

УДК 541.124—13 : 541.27 : 541.427

**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. СОВРЕМЕННЫЕ  
ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ И РЕАКЦИОННОЙ  
СПОСОБНОСТИ**

*Базилевский М. В., Колдобский С. Г., Тахомиров В. А.*

На основе данных газофазного эксперимента и квантовохимических расчетов обсуждается механизм  $S_N2$ -реакций: энергетика, стереохимия, форма поверхности потенциальной энергии. Приведены результаты современных кинетических измерений и расчетов. Экспериментальный материал для реакций в растворе обсужден на уровне качественных квантовохимических концепций. Проанализированы причины сильного влияния растворителя на кинетику этих реакций. Рассмотрены эмпирические корреляционные соотношения между кинетическими и термодинамическими характеристиками и связь этих соотношений с современными теоретическими представлениями.

Библиография — 134 ссылки.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1667
II. Методы теоретического исследования . . . . .	1668
III. Реакции замещения у насыщенного углеродного атома . . . . .	1669
IV. Приложения . . . . .	1693

#### I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 15 лет представления о механизме нуклеофильного замещения в алифатическом ряду неизвестно изменились. Пересмотр прежних концепций произошел в результате исследования кинетики газофазных  $S_N2$ -реакций с помощью новых масс-спектроскопических методов, особенно после того, как экспериментальные результаты были подтверждены количественными квантовохимическими вычислениями. Выяснилось, что для этих реакций профиль поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) значительно более сложен, чем ранее предполагалось, а соответствующие ему механизмы не укладываются в общепринятые простейшие кинетические схемы. Стало очевидным сильное влияние растворителя на эти реакции. Механизм  $S_N2$ -процессов в полярной среде гораздо ближе к прежним схемам, чем механизм газофазных реакций. Элементарные теоретические рассуждения о реакционной способности, полностью или почти полностью игнорирующие влияние среды, оказываются, как это ни парадоксально, более или менее применимыми лишь к реакциям в полярном растворителе, потому что только такие  $S_N2$ -реакции имеют обычный профиль ППЭ.

В данном обзоре сделана попытка подытожить и систематизировать достижения последних лет. Известная реакция нуклеофильного замещения оказалась объектом новейших экспериментальных и теоретических исследований. В обзоре довольно подробно рассматриваются основы соответствующих подходов и методов исследования. Кроме того, обсуждаются методы кинетической обработки масс-спектрометрических экспериментов, проблемы теории химических реакций в полярных средах, корреляция кинетических и термодинамических характеристик с помощью уравнения Маркуса и некоторые другие направления современной теоретической химии.

## II. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1. Квантовохимические расчеты

Исчерпывающую информацию о механизме превращения химической системы можно получить, рассчитав ППЭ. В рамках теории активированного комплекса достаточно найти геометрические конфигурации минимума, соответствующего реагентам, и седловой точки, соответствующей переходному состоянию (ПС) реакции, а затем оценить высоту потенциального барьера по разности их абсолютных энергий. В случае сложного механизма следует изучать сложные ППЭ с несколькими минимумами и седловыми точками, тогда ПС с наименьшей энергией обычно соответствует предпочтительному направлению реакции. Более подробные исследования ППЭ включают расчеты путей реакции, т. е. многомерных кривых в пространстве внутренних координат, на которых достигаются минимумы энергии по всем сечениям, ортогональным их направлению. Наконец, для простых систем доступны вычисления динамики движения изображающей точки на ППЭ, классические или квантовые. Это — уровень теоретического анализа, более высокий, чем вычисление константы скорости по теории активированного комплекса.

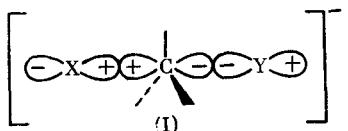
В настоящее время для вычисления ППЭ применяют как полуэмпирические, так и неэмпирические квантовохимические методы. Полуэмпирические процедуры (например, CNDO/2, MINDO/3, MNDO и др.) требуют умеренных затрат машинного времени и часто применяются при исследованиях сложных реакций. К сожалению, они не застрахованы от неконтролируемых ошибок, иногда серьезных. В частности, для расчета седловых точек простейших  $S_N2$ -реакций стандартные полуэмпирические методы непригодны.

Неэмпирические методы самосогласованного поля (например, STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-311G и др.) значительно более трудоемки (в приведенном неполном перечне неэмпирических методов размер базиса, трудоемкость и качество расчета увеличиваются в порядке следования). Принято считать, что расчеты методами 3-21G или 4-31G достаточны для определения геометрии стационарных точек. Чтобы иметь надежные энергетические оценки, необходимо расширять базис и добавочно учитывать электронную корреляцию. Последнее усовершенствование означает выход за рамки процедуры самосогласованного поля. Среди методик учета корреляции, успешно применявшимся к  $S_N2$ -реакциям, следует назвать схему СЕРА-PNO (приближение взаимодействующих электронных пар).

### 2. Качественные методы теории реакционной способности

Распространен традиционный подход, согласно которому геометрическое строение переходного и исходного состояний постулируется, исходя из интуитивных соображений (обоснованность выбора модели в принципе может быть проверена расчетом ППЭ для простейших случаев). Для заданных таким образом моделей делается элементарная квантовохимическая оценка относительной энергетики, т. е. тенденций изменений высоты потенциальных барьеров в реакционной серии.

В качестве примера рассмотрим модель ПС  $S_N2$ -реакции у насыщенного углеродного центра. Оно имеет структуру (I).



Здесь X — нуклеофил, Y — уходящая группа. Предполагается, что

атомы X, C, Y расположены на одной оси, которая перпендикулярна плоскости тригональной системы связей атома углерода. Основным элементом электронного строения такого ПС является делокализованная трехцентровая четырехэлектронная система, образованная тремя *p*-орбиталами, которые перекрываются в фазе, т. е. так, как это показано на схеме (I). Для этой системы можно сделать элементарный расчет методом Хюккеля или применить теорию возмущений по взаимодействию, полагая (едва ли обоснованию), что связь субстрат — нуклеофил (C·X) много слабее, чем «внутримолекулярная» связь C—Y. Согласно теории возмущений, вклад в энергию дают только взаимодействия между занятymi и свободными МО реагентов. Ее простейший вариант, метод граничных орбиталей (ГМО), учитывает вклад в энергию взаимодействия только от единственной пары: верхняя занятая орбиталь нуклеофила (ВЗМО) — нижняя свободная орбиталь субстрата (НСМО). Таким образом иногда удается предсказать или объяснить закономерности изменения реакционной способности в реакционных сериях.

Иногда для анализа энергии взаимодействия в ПС ее разбивают на ряд вкладов (известно несколько вариантов такого разбиения): кулоновский  $E_{\text{кул}}$ , поляризационный  $E_{\text{пол}}$ , перенос заряда или делокализационный  $E_{\text{из}}$ , обменное отталкивание  $E_{\text{об.от}}$ , обменный  $E_{\text{обм}}$ , дисперсионный  $E_{\text{дисп}}$ :

$$E = E_{\text{кул}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{из}} + E_{\text{об.от}} + E_{\text{обм}} + E_{\text{дисп}} \quad (1)$$

Некоторые из этих величин объединяют в один член. Вычисления энергии взаимодействия по формуле (1) могут быть выполнены достаточно совершенными квантовомеханическими методами, полуэмпирическими или неэмпирическими.

### 3. Корреляционные соотношения

В настоящем обзоре рассмотрены только некоторые направления применения корреляционных соотношений к реакциям нуклеофильного замещения, а именно те, для которых представляется возможным проследить связь с более фундаментальными подходами. Часто уравнения, которые, строго говоря, являются эмпирическими, удается вывести, исходя из качественного квантовохимического анализа или из общих геометрических соображений о строении многомерных ППЭ. Иногда такой вывод просто следует из внешнего сходства уравнений с разложениями теории возмущений для метода МО, как в случае линейных соотношений типа Гамметта. В других случаях рассуждения не столь тривиальны. Так обстоит дело с уравнением Маркуса; оно сейчас интенсивно обсуждается в связи с реакциями обмена, к числу которых относятся и  $S_N2$ -реакции.

## III. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА

### 1. Стереохимическая направленность

Стереохимия  $S_N2$ -реакции теоретически изучается уже в течение 50 лет на самых разных уровнях: от простых электростатических оценок до современных полуэмпирических [1–7] и неэмпирических [8–13] квантовохимических расчетов. Выделяют два направления атаки насыщенного субстрата нуклеофилом X, различающиеся взаимным расположением X и уходящей группы Y (рис. 1): тыловое, когда X атакует субстрат со стороны, противоположной Y, и фронтальное, когда X атакует субстрат со стороны Y. Этим путем реакции соответствуют стереохимически различные продукты. Тыловая атака приводит к инверсии конфигурации (вальденовское обращение), а фронтальная — к сохранению конфигурации у центрального атома субстрата.

В случае насыщенного атома углерода теоретически установлена предпочтительность реакции с инверсией конфигурации. Так, поиск ПС

Таблица 1

Относительные энергии ПС при инверсии ( $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$ ) и сохранении ( $C_s$ ,  $C_{4v}$ ) конфигурации

Система	$E$ , ккал/моль				Метод (базис)	Ссылки
	$C_{3v}$	$D_{3h}$	$C_s$	$C_{4v}$		
$\text{CH}_5^-$	—	0	56,8	54,3	$(7,3/3) \rightarrow [4,2/2]$	[8]
$\text{CH}_5^-$	—	0	54,5	54,5	двойэкспонентный, минимальный слетеровский	[9]
$\text{CH}_5^-$	—	0	15	—	PNDO	[1]
$\text{CH}_3\text{F}_2^-$	—	0	56,4	—	4-31G	[12]
$\text{CH}_3(\text{CN})_2^-$	—	0	15	—	MNDO	[6]
$\text{SiH}_4\text{F}^-$	0	—	9	—	STO-3G	[19]
$\text{SiH}_4\text{Cl}^-$	0	—	33,6	—	STO-3G	[19]
$\text{SiH}_5^-$	—	0	—	2,9	$(12,9/5) \rightarrow [6,4/2]$	[20]

в системе  $\text{H}^- + \text{CH}_4$  методом STO-3G без ограничений по симметрии привел к конфигурации симметрии  $D_{3h}$  [13] (рис. 2). К заключению об инверсии конфигурации приводит и анализ формы MO, вычисленных методом CNDO/2 для реакций  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{H}^- + \text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{F}$  [2]. Анализ составляющих полной энергии, вычисленных полуэмпирическим методом [3–4] для системы  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ , свидетельствует, что кулоновский и обменный вклады разложения (1) благоприятствуют инверсии, причем на больших расстояниях доминирует кулоновская составляющая. Делокализационный вклад на больших расстояниях относительно мал, но приобретает большой вес при сближении реагентов и тогда также благоприятствует тыловой атаке.

Прямые расчеты показывают, что различие энергий ПС при тыловой и фронтальной атаке достаточно велико, чтобы считать надежным вывод о предпочтительности инверсии конфигурации у насыщенного атома углерода (см. табл. 1 и рис. 2). Высокая симметрия ПС, соответствующего инверсии, имеет место, только если нуклеофил и уходящая группа представляют собой одноатомные анионы. Для многоатомных нуклеофилов и уходящих групп, а также для несимметрично замещенных субстратов вывод о предпочтительности инверсии конфигурации сохраняется, но симметрия ПС искажается в большей или меньшей степени [14–16]. Согласно неэмпирическому расчету [14], угол  $\alpha(\text{C}-\text{X}-\text{Y})$  для  $\text{X}, \text{Y}=\text{HO}, \text{HOO}, \text{NH}_2, \text{CN}, \text{SH}, \text{OC}_2\text{H}_3, \text{OC}_2\text{H}_3$  отклоняется от  $180^\circ$  на величину до  $4^\circ$ . Например в системе  $[\text{FCH}_3\text{OF}]^-$  угол  $\alpha(\text{F}-\text{C}-\text{O}) = -176^\circ$  в  $[\text{HOOCCH}_3\text{OONH}]^-$   $\alpha(\text{O}-\text{C}-\text{O}) = 182,4^\circ$ . При наличии метильного заместителя у атома C субстрата  $\alpha(\text{X}-\text{C}-\text{Y}) = 150^\circ$  [16].

Эксперимент подтверждает, что в реакциях  $S_N2$ -типа у насыщенного атома углерода всегда наблюдается инверсия конфигурации. Этот факт твердо установлен для реакций как в растворе, так и в газовой фазе. Уже в первых газофазных экспериментах [17] показано, что нуклеофильная реакция  $\text{Cl}^-$  с *цис*- и *транс*-4-бромциклогексанолом происходит с инверсией. Стереохимия замещения в положительно заряженных интермедиатах под действием воды в газовой фазе исследована методом ион-циклотронного резонанса (ИЦР) [18]. Замещение идет по  $S_N2$ -механизму, на 64–98% (в зависимости от субстрата) с инверсией конфигурации у атома C.

Для сопоставления электронной структуры ПС, соответствующих тыловой и фронтальной атаке, можно использовать простейшую трехцентровую четырехэлектронную модель. Модель открытого ПС для тыловой атаки показана выше на схеме (I). Фронтальной атаке соответствует циклическое ПС, показанное на рис. 3. Структуры открытого и циклического ПС отличаются слишком многими параметрами, чтобы

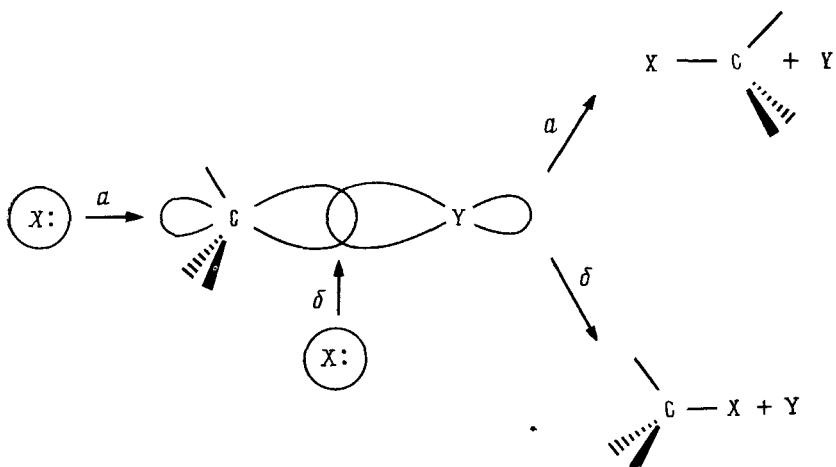


Рис. 1. Тыловая (а) и фронтальная (б) атака в реакциях  $S_N2$ -типа

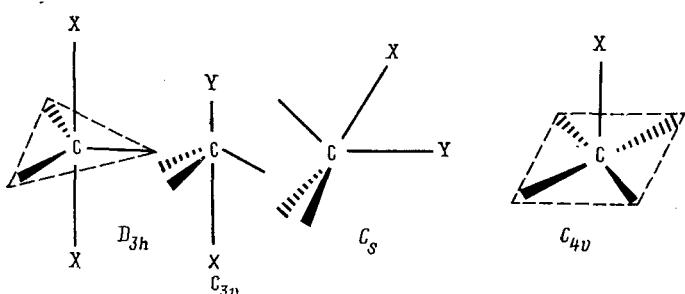


Рис. 2. Возможные конфигурации ПС  $S_N2$ -реакций

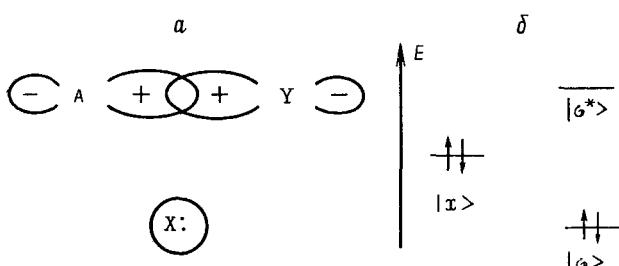


Рис. 3. Схема трехцентрового циклического ПС реакций  $S_N2$ -типа (а) и расположение энергетических уровней (б)

можно было сравнивать их энергетику даже на качественном уровне. Однако для каждого ПС можно проанализировать условия, благоприятствующие данному стереохимическому направлению реакции. Например, факторы, увеличивающие вероятность фронтальной атаки, можно выявить при качественном анализе относительной устойчивости циклического ПС [7, 10, 19]. Рассмотрим эти рассуждения более подробно, как типичный пример качественного подхода в теории МО. Сходное рассмотрение открытого ПС приведено ниже (с. 1668).

