

О. І. Василькевич, І. В. Коцкій, **Г. Ф. Дворко**НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна  
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37. E-mail: vasylykevych@ukr.net

## Кінетичні параметри іонізуючої здатності розчинників. Природа сольватаційних ефектів при гетеролізі 2-арил-2-хлорадамантанів

**Мета.** З'ясувати доцільність використання третинних субстратів як реперів для визначення кінетичних параметрів іонізуючої здатності розчинників  $Y$ .

**Результати та їх обговорення.** Швидкість гетеролізу третинних субстратів, особливо адамантильних похідних, сильно залежить від ефекту нуклеофільної сольватації. Цей ефект посилюється зі збільшенням просторових перешкод. Використання як реперів 2-арил-2-галогенадамантанів недоцільне, оскільки спряження позитивного заряду, що зароджується, з фенілом сильно залежить від природи розчинника. Найменш чутливим до ефектів специфічної сольватації є  $t\text{BuCl}$ . На відміну від третинних, швидкість гетеролізу вторинних сполук не залежить від нуклеофільності розчинника.

**Експериментальна частина.** Кінетичні дані третинних субстратів, отримані різними методами (кондуктометричним, хроматографічним, вердазильним), узагальнювали за допомогою кореляційного аналізу.

**Висновки.** Третинні субстрати непридатні як репери для визначення іонізуючої здатності розчинників внаслідок негативного ефекту нуклеофільної сольватації. Вторинні субстрати менш чутливі до ефектів специфічної сольватації. Швидкість гетеролізу вторинних субстратів описується параметрами полярності  $f(\epsilon)$  і електрофільності  $E$  або сольватохромними параметрами іонізуючої здатності розчинника  $Z(E_7)$ .

**Ключові слова:** гетероліз; сольватаційні ефекти; третинні субстрати; кінетичні параметри; іонізуюча здатність; нуклеофільність розчинника; сольволиз; кореляційний аналіз

О. І. Vasylykevych, I. V. Koshchii, **G. F. Dvorko**

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine

### Kinetic parameters of ionizing power of solvents. The nature of solvation effects in heterolysis of 2-aryl-2-chloroadamantanes

**Aim.** To find out the possibility of using tertiary substrates as benchmarks for determining the kinetic parameters of the ionizing ability of solvents  $Y$ .

**Results and discussion.** The rate of heterolysis of tertiary substrates, especially adamantyl derivatives, is highly dependent on the effect of nucleophilic solvation. This effect increases with increasing spatial complications. The use of 2-aryl-2-halogenadamantanes as reference points is impractical because the conjugation of the positive charge with the phenyl strongly depends on the nature of the solvent. The least sensitive to the effects of specific solvation is  $t\text{BuCl}$ . Unlike tertiary compounds, the heterolysis rate of secondary ones does not depend on the nucleophilicity of the solvent.

**Experimental part.** The kinetic data of tertiary substrates obtained by different methods (conductometric, chromatographic, verdazyl) were generalized using correlation analysis.

**Conclusions.** Tertiary substrates are unsuitable as benchmarks for determining the ionizing ability of solvents due to the negative effect of nucleophilic solvation. Secondary substrates are less sensitive to the effects of specific solvation. The rate of heterolysis of secondary substrates is described by the parameters of polarity  $f(\epsilon)$  and electrophilicity  $E$  or solvatochromic parameters of the ionizing capacity of the solvent  $Z(E_7)$ .

**Key words:** heterolysis; solvation effects; tertiary substrates; kinetic parameters; solvent ionizing ability; solvent nucleophilicity; solvolysis; correlation analysis

Copyright © 2020, O. I. Vasylykevych, I. V. Koshchii

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

Третинні субстрати мало придатні як репери для визначення кінетичних параметрів іонізуючої здатності розчинників  $Y$ , оскільки швидкість їх гетеролізу знижується із зростанням нуклеофільності розчинника. Цей ефект посилюється зі збільшенням просторових перешкод. Швидкість гетеролізу 2-арил-2-хлорадамантанів не залежить від нуклеофільності розчинника, проте у них ступінь кон'югації (спряження) позитивного заряду, що зароджується, із арильною групою сильно залежить від природи розчинника, що робить їх непридатними як репери. Швидкість гетеролізу вторинних сполук не залежить від нуклеофіль-

ності розчинника і добре корелює із сольватохромними параметрами  $E_7$  і  $Z$ , які краще за  $Y$  характеризують іонізуючу здатність розчинників.

### Результати та їх обговорення

Швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу ( $S_N1$ ,  $E1$ ,  $F1$ , сольволиз,  $v = k[\text{RX}]$ ) сильно залежить від полярності, точніше, іонізуючої здатності розчинника (параметри  $Y$ ,  $Z$ ,  $E_7$ ) [1, 2]. Кінетичні параметри іонізуючої здатності розчинника часто використовують для порівняльного аналізу сольватаційних ефектів, зокрема для виявлення впливу нуклеофільності розчинника на швидкість

гетеролізу. При цьому як репери обирають субстрати, в яких нуклеофільна атака з тилу ковалентного субстрату сильно ускладнена (трет-алкільні сполуки) або неможлива (адаманти) [1, 3].

Термін «гетероліз» для реакцій  $S_N1$  і  $E1$  означає, що ці реакції починаються з гетеролітичного розщеплення ковалентного зв'язку під впливом розчинника. Це породило уявлення про нуклеофільне сприяння розчинника [1, 4–7] в результаті утворення лінійного квадруполя між диполями субстрату і розчинника  $\delta^+ \text{solv}^- \rightarrow \text{R}^{\delta+} \text{X}^{\delta-}$ , що повинно допомагати утворенню контактної іонної пари.

