdore, Там же, **73**, 2813 (1951).
144. E. Gand, *Bull. Soc. Chim. France*, **13**, 303 (1945).
145. C. Prevost, E. Singer, Там же, **1950**, 1068.
146. H. Martin, *C. r.*, **232**, 1762 (1951).
147. C. Prevost, Там же, **236**, 288 (1953).
148. J. Landais, *Ann. Chim.*, **8**, 575 (1963).
149. D. N. Kevill, V. V. Likhite, *Chem. Commun.*, **1967**, 247.
150. D. N. Kevill, G. H. Johnson, V. V. Likhite, *Chem. a. Ind.*, **1969**, 1555.
151. D. N. Kevill, W. A. Reis, J. B. Kevill, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 957.
152. G. D. Parfitt, A. L. Smith, A. G. Walton, *J. Phys. Chem.*, **69**, 661 (1965).
153. P. S. Walton, M. Spiro, *J. Chem. Soc.*, **1969**, (B), 42.
154. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5733 (1951).
155. S. Koshy, R. Anantaraman, Там же, **82**, 1574 (1960).
156. Н. М. Алпатова, В. В. Гавриленко, Ю. М. Кесслер, О. Р. Осипов, Д. Н. Маслин, *Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия*, «Наука», М., 1970.
157. Г. А. Ола, Ч. Питтман, мл., В сб. *Новые проблемы физической органической химии*, «Мир», М., 1969, стр. 338.
158. К. Б. Якимирский, *ДАН*, **77**, 819 (1951).
159. K. H. Lieser, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **304**, 296 (1960).
160. K. H. Lieser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1575 (1964).
161. M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Akadémia Kiadó, Budapest, 1970.
162. D. J. Pasto, J. P. Sevenair, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 711 (1971).
163. Е. С. Рудаков, *ДАН*, **212**, 417 (1973).