Введем обозначения:  $|x\rangle$  — ВЗМО (или АО) нуклеофила X;  $|a\rangle$ ,  $|y\rangle$  — АО центрального атома A субстрата и уходящей группы Y (рис. 3), дающие наибольший вклад в НСМО  $|\sigma^*\rangle$  субстрата:

$$|\sigma^*\rangle = (|a\rangle - \lambda |y\rangle) (1 + \lambda^2)^{-\frac{1}{2}} \approx |a\rangle - \lambda |y\rangle \quad (2)$$

В рамках теории возмущений энергия стабилизации ПС определяется

взаимодействием ВЗМО  $|x\rangle$  нуклеофила и НСМО  $|\sigma^*\rangle$  субстрата. Матричные элементы гамильтониана  $h$  обозначим:

$$\begin{aligned}\langle a|h|a \rangle &= \alpha_a; \quad \langle x|h|x \rangle = \alpha_x; \quad \langle y|h|y \rangle = \alpha_y; \\ \langle a|h|y \rangle &= \beta_{ay}; \quad \langle a|h|x \rangle = \beta_{ax}; \quad \langle x|h|y \rangle = \beta_{xy}\end{aligned}$$

Предполагается, что они удовлетворяют соотношениям:

$$\alpha_x, \alpha_y \ll \alpha_a < 0; \quad 0 < \lambda \approx \beta_{ay}/(\alpha_y - \alpha_a) \ll 1; \quad 0 < \lambda' \approx \beta_{ay}/(\alpha_x - \alpha_a) \ll 1 \quad (3)$$

Это означает, что электроотрицательность центрального атома А много меньше электроотрицательности нуклеофила X и уходящей группы Y, причем в энергетической шкале разности электроотрицательностей велики по сравнению с прочностью соответствующей связи.

Энергия взаимодействия орбиталей  $|x\rangle$  и  $|\sigma^*\rangle$  равна:

$$\Delta E = 2\langle x|h|\sigma^* \rangle / (\langle x|h|x \rangle - \langle \sigma^*|h|\sigma^* \rangle) < 0$$

В пренебрежении высшими порядками малых величин  $\lambda$  и  $\lambda'$  это выражение сводится к следующему:

$$\Delta E \approx -2(\beta_{ax}^2 - 2\lambda\beta_{ax}\beta_{xy})/(\alpha_a - \alpha_x) \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что уменьшение величины  $\lambda$  стабилизирует ПС. Согласно (3), значение  $\lambda$  (вклад АО  $|y\rangle$  в НСМО субстрата  $|\sigma^*\rangle$ ) уменьшается при увеличении  $\alpha_a$  и уменьшении  $\alpha_y$ . Следовательно, уменьшение электроотрицательности центрального атома и увеличение электроотрицательности уходящей группы способствует фронтальной атаке. Это подтверждается прямыми расчетами и экспериментом по нуклеофильному замещению на атоме кремния, менее электроотрицательном, чем углерод. Расчеты энергий ПС различных конфигураций показывают, что фронтальная атака на атом кремния хотя и остается энергетически менее выгодной, чем тыловая, но в меньшей степени, чем для углеродного субстрата (см. табл. 1). В то время, как реакции  $S_N2$ -типа у насыщенного атома углерода всегда идут с инверсией, при замещении у атома Si наблюдается сохранение конфигурации [21—24] (фронтальная атака здесь оказывается предпочтительнее тыловой; правда механизм в данном случае отличается от  $S_N2$ ).

Увеличение электроотрицательности Y в пределах одной группы периодической системы (при замене Cl на F или SR на OR) также благоприятствует сохранению конфигурации [19, 24]. Далее, анализ знаменателя в формуле (4) позволяет понять влияние электроотрицательности нуклеофила. Вывод, что увеличение  $\alpha_x$  облегчает фронтальную атаку, по-видимому, косвенно подтверждается зависимостью стереохимической направленности некоторых  $S_N2$ -реакций в аprotонных растворителях от жесткости нуклеофила [24]. Наконец, включение центрального атома субстрата в напряженный циклопропановый цикл способствует сохранению конфигурации. Этот результат, найденный путем расчета расширенным методом Хюккеля (PMX) [7, 10], можно качественно объяснить тем обстоятельством, что соответствующее изменение степени гибридизации уменьшает величину  $\lambda$  посредством уменьшения абсолютной величины  $\beta_{ay}$ . Заметим, что уже для реакции с циклобутаном тот же расчет PMX [5, 10] в согласии с неэмпирическим вычислением [11] и экспериментом [25] предсказывает инверсию.

Приведенные выше элементарные рассуждения не безупречны даже в рамках использованной простейшей модели. Достаточно указать, что изменение природы A, X и Y должно влиять не только на соответствующие величины  $\alpha$ , но и на  $\beta$  в (3) или (4) (например, через изменение длии связей A—X и A—Y). При обсуждении роли электроотрицательности атома A не учитывалось влияние  $\alpha_a$  в знаменателе формулы (4), по результату противоположное влиянию величины  $\lambda$ . Далеко не во всех рассмотренных примерах можно исключить стерические эффекты. Наконец, следовало бы параллельно рассмотреть, как влияют рассмотренные выше факторы на стабильность альтернативных открытых ПС.

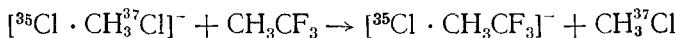
## 2. Механизм газофазных реакций

На рис. 4 изображен сложный профиль ППЭ вдоль координаты реакции:



В настоящее время общепринято, что механизм простейших газофазных реакций (5) описывается двухъярмной потенциальной кривой. Минимумы соответствуют предреакционному  $[X^- \cdot CH_3Y]$  и постереакционному  $[XCH_3 \cdot Y^-]$  комплексам с сильно асимметричной структурой и локализованным зарядом. Обозначенные точками связи имеют в основном электростатическую природу: соответствующее межъядерное расстояние слишком велико для образования прочных ковалентных связей. Связи в молекулах  $CH_3Y$  и  $XCH_3$ , входящих в состав соответствующих комплексов, почти не искажены и имеют в основном ковалентный характер. Превращение первого комплекса во второй происходит через седловую точку на ППЭ, которой отвечает ПС  $[XCH_3Y]^-$  с более или менее симметричной структурой и делокализованным зарядом.

Стабильность электростатических комплексов может быть оценена по порядку величины как энергия ион-дипольного взаимодействия на расстоянии, соответствующем сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов. Таким образом получаются оценки  $U \approx 10-20$  ккал/моль. Образование ион-молекулярных комплексов установлено в ряде газофазных экспериментов [26—31]. Измеренные энергии их образования находятся в согласии с приведенной оценкой. Так, энергия связи комплекса  $Cl^- \cdot CH_3CN$  составляет 16 ккал/моль [27], а комплексов  $Hal^- \cdot CH_3Hal$  от 8,6 до 14,4 ккал/моль [28—30]. Неэквивалентность атомов X и Y в симметрических системах ( $X=Y=Cl$ ) доказана изотопным анализом продуктов реакции



где одним из реагентов был предварительно приготовленный комплекс аниона  $^{35}Cl^-$  с молекулой  $CH_3^{37}Cl$  [31].

В полярном растворителе комплексы, по-видимому, не образуются. Во всяком случае, жидкофазные эксперименты не дают указаний на их образование. До начала 70-х годов кинетические исследования реакций типа (5) проводились исключительно в жидкой фазе, и соображения о возможности сложных механизмов не высказывались. Первое убедительное свидетельство было представлено в теоретическом расчете Дедье и Вейара [32]. Основным результатом этой работы было предсказание двухъярмного профиля ППЭ для реакций (5) с  $X, Y=H, F$ .

Кинетические исследования газофазных реакций (5) с использованием масс-спектрометрической техники послесвещения в потоке [33—36], ИЦР [17, 37—41], пульсирующего электронного пучка [42] позволили получить окончательные доводы в пользу их сложного механизма. В настоящее время для них измерено около 100 кинетических констант. В табл. 2 приведены константы скорости  $k$  для реакций  $X^- + CH_3Y$ ; данные для реакций с замещенными субстратами  $CR^1R^2R^3$  в нее не вклю-

Рис. 4. Профиль ППЭ газофазной реакции  $S_N2$ -типа;  $E_0$  — кинетическая энергия реагентов, горизонтальные штрихи схематически указывают уровни энергии «горячего» предреакционного комплекса, расположенные выше собственной энергии реагентов  $E=0$

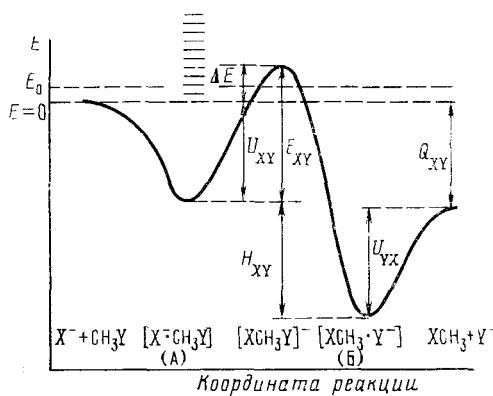


Таблица 2

Экспериментальные значения констант скоростей  $k$  (см<sup>3</sup>/молекула·с), эффективностей  $f$  и энталпий  $Q_{XY}$  (ккал/моль) газофазных реакций  $X^- + \text{CH}_3\text{Y} \rightarrow \text{XCH}_3 + \text{Y}^-$ , а также оценки  $\Delta E$  и  $E_{XY}$  (ккал/моль) (см. рис. 4)

$X$	$k \cdot 10^9$	$f$	$-Q_{XY}$	$\Delta E$	$E_{XY}$	Ссылки
$Y=F$						
O	1,1	0,48	27	—	—	[36]
CHF	0,41	0,23	—	—	—	[36]
CH <sub>3</sub> NH	0,05	0,03	43	2,1	—	[36]
OH	0,025	0,011	18	2,7	—	[36]
NH <sub>2</sub>	0,0176	0,0076	32	2,9	—	[36]
H	0,015	0,0020	56	3,7	—	[36]
CH <sub>3</sub> O	0,014	0,0074	23	2,9	—	[36]
CN	≤0,003	≤0,002	4	≥3,8	—	[36]
C	≤0,002	≤0,0008	25	≥4,2	—	[36]
C <sub>2</sub>	≤0,002	≤0,001	5	≥4,1	—	[36]
CH <sub>3</sub> S	≤0,001	≤0,0006	4	≥4,3	—	[36]
CCH	≤0,0003	≤0,0002	34	≥4,5	—	[36]
$Y=Cl$						
H	3,0	0,35	88	0,62	—	[36]
OH	1,6	0,68	48	—	—	[39]
OH	1,5	0,62	50	0,28	—	[36]
F	0,80	0,35	29	—	—	[39]
F	0,58	0,25	28	-(0,9-3,2)	8,1-5,8	[41]
F	1,9	0,83	32	0,1	—	[36]
O	1,7	0,71	59	—	—	[36]
CH <sub>3</sub> NH	1,7	0,85	75	0,4	—	[36]
NH <sub>2</sub>	1,5	0,63	64	0,3	—	[36]
CH <sub>3</sub> O	0,49	0,25	39	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> O	0,60	0,30	42	-(3,1-7,2)	5,9-1,8	[41]
CH <sub>3</sub> O	1,3	0,68	55	0,23	—	[36]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	1,3	0,29	—	—	—	[33]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	1,1	0,26	—	—	—	[33]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,87	0,22	—	—	—	[33]
mpem-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,80	0,22	—	—	—	[33]
CH <sub>2</sub> Cl	0,51	0,30	—	—	—	[36]
C	0,30	0,11	57	1,3	—	[36]
mpem-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,16	0,10	35	-(2,4-4,7)	6,6-4,3	[41]
mpem-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,80	0,20	—	—	—	[33]
CH <sub>3</sub> S	0,078	0,045	31	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> S	0,11	0,065	36	1,6	—	[36]
CD <sub>3</sub> S	0,052	0,03	29	-(1,3-4,0)	7,7-5,0	[41]
HCC	0,052	0,024	51	-(0,8-4,2)	8,2-4,8	[41]
HCC	0,13	0,062	66	1,6	—	[36]
S	0,030	0,016	24	2,4	—	[36]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,026	0,007	—	—	—	[33]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>3</sub>	0,024	0,006	—	—	—	[33]
SH	0,017	0,0089	22	2,8	—	[36]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	0,015	0,004	51	—	—	[33]
Cl	~0,006	~0,003	0	—	—	[39]
C <sub>2</sub>	≤0,005	≤0,002	37	≥3,8	—	[36]
S <sub>2</sub>	≤0,001	≤0,0006	4	≥4,4	—	[36]
CN	≤0,001	≤0,0005	27	—	—	[39]
CN	≤0,0004	≤0,0002	36	≥5,0	—	[36]
NO <sub>2</sub>	≤0,001	≤0,00059	7	≥4,4	—	[36]
$Y=Br$						
H	3,7	0,43	95	0,50	—	[36]
OH	1,9	0,84	56	—	—	[39]
OH	0,99	0,43	57	0,50	—	[36]
C	1,3	0,48	64	0,43	—	[36]
CH <sub>3</sub> NH	1,3	0,72	82	0,19	—	[36]
O	1,1	0,48	66	—	—	[36]
NH <sub>2</sub>	1,1	0,48	71	0,43	—	[36]
CH <sub>3</sub> O	0,72	0,40	48	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> O	0,73	0,40	49	-(3,9-8,6)	6,1-1,4	[41]
CH <sub>3</sub> O	1,1	0,61	62	0,29	—	[36]

Таблица 2 (окончание)

X	$k \cdot 10^9$	f	-Q <sub>XY</sub>	$\Delta E$	$E_{XY}$	Ссылки
Y=Br						
F	0,60	0,28	37	—	—	[39]
F	1,2	0,59	39	0,31	—	[36]
S	0,46	0,26	31	0,80	—	[36]
CH <sub>2</sub> Br	0,42	0,32	—	—	—	[36]
perm-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,41	0,30	43	—(4,0—6,8)	6,0—3,2	[41]
HCC	0,31	0,46	59	—(2,2—7,0)	7,8—3,0	[41]
HCC	0,52	0,26	73	0,80	—	[36]
SH	0,30	0,18	29	1,0	—	[36]
CH <sub>2</sub> CN	0,29	0,48	55	—	—	[41]
CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	0,18	0,42	25	—	—	[41]
CH <sub>3</sub> S	0,14	0,091	39	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> S	0,52	0,35	43	0,62	—	[36]
S <sub>2</sub>	0,033	0,024	8	2,2	—	[36]
C <sub>2</sub>	0,032	0,016	44	2,5	—	[36]
CN	0,02	0,01	35	—	—	[39]
CN	0,03	0,016	43	2,4	—	[36]
CH <sub>3</sub> COO	0,020	0,014	17	—(2,6—6,4)	7,4—3,9	[41]
PhN	0,019	0,015	48	—	—	[41]
Cl	0,012	0,0070	8	—	—	[39]
Cl	0,021	0,012	7	2,6	—	[36]
Br	<0,01	<0,008	0	—	—	[39]
NO <sub>2</sub>	≤0,001	≤0,0006	14	≥4,4	—	[36]
Y=CF <sub>3</sub> COO						
OH	1,4	0,47	68	—	—	[39]
F	1,1	0,39	49	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> O	1,0	0,43	60	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> S	0,50	0,25	52	—	—	[39]
Cl	0,045	0,021	21	—	—	[39]
CN	0,03	0,01	48	—	—	[39]
Br	~0,005	~0,003	13	—	—	[39]
Y=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O						
OH	0,08	0,03	38	—	—	[39]
F	0,08	0,03	19	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> O	0,024	0,012	30	—	—	[39]
CN	~0,007	~0,003	18	—	—	[39]
CH <sub>3</sub> S	<0,005	<0,003	22	—	—	[39]
Y=CH <sub>3</sub> O						
CD <sub>3</sub> O	<0,001	<0,0005	0	—	—	[39]
Y=SH						
CH <sub>3</sub> S	0,8	0,5	12	—	—	[39]

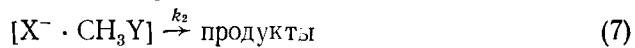
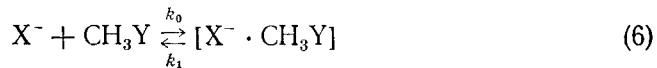
**Примечания.** В работах [33], [36] измерения проведены методом послесвечения в потоке, а  $\Delta E$  оценены по уравнению Аррениуса с предэкспонентой, равной частоте соударений; в работах [39], [41] измерения проведены методом ИЦР, оценка  $\Delta E$  — методом РРКМ,  $E_{XY}$  вычислено в предположении, что энергия образования комплекса составляет —9 ккал/моль.