Проблема впливу нуклеофільності розчинника на швидкість мономолекулярного гетеролізу вже багато років є предметом постійних досліджень і дискусій [1–30]. Одні дослідники вважають, що нуклеофільність розчинника підвищує швидкість реакції [1, 4–9], інші – що знижує [2, 17, 18, 20–23], треті – що не впливає [25–27]. Отже, до цих пір немає однозначної думки щодо існування нуклеофільного сприяння розчинника при гетеролізі не тільки третинних, але й вторинних і первинних субстратів, де відсутні стеричні перешкоди для нуклеофільної сольватації з тилу [2, 16].

Основним доказом нуклеофільного сприяння розчинника слугує збільшення відношення констант швидкостей сольволізу  $k_{t\text{BuX}}/k_{1\text{-AdX}}$  із ростом нуклеофільності розчинника [5, 28] і вплив на це відношення просторових перешкод для нуклеофільної сольватації з тилу [29, 30]. Наприклад, при переході від  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  до  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  це відношення зростає у тисячу разів. Оскільки припускають, що швидкість сольволізу адамантильних субстратів не залежить від нуклеофільності розчинника через неможливість нуклеофільної сольватації з тилу ковалентного субстрату, зроблені висновки про наявність нуклеофільного сприяння розчинника при сольволізі  $t\text{BuX}$  [28]. Висновок про наявність нуклеофільного сприяння розчинника при сольволізі трет-алкільних сполук є тільки припущенням, що базується на ненадійних аргументах – відношеннях констант швидкостей та очевидності відсутності ефекту нуклеофільності розчинника при сольволізі 1-AdX [16].

У роботі [31] показано, що швидкість сольволізу  $t\text{BuCl}$  і  $n$ -метоксинефлтозилату **1** знижується із ростом нуклеофільності розчинника. Пізніше ці результати були підтверджені в роботах [22, 23,

32, 33], де використовувались різні набори розчинників, різні параметри нуклеофільності розчинника, а також різні кореляційні рівняння. Те, що нуклеофільність розчинника не збільшує, а знижує швидкість гетеролізу третинних субстратів при тому, що ефект збільшується з ростом просторових перешкод для нуклеофільної сольватації з тилу, показано в роботах [16–18, 20]. Гетероліз вторинних субстратів, де нуклеофільна атака ковалентного субстрату з тилу не утруднена, не залежить від нуклеофільності розчинника [2, 18, 20, 21].

Швидкість гетеролізу вторинних субстратів описується параметрами полярності  $f(\epsilon) = (\epsilon-1)/(\epsilon+1)$  і електрофільності  $E$  або сольватохромними параметрами іонізуючої здатності розчинника  $Z(E_T)$ , які також задовільно корелюють з параметрами полярності і електрофільності. Для 3-бромоциклогексену **2** і  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  [25, 34] маємо:

$$\begin{aligned} \lg k_2 &= -19,5 + 0,0476 \cdot Z; \\ R &= 0,984, s = 0,323, n = 30 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \lg k_2 &= -9,64 + 2,72 \cdot f(\epsilon) - 0,0700 \cdot E; \\ R &= 0,972, s = 0,352, n = 32 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \lg k_{\text{Ph}_2\text{CHBr}} &= -10,2 + 2,88 \cdot f(\epsilon) + 0,0978 \cdot E; \\ R &= 0,979, s = 0,331, n = 27 \end{aligned} \quad (3)$$

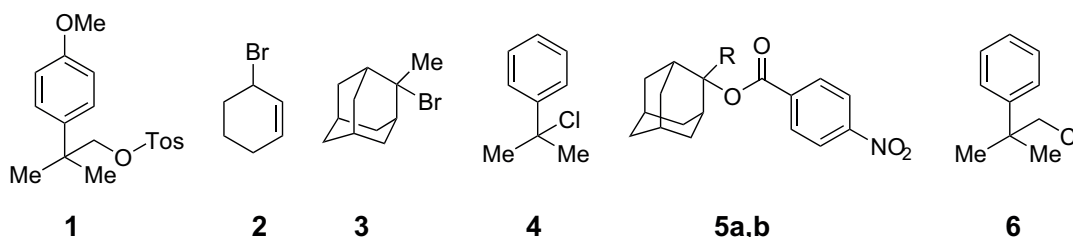
$$\begin{aligned} \lg k_{\text{Ph}_2\text{CHBr}} &= -21,9 + 0,086 \cdot E_T; \\ R &= 0,978, s = 0,334, n = 27 \end{aligned}$$

Швидкість гетеролізу третинних субстратів (наприклад, 2-бром-2-метиладамтану **3** і кумілхлориду **4**) знижується з ростом нуклеофільності розчинника [32, 35]:

$$\begin{aligned} \lg k_3 &= -6,32 + 3,94 \cdot f(\epsilon) + 1,12 \cdot E - 2,02 \cdot B; \\ R &= 0,979, n = 15 \\ R &= 0,889 \text{ (без } B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg k_4 &= -0,362 + 0,182 \cdot Z - 0,378 \cdot B; \\ R &= 0,976, s = 0,142, n = 10 \\ R &= 0,938 \text{ (без } B) \end{aligned}$$

Ефект нуклеофільного сприяння розчинника чітко проявляється в реакціях  $S_N2$ -іонна пара, де на лімітуючій стадії відбувається нуклеофільна



a: R = Me; b: R = *t*Bu

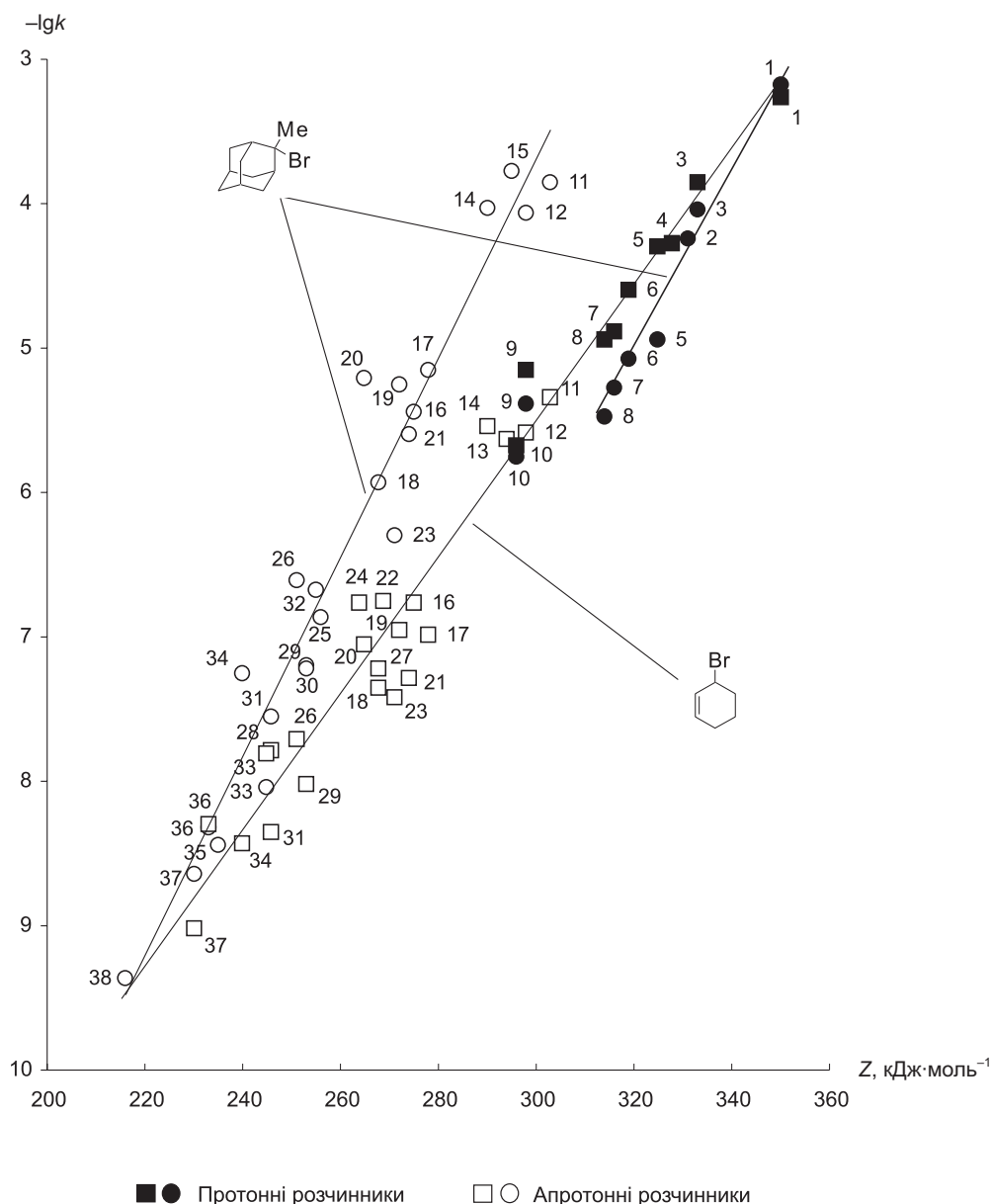


Рис. 1. Залежність  $\lg k$ – $Z$  для гетеролізу 2-бромо-2-метиладамантану **3** та 3-бромоциклогексену **2** у протонних та апротонних розчинниках (25°C):

1 – MeOH, 2 – AcOH, 3 – EtOH, 4 – PrOH, 5 – BuOH, 6 – 2-PrOH, 7 – 2-BuOH, 8 – циклогексанол, 9 – *t*BuOH, 10 – *t*PentOH, 11 – пропіленкарбонат, 12 – MeCN, 13 – ДМСО, 14 –  $\gamma$ -бутиролактон, 15 – сульфолан, 16 – ацетон, 17 – PhNO<sub>2</sub>, 18 – EtCOMe, 19 – PhCN, 20 – 1,2-дихлороетан, 21 – PhCOMe, 22 – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 23 – циклогексанон, 24 – CHCl<sub>3</sub>, 25 – PhCOOEt, 26 – *o*-дихлоробензен, 27 – MeCOOEt, 28 – ТГФ, 29 – PhCl, 30 – PhBr, 31 – PhOEt, 32 – PhI, 33 – MeCCl<sub>3</sub>, 34 – Ph<sub>2</sub>O, 35 – *o*-ксилол, 36 – PhMe, 37 – *n*-ксилол, 38 – циклогексан

атака на контактну іонну пару. Так, швидкість сольволізу PhCH<sub>2</sub>Cl і PhCOCl в H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH, AcOH, HCO<sub>2</sub>H погано корелює з параметрами  $Z$  і  $E_T$  ( $R \sim 0,92$ ), проте при додатковому врахуванні параметра нуклеофільності  $B$  кореляції стають відмінними [36], коефіцієнт при  $B$  позитивний, що свідчить про наявність нуклеофільного сприяння розчинника:

$$\lg k_{\text{PhCOCl}} = -30,5 + 0,291 \cdot Z + 0,0128 \cdot B; \\ R = 0,999, s = 0,086$$

$$\lg k_{\text{PhCH}_2\text{Cl}} = -31,6 + 0,255 \cdot Z + 0,0149 \cdot B; \\ R = 0,999, s = 0,085$$