Численные значения  $k$ , измеренные методом послесвечения в потоке, оказываются систематически выше, чем полученные методом ИЦР. Извлечение параметров двухъярусной ППЭ из результатов кинетического эксперимента представляет серьезные трудности. В табл. 2 использованы две различные процедуры оценки величины активационного барьера  $\Delta E$  (см. рис. 4), основанные на разных предположениях о механизме реакции. В первой из них [36] используется уравнение Аррениуса, предэкспоненциальный множитель в котором представляет собой частоту соударений. Обращает на себя внимание большое количество близких к нулю значений  $\Delta E$ , что свидетельствует в пользу сложного профиля ППЭ: в эту группу попали и те реакции, для которых  $\Delta E < 0$ . Другая

оценка [39—41] использует теорию Касселя — Маркуса (РРКМ); для этой модели  $\Delta E < 0$ .

Эффективность  $f = k/k_c$  является отношением наблюдаемой константы скорости  $k$  к газокинетической скорости соударений  $k_c$ . Обычно газофазные ион-молекулярные реакции имеют небольшой диапазон скоростей. Например, реакции переноса протона в системах с локализованным зарядом — быстрые, для них  $f \approx 1$ . Низкие эффективности и большой диапазон их изменения указывают на необычный характер реакций, приведенных в табл. 2.

Модельное кинетическое описание многостадийного экзотермического процесса с двухъярмым потенциальным профилем предложено Брауманом и сотр. [39—41] и основано на схеме



которой соответствуют простые выражения для наблюдаемой константы скорости и эффективности:

$$k = k_0 k_2 / (k_1 + k_2) \quad (8)$$

$$f = (1 + k_1/k_2)^{-1}$$

Данным табл. 2 соответствует соотношение  $k_1/k_2 \gg 1$ . Это неравенство может быть обеспечено даже для отрицательных не слишком больших по абсолютной величине значений  $\Delta E$  (барьер для процесса с  $k_2$  ниже барьера для  $k_1$ ) вследствие того, что в ПС обратной реакции (6) большое расстояние между реагентами приводит к увеличению свободы их относительных движений.

Простейшая оценка отношения  $k_1/k_2$  в рамках теории активированного комплекса дает

$$k_1/k_2 = (A_1/A_2) \exp(\Delta E/RT)$$

Предэкспоненциальные множители  $A_1$  и  $A_2$  рассчитываются стандартными методами. Формула (9) справедлива, если функция распределения комплексов  $[X^- \cdot CH_3Y]$  равновесна, т. е. если скорость дезактивации (за счет столкновений) «горячих» комплексов, образующихся по реакции (6), много больше скорости их распада, определяемой константами  $k_1 + k_2$ . Эксперименты [39—41], проводившиеся при низком давлении ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) не удовлетворяют этому соотношению. Для оценки величины  $k_1/k_2$  в таких условиях была использована статистическая теория мономолекулярного распада (РРКМ). Предполагалось, что образовавшийся «горячий» комплекс распадается по одному из возможных путей, не испытав ни одного соударения, причем его энергия, равная  $E = E_0 + U_{XY} = E_0 + E_{XY} - \Delta E$  (см. рис. 4), статистически распределена по внутренним степеням свободы. В рамках такой модели справедливо приближенное выражение [39]

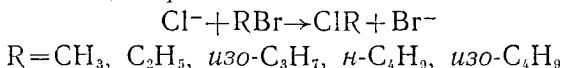
$$\frac{k_1}{k_2} \approx \frac{\int\limits_{U_{XY}}^{\infty} G_1(E - U_{XY}) \exp(-E/kT) dE}{\int\limits_{U_{XY}}^{\infty} G_2(E - E_{XY} - \Delta E_{bp}) \exp(-E/kT) dE} \quad (10)$$

в котором  $G_1(E)$  и  $G_2(E)$  — количества колебательно-вращательных состояний в микроканоническом ансамбле с энергией  $E$  для соответствующих активированных комплексов — рассчитывались по методике РРКМ (в скобках указаны энергетические аргументы;  $\Delta E_{bp}$  — адиабатическое изменение вращательной энергии в ПС). Для энергии образования комплексов  $U_{XY}$  принимали независимую экспериментальную оценку  $U = -9$  ккал/моль, после чего в выражении (10) остается единственный

неизвестный параметр — высота внутреннего барьера  $E_{xy}$ ; эту величину подбирали таким образом, чтобы экспериментально наблюдаемые эффективности отвечали формуле (8).

К сожалению, получаемые результаты неоднозначны из-за произошла в выборе моделей активированных комплексов при расчете величин  $G_1$  и  $G_2$  (см. разброс оценок величин  $\Delta E$  и  $E_{xy}$  в табл. 2). Для уточнения моделей необходима более детальная экспериментальная информация.

Температурная зависимость констант скорости  $k$  исследована [42] в интервале 25—390° С для реакций



Для оценки отношения  $k_1/k_2$  использовали теорию активированного комплекса (формула (9)) на том основании, что эксперимент проводили при довольно высоком давлении ( $\sim 4$  мм рт. ст.). Оценки высоты оказались значительно более однозначны:

$\text{R}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$
$E_a, \text{ ккал/моль}$	—2,5	0,8	—0,5	5,1	5,7

Согласно формуле (9) отрицательные значения  $\Delta E$  должны приводить к отрицательной наблюдаемой энергии активации  $E_a$ , которая при грубой оценке совпадает с  $\Delta E$  по абсолютной величине (в точном расчете учитывается температурная зависимость предэкспоненциальных множителей). Отрицательное значение  $E_a \approx -2$  ккал/моль действительно наблюдалось в реакции с субстратом  $\text{CH}_3\text{Br}$ .

Правильность такой обработки кинетических экспериментов далеко не очевидна. В неравновесной ситуации сомнительна сама кинетическая схема (6), (7), которая игнорирует прямой механизм столкновения частиц, не связанный с образованием предреакционного комплекса. Если значительная доля продуктов реакции образуется по прямому механизму, формула (8) не имеет смысла. Квантовые динамические расчеты показали [43, 44], что вклад прямого процесса в образование продуктов различен в различных системах. Для термонейтральных и эндотермических реакций ( $Q_{xy} \geq 0$ ) он значителен. Напротив, для экзотермических реакций ( $Q_{xy} < 0$ ) прямой механизм приводит к почти полному отражению (для  $\text{H}^- + \text{CH}_3\text{F}$  найдена вероятность отражения в прямом процессе, равная 0,998 при  $\Delta E = -1,9$  ккал/моль), и его вкладом в реакцию можно пренебречь. В этом случае реакция действительно идет через образование комплекса  $[\text{X}^-\cdot\text{CH}_3\text{Y}]$ , но рассчитывать эффективность  $f$  по формулам (8), (10) было бы неправильно. Малая эффективность связана с малой вероятностью образования комплекса. Она может быть вычислена по формуле [45]:

$$f = (h/kT) \sum_{\lambda} P_{0\lambda} k_{2\lambda} \exp(-E_{\lambda}/kT)$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка,  $P_{0\lambda}$  — вероятность образования «горячего» комплекса в колебательном состоянии  $\lambda$  с энергией  $E_{\lambda}$  (отсчитанной от энергии реагентов  $E=0$ , см. рис. 4),  $k_{2\lambda}$  — константа скорости распада этого состояния в сторону продуктов. Величины  $P_{0\lambda}$  и  $k_{2\lambda}$  определяются в динамическом расчете.

Таким образом, низкая эффективность безактивационных ( $\Delta E < 0$ ) реакций в неравновесных условиях (низкое давление) может быть объяснена только в рамках динамического вычисления. Она обусловлена сильным обменом энергией между координатой реакции и поперечными колебательными степенями свободы в области предреакционного комплекса.

### 3. Расчеты поверхностей потенциальной энергии

Реакции  $S_N2$ -типа у насыщенного атома углерода (5) интенсивно исследуются квантовохимическими методами, главным образом неэмпирическими [11—14, 32, 46—66], реже — полуэмпирическими [1, 7, 10,

Таблица 3

Результаты расчетов параметров комплексов или ПС вида  $[XCH_3Y]^-$  различными методами

Длины связи, Å		$\Delta E$ , ккал/моль	Метод (базис)	Ссылки
X—C	C—Y			
$[HCH_3H]^-$				
1,225	1,225	-13,3 <sup>a</sup>	MINDO/3	[70]
1,189	1,189	-26,4 <sup>a</sup>	CNDO/BW	[72]
1,250	1,250	-2,4 <sup>a</sup>	MNDO	<sup>б</sup>
1,481	1,481	46,0	STO-3G	[14]
1,702	1,702	3-21G		[14]
1,730	1,730	48,8	4-31G	[14]
1,715	1,715	6-311G*		[14]
1,736	1,736	51,7 46,2	(10,6/5) → [5,4/3] <sup>в</sup>	[52]
—	—	51,2	г	[52]
—	—	47,2	д	[52]
1,736	1,736	63,6 56,4	(8,4/4) → [4,2/2] <sup>е</sup>	[53]
2,00	2,00	48,0	полуэмпир.	[72]
$[HCH_3F]^-$				
—	—	-57,3 <sup>a</sup>	MINDO/3	[70]
2,41	1,88	16,7	полуэмпир.	[72]
1,924	1,726	-12,4	4-31G	[14]
1,937	1,958	12	(8,4/4) → [4,2/2]	[53]
—	—	10	<sup>е</sup>	[53]
1,937	1,958	3,8	(11,7/6 → [5,3/3])	[32]
$[FCH_3F]^-$				
1,45	1,45	-88,3 <sup>a</sup>	CNDO/2	[74, 69]
—	—	-33,4 <sup>a</sup>	STO-3G	[12]
1,643	1,643	40	MNDO	<sup>б</sup>
1,828	1,828	-14,6	4-31G	[12]
1,878	1,878	-8,8	(9,5/4) → [5,3/3]	[46]
—	—	-3,3	(9,5/4 → [5,3/3]) + диф- фузные АО	[49]
1,94	1,94	5,2	полуэмпир.	[72]
—	—	-2,2	6-311G*	[14]
1,878	1,878	7,9	(11,7/6 → [5,3/3])	[32]
1,823	1,823	0,2	(10,6/5) → [5,4/3] <sup>в</sup>	[52]
—	—	2,1		[52]
1,805	1,805	4,2	(8,4/4) → [4,2/2]	[53]
—	—	8,9	<sup>е</sup>	[53]
$[ClCH_3Cl]^-$				
2,150	2,150	4,4	MNDO	[73]
—	—	-40	3-21G	[62]
2,382	2,382	-40,9	4-31G	[14]
—	—	3,6	6-311G*	[75]
2,391	2,391	2,2	(8,4/4) → [4,2/2]	[53]
—	—	9,7	<sup>е</sup>	[53]

<sup>a</sup> Комплекс, седловой точки на ППЭ нет; все остальные конфигурации соответствуют седловым точкам ППЭ.

<sup>б</sup> Наши результаты.

<sup>в, г, д</sup> Расчет сделан с добавлением к минимальному базису (10,6/5) → [5,4/3] поляризационных и диффузных функций, а именно: <sup>в</sup> d (C) и p (H); <sup>г</sup> d (C); <sup>д</sup> p (H).

<sup>е</sup> Учет конфигурационного взаимодействия методом СЕРА-PNO в минимальном базисе (8,4/4) → [4,2/2].

15, 16, 67—73]. Сложный двухъярусный профиль потенциальных кривых удовлетворительно воспроизводится только в расчетах достаточно высокого уровня. Практика показала, что полуэмпирические методы, как правило, непригодны для расчета ППЭ этих реакций; это иллюстрируется табл. 3. Поэтому их применение ограничивается исследованием качественных закономерностей (изучение стереохимии или влияния заместителей). Методы, использующие приближение нулевого дифферен-

циального перекрывания (НДП), дают качественно неверную потенциальную поверхность реакции (5), предсказывая вместо седловой точки образование стабильного пентакоординированного комплекса (наличие минимума на ППЭ), например  $\text{CH}_5^-$ ,  $\text{CH}_3\text{F}_2^-$  [67, 70]. Геометрия таких комплексов значительно отличается от геометрии ПС, рассчитанного неэмпирическими методами: аксиальные связи в комплексе на  $\sim 0,5 \text{ \AA}$  короче, чем в ПС.

Стабильность структур  $[\text{XCH}_3\text{Y}]^-$  получается завышенной при расчете полуэмпирическими методами по двум причинам. Во-первых, форма валентных атомных орбиталей X и Y заметно меняется при изменении на них атомных зарядов в ходе реакции. Это характерно для анионных реакций, в которых X и Y — изолированные атомы, особенно если  $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$ . Если X и Y — молекулярные остатки, то ошибки уменьшаются благодаря делокализации избыточных электронных плотностей.

Во-вторых, существенную погрешность вносит приближение НДП. Эмпирическое включение эффектов неортогональности в параметры полуэмпирических методов ориентировано на нейтральные молекулы и катионы (включаемые в калибровочный набор при оптимизации параметров методов MINDO, MNDO). В результате одна из составляющих полной энергии — вклад обменного отталкивания недооценивается, если избыточные электронные заселенности на атомах реакционного центра велики. При расчете катионных систем последний дефект устраняется. Это подтверждают правдоподобные результаты, полученные при расчете катионных реакций методами MINDO/3 [71] и MNDO [16]. Потенциальные кривые  $S_{N2}$ -реакции с нейтральными нуклеофилами  $\dot{\text{X}} + \text{RN}_2^+ \rightarrow \rightarrow \text{XR}^+ + \text{N}_2$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , рассчитанные методом MNDO, имеют характерный двухъямный профиль с минимумами глубиной 3–10 ккал/моль, разделенными барьером. Но параметризация метода MNDO удачно моделирует обменное отталкивание и в некоторых анионных системах. Например, двухъямные потенциальные кривые получены для анионных  $S_{N2}$ -реакций:  $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{CN}$  [6],  $\text{Cl}^- + \text{RCI}$  ( $\text{R} = \text{Alk}$  или  $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ), а также  $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{N}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NC}$ ,  $\text{HCC}$ ) [73]. Наилучший результат получен с  $\text{X} = \text{Cl}$  (см. табл. 3). Это обусловлено тем, что калибровка параметров атома Cl в методе MNDO воспроизводит его электронное средство, т. е. фактически ориентирована на описание аниона  $\text{Cl}^-$ . Для большинства других анионов с зарядом, локализованным на одном атоме, ошибки в теплотах образования составляют уже 20–30 ккал/моль, и это влияет на рассчитанные энергетические параметры реакций [73]. Для реакции  $\text{H}^- + \text{CH}_4$  расчеты с помощью MNDO, как и другими методами НДП, дают ложный минимум для симметричной конфигурации, а барьер реакции  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$  неприемлемо высок (см. табл. 3).

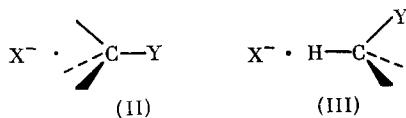
Полуэмпирический метод, основанный на явном учете эффектов неортогональности АО [76, 77], успешно применен для расчета кинетики ряда  $S_{N2}$ -реакций. В этом методе интегралы параметризуются в атомном базисе, а затем преобразуются к ортогональному базису. Такая процедура устраняет недостатки приближения НДП, и метод дает характерные двухъямные кривые для реакций (5) при  $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$  [72].