На рис. 1 наведено типові приклади залежності  $\lg k$ – $Z$  для третинного і вторинного субстратів. У випадку третинного субстрату (бромопохідне **3**), швидкість гетеролізу якого знижується з ростом нуклеофільності розчинника, залежність  $\lg k$ – $Z$  складається з двох ліній: одна – для апротонних, друга – для протонних розчинників [37]. У протонних розчинниках швидкість реакції на два порядки нижча. Значення  $\lg k$  у BuOH і *t*PentOH

займають проміжне положення. Це можна пояснити просторовими перешкодами, які виникають при нуклеофільній сольватації карбокатиону, що зароджується, третинним спиртом з тилу [38]. Дійсно, коли така сольватація через стеричні причини відсутня, швидкість реакції сильно підвищується. Так, при переході від 2-метил-2-адамантил-*n*-нітробензоату **5a** до 2-*tert*-бутил-2-адамантил-*n*-нітробензоату **5b** швидкість зростає у  $2,3 \cdot 10^5$  рази [16].

Залежність  $\lg k-Z$  (рис. 1) для вторинного субстрату (бромпохідне **2**), швидкість гетеролізу якого не залежить від нуклеофільності розчинника, утворює одну загальну для протонних і апротонних розчинників лінію [25]. У пропіленкарбонаті ( $Z = 303$ ) бромпохідне **2** на півтора порядки активніше, ніж бромпохідне **3**. При зниженні величини  $Z$  різниця зменшується, і в циклогексані ( $Z = 218$ ) ці броміди реагують з однаковою швидкістю,  $\lg k \approx -9,6$ . У протонних розчинниках існує протилежна залежність: різниця у швидкостях гетеролізу знижується з ростом  $Z$ . Так, у циклогексанолі ( $Z = 314$ ) бромід **3** приблизно у 5 разів активніший за бромід **2**, а у MeOH ( $Z = 350$ ) вони реагують практично з однією і тією ж швидкістю,  $\lg k \approx -3,2$ . У протонних розчинниках зближення активності таких субстратів відбувається при підвищенні іонізуючої здатності розчинника, яка сильніше (особливо електрофільність) впливає на менш активний субстрат. Причиною цього є більша схильність менш активного субстрату до електрофільного сприяння розчинника шляхом утворення *H*-комплексу із нуклеофугом.

В апротонному середовищі зближення відбувається при зниженні  $Z$ , що сильніше (особливо полярність) впливає на більш активний субстрат. У цьому випадку причиною є більша поляризованість зв'язку C-X, що сприяє дипольній сольватації [39].

Мономолекулярний гетероліз перебігає через послідовне утворення чотирьох іонних пар: контактної **A**, просторово-розділеної **B**, розділеної однією молекулою розчинника **B** і сольватно-розділеної **Г** (схема) [2, 16, 18, 40–43].

Вільний карбокатион утворюється у воді або водних розчинах [44]. Відсутність нуклеофільного сприяння розчинника свідчить про те, що іонні пари утворюються після лімітуючої стадії, а негативний ефект нуклеофільної сольватації обумовлений сольватацією іонної пари **A**, що утворюється перед лімітуючою стадією. Це стабілізує інтермедіат і ускладнює розділення іонів у перехідному стані. Нуклеофільна сольватація контактної

іонної пари ускладнює видалення нуклеофугу за механізмом  $S_N1$  [45, 46].

На першій стадії реакції утворюється контактна іонна пара шляхом перенесення електрону з МО ковалентного субстрату на орбіталь нуклеофугу. Іонна пара **A**, що виникла, стабілізується утворенням координаційного комплексу з молекулою розчинника  $\delta^+ \text{solvent} \delta^- \rightarrow R^{\oplus} X^{\ominus}$ . Це відбувається зі швидкістю  $10^{11} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$  [44, 47, 48], що на два-три порядки вище за швидкість дифузії ( $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ) [10, 49].

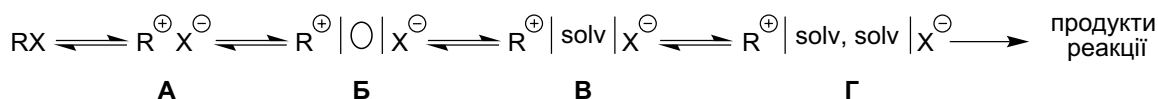
Отже, іонна пара **A** утворюється без нуклеофільного сприяння розчинника. У лімітуючій швидкості стадії сольват іонної пари **A** взаємодіє з порожниною розчинника *O*. Цей процес супроводжується десольватацією інтермедіату. Утворюється пара **B**, яка зі швидкістю у 100 разів вищою за швидкість дифузії перетворюється на іонну пару **B**. Пара **B** також швидко перетворюється на пару **Г**, а остання швидко і кількісно реагує з нуклеофілом [2, 16, 18, 42].

Швидкість гетеролізу вторинних субстратів, де сольватація з тилу стерично доступна, не залежить від нуклеофільності розчинника [2, 16–18]. Відомі стереохімічні докази сольватації іонної пари **A**, коли сольволіз оптично активних сполук приводить до утворення продуктів з частково або повністю збереженою конфігурацією (рис. 2) [50].

Сольватація пари **A**, з одного боку, подовжує час її життя і отже збільшує ймовірність зустрічі з порожниною розчинника (контроль ентальпійний), а з іншого – збільшує об'єм сольвату **A**, що ускладнює її взаємодію з порожниною розчинника (контроль ентропійний). В результаті компенсаційного ефекту  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  швидкість гетеролізу вторинних субстратів не залежить від нуклеофільності розчинника [2, 43]. У випадку третинних субстратів  $\Delta S^\ddagger$  зростає сильніше, ніж  $\Delta H^\ddagger$  через просторові перешкоди нуклеофільній сольватації при утворенні координаційного комплексу, що й обумовлює зниження швидкості із зростанням нуклеофільності розчинника [16].

Швидкість гетеролізу *t*BuCl відносно мало залежить від нуклеофільності розчинника. Для всього набору протонних і апротонних розчинників вона грубо описується залежністю  $\lg k - E_T$  (рис. 2). Існує кореляція з параметрами неспецифічної сольватації і електрофільності. Для 22 протонних і 22 апротонних розчинників отримано [2]:

$$\lg k_{t\text{BuCl}} = -19,7 + 13,9 \cdot f(\epsilon) + 11,7 \cdot f(n) + 0,0380 \cdot E; \\ R = 0,960, s = 0,780, n = 44$$



Схема

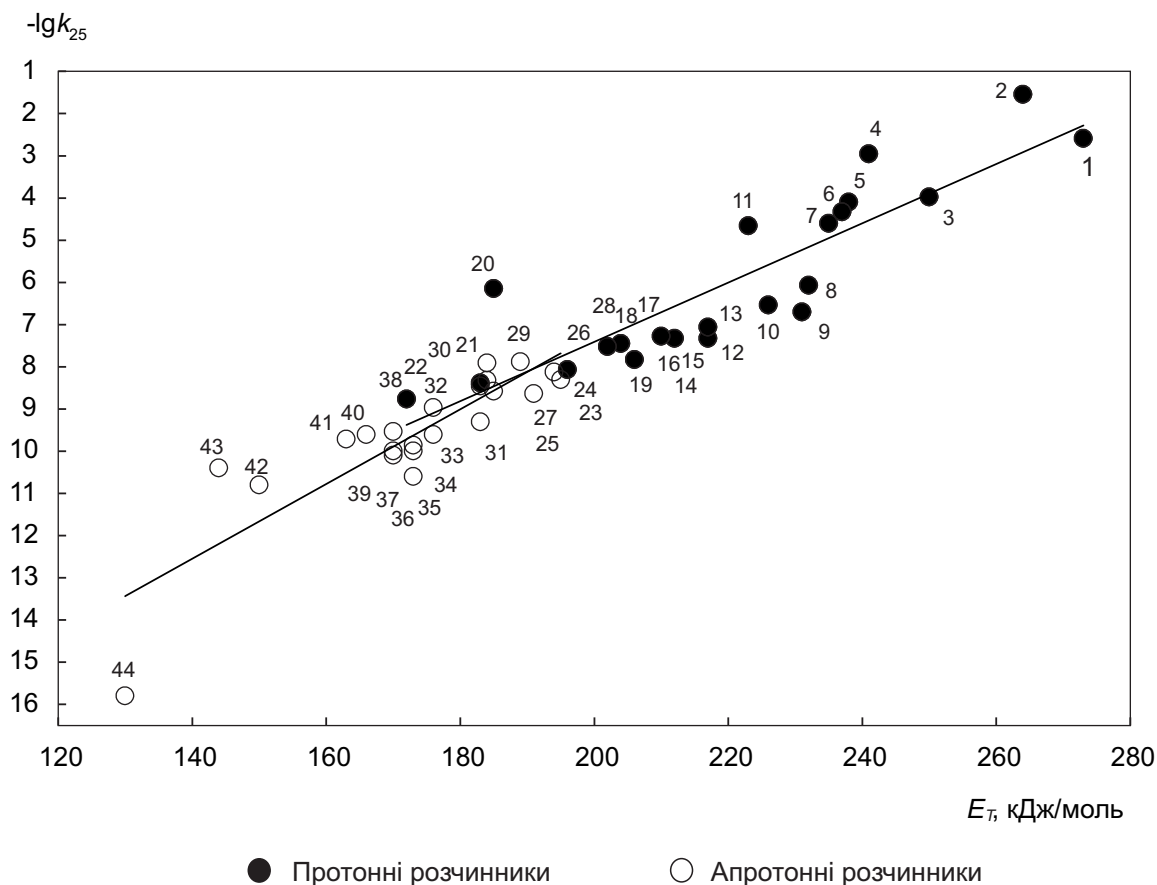


Рис. 2. Залежність  $\lg k - E_T$  для гетеролізу  $t\text{BuCl}$  у протонних та апротонних розчинниках (25°C):