Указанный выше эффект изменения формы АО при изменении атомных зарядов не может быть учтен и в неэмпирических методах, использующих минимальный базис. Величину его можно оценить, сравнив результаты расчетов в базисе STO-3G и в расширенном базисе (см. табл. 3). Найденные в ограниченном базисе STO-3G аксиальные связи в ПС вида  $\text{CH}_5^-$  оказываются слишком короткими. Более существенно, что формы потенциальной кривой реакции  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ , как и в полуэмпирических методах, вместо ПС соответствуют образованию стабильного комплекса.

Электронная корреляция при расчете реакций (5) невелика (см. табл. 3), и, согласно имеющимся расчетам [53, 66], не вносит существенных изменений в рельеф ППЭ.

Ряд работ [14, 32, 53, 58, 59, 72] посвящен систематическому расчету ППЭ реакций (5), включая ПС и комплексы. Результаты лучших расчетов приведены в табл. 4. Большинство ППЭ рассчитано в умеренном, двухэкспонентном по валентной оболочке базисе 4-31G. Табл. 3 иллюстрирует влияние базиса. Достоверная геометрия стационарных точек обычно получается на уровне базиса 4-31G. Но чтобы получить надежные энергетические параметры, требуется более широкий базис. Так, в системах  $F^- + CH_3F$ ,  $Cl^- + CH_3Cl$ ,  $H^- + CH_3F$  энергии ПС, вычисленные в базисе 4-31G [12, 14] и методом СЕРА-РНО (сбалансированный базис (8,4/4), сжатый до [4,2/2] с учетом электронной корреляции) [53] различаются на 20—25 ккал/моль и имеют противоположные знаки относительно энергии реагентов. Для реакций  $H^- + CH_3Cl$  [56] и  $F^- + CH_3Cl$  [14] в методе 4-31G не получается седловой точки на ППЭ, что противоречит расчетам в более широком базисе.

Два минимума на профиле потенциальной энергии соответствуют электростатическим ион-молекулярным комплексам. Рассчитанные характеристики комплексов согласуются с экспериментальными данными. Вычисленная энергия их образования составляет в большинстве случаев  $-10 \div -20$  ккал/моль. Комплексы сильно асимметричны. При  $X=Y$  длина одной связи ( $X-C$ ) более 2,5 Å, длина другой ( $C-Y$ ) близка к равновесной в субстрате. Иногда вычисленная длина связи ( $X-C$ ) существенно зависит от базиса расчетного метода. В  $[H^- \cdot CH_3F]$  длина связи ( $H-C$ ), рассчитанная в базисе 4-31G, составляет 2,64 Å, в базисе 6-311G\* она равна 3,06 Å [14]. Связь в комплексе может осуществляться двумя способами, которым отвечают два локальных минимума на ППЭ [12, 14]:



При  $X=Y=F$  комплекс (II) всего на 0,1 ккал/моль ниже по энергии, чем (III), а барьер превращения (II)  $\rightarrow$  (III) составляет 0,8 ккал/моль [12]. Если же субстратом является  $CH_4$ , то комплекс типа (III) оказывается устойчивее.

Конфигурация ПС реакций (5) соответствует вершине внутреннего барьера. По энергии ПС может быть не только выше ( $\Delta E > 0$ ), но и ниже ( $\Delta E < 0$ ) реагентов (см. табл. 4 и рис. 4). Это, по-видимому, подтверждается экспериментом [36, 41, 42].

Геометрия и изменения расстояний  $X-C$  и  $C-Y$  в ПС по сравнению с равновесными длинами связей  $X-C$  и  $C-Y$  для некоторых реакций приведены в табл. 5. Связи  $X-C$  и  $C-Y$  в ПС длиннее равновесных на  $0,3 \div 0,8$  Å и значительно различаются для серий реакций, составленных как по нуклеофилу, так и по уходящей группе.

Ранее [14, 32, 72] отмечено и табл. 5 иллюстрируется выполнение постулата Хэммонда в реакциях  $X_i + CH_3Y$ . Это известная закономерная связь между структурой ПС и теплотой реакции, согласно которой положение ПС тем менее продвинуто по координате реакции, чем больше тепловой эффект  $Q$ . В качестве меры продвижения можно принять величину изменения валентного угла  $\Delta(H-C-Y)$  или увеличения длины связи  $\Delta(C-Y)$  в ПС вида  $[XCH_3Y]^-$  по сравнению с их равновесными значениями в субстрате  $CH_3Y$ . Как видно из табл. 5, обе величины коррелируют с  $Q$ . Этим, по-видимому, и ограничиваются простые закономерности в газофазных реакциях. Постулируемая обычно корреляция между высотой активационного барьера реакции  $\Delta E$  и ее теплотой  $Q$  не наблюдается — в согласии с газофазным экспериментом, если принять, что измеренная константа скорости реакции характеризует высоту барьера  $\Delta E$  (см. табл. 2).

Отсутствие простых корреляций для газофазных реакций  $S_N2$ -типа объясняется двумя причинами. Во-первых, при сложном двухъямном

Таблица 4

Геометрические и энергетические характеристики ППЭ реакций  $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$  (длины связей, Å; энергии, ккал/моль)

№ п/п	X	Y	Комплекс (А)			Переходное состояние				Комплекс (Б)			Q <sub>XY</sub>	Метод (базис)	Ссылки
			X-C	C-Y	U <sub>XY</sub>	X-C	C-Y	E <sub>XY</sub>	ΔE	X-C	C-Y	U <sub>YX</sub>			
1	H	H	—	—	—	1,736	1,736	—	56,4	—	—	—	0	(8,4/4)→[4,2/2]+KB	[53]
2	F	F	—	—	—	1,805	1,805	—	8,9	—	—	—	0	»	[53]
3	HCC	CCH	3,253	1,465	-8,8	2,124	2,124	50,4	41,6	—	—	—	0	4-31 G	[14]
4	NC	CN	3,086	1,459	-14,9	2,112	2,112	43,8	28,9	—	—	—	0	»	[14]
5	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	—	—	-10,0	2,002	2,002	37,7	27,7	—	—	—	0	»	[14]
6	CN	NC	2,902	1,441	-14,6	2,013	2,013	28,5	13,9	—	—	—	0	»	[14]
7	CH <sub>3</sub> O	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,876	1,450	-11,5	1,898	1,898	23,5	12,0	—	—	—	0	»	[14]
8	HS	SH	3,442	1,914	-9,9	2,450	2,450	45,5	5,6	—	—	—	0	»	[14]
9	HO	OH	2,807	1,463	-15,7	1,908	1,908	21,2	5,5	—	—	—	0	»	[14]
10	HOO	OOH	—	—	-13,2	1,920	1,920	18,7	5,3	—	—	—	0	»	[14]
11	FO	OF	2,962	1,468	-22,0	1,932	1,932	18,8	-3,2	—	—	—	0	»	[14]
12	Cl	Cl	—	—	—	2,394	2,394	—	9,7	—	—	—	(8,4/4)→[4,2/2]+KB	[53]	
13	H	OH	2,875	1,461	-13,0	1,838	1,844	18,5	5,5	—	-60,0 <sup>a</sup>	-47,4	4-31 G	[14]	
14	H	CCH	2,966	1,468	-11,7	1,886	1,991	34,9	23,2	—	-54,4 <sup>a</sup>	-48,2	4-31 G	[14]	
15	H	F	—	—	—	1,937	1,958	—	10	—	—	-53,8	(8,4/4)→[4,2/2]+KB	[53]	
16	H	Cl	—	—	—	2,117	2,122	—	-6,8	—	—	-86,7	»	[53]	
17	H	CN	2,829	1,463	-20,4	1,964	1,923	23,6	3,2	—	-83,8 <sup>a</sup>	-78,2	4-31 G	[14]	
18	H	NH <sub>2</sub>	—	—	—	1,764	1,981	—	27,4	—	-34,0 <sup>a</sup>	-23,5	»	[14]	
19	H	NC	2,752	1,453	-20,6	2,075	1,773	9,7	-10,9	—	-103,7 <sup>a</sup>	-99,6	»	[14]	
20	H <sub>2</sub> N	F	—	—	—	1,728	2,138	—	-13,4	—	—	-43,3	»	[14]	
21	H <sub>2</sub> N	CN	—	—	—	2,169	1,933	—	3,1	—	—	-94,7	»	[14]	
22	HO	CCH	—	—	—	1,960	2,054	—	23,4	—	—	-0,7	»	[14]	
23	HO	Cl	2,28	1,86	-29,0	2,03	2,06	2,3	-26,7	1,45	3,29	-5,7	-46,9	полуэмпирич.	[72]
24	HO	F	2,573	1,461	-22,8	1,775	1,973	9,1	-13,7	1,466	2,579	-38,3	-19,4	4-31 G	[14]
25	HO	CN	2,742	1,456	-24,5	2,018	1,966	27,0	2,51	1,451	3,158	-39,6	-30,8	»	[14]
26	F	CN	2,552	1,459	-27,9	1,902	2,008	29,3	4,4	1,440	2,976	-25,2	-11,4	»	[14]
27	F	OOH	2,727	1,450	-25,2	1,907	1,832	14,1	-11,1	1,451	2,713	-31,8	-13,8	»	[14]
28	F	NC	—	—	—	1,973	1,899	—	-15,2	—	—	-32,7	»	[14]	
29	F	OF	—	—	—	1,986	1,765	—	-26,0	—	—	-38,0	4-31 G	[14]	
30	F	Cl	—	—	—	2,178	2,072	—	-15,7	—	—	-45,0	(8,4/4)→[4,2/2]+KB	[53]	

<sup>a</sup> Комплекс типа (III).

Таблица 5

Геометрия ПС и энергетические характеристики реакций вида (5);  
изменение длин аксиальных связей по отношению к равновесным значениям в  
субстратах  $\text{XCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{Y}$  (длины связей в Å, углы в градусах, энергия в ккал/моль).  
Расчет в базисе 4-31 Г по данным [14]

X	Y	R(X—C)	$\Delta(X—C)$	R(C—Y)	$\Delta(C—Y)$	$\alpha(H—C—Y)$	$\Delta E$	$H_{XY}$	$Q_{XY}$
H	F	1,92	0,82	1,73	0,29	96,3	-12,4	-62,5	-66,8
$\text{H}_2\text{N}$	F	2,14	—	1,73	0,29	94,1	-13,4	—	-43,3
HO	F	1,97	0,42	1,78	0,34	93,92	-13,7	-45,5	-49,4
HCC	F	2,11	0,64	1,84	0,40	90,3	4,0	-24,3	-18,7
$\text{CH}_3\text{O}$	F	1,91	0,46	1,82	0,38	90,91,5	-4,2	—	-5,7
H	CN	1,96	0,86	1,92	0,48	97,5	3,2	-63,4	-78,2
$\text{H}_2\text{N}$	CN	2,17	—	1,93	0,49	95,96,2	3,1	—	-54,7
HO	CN	2,02	0,57	1,97	0,53	95,93,8	2,5	-15,1	-30,8
F	CN	1,90	0,46	2,01	0,57	92,8	1,4	2,7	-11,4
H	NC	2,08	0,98	1,77	0,33	99,6	-10,9	-83,1	-99,6
H	$\bar{\text{CN}}$	1,96	0,86	1,92	0,48	97,5	3,2	-63,4	-78,2
H	F	1,92	0,82	1,73	0,29	95,3	-12,4	-62,5	-66,8
H	CCH	1,89	0,79	2,00	0,54	95,1	23,2	-42,4	-48,2
H	OH	1,84	0,74	1,84	0,39	91,7	5,5	-47,0	-47,0
H	NH <sub>2</sub>	1,76	0,66	1,98	—	94,6	27,4	—	-23,5
H	H	1,74	0,64	1,74	0,64	90	48,8	0	0
F	OF	1,99	0,55	1,77	0,30	93,3	-26,0	—	-38,0
F	NC	1,97	0,53	1,85	0,41	95,2	-15,2	—	-32,7
F	$\bar{\text{OC}}_2\text{H}_3$	1,94	0,50	1,82	—	91,97	-12,0	—	-22,9
F	OOH	1,91	0,47	1,83	0,38	90,2	-11,1	-6,6	-13,8
F	$\bar{\text{NC}}$	1,90	0,46	2,01	0,56	92,8	1,4	2,7	-11,4

профиле потенциальной кривой не выполняются условия, необходимые при выводе принципа Белла — Эванса — Поляни или постулата Хэммонда (они рассмотрены в Приложении 2). С этой точки зрения более обоснованно ожидать корреляции геометрия ПС — тепловой эффект для стадии «комплекс → комплекс», тепловой эффект которой равен  $H$ .

Оценки реакционной способности — нуклеофильности, подвижности уходящей группы (нуклеофугности) и др. по рассчитанным термодинамическим данным также затруднены из-за сложной формы ППЭ. Возникает неопределенность, поскольку неизвестно, какую из рассчитанных величин  $\Delta E$  или  $E$  брать в качестве меры реакционной способности. Кроме того, как указано в разделе III.2., кинетические модели для описания многостадийных  $S_N2$ -процессов неоднозначны, и неясно, можно ли приписывать простую кинетическую интерпретацию характеристикам потенциальной кривой.

Во-вторых, отсутствие простых закономерностей связано с тем, что замена X или Y в реакционном центре  $\text{XCY}$  слишком резко меняет структуру ПС. Это, например, проявляется в длинах аксиальных связей. Как видно из табл. 5, величины  $\Delta(C—Y)$  даже в узких сериях различаются в пределах 0,1–0,3 Å. Сериям, в которых изменяется нуклеофил X или уходящая группа Y, фактически соответствуют различные ПС. Это объясняет, почему экспериментальные ряды нуклеофильности (вариация X) зависят от уходящей группы Y, а ряды нуклеофугности (вариация Y) — от нуклеофила X [37, 72].

#### 4. Попытки теоретического исследования реакций в растворе. Проблемы учета среды

Рассмотренные выше газофазные эксперименты и квантовохимические расчеты относятся к превращениям изолированных химических систем. Однако непосредственный практический интерес представляют реакции  $S_N2$  в растворе. Они требуют специального рассмотрения, как видно из следующих факторов:

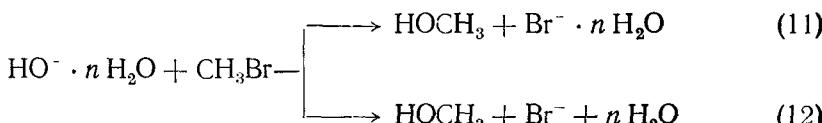
1) Скорости типичных  $S_N2$ -реакций уменьшаются на 10—20 порядков при переходе от газовой фазы к полярному растворителю [36, 39, 78] (для реакции  $F^- + CH_3Cl$  логарифм константы скорости при  $25^\circ C$  равен 11,7 л/моль·с в газовой фазе и —7,8 л/моль·с в воде).

2) Ряды активности нуклеофилов могут быть различны в газовой фазе и в растворе, а также могут меняться в зависимости от растворителя (газофазный ряд активности  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  обращается при переходе к протонодонорным средам [79]).

3) Растворитель может изменить механизм  $S_N2$ -реакции: в растворе она может идти через предварительную стадию образования ионных пар вплоть до смены механизма на  $S_N1$ -тип.

Столь сильное влияние растворителя на химический процесс специфично для реакций с участием ионов. В этих системах возникают сильные электростатические (ион-дипольные) взаимодействия. Именно они определяют особенности реакций в полярных средах. По величине ион-дипольные взаимодействия сравнимы с взаимодействиями, ответственными за собственно химическое превращение в изолированной системе. Любая теория, количественная или качественная, если она претендует на объяснение кинетических закономерностей  $S_N2$ -реакций в растворе, не может игнорировать наличие среды.