1 –  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ , 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 4 –  $\text{HCOOH}$ , 5 – гліцерин, 6 –  $\text{HCONH}_2$ , 7 – етиленгліколь, 8 –  $\text{MeOH}$ , 9 –  $\text{AcOH}$ , 10 –  $\text{HCONHMe}$ , 11 –  $\text{PhOH}$ , 12 –  $\text{MeCONHMe}$ , 13 –  $\text{EtOH}$ , 14 –  $\text{PrOH}$ , 15 –  $\text{BuOH}$ , 16 –  $2\text{-PrOH}$ , 17 –  $\text{HexOH}$ , 18 –  $\text{OctOH}$ , 19 – циклогексанол, 20 –  $\text{PhNH}_2$ , 21 –  $t\text{BuOH}$ , 22 –  $t\text{AmOH}$ , 23 – пропіленкарбонат, 24 –  $\text{MeNO}_2$ , 25 –  $\text{MeCN}$ , 26 –  $\text{DMCO}$ , 27 –  $\gamma$ -бутиролактон, 28 – сульфолан, 29 –  $\text{As}_2\text{O}$ , 30 –  $\text{DMFA}$ , 31 –  $\text{DMAA}$ , 32 –  $N$ -метилпіролідон, 33 – ацетон, 34 –  $\text{PhNO}_2$ , 35 –  $\text{PhCN}$ , 36 –  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 37 –  $\text{PhCOMe}$ , 38 –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 39 –  $t\text{BuCl}$ , 40 – циклогексанол, 41 –  $\text{CHCl}_3$ , 42 – діоксан, 43 –  $\text{Et}_2\text{O}$ , 44 – гептан

Деколи і в наборі протонних і апротонних розчинників проявляється невеликий негативний ефект нуклеофільної сольватації. Наприклад, для 14 протонних і 14 апротонних розчинників отримано [2, 51]:

$$\lg k_{t\text{BuCl}} = -11,5 + 0,289 \cdot E_T + 3,67 \cdot \delta^2 - 0,00351 \cdot B;$$

$$R = 0,960, s = 0,064, n = 28$$

$$R = 0,949 \text{ (без } B)$$

Це пов'язано з тим, що у протонних розчинниках нуклеофільність розчинника знижує швидкість гетеролізу  $t\text{BuCl}$  [2] через інтенсивну сольватацію контактної іонної пари, що ускладнює розділення іонів у перехідному стані:

$$\lg k_{t\text{BuCl}} = -13,6 + 16,6 \cdot f(\epsilon) - 0,0370 \cdot E - 1,24 \cdot B;$$

$$R = 0,964, s = 0,63, n = 20$$

Криві  $\lg k - Y$  (рис. 3) досить сильно залежать від природи і складу змішаного розчинника. Розмаїття кривих називають дисперсією і пояснюють різним впливом розчинника на швидкість

внутрішнього і зовнішнього повернення іонних пар або нуклеофільним сприянням розчинника. Проте аналіз залежностей  $\lg k - Y$  для третинних субстратів показав чіткий негативний ефект нуклеофільної сольватації. Наприклад, при сольволизі неофілхлориду **6**, де нуклеофільна сольватація з тилу неможлива, швидкість сольволізу при  $Y = 0$  змінюється в ряду бінарних розчинників таким чином [52]:

Розчинник	$\text{HCO}_2\text{H}/$ $\text{AcOH}$	$\text{AcOH}/$ $\text{H}_2\text{O}$	$\text{MeOH}/$ $\text{H}_2\text{O}$	$\text{EtOH}/$ $\text{H}_2\text{O}$	Діоксан/ $\text{H}_2\text{O}$
$\lg k, \text{c}^{-1}$	7,8	8,2	8,4	8,5	9,2

Видно, що із збільшенням нуклеофільності розчинника швидкість реакції знижується – проявляється ефект нуклеофільної сольватації. Чим вище нуклеофільність розчинника, тим нижча швидкість сольволізу і тим більший дисперсійний ефект (рис. 3) [53].

У роботі [1] проаналізовано вплив змішаних та індивідуальних розчинників на швидкість соль-

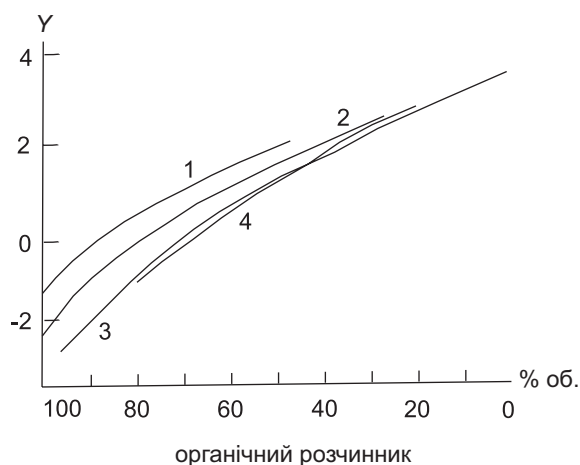


Рис. 3. Залежність значення кінетичного параметра іонізуючої здатності розчинника  $Y$  від природи та складу змішаного розчинника:  
1 – MeOH + H<sub>2</sub>O; 2 – EtOH + H<sub>2</sub>O;  
3 – ацетон + H<sub>2</sub>O; 4 – діоксан + H<sub>2</sub>O

волізу *t*BuBr і 1-AdCl і зроблено висновок, що ці сполуки реагують за одним і тим же механізмом при нуклеофільному сприянні розчинника для *t*BuBr і відсутності його для 1-AdCl. Автори запропонували використовувати адамантільні субстрати для визначення  $Y$ . Пізніші дослідження показали, що при гетеролізі цих сполук спостерігається більш сильний негативний ефект нуклеофільної сольватації. Дійсно, задовільна кореляція для вузлових похідних адамантану спостерігається тільки при врахуванні  $B$  із знаком мінус [54–57].