Попытки экспериментального [33, 80—83] и теоретического [62] изучения влияния растворителя были предприняты на примере реакций  $S_N2$ -типа с участием малого числа сольватирующих молекул. В газофазных экспериментах с гидратированными нуклеофильными частицами [80, 81]



были измерены константы скорости (в см<sup>3</sup>/молекула·с), при 300 К получены значения  $10^{-9}$  ( $n=0$ );  $(6 \pm 2) \cdot 10^{-10}$  ( $n=1$ );  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-12}$  ( $n=2$ );  $2 \cdot 10^{-13}$  ( $n=3$ ); в водном растворе  $k = 2,3 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup>/молекула·с [78]. Процессы идут по пути (12), предпочтительному по термодинамическим соображениям: при  $n \geq 3$  процесс (11) становится эндотермическим. Действительно, найдено [81], что отношение ионов в продуктах реакции  $\text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}/(\text{Br}^- + \text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,04 - 0,07$ .

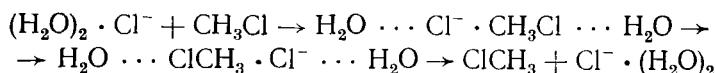
Механизм (12) подтверждается и систематическими исследованиями реакций  $X^- \cdot nS + \text{CH}_3Y \rightarrow X\text{CH}_3 + (n-m)Y^- + mS$ ;  $Y = \text{Cl}, \text{Br}; X = \text{OD}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{CH}_3\text{COCH}_2, \text{HCOO}, \text{CH}_3\text{COO}$  [82]. С этими данными интересно сопоставить квантовохимический расчет ППЭ реакции  $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0, 1, 2$ ), выполненный неэмпирическим методом (базис 3-21G) с полной оптимизацией геометрии [62].

Согласно вычислению, предреакционные электростатические комплексы образуются и в случае сольватированного нуклеофила. Сольватация повышает их энергию и увеличивает высоту внутреннего барьера  $E$  (рис. 4). Рельеф ППЭ с одной и, особенно, с двумя молекулами воды резко усложняется: появляются промежуточные структуры, соответствующие различным механизмам перехода молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с нуклеофилом на уходящую группу. Для  $n=1$  найдены два близкие по энергии ПС:



Первое из них соответствует одновременному протеканию процессов химической и сольватационной перестройки, во втором сольватационная

перестройка следует за химической. При  $n=2$  энергетически предпочтительен последовательный механизм: перенос  $\text{H}_2\text{O}$  — химическая перестройка — перенос  $\text{H}_2\text{O}$ :



Наряду с ним обнаружено несколько альтернативных путей реакции. Одновременное протекание переноса  $\text{H}_2\text{O}$  и химической перестройки — наименее выгодный из них.

Как эксперимент, так и расчет демонстрируют важность сольватационных эффектов. С другой стороны, видно, что системы с малым числом молекул растворителя не являются удачными моделями реакций в растворе. Действительно, измеренные константы скорости, хотя и уменьшились, но остались в «газофазном» диапазоне величин. Образование десольвированного аниона в продуктах реакции — специфически газофазный механизм, не реализуемый в растворе. Отмеченные в расчете сложные механизмы перехода молекул воды тоже едва ли имеют отношение к реальным механизмам в растворе, где наиболее вероятна коллективная перестройка сольватной оболочки, затрагивающая сразу много молекул растворителя.

Необходимость явно учитывать большое количество молекул растворителя — главная проблема современной теории химических реакций в полярных средах. Разрабатываются два пути ее решения [84, 85]. Так называемый супермолекулярный подход рассматривает химическую систему и молекулы среды на равных основаниях в едином квантовохимическом вычислении ППЭ. Примером является приведенный выше расчет [62]. Из его обсуждения ясно, что рассчитываемые «супермолекулы» должны быть очень велики. Аналогичный расчет энергий сольвации ионов с модельными потенциалами (технически несравненно более простой, чем расчет ППЭ) требует явного рассмотрения по крайней мере трех координационных сфер, т. е. нескольких сот молекул растворителя. Для получения сходящихся количественных результатов необходимо оптимизировать их положения и ориентации, которые самогласованно определяются электрическим полем всего коллектива частиц, образующих супермолекулу, а не только полем «родительского» иона. Если учесть множественность минимумов энергии и соответствующую множественность механизмов реакции, неизбежную при таком исследовании (указание на это видно в уже рассмотренном простейшем примере), то можно себе представить, насколько велики технические трудности решения проблемы.

Недавно выполненные расчеты реакции  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  в воде [75, 86] и в диметилформамиде (ДМФА) [87] показывают современные возможности этого направления исследований. Потенциальный профиль газофазной реакции рассчитывали неэмпирическим методом в базисе 6-31G. Взаимодействие химической подсистемы с молекулами растворителя учитывали с помощью эмпирических атом-атомных потенциалов, откалиброванных по предварительным неэмпирическим расчетам простых модельных систем. Это позволило учесть 250 молекул воды и 180 молекул ДМФА, окружающих химическую подсистему. Оптимизация конфигурации сольватной оболочки проводилась методом Монте-Карло. В результате расчета минимумы на ППЭ, которым отвечают электростатические комплексы, найденные, как обычно, для газовой фазы, исчезли в случае реакций в растворе. Найденные высоты потенциальных барьеров оказались равными 26,3 ккал/моль для реакции в воде и 19,3 ккал/моль — в ДМФА. Соответствующие экспериментальные значения энергии активации составляют 26,6 и 22,7 ккал/моль.

При другом подходе среда рассматривается как диэлектрический континуум, в который погружена химическая система. Для элементарных ситуаций энергию сольвации  $U$  можно определить по простым формулам. Например, для сферического иона радиуса  $r$  в среде с по-

стойкой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  она вычисляется по формуле Борна

$$U = e^2(1 - 1/\epsilon)/2r$$

Чтобы описать химическую реакцию в континуальной модели, необходимо рассчитать энергию электростатического взаимодействия химической системы (со сложным распределением электрических зарядов) с диэлектрической средой. Расчет основан на тех же принципах, которые приводят к формуле Борна, но в этом случае требует громоздкого машинного вычисления [88]. В идеале расчет должен быть самосогласованным, т. е. следует учесть обратное влияние потенциала среды на строение химической системы и распределение в ней электрического заряда [89, 90]. Существуют серьезные трудности как при выборе величины диэлектрической постоянной (она не совпадает с обычным макроскопическим значением), так и при выборе размеров полости, в которую помещена реагирующая система. Существующие способы оценки размеров полости, например по величинам поляризуемости [91], неоднозначны.

Все сказанное основано на предположении, будто эффекты сольватации могут быть описаны в рамках теории активированного комплекса. Только в таком случае достаточно рассмотреть стационарные конфигурации начального и переходного состояний системы реагирующие частицы+среда. Это далеко не очевидно. Оптимизирующие энергию ориентационные движения молекул растворителя могут не успевать за движением реагирующих молекул; тогда условия протекания реакции будут неравновесными [92, 93]. В континуальной модели эффективная диэлектрическая постоянная неравновесной среды уменьшается.

Вследствие всех этих проблем обычно публикуемые расчеты ППЭ ионно-молекулярных реакций в полярном растворителе весьма далеки от совершенства. Используемые откровенно эмпирические подходы обсуждаются, например в обзоре [84]. Для реакций нуклеофильного замещения континуальная модель использована при расчете реакций  $X^- + CH_3F$ , где  $X=OH, CN$  [91].

Наиболее элементарный подход связывает сольватационные эффекты со сдвигом энергий граничных МО. Для  $S_{N}2$ -реакций расчет методом STO-3G показал [94], что образование кластеров анионов-нуклеофилов с несколькими молекулами воды приводит к снижению энергий ВЗМО нуклеофила, причем этот эффект возрастает в ряду  $I^- < Br^- < Cl^-$ . Согласно теории возмущений, снижение уровня ВЗМО нуклеофила, увеличивая разность между этой энергией и энергией НСМО субстрата, понижает реакционную способность иона  $Cl^-$  в большей степени, чем  $Br^-$  и иона  $Br^-$  в большей степени, чем  $I^-$ . Отсюда следует, что ряд нуклеофильности  $Cl^- > Br^- > I^-$ , свойственный аprotонным растворителям и газовой фазе, может оказаться обращенным в протонном растворителе.

Рассмотрим основные причины изменений, которые происходят с ППЭ газофазных  $S_{N}2$ -реакций в растворе. Одна из них, хорошо известная, состоит в том, что в ПС электрический заряд делокализован, и соответствующая энергия сольватации значительно меньше энергии сольватации нуклеофильного иона с локализованным зарядом. Потеря энергии сольватации оценивалась в нескольких полуэмпирических расчетах для реакции  $F^- + CH_3F$  [74, 95, 96]. Согласно расчету методом MINDO/3, она составляет 31 ккал/моль [96]. Расчет методом CNDO/2 приводит к явно завышенным величинам, изменяющимся в диапазоне 62÷100 ккал/моль, в зависимости от количества молекул воды, включенных в сольватную оболочку [74]. Близкая величина (105 ккал/моль) получена в сольватационной модели на основе метода CNDO/2 [95]. В континуальной модели на основе CNDO/2 для реакций  $X^- + CH_3F$  [91] вычисленные разности энергий сольватации составляют 43 ( $X=OH$ ) и 12,7 ккал/моль ( $X=CN$ ).

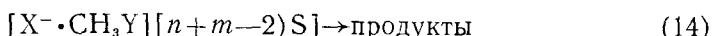
Хотя используемые полуэмпирические методы непригодны для расчета реакций в газовой фазе, оценка величины эффекта сольватации в

несколько десятков ккал/моль представляется правдоподобной по порядку величины.

Вторая причина изменения формы потенциальной кривой при переходе из газовой фазы в раствор становится очевидной при рассмотрении энергий последовательной десольватации ионов на примере  $F^- \cdot nH_2O$ :  $\Delta H_{n,n-1} = -13,2$  ( $n=5$ );  $-13,5$  ( $n=4$ );  $-13,7$  ( $n=3$ );  $-16,6$  ( $n=2$ ) и  $-23,3$  ккал/моль ( $n=1$ ) [97]. Реакции с субстратом предшествует образование контактной ионно-молекулярной пары с частичной десольватацией иона и субстрата по идеализированной схеме



где  $S$  — молекулы растворителя. На данной стадии затрачивается энергия, примерно равная энергии удаления одной молекулы  $H_2O$  из полной гидратной оболочки нуклеофильного иона. Вместе с остальными сольватационными эффектами она составляет  $\sim 20$  ккал/моль для  $F^-$ . Этого достаточно, чтобы понять, почему в полярном растворителе не наблюдается образования электростатических комплексов: энергия их образования в газовой фазе, как правило, меньше положительного теплового эффекта реакции (13). Потенциальные кривые для следующей, собственно химической стадии



сглаживаются, приобретая обычный профиль, изображенный на рис. 5. Показанные пунктиром барьеры соответствуют подготовительной реакции (13), в которой происходит перестройка сольватных оболочек реагентов. На стадии (14) растворитель влияет обычным образом — через сдвиги энергий начального и переходного состояний.

Эти соображения реализованы в модельном расчете реакций (14) с  $X, Y = F, Cl, H$  [98]. Молекулы воды заменились точечными зарядами, образующими диполи. Их расположение и величина были выбраны так, чтобы воспроизвести наблюдаемые полные энергии сольватации анионов и энергии их частичной десольватации. При расчете реакции (14) из сольватных оболочек нуклеофила и субстрата удаляли по одному диполю. В заданном таким образом внешнем электрическом поле вычислялась ППЭ с помощью полуэмпирического метода, специально приспособленного для расчета соответствующих газофазных реакций [76, 77].

Расчет воспроизвел гладкий потенциальный профиль реакции, поскольку предпосылки для получения этого результата были заложены в основу принятой модели сольватных оболочек. Найденные величины потенциальных барьеров отражают наблюдаемые на опыте тенденции. Представляет интерес сравнить геометрию ПС, найденных в растворе и в газовой фазе для реакции  $F^- + CH_3Cl$ , где эти изменения наиболее значительны:  $R(C-F) = 2,06 \text{ \AA}$  в растворе и  $2,14 \text{ \AA}$  в газовой фазе,  $R(C-Cl) = 2,35 \text{ \AA}$  и  $2,24 \text{ \AA}$  в растворе и в газовой фазе соответственно.

Таким образом, даже если ограничиться описанием реакций в растворе с помощью теории активированного комплекса и пренебречь неравновесным характером сольватационных эффектов, их стандартная трактовка нуждается в существенном уточнении. Расчет энергетических изменений, использующий «газофазные» конфигурации реагентов и ак-

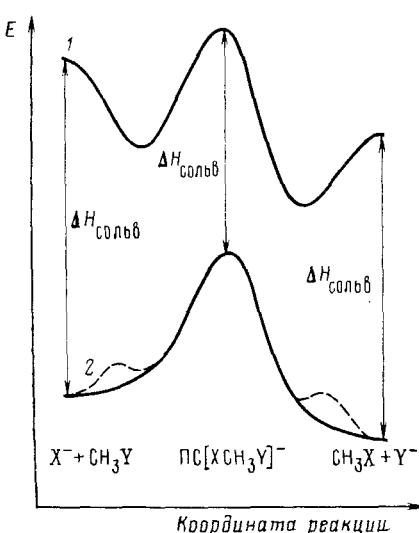


Рис. 5. Изменение профиля ППЭ  $S_N2$ -реакции при переходе от газовой фазы (1) к полярному растворителю (2). Объяснение пунктирных линий дано в тексте

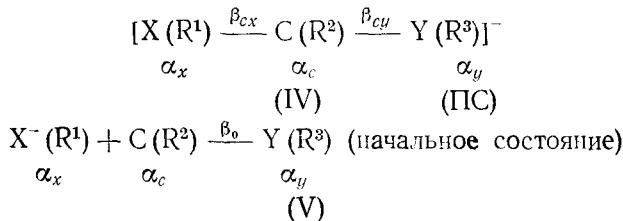
предпосылки для получения этого результата были заложены в основу принятой модели сольватных оболочек. Найденные величины потенциальных барьеров отражают наблюдаемые на опыте тенденции. Представляет интерес сравнить геометрию ПС, найденных в растворе и в газовой фазе для реакции  $F^- + CH_3Cl$ , где эти изменения наиболее значительны:  $R(C-F) = 2,06 \text{ \AA}$  в растворе и  $2,14 \text{ \AA}$  в газовой фазе,  $R(C-Cl) = 2,35 \text{ \AA}$  и  $2,24 \text{ \AA}$  в растворе и в газовой фазе соответственно.

Таким образом, даже если ограничиться описанием реакций в растворе с помощью теории активированного комплекса и пренебречь неравновесным характером сольватационных эффектов, их стандартная трактовка нуждается в существенном уточнении. Расчет энергетических изменений, использующий «газофазные» конфигурации реагентов и ак-

тивированного комплекса, недостаточен. Необходимо учитывать иска-  
жение конфигурации ППЭ в области соответствующих точек под влия-  
нием среды. В рассмотренном примере оно имеет характер умеренной  
поправки в случае ПС. Однако в области начального состояния дефор-  
мация ППЭ настолько велика, что есть основание говорить о смене ме-  
ханизма реакции.

## 5. Влияние заместителей

Влияние на реакционную способность заместителей R как в нуклео-  
филе X(R<sup>1</sup>), так и в субстрате C(R<sup>2</sup>)—Y или C—Y(R<sup>3</sup>) естественно объ-  
ясняется в рамках трехцентровой четырехэлектронной модели открытого ПС



На схемах (IV) и (V) указаны обозначения соответствующих кулонов-  
ских ( $\alpha$ ) и резонансных ( $\beta$ ) интегралов (метод Хюкеля).

Выше (с. 1682) отмечалось, что вариация атомов X и Y настолько сильно изменяет структуру реакционного центра, что в соответствующих ре-  
акционных сериях отсутствуют простые закономерности. Введение заместителей R при фиксированных X и Y позволяет конструировать узкие ре-  
акционные серии, в которых наблюдаются систематические изменения ре-  
акционной способности.

Соответствующие кинетические измерения, как правило, проведены в полярных аprotонных растворителях. Это позволяет принять для об-  
суждаемых реакций обычный гладкий профиль ППЭ. Прочие аспекты влияния растворителя в качественных рассуждениях обычно игнориру-  
ются.