$$\lg k_{1-AdI} = -15,4 + 20,9 \cdot f(\epsilon) + 0,00162 \cdot \delta - 2,98 \cdot B;$$

$$R = 0,972, s = 0,143, n = 12$$

$$R = 0,473 \text{ (без } B)$$

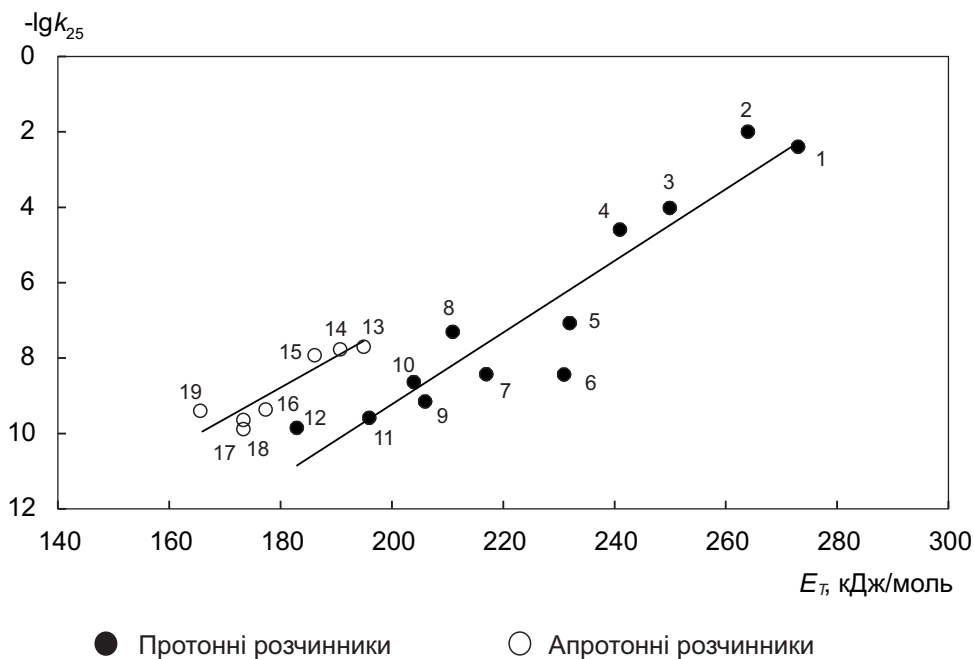


Рис. 4. Залежність  $\lg k - E_T$  для гетеролізу 1-AdI в протонних та апротонних розчинниках (25°C): 1 – (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, 2 – H<sub>2</sub>O, 3 – CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 4 – HCOOH, 5 – MeOH, 6 – AcOH, 7 – EtOH, 8 – PhCH<sub>2</sub>OH, 9 – 2-PrOH, 10 – HexOH, 11 – циклогексанол, 12 – *t*BuOH, 13 – пропіленкарбонат, 14 – MeCN, 15 –  $\gamma$ -бутиролактон, 16 – ацетон, 17 – PhNO<sub>2</sub>, 18 – PhCN, 19 – циклогексанон

$$\lg k_{1-AdBr} = -28,1 + 0,421 \cdot E_T - 0,0092 \cdot B;$$

$$R = 0,981, s = 0,124, n = 10$$

$$R = 0,957 \text{ (без } B)$$

$$\lg k_{1-AdOPic} = -9,89 + 16,6 \cdot f(\epsilon) + 5,1 \cdot f(n) - 0,0167 \cdot B;$$

$$R = 0,976, s = 0,179, n = 8$$

$$R = 0,200 \text{ (без } B)$$

$$\lg k_{1-AdOTs} = -5,97 + 0,264 \cdot E_T - 0,807 \cdot B;$$

$$R = 0,960, s = 0,435, n = 18$$

$$R = 0,930 \text{ (без } B)$$

Залежність  $\lg k - E_T$  для 1-AdI (рис. 4), як і для бромпохідного **3** (рис. 1), має дві лінії – одна для протонних, друга для апротонних розчинників, що підтверджує наявність негативного ефекту нуклеофільної сольватації [58]. Використання адамантільних субстратів для визначення  $Y$  не усунуло дисперсності, а тільки ускладнило проблему, оскільки величина негативного ефекту нуклеофільної сольватації для адамантільних субстратів значно більша, ніж для *трет*-бутильних (рис. 4).

Для підтвердження нуклеофільного сприяння розчинника часто використовують двопараметрове рівняння Грюнвальда–Уїнштейна [4]:

$$\lg k = mY + LN, \quad (1)$$

де:  $L$  – чутливість швидкості сольволізу до нуклеофільності розчинника  $N$ .

Для реакції  $S_N2$   $L = 1$ , для реакції  $S_N1$  і  $E1$   $L = 0$  – нуклеофільність не впливає, а при  $L = 0,1-0,3$  нуклеофільне сприяння розчинника є помітним. Часто при сольволізі неопентильних, адамантільних

і *трет*-алкільних субстратів, у яких нуклеофільна сольватація з тилу неможлива або утруднена,  $L$  має негативне значення, тоді як при сольволизі вторинних і первинних субстратів, де нуклеофільна сольватація з тилу доступна,  $L \geq 0$  [2].

Наприклад, для  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -ізопропіл-*m*-хлорбензилхлориду **7**  $L = -0,28$ , а для 4-хлор-2,2,4,6,6-пентаметилгептану **8**  $L = -0,32$ , для *n*-метоксибензилхлориду **9**  $L = 0,1$ , для  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$   $L = 0,11$  [2]. Отже, рівняння (1) не придатне для з'ясування ролі нуклеофільної сольватації в реакціях мономолекулярного гетеролізу.

*Ліу і снівроб.* [59, 60] запропонували застосування похідних 2-ариладамантанів як реперів для визначення впливу нуклеофільності розчинника на швидкість гетеролізу. Опубліковані дані з кінетики гетеролізу 2-арил-2-хлорадамантанів, отриманих кондуктометрично [61], вердазильним методом [62, 63] і хроматографічно [23].