Согласно теории возмущений по взаимодействию ( $\beta_{cx}/\beta_0 \ll 1$ ; это усло-  
вие далеко не очевидно), основной вклад в изменение высоты потенци-  
ального барьера вносит взаимодействие высшей заполненной АО (МО) нуклеофила  $|x\rangle$  с энергией  $\alpha_x$  и НСМО субстрата  $|\sigma^*\rangle$  с энергией  $\varepsilon_\sigma$ . Иногда влияние заместителя пытались объяснить его воздействием на энергию соответствующих граничных МО (т. е. на  $\alpha_x$  или  $\varepsilon_\sigma$ ). Со-  
гласно теории ГМО взаимодействие должно изменять величину  $\alpha_x$  (заместитель R<sup>1</sup> в нуклеофиле) или  $\varepsilon_\sigma$  (заместители в субстрате) в большей или меньшей степени, в зависимости от природы заместителя. Наи-  
больший эффект вызывает взаимодействие с электронодонорными (гетероатом с парой электронов) заместителями в  $\alpha$ -положении. Можно ожидать, что введение таких заместителей в нуклеофил должно увеличивать относительную реакционную способность ( $\alpha$ -эффект), а в суб-  
страт — уменьшать ее. Данная модель предполагает чисто резонансное взаимодействие заместителя с реакционным центром.

Приведенное рассуждение предполагает, в частности, что уровни МО заместителя всегда расположены ниже уровня ВЗМО нуклеофила. Это не всегда так, и известны случаи, когда прямой расчет не подтвер-  
ждает предсказания теории ГМО о повышении уровня энергии ВЗМО [99]. Эффект весьма чувствителен к пространственной ориентации заместителя, точнее — его неподеленной пары. Это продемонстрировано неэмпирическим расчетом величин потенциальных барьеров для реакций  $H^- + CH_3R \rightarrow CH_3R + H^-$ , где R=OH, NH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub> [100].

Рассмотрим реакционную серию с вариацией нуклеофила вида X(R<sup>1</sup>). На схемах (IV), (V) она характеризуется двумя переменными па-  
раметрами  $\alpha_x$  и  $\beta_{cx}$ . Для стандартной системы с X( $R_0^1$ ) обозначим их

через  $\alpha_x^0$  и  $\beta_{cx}^0$ . Тогда энергия системы (IV) относительно стандартной системы согласно теории возмущений равна

$$\Delta E = E - E_0 = q_x^0 (\alpha_x - \alpha_x^0) + 2P_{cx}^0 (\beta_{cx} - \beta_{cx}^0) \quad (15)$$

где  $q_x^0$  — электронный заряд на X, а  $P_{cx}^0$  — порядок связи C—X в ПС стандартной системы. Если считать, что  $\alpha$  — мера эффективной электроотрицательности атома X, а  $\beta$  — мера его эффективной способности к образованию связи, то уравнение (15) можно рассматривать, как аналог двухпараметрического эмпирического уравнения Эдвардса или Тодеско — Бартолли [101, 102] (чтобы завершить вывод, надо написать аналогичное уравнение для начального состояния (V) и вычесть его из уравнения (15)).

Пусть изменяются только заместители R<sup>i</sup> при X. Тогда можно фиксировать  $\beta_{cx} = \beta_{cx}^0$ , что дает однопараметрическое уравнение гамметовского типа. При этом, как будет показано ниже, не обязательно применять теорию возмущений и можно варьировать  $\alpha_x$  в широких пределах.

Точно так же можно рассматривать вариацию заместителей R<sup>j</sup> при C или R<sup>k</sup> при Y, меняя соответствующие кулоновские параметры  $\alpha_c$  или  $\alpha_y$ . Это соответствует индукционной модели влияния заместителей на реакционную способность, альтернативной по отношению упомянутой выше резонансной модели.

Обозначим электронные энергии систем (IV) и (V) через  $E(\alpha_i)$  и  $E^0(\alpha_i)$  соответственно;  $i=x, c, y$ . Пусть  $q_i$  и  $q_i^0$  — соответствующие электронные заряды в системах (IV) и (V). Поскольку  $q_i = \partial E / \partial \alpha_i$  [103], то имеем

$$E(\alpha_i + \Delta\alpha) = E(\alpha_i) + \int_{\alpha_i}^{\alpha_i + \Delta\alpha} q_i d\alpha$$

$$E^0(\alpha_i + \Delta\alpha) = E^0(\alpha_i) + \int_{\alpha_i}^{\alpha_i + \Delta\alpha} q_i^0 d\alpha$$

Реакционная способность определяется величиной

$$\Delta_i = \Delta(\alpha_i + \Delta\alpha) - \Delta(\alpha_i) = [E(\alpha_i + \Delta\alpha) - E^0(\alpha_i + \Delta\alpha)] - [E(\alpha_i) - E^0(\alpha_i)]$$

Таким образом, получим выражение:

$$\Delta_i = \int_{\alpha_i}^{\alpha_i + \Delta\alpha} (q_i - q_i^0) d\alpha \quad (16)$$

Если  $q_i$  и  $q_i^0$  изменяются незначительно, то получается результат, совпадающий с выводом теории возмущений:

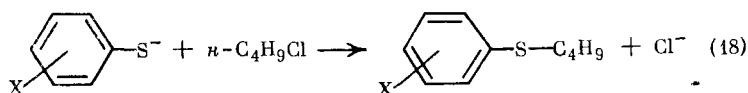
$$\Delta_i \approx (q_i - q_i^0) \Delta\alpha \quad (17)$$

При изменении  $\alpha_i$  на величину  $\Delta\alpha$  система становится более или менее реакционноспособной в зависимости от того, положительно или отрицательно значение относительной энергии стабилизации  $\Delta_i$ . Следовательно, анализ реакционной способности при заданном  $\Delta\alpha$  сводится к исследованию знака разности  $(q_i - q_i^0)$  в уравнении (16) или (17). В первом случае  $(q_i - q_i^0)$  предполагается знакопостоянной величиной.

Знак  $(q_i - q_i^0)$  при  $\alpha_c \gg \alpha_x, \alpha_y$  исследован в Приложении 1. Ниже используются результаты анализа.

1) Заместитель в нуклеофиле:  $q_x - q_x^0 < 0$ . Реакционная способность нуклеофила (нуклеофильность) увеличивается, если введение заместителя уменьшает электроотрицательность нуклеофила:  $\Delta_x < 0$ , если  $\Delta\alpha > 0$ . Этот вывод соответствует эксперименту (и выводу резонансной модели). Известно, что увеличение основности (происходящее одновременно с уменьшением электроотрицательности), как правило, увеличивает реакционную способность нуклеофила. Аналогичный вывод сделан [104] на основании термохимических измерений, с помощью которых

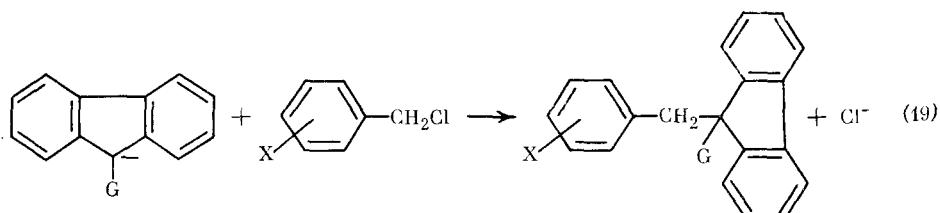
оценивается близость ПС по координате реакции к реагентам или к продуктам: ПС сдвигается к реагентам при увеличении основности нуклеофилы. Константы скоростей газофазных реакций  $RO^- + CH_3Cl$  для  $R = -Alk$  (см. табл. 2) и для гетероатомных заместителей коррелируют с  $\sigma^*$ -константами Тафта (в этом случае следует напомнить, что газофазные двухъядерные потенциальные кривые вносят в анализ дополнительную неопределенность). Наиболее убедительным подтверждением вывода о характере влияния заместителя в нуклеофиле служит корреляция между константами скоростей реакции



и  $\sigma$ -константами Гаммета для заместителей X [105] ( $X = NH_2, CH_3O, CH_3, Br, Cl, CF_3, OH, NO_2$ ). В этой серии скорость реакции изменяется на 4 порядка [105].

2) Заместитель в уходящей группе:  $q_y - q_y^0 > 0$ . В этом случае  $\Delta_y > 0$  при  $\Delta\alpha > 0$ . Реакционная способность уменьшается, если заместитель уменьшает электроотрицательность уходящей группы (или увеличивает ее основность). Это согласуется с утверждением [104], что увеличение основности уходящей группы сдвигает ПС к продуктам, а также с экспериментальным фактом уменьшения нуклеофильности при увеличении основности уходящей группы.

3) Заместитель у центрального атома субстрата:  $q_c - q_c^0 > 0$ , если  $\beta_{cy}/\beta_0 > \epsilon$ , и  $q_c - q_c^0 < 0$ , если  $\beta_{cy}/\beta_0 < \epsilon$ . В этом случае ряды реакционной способности зависят от того, насколько разрыхлена связь C—Y в ПС по сравнению с начальным состоянием. Критическое отношение резонансных параметров всегда меньше единицы. Для симметричного случая ( $X = Y$ )  $\epsilon = 2^{-\frac{n}{2}}$  (см. Приложение 1). Вероятно, эта оценка мало изменится при  $X \neq Y$ , если основное условие  $\alpha_c \gg \alpha_x, \alpha_y$  остается в силе. Во всяком случае, можно ожидать, что величина  $q_c - q_c^0$  мала по абсолютной величине, т. е. влияние заместителей должно быть значительно слабее, чем в первых двух случаях. Линейная корреляция с  $\sigma$ -константами заместителей X действительно наблюдается для констант скоростей реакций [106]



с  $G = Ph$ , 2-фенилсульфонил,  $CN$ ,  $CH_3$ . Для различных X константы скорости различаются в пределах 1—2 порядков. При этом из наклона прямой следует, что  $q_c - q_c^0 > 0$ . Согласно расчетам методом MNDO для систем  $Cl^- + RCl$  получается  $q_c - q_c^0 \approx 0,3$  э. с. [73]. Выпадение отдельных точек из корреляции, вероятно, объясняется как пространственными эффектами, так и обращением соотношения  $\beta_{cy}/\beta_0 \geq \epsilon$ : длины аксиальных связей в зависимости от заместителя меняются в достаточно широких пределах (например, в ПС  $[HCH_2RH]^-$  [14] от 1,592 Å при  $R = F$  до 1,736 Å при  $R = OH$ ). Рассчитанные оценки реакционной способности укладываются в гамметовские корреляции. Это было показано для реакций  $Cl^- + XC_6H_4CH_2Cl$ , рассчитанных методом CNDO/2 ( $X = NH_2, CH_3, F, CF_3, NO_2$ ) [107], и MNDO ( $X = F, OH, OCH_3, NH_2, NO_2$ ) [73].

## 6. Применение корреляционных уравнений

Относительная реакционная способность в ряду нуклеофилов (нуклеофильность) может быть более или менее удовлетворительно описана четырехпараметрическим уравнением типа уравнений Эдвардса [101, 102]:

$$\lg(k_x/k_{x_0}) = A(P_x - P_{x_0}) + B(H_x - H_{x_0}) \quad (20)$$

Здесь  $P_x$  — мера поляризуемости нуклеофила, а  $H_x$  — мера основности, непосредственно связанная с его протонным сродством;  $X_0$  — стандартный нуклеофил. Точнее, символы  $X$ ,  $X_0$  соответствуют паре «нуклеофил + растворитель», поскольку нуклеофильность зависит от растворителя. Таким образом, уравнение (20) пригодно для описания корреляции нуклеофильности в различных растворителях. Параметры  $A$  и  $B$  характеризуют субстрат; их, в принципе, можно использовать для корреляции данных по относительной подвижности уходящей группы  $Y$  (нуклеофугности) [102]. Тем не менее, в уравнение (20)  $X$  и  $Y$  входят несимметрично, т. е. смысл параметров  $P$  и  $H$  в отношении  $X$  иной, нежели смысл  $A$  и  $B$  в отношении  $Y$ .

Для сложных анионных нуклеофилов  $R'X^-$ , различающихся заместителями в  $R'$ , хорошо выполняется соотношение бренстедовского типа

$$\lg(k_x/k_{x_0}) = B[pK_a(X) - pK_a(X_0)] \quad (21)$$

где  $pK_a$  — основности соответствующих нуклеофилов. Линейные корреляции вида (21) были найдены, например, для реакций замещенных флуоренил- и тиофенолят-анионов с бензил- и бутилхлоридами в ДМСО [105, 106] (системы (18) и (19)). Уравнение (21) сводится к (20), если факторы, связанные с поляризуемостью, постоянны в реакционной серии. Другие корреляционные соотношения (Свейна — Скотта, Ричи и др.) сходным образом сводятся к (20) при сужении реакционных серий [102].

В последние годы реакционная способность в реакциях обмена, в том числе и  $S_N2$ -типа, обсуждается на основе уравнения Маркуса

$$U_{XY}^{\neq} = \lambda_{XY} - Q_{XY}/2 + Q_{XY}^2/16\lambda_{XY} \quad (22)$$

$$\lambda_{XY} = (\lambda_{XX} + \lambda_{YY})/2$$

где  $U_{XY}^{\neq}$  — высота потенциального барьера, отождествляемая с наблюдаемой энергией активации;  $Q_{XY}$  — тепловой эффект реакции ( $Q_{XY} < 0$ );  $\lambda_{XX}$  ( $= U_{XX}^{\neq}$ ) и  $\lambda_{YY}$  ( $= U_{YY}^{\neq}$ ) — барьеры для термонейтральных симметричных реакций. Аналогичное соотношение может быть написано и для свободных энергий  $\Delta G_{XY}^{\neq}$ ,  $\Delta G_{XX}^{\neq}$ ,  $\Delta G_{YY}^0$ . Впервые уравнение (22) было использовано для описания перестройки сольватных оболочек ионов переходных металлов в реакциях переноса электрона [108, 109]. Затем его применили к реакциям переноса протона [110, 111], а также метильной группы в газовой фазе [40, 41, 112] и в растворе [113—115]. Поскольку тепловой эффект может быть разложен на инкременты, соответствующие  $X$  и  $Y$ , т. е.  $Q_{XY} = Q_X + Q_Y$  (с точностью до не зависящей от  $X$  и  $Y$  постоянной), то (22), как и (20), является четырехпараметрическим корреляционным соотношением. Уравнение Маркуса симметрично относительно  $X$  и  $Y$  и, в отличие от (20), охватывает очень широкие серии, включающие вариацию как нуклеофила, так и уходящей группы. Его нелинейность позволяет объяснить наблюдающиеся иногда отклонения от линейных бренстедовских зависимостей.

Параметры Маркуса принципиально отличаются от параметров обычных корреляционных соотношений. Последние обычно связывают с электронным строением реагентов в духе концепции о влиянии строения реагентов на реакционную способность. Параметры в (22) являются характеристиками реакционной способности (или ППЭ), а не электронного строения реагентов. С точки зрения указанной концепции они сами по себе требуют объяснения. Тем не менее они имеют ясный физи-

Таблица 6

Величины свободных энергий активации  $\Delta G_{XX}$  в воде  
[103] и величины внутренних барьеров  $E_{XX}$   
(расчет в базисе 4-31 G [14]) симметричных реакций  
 $X^- + \text{CH}_3\text{X}$

X	$\Delta G_{XX}$ , ккал/моль	$E_{XX}$ , ккал/моль
H	—	57,3
I	23	—
Br	24	—
Cl	27	5,5
F	32	11,7
$\text{NO}_3^-$	27	—
$\text{TosO}^-$	35	—
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	35	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	36	—
$\text{ClO}_4^-$	37	—
$\text{OH}^-$	42	24,2
CN	51	28,5
HS	—	15,5
HOO	—	18,7
FO	—	18,8
$\text{CH}_3\text{O}^-$	—	23,5
$\text{H}_2\text{N}^-$	—	38
NC	—	43,8
HCC	—	50,4

ческий смысл и в принципе могут быть определены экспериментально. Вывод уравнения Маркуса, исходя из общей ППЭ реакций обмена, рассмотрен в Приложении 2.

Для газофазных  $S_N2$ -реакций уравнение Маркуса использовали при обработке кинетических данных, полученных методом ИЦР [40, 41, 112], и для систематизации нескольких десятков жидкофазных реакций [113—115]. Его использование ограничено недостатком экспериментальных сведений о тепловых эффектах  $Q$  (особенно в растворе) и о внутренних барьерах  $\lambda$ . В упомянутых работах величины  $\lambda_{XX}$  и  $\lambda_{YY}$  считались подгоночными параметрами и подбирались эмпирически ( $\Delta G_{XX}$  в табл. 6). Если X и Y изменяются в одном и том же ряду из  $n$  членов, то для описания  $n(n-1)/2$  несимметричных реакций требуется знать  $n$  значение внутренних барьеров  $\lambda$ . Поскольку обычно кинетика измерена далеко не для всех несимметричных процессов, то количество опорных точек ненамного превышает число параметров. В таком случае эмпирическая подгонка последних ненадежна и неоднозначна.

Вклад сольватации в активационный барьер оценен по уравнению Маркуса в континуальной модели полярной среды [116—118]. Предполагалось, что реакционная система продвигается по химической («газофазной») координате реакции  $s$  до некоторого промежуточного (не соответствующего седловой точке) значения  $s_0$ . Затем при фиксированном  $s_0$  происходит ее перемещение вдоль координаты среды, т. е. перестройка растворителя. Она характеризуется энергией реорганизации  $E_R$ , вычисляемой по электростатической формуле [93, 108, 109]:

$$E_R = (\varkappa/2) \int dV [D_1(s_0) - D_2(s_0)]^2$$

где  $\varkappa$  — эффективная величина диэлектрической восприимчивости, а  $D_1$  и  $D_2$  — векторы электрической индукции, создаваемой распределениями заряда химической подсистемы  $X^- + \text{CR}_3\text{Y}$ , которые соответствуют начальному и конечному состояниям растворителя при фиксированной величине  $s_0$ . Интегрирование производится по всему пространству вокруг полости, занимаемой химической подсистемой. Оценки, сделанные для простейшей формы полости [117, 118], показали, что в воде при  $X=I^-$ ,

$Y=F, Cl, Br$  величина  $E_r$  изменяется от 60 до 80 ккал/моль. В такой модели энергия активации равна:

$$U^* = U(s_0) + [E_r/4 + Q(s_0)/2 + Q(s_0)^2/4E_r]$$

Выражение в квадратных скобках описывает перестройку растворителя согласно уравнению (22), причем роль величины  $\lambda_{xy}$  играет  $E_r/4$ , а модифицированный тепловой эффект  $Q(s_0)$  характеризует процесс перестройки при фиксированном значении  $s_0$ . Расчеты по этой формуле были сопоставлены с экспериментом для многих  $S_N2$ -реакций в воде и ацетоне [117, 118], причем величины  $U(s_0)$  и  $Q(s_0)$  оценивались по термохимическим и спектроскопическим данным.

Итак, вклад растворителя в величину  $\lambda_{xy}$  в (22) может быть выражен через энергию реорганизации  $E_r$ . К нему следовало бы добавить вклад собственно химической перестройки, рассчитывая его через внутренние барьеры  $\lambda_{xx}, \lambda_{yy}$  по формуле (22).

В этой связи несомненный интерес представляют квантовохимические расчеты внутренних барьеров (см. табл. 6). Систематическое квантовохимическое исследование ППЭ простых  $S_N2$ -реакций [14, 59] позволило проверить, насколько хорошо соблюдается уравнение Маркуса, прямым сопоставлением его предсказаний с рассчитанными потенциальными барьерами. Для описания реакций между электростатическими комплексами  $[X^- \cdot CH_3Y] \rightarrow [XCH_3 \cdot Y^-]$  совпадение оказалось очень хорошим для 11 реакционных пар X, Y: H, NC; H, CN; H, F; H, CCH; H, OH; F, SH; HO, CN; HO, F; HCC, F; F, OOH; CN, F. Высота барьеров изменялась в пределах 50 ккал/моль. Для описания всей двухъянной потенциальной кривой уравнение (22) было модифицировано [14].

Следует отметить, что как калибровка уравнения Маркуса, так и сопоставление его с точным расчетом сделаны на основе энергетически недостоверных вычислений в базисе 4-31G. Тем не менее тот факт, что это уравнение хорошо описывает модельные квантовохимические ППЭ в очень большом диапазоне энергий, свидетельствует о возможности его применения к реальным  $S_N2$ -реакциям. Это, по-видимому, единственный способ систематизировать широкие реакционные серии с разными X и Y в рамках простой корреляционной схемы.

Как уже упоминалось (гл. III), более простые схемы, такие как уравнение Белла — Эванса — Поляни (линейная зависимость энергии активации от теплового эффекта) и уравнение Бренстеда (аналогичное соотношение для свободных энергий) неприменимы к реакционным сериям с переменными X или Y. Удовлетворительные бренстедовские зависимости можно наблюдать только меняя заместители при постоянном реакционном центре. Линейные зависимости (21) сводятся к бренстедовским, если допустить, что тепловые эффекты реакций Q линейно связаны с основностями нуклеофилов. Сравнение рассчитанных величин сродства нуклеофилов к протону и метильному катиону [14] демонстрирует правдоподобность такого предположения. Таким образом, можно констатировать наличие бренстедовских корреляций для систем (18) и (19) в ДМСО с диапазоном изменения констант скоростей в пределах 4—5 порядков [105, 106] (~10 ккал/моль в энергетической шкале). Сходный вывод сделан при изучении других систем [119, 120]. Отсутствие видимой кривизны бренстедовских графиков в рамках уравнения Маркуса свидетельствует, что роль квадратичного члена в (22) мала, т. е. мало отношение  $Q_{xy}/\lambda_{xy}$ . Интересно, что это имеет место на фоне довольно значительных систематических изменений в строении ПС (см. табл. 5). Другими словами, вывод линейных соотношений из уравнений типа (20), всегда основанных на неявном предположении о постоянстве реакционного центра, не является убедительным.

Согласно альтернативной точке зрения [105], в таком большом диапазоне изменения реакционной способности, маркусова кривизна должна была бы проявиться, и поэтому линейность наблюдаемых корреляций есть особый эффект, природа которого пока неясна и во всяком случае не может быть объяснена в рамках уравнения Маркуса.

Возможно, существуют систематические отклонения от бренстедовских корреляций. Аномальное повышение реакционной способности наблюдалось в случае гетероатомного заместителя с неподеленной парой на нуклеофиле. Соответствующие положительные отклонения от бренстедовской зависимости получили название  $\alpha$ -эффекта [121—123]. В растворе для  $S_N2$ -реакций  $\alpha$ -эффект выражен слабо [123]. Измерения в газовой фазе для реакций  $X^- + CH_3F$ ,  $X=OH$ ,  $OON$ , привели к заключению об отсутствии этого эффекта [124]. Расчет в базисе 4-31G [14, 99] высот барьеров и тепловых эффектов реакций  $X^- + CH_3F$ ,  $X=HO$ ,  $CH_3O$ ,  $HOO$ ,  $FO$ ,  $HCOO$ , дал неоднозначные результаты: по этим пяти точкам можно провести удовлетворительную линейную зависимость. Расчет не выявил также аномалий в геометрическом строении ПС для реакций с  $\alpha$ -замещенными нуклеофилами (см. табл. 4, 5), а также в энергетике симметричных реакций (см. табл. 4, 6). Поэтому авторы работ [14, 99] склонны считать, что в газовой фазе  $\alpha$ -эффект для  $S_N2$ -реакций отсутствует, а его существование в растворе обусловлено различиями в энергии сольватации обычных и  $\alpha$ -замещенных нуклеофилов. По-видимому, в настоящее время надежных данных для окончательного решения этого вопроса еще недостаточно.

Опубликованы попытки усовершенствования уравнения Маркуса применительно к  $S_N2$ -реакциям [125, 126]. В этих моделях рассматриваются смещения ПС в реакционной серии не только по координате реакции, но и перпендикулярно к ней. Иначе говоря, допускается изменение кривой пути реакции в реакционной серии. В соответствующих корреляционных уравнениях появляются дополнительные эмпирические параметры, и это делает практическое применение таких уравнений мало эффективным.

#### IV. ПРИЛОЖЕНИЯ

##### Приложение 1 .

Анализ знака величины  $\Delta q_i = q_i - q_i^0$  при условии  $\alpha_c \gg \alpha_x, \alpha_y$ .

###### 1) Замещение у нуклеофила.

При этом  $q_x^0 = 2$ , а  $1 < q_x < 2$  [127] вследствие частичной делокализации неподеленной пары. Таким образом,  $\Delta q_x > 0$ .

###### 2) Замещение у атома углерода.

В этом случае  $0 < q_c^0 < 1$  и  $0 < q_c < 1$ , так что анализ более сложен. Мы проведем его для симметричной системы  $X-C-X$  считая, что результаты не сильно изменяются при  $X \neq Y$ , если  $\alpha_c \gg \alpha_x, \alpha_y$ .

Можно ввести групповые орбитали  $|x_{\pm}\rangle = (|x_1\rangle \pm |x_2\rangle)/2^{1/2}$ , где  $|x_1\rangle$  и  $|x_2\rangle$  — атомные орбитали различных атомов  $X$ . Соответствующие матричные элементы равны (обозначения см. в гл. III):

$$\begin{aligned} \langle x_+ | h | x_+ \rangle &= \langle x_- | h | x_- \rangle = \alpha_x \\ \langle x_+ | h | c \rangle &= 2^{1/2} \langle x | h | c \rangle = 2^{1/2} \beta_{cx} \\ \langle x_- | h | c \rangle &= 0 \end{aligned}$$

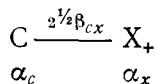
Вследствие симметрии только одна нижняяМО системы  $X-C-X$  является связывающей; следующая за ней МО несвязывающая и не дает вклада в  $q_c$ . Нижнюю МО можно записать в виде

$$\psi_1 = c_{11} |c\rangle + c_{12} |x_+\rangle$$

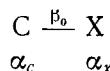
а следующую за ней в виде:

$$\psi_2 = c_{21} |c\rangle + c_{22} |x_-\rangle$$

Коэффициенты для  $\psi_1$  находятся из секулярного уравнения для квазидвухцентровой «связи»



В начальном состоянии рассматривается двухцентровая связь (см. гл. III):



Эти связи формально различаются только величиной резонансного интеграла. Таким образом, получаем:

$$\Delta q_c > 0, \text{ если } \beta_{cx}/\beta_0 > 1/2^{1/2}$$

$$\Delta q_c < 0, \text{ если } \beta_{cx}/\beta_0 < 1/2^{1/2}$$

### 3) Замещение у уходящей группы.

Однозначный вывод проще всего получить для симметричной ситуации  $X=Y$ , рассмотренной выше. Достаточно использовать условия симметрии  $q_x=q_y$  и нормировки  $q_x+q_c+q_y=4$ . Тогда  $q_y=2-q_c/2$ . В начальном состоянии из условия нормировки  $q_y^0=2-q_c^0$ . Отсюда  $\Delta q_y = q_y^0 - q_y = q_c^0 - q_c/2$ . Эта величина заведомо положительна, если  $\Delta q_c < 0$  (т. е.  $\beta_{cx}/\beta_0 < 2^{-1/2}$ ). В общем случае разница величин  $q_c$  и  $q_c^0$  невелика ( $q_c/q_c^0 \approx 1$ ), так что соотношение  $\Delta q_y > 0$  выполняется всегда.

### Приложение 2. Уравнение Маркуса

Каноническая формула Маркуса для высоты барьера химической реакции имеет вид (22), где  $Q_{XY}$  тепловой эффект, а  $\lambda_{XY}$  так называемый «внутренний барьер». Она была получена для реакции электронного переноса [108, 109], ППЭ которых моделировалась двумя пересекающимися параболоидами. Вывод формулы (22) был пересмотрен [110] применительно к обычным реакциям с перестройкой химических связей, для которых параболическая аппроксимация ППЭ далека от реальности. Впоследствии он модифицировался различными авторами [128—133].

Уравнение (22), устанавливающее нелинейную связь между высотой потенциального барьера и тепловым эффектом реакции, можно получить как следствие простых геометрических свойств ППЭ определенного типа. В приведенном далее выводе это обстоятельство намеренно подчеркнуто.

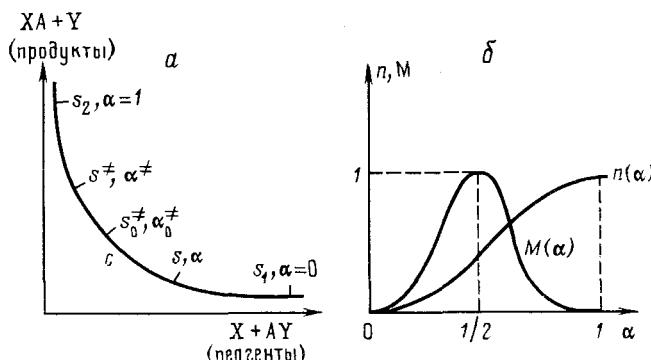


Рис. 6. К выводу уравнения Маркуса: а) координата реакции  $S_N2$ ; б) кинетическая ( $M(\alpha)$ ) и термодинамическая ( $n(\alpha)$ ) интерполяционные функции;  $\alpha = (s-s_1)/(s_2-s_1)$

На рис. 6, а схематически показана двухмерная кривая  $c$  — координата типичной реакции обмена. На ней выбираются точки  $s_1$  и  $s_2$ , соответствующие реагентам и продуктам (это могут быть электростатические или ван-дер-ваальсовы минимумы; в принципе, достаточно выбрать любые точки в асимптотических областях реагентов или продуктов, где координата реакции становится прямой линией). Пусть  $\sigma$  — длина дуги  $ss_1$ , связанная с текущей координатой  $s$  на кривой  $c$ ;  $\sigma_0$  — длина дуги  $s_2s_1$ . Переменная  $\alpha = \sigma/\sigma_0$  является естественной характеристикой движения системы от реагентов к продуктам на ППЭ.

Профиль ППЭ  $U(\alpha)$  представляется соотношением

$$U(\alpha) = n(\alpha)U(1) + \lambda M(\alpha); \quad U(1) = Q \quad (23)$$

Интерполяционные функции  $n(\alpha)$  и  $M(\alpha)$  заданы в следующем виде (см. рис. 6, б):

$$0 \leq n(\alpha) \leq 1; \quad n(0) = 0; \quad n(1) = 1; \quad n(1/2) = 1/2; \quad dn/d\alpha > 0 \quad (24)$$

$$0 \leq M(\alpha) \leq 1; \quad M(0) = M(1) = 0; \quad M(1/2) = 1; \quad \frac{dM}{d\alpha}(1/2) = 0;$$

$$\frac{d^2M}{d\alpha^2}(1/2) = -k < 0 \quad (25)$$

Согласно этим определениям, обе функции нормированы на 1, причем  $n(\alpha)$  монотонно возрастает, а  $M(\alpha)$  имеет единственный максимум при  $\alpha=1/2$ . Потенциальная кривая  $U(\alpha)$  разбивается на два слагаемых: одно («термодинамический вклад») описывает монотонное выделение тепла, второе («кинетический вклад») ответственно за барьер. Основное предположение состоит в том, что  $n(\alpha)$  и  $M(\alpha)$  одинаковы в реакционной серии, т. е. одни и те же для всех X и Y. Соотношения (24) и (25) не накладывают серьезных ограничений на выбор этих функций (за исключением симметричного выбора значения  $n$  в точке  $\alpha=1/2$  — условия, оговоренного ниже). Обсуждаемые в литературе [129, 130, 132] способы их детализации всегда произвольны, для дальнейшего они не понадобятся.

Величина  $U(1)$  является тепловым эффектом;  $\lambda$  определяется по формуле (23) для симметричных реакций ( $X=Y$ ;  $U_{XX}(1)=0$ ):

$$U_{XX}(1/2) = U_{XX}^\neq = \lambda_{XX} \quad (26)$$

Для несимметричных реакций принимается приближение [110]:

$$\lambda_{XY} = (U_{XX}^\neq + U_{YY}^\neq)/2 \quad (27)$$

Далее функция (23) разлагается в ряд Тейлора вблизи точки  $\alpha=1/2$ , и положение максимума  $\alpha^\neq$  находится с учетом квадратичных членов разложения из условия:

$$\frac{dU}{d\alpha} \Big|_{\alpha^\neq} = 0 \quad (28)$$

Элементарные вычисления с использованием формул (23)–(25) дают:

$$U^\neq = U(\alpha^\neq) = \lambda + U(1)/2 + (n')^2[U(1)]^2/2k\lambda \quad (29)$$

где

$$n' = \frac{dn}{d\alpha}(1/2)$$

Это — обобщенная формула Маркуса. Каноническая формула (22) получается из нее, если положить  $(n')^2/k=1/8$ . Такой результат получается, если профиль ППЭ имеет форму двух пересекающихся парабол [108]. Согласно приведенному выводу, величина  $(n')^2/k$  есть характеристика интерполяционных функций  $n(\alpha)$  и  $M(\alpha)$ , которые должны выбираться так, чтобы наилучшим образом воспроизвести профили ППЭ для данной реакционной серии. В эмпирической трактовке  $(n')/k$  следует рассматривать как подгоночный параметр. Обычно применяющийся специальный выбор (22) сохранился отчасти по инерции но, главным образом, потому, что он случайно оказался довольно удачным. Коэффициент  $1/2$  перед линейным членом в (29) получается из-за предположения  $n(1/2)=1/2$ , которое также необязательно. Оно возникло вследствие выбора симметричной реакции ( $X=Y$ ) как стандарта, около которого производится разложение в ряд Тейлора. Если исследуются реакционные серии с сильно асимметричным ПС, более удобно считать величину  $n(1/2)$  еще одним подгоночным параметром, калибруя ее по данным для

какой-нибудь реакции, выбранной за стандарт (выбор  $\alpha = \frac{1}{2}$  допустим для любой стандартной реакции, не обязательно симметричной). В различных сериях реакций радикального отрыва водорода при такой обработке было получено  $n(\frac{1}{2}) = 0,54 \pm 0,7$  [131].

Нелинейность в уравнении (29) появилась как следствие вариации положений ПС на координате реакции в соответствии с условием стационарности (28). В линейных корреляционных соотношениях гамметодского типа всегда подразумевается неизменность структуры ПС во всей реакционной серии. Это же предположение неявно содержится в различных приближенных квантовохимических рассуждениях. Тот факт, что структура ПС не постулируется, а вычисляется по физически обоснованной процедуре — принципиальная особенность, выделяющая уравнение Маркуса среди других теорий реакционной способности.

Величина смещения ПС по координате реакции описывается выражением

$$\alpha^* - \frac{1}{2} = n' U(1)/k\lambda \quad (30)$$

Для каждой конкретной реакции она контролируется отношением величины теплового эффекта и энергии внутреннего барьера. Смещение значительно в реакционных сериях с малой силовой постоянной  $k$  — ситуация, характерная для реакций обмена, у которых ПС симметрично или почти симметрично и координата реакции является антисимметричной модой. Применение уравнения Маркуса к таким реакциям (к ним относятся и  $S_N2$ -реакции) наиболее плодотворно. Напротив, в реакциях присоединения по кратной связи, где координата реакции практически совпадает с сокращением вновь возникающей связи, силовая постоянная велика, а смещение (30) пренебрежимо мало [134]. В этом случае зависимость (29) становится линейной с неоправданно жестко зафиксированным значением  $\frac{1}{2}$  для бренстедовского коэффициента.

По смыслу вывода величина смещения (30) не должна быть очень велика. Именно поэтому использование симметричной стандартной реакции ( $n(\frac{1}{2}) = \frac{1}{2}$ ) для описания сильно асимметрических ПС дает неудовлетворительный результат.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Allinger N. L., Tai J. C., Wu F. T. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 579.
2. Lowe J. P. Ibid., 1971, v. 93, p. 301.
3. Fujimoto H., Yamabe S., Fukui K. Tetrahedron Letters, 1971, p. 439.
4. Fujimoto H., Yamabe S., Fukui K. Ibid., 1971, p. 443.
5. Fukui K., Fujimoto H., Yamabe S. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 232.
6. Andrade J. G., Clark T., Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2957.
7. Stohrer W.-D. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1795.
8. Van der Lugt W. Th. A. M., Ros P. Chem. Phys. Letters., 1969, v. 4, p. 389.
9. Mulder J. J. C., Wright J. S. Ibid., 1970, v. 5, p. 445.
10. Stohrer W.-D., Schmieder K. S. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 285.
11. Gremaschi P., Simonetta M. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 44, p. 70.
12. Schlegel H. B., Mislow K., Bernardi F., Bottini A. Theor. Chim. Acta, 1977, v. 44, p. 245.
13. Ishida K., Morokuma K., Komornicki A. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2153.
14. Mitchell D. J. Theoretical Aspects of  $S_N2$  Reactions. A Thesis. Queen's University. Kingston, Ontario (Canada), 1981.
15. Dannenberg J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6261.
16. Ford G. P., Scribner J. D. Ibid., 1983, v. 105, p. 349.
17. Lieder C. A., Brauman J. I. Ibid., 1974, v. 96, p. 4028.
18. Speranza M., Angelini G. Ibid., 1980, v. 102, p. 3115.
19. Anh N. T., Minot C. Ibid., 1980, v. 102, p. 103.
20. Wilhite D. L., Spialter L. Ibid., 1973, v. 95, p. 2100.
21. Sommer L. H., McLick J., Golino C. M. Ibid., 1972, v. 94, p. 669.
22. Sommer L. H., Korte W. D., Rodewald P. G. Ibid., 1967, v. 89, p. 862.
23. Corriu R. J. P., Guerin C. J. Organomet. Chem., 1978, v. 144, p. 165.
24. Corriu R. J. P., Henner B. J. L. Ibid., 1975, v. 102, p. 407.
25. Maryanoff C. A., Ogura F., Mislow K. Tetrahedron Letters, 1975, v. 47, p. 4095.
26. Yamadagni R., Kebarle P. Ibid., 1971, v. 93, p. 7139.
27. Yamadagni R., Kebarle P. Ibid., 1972, v. 94, p. 2940.
28. Dougherty R. C., Dalton J., Roberts J. D. Org. Mass. Spectrom., 1974, v. 8, p. 77.
29. Dougherty R. C., Roberts J. D. Ibid., 1974, v. 8, p. 81.

30. Dougherty R. C. *Ibid.*, 1974, v. 8, p. 85.
31. Riveros J. M., Breda A. C., Blair L. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 4066.
32. Dedieu A., Veillard A. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 6730.
33. Bohme D. K., Young L. B. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 7354.
34. Young L. B., Lee-Ruff E., Bohme D. K. *Chem. Communns.*, 1973, p. 35.
35. Bohme D. K., Mackay G. I., Payzant J. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 4027.
36. Tanaka K., Mackay G. I., Payzant J. D., Bohme D. K. *Canad. J. Chem.*, 1976, v. 54, p. 1643.
37. Brauman J. I., Olmstead W. N., Lieder C. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 4030.
38. Lieder C. A., Brauman J. I. *Int. J. Mass Spectrom., Ion Phys.*, 1975, v. 16, p. 307.
39. Olmstead W. N., Brauman J. I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4219.
40. Pellerite M. J., Brauman J. I. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 5993.
41. Pellerite M. J., Brauman J. I. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 2672.
42. Coldwell G., Magnera T. F., Kebarle P. *Ibid.*, 1984, v. 106, p. 959.
43. Рябой Б. М. Теор. и эксперим. химия, 1986, т. 22, с. 435.
44. Basilevsky M. V., Ryaboy V. M. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 129, p. 71.
45. Basilevsky M. V., Ryaboy V. M. *J. Comput. Chem.* 1986.
46. Bertier G., David D.-J., Veillard A. *Theor. Chim. Acta*, 1969, v. 14, p. 329.
47. Dedicu A., Veillard A. *Chem. Phys. Letters*, 1970, v. 5, p. 328.
48. Ritchie C. D., Chappel G. A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 1819.
49. Duke A. J., Bader R. F. W. *Chem. Phys. Letters*, 1971, v. 10, p. 631.
50. Bader R. F. W., Duke A. J., Messer R. R. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 7715.
51. Dyczmons V., Kutzelnigg W. *Theor. Chim. Acta*, 1974, v. 33, p. 239.
52. Baybutt P. *Mol. Phys.*, 1975, v. 29, p. 389.
53. Keil F., Ahlrichs R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 4787.
54. Fujimoto H., Kosugi N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, v. 50, p. 2209.
55. Simons G., Talaty E. R. *Chem. Phys. Letters*, 1978, v. 56, p. 554.
56. Talaty E. R., Woods J. J., Simons G. *Austral. J. Chem.*, 1979, v. 32, p. 2289.
57. Dedieu A., Veillard A. In: *Quantum Theory of Chemical Reactions*, v. 1/Ed. by Daudel R. Dordrecht: D. Reidel. Publ. 1980, v. 1, p. 69.
58. Wolfe S., Mitchell D. J., Schlegel H. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 7692.
59. Wolfe S., Mitchell D. J., Schlegel H. B. *Ibid.*, 1981, v. 103, p. 7694.
60. Pross A., Shaik S. S. *Ibid.*, 1981, v. 103, p. 3702.
61. Alagona A., Chio C., Tomasi J. *Theor. Chim. Acta*, 1981, v. 60, p. 79.
62. Morokuma K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 3732.
63. Shaik S. S., Pross A. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 2708.
64. Wolfe S., Mitchell D. J., Schlegel H. B. *Canad. J. Chem.*, 1982, v. 60, p. 1291.
65. Jaume J., Lluch J. M., Oliva A., Bertran J. *Chem. Phys. Letters*, 1984, v. 106, p. 232.
66. Urban M., Cernusak I., Kelli V. *Ibid.*, 1984, v. 105, p. 625.
67. Gillespi P. D., Ugi I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, v. 10, p. 503.
68. Kelsey D. R., Bergmann R. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 1953.
69. Schmidt G. H., Hallman G. J. *Mol. Struct.*, 1973, v. 18, p. 489.
70. Bantle S., Ahlrichs R. *Chem. Phys. Letters*, 1978, v. 53, p. 148.
71. Mohammad S. N., Hopfinger A. J. J. *Theor. Biol.*, 1980, v. 87, p. 401.
72. Базилевский М. В., Колдобский С. Г., Тихомиров В. А. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 917.
73. Carrion F., Dewar M. J. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 3531.
74. Cremaschi R., Gamba A., Simonetta M. *Theor. Chim. Acta*, 1972, v. 25, p. 237.
75. Chandrasekhar J., Smith S. F., Jorgensen W. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 3049.
76. Базилевский М. В., Шамов А. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, стр. 1139.
77. Basilevsky M. V., Schamov A. G. *Int. J. Quant. Chem.*, 1980, v. 17, p. 285.
78. Bathgate R. H., Moelwyn-Hughes E. A. *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2642.
79. Parker J. *Chem. Rev.*, 1969, v. 69, p. 1.
80. Bohme D. K., Mackay G. I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 978.
81. Henchman M., Paulson J. F., Hierl P. M. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 5509.
82. Bohme D. K., Rakshit A. B. *Ibid.*, 1984, v. 106, p. 3447.
83. Henchman M., Hierl P. M., Paulson J. F. *Ibid.*, 1985, v. 107, № 9, p. 2812.
84. Абронин И. А., Бурштейн К. Я., Жидомиров Г. М. Журн. структ. химии, 1980, т. 21, стр. 145.
85. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. Расчеты эффектов сольватации. В кн.: Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Колотыркина Я. М. М.: Химия, 1983.
86. Chandrasekhar J., Smith S. F., Jorgensen W. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 154.
87. Chandrasekhar J., Jorgensen W. L. *Ibid.*, 1985, v. 107, p. 2974.
88. Huron M.-J., Claverie P. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1853.
89. Hylton J., Christoffersen R. E., Hall G. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 7191.
90. Tapia O., Silvi B. *J. Phys. Chem.*, 1980, v. 84, p. 2646.
91. Bertran J., Rinaldi D., Rivail J.-L. *Comp. rend.*, 1979, v. 289, p. 195.
92. Догонадзе Р. Р., Кузнецова А. М. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Итоги науки и техники. Сер. физ. химия. Кинетика, Т. 2. М.: Изд. ВИНИТИ, 1973.
93. Ulstrup J. *Charge Transfer Processes in Condensed Media*. Berlin: Springer, 1979.
94. Minot C., Anh N. T. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3905.
95. Миеутыш С., Кысек О., Бартош Й. Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 829.

96. Forero V., Bertran J., Fernandez-Alonso J. O. Progr. Theor. Org. Chem., 1977, v. 2, p. 310.
97. Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle P. J. Phys., Chem., 1970, v. 74, p. 1475.
98. Базилевский М. В., Колдобский С. Г. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 908.
99. Wolfe S., Mitchell D. J., Schlegel H. B. Tetrahedron Letters., 1982, v. 23, p. 615.
100. Kost D., Aviram K. Ibid., 1982, v. 23, p. 4157.
101. Edwards J. O. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1819.
102. Bartoli G., Todesco P. E. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 125.
103. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C. Proc. Roy. Soc., 1947, v. A191, p. 39.
104. Haberfield P. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2091.
105. Bordwell F. G., Hughes D. L. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 3224.
106. Bordwell F. G., Hughes D. L. Ibid., 1980, v. 45, p. 3314.
107. Davidson R. B., Williams C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 73.
108. Marcus R. A. J. Phys. Chem., 1956, v. 24, p. 966, 979.
109. Marcus R. A. Annual Rev. Phys. Chem., 1964, v. 15, p. 155.
110. Marcus R. A. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 891.
111. Cohen A. O., Marcus R. A. Ibid., 1968, v. 72, p. 4249.
112. Dodd J. A., Brauman J. I. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 5356.
113. Albery W. J., Kreevoy M. M. Adv. Phys. Org. Chem., 1978, v. 16, p. 87.
114. Albery W. J. Annual Rev. Phys. Chem., 1980, v. 31, p. 227.
115. Lewis E. S., Kukes S., Slater C. D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1619.
116. German E. D., Dogonadze R. R. Int. J. Chem. Kinetics, 1974, v. 6, p. 457.
117. German E. D., Dogonadze R. R. Ibid., 1974, v. 6, p. 467.
118. Хоштаря Д. Э. Теор. и эксперим. химия, 1985, т. 21, с. 417.
119. Lewis E. S., Hu D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 3292.
120. Lewis E. S., McLaughlin M. L., Douglas T. A. Ibid., 1985, v. 107, p. 6668.
121. Edwards J. O., Pearson R. G. Ibid., 1962, v. 84, p. 16.
122. Fina N. J., Edwards J. O. Int. J. Chem. Kinet., 1973, v. 5, p. 1.
123. Греков А. П., Веселов В. Я. Успехи химии, 1978, т. 47, стр. 1200.
124. De Puy C. H., Della E. W., Filley J., Grabowski J. J., Bierbaum V. M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2481.
125. Murdoch J. R. Ibid., 1983, v. 105, p. 2660.
126. Grünwald E. Ibid., 1985, v. 107, p. 125.
127. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C. Proc. Roy. Soc., 1947, v. A192, p. 16.
128. Murdoch J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4410.
129. Agmon N., Levine R. D. Chem. Phys. Letters., 1977, v. 52, p. 197.
130. Levine R. D. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 159.
131. Basilevsky M. V., Weinberg N. N., Zhulin V. M. Int. J. Chem. Kinet., 1979, v. 11, p. 853.
132. Agmon N. Ibid., 1981, v. 13, p. 333.
133. Wiseman F., Kestner N. R. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 4354.
134. Basilevsky M. V., Weinberg N. N., Zhulin V. M. Croat. Chim. Acta, 1984, v. 57, p. 1423.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова,  
Москва