Проведено кореляційний аналіз сольватаційних ефектів при гетеролізі хлоропохідних **10a–c** з використанням трипараметрового рівняння (2) і рівняння Камлета–Тафта (3) [2].

$$\lg k = a_0 + a_1 E_T(Z) + a_2 B + a_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}; \quad (2)$$

$$\lg k = a_0 + a_1 \pi^* + a_2 \alpha + a_3 \beta, \quad (3)$$

де:  $n$  – показник заломлення;  $\pi^*$  – диполярність (полярність + поляризованість);  $\alpha$  – електрофільність;  $\beta$  – нуклеофільність розчинника.

Для хлориду **10a** при використанні рівняння (2) одержана задовільна трипараметрова кореляція:

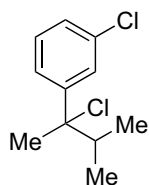
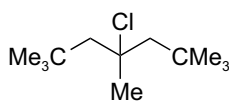
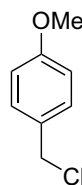
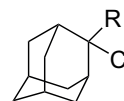
$$\lg k_{10a} = -26,8 + 0,146 \cdot E_T + 1,47 \cdot f(n) - 0,00277 \cdot B; \\ R = 0,976, s = 0,60, n = 12$$

Параметри  $B$  і  $n$  незначні. Їх вилучення дає задовільну однопараметрову залежність:

$$\lg k_{10a} = -6,9 + 0,112 \cdot E_T; \\ R = 0,976, s = 0,66, n = 12$$

Аналогічна залежність отримана при застосуванні параметра  $Z$ :

$$\lg k_{10a} = -281 + 14,5 \cdot Z; \\ R = 0,984, s = 0,55, n = 12$$

**7****8****9****10a–c**

**a:** R = Ph; **b:** R = Me; **c:** R = 4-Cl-Ph

Для 7 протонних розчинників маємо задовільну однопараметрову залежність:

$$\lg k_{10a} = -28,5 + 0,112 \cdot E_T; \\ R = 0,977, s = 0,72, n = 7$$

Для 5 апротонних розчинників одержано:

$$\lg k_{10a} = -18,6 + 0,066 \cdot E_T; \\ R = 0,86, s = 0,49, n = 5$$

Із врахуванням параметрів нуклеофільності і поляризованості кореляція стає відмінною:

$$\lg k_{10a} = -12,5 + 0,0986 \cdot E_T - 4,48 \cdot f(n) - 0,854 \cdot B; \\ R = 0,995, s = 0,45, n = 5$$

Використання рівняння (3) дає аналогічні залежності:

$$\lg k_{10a} = -10,3 + 3,82 \cdot \pi^* + 5,77 \cdot \alpha; \\ R = 0,961, s = 0,88, n = 12$$

$$\lg k_{10a} = -10,3 + 4,22 \cdot \pi^* + 5,77 \cdot \alpha; \\ R = 0,920, s = 1,3, n = 7$$

$$\lg k_{10a} = -12,1 + 5,72 \cdot \pi^* + 10,7 \cdot \alpha; \\ R = 0,963, s = 0,30, n = 5$$

Для 2-(*n*-хлорфеніл)-2-хлорадамантану **10c** у 6 розчинниках (MeOH, EtOH, *i*PrOH,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , AcOH,  $\text{HCONH}_2$ ) одержана задовільна кореляція:

$$\lg k_{10b} = -32,0 + 0,14 \cdot E_T; \\ R = 0,981, s = 0,51, n = 6$$

При додатковому застосуванні параметрів нуклеофільності і полярності  $R = 0,988$ .

Отже, проведений кореляційний аналіз показує, що швидкість гетеролізу 2-арил-2-хлорадамантанів добре описується сольватохромними параметрами  $E_T$  і  $Z$ , а також параметрами  $\pi^*$  і  $\alpha$ , і не залежить від нуклеофільності розчинника.

В роботі [62] при гетеролізі 2-феніл-2-хлорадамантану **10a** було показано, що вплив фенільної групи дуже сильно залежить від природи розчинника, змінюючись, наприклад, на 3 порядки при переході від BuOH до сульфолану. Тому застосу-

вання 2-арил-2-хлорадамантанів як реперів для визначення впливу нуклеофільності розчинника на швидкість гетеролізу може призвести до грубих помилок.

В роботі [23] проведено кореляційний аналіз сольватаційних ефектів при гетеролізі 2-метил-2-хлорадамантану **10b** за температури 60 °C за допомогою рівняння Камлета–Тафта і показано, що нуклеофільність розчинника знижує швидкість реакції.

Серед розглянутих нами третинних субстратів, які зазвичай використовуються як репери при дослідженні сольватаційних ефектів у реакціях гетеролізу, тільки *t*BuCl деякою мірою забезпечує достовірну інформацію. Адамантильні субстрати дають викривлену картину сольватаційних ефектів, оскільки швидкість їх гетеролізу сильно за-

лежить від нуклеофільності і електрофільності розчинника, а також від реакції внутрішнього повернення іонної пари. Використання як реперів 2-арил-2-галогенадамантанів недоцільне через те, що спряження позитивного заряду, який зароджується, з арилом сильно залежить від природи розчинника.

## Висновки

Проведені дослідження дозволяють зробити висновки про непридатність третинних субстратів як реперів у визначенні іонізуючої здатності розчинників внаслідок негативного ефекту нуклеофільної сольватації на противагу вторинним сполукам, швидкість гетеролізу яких не залежить від нуклеофільності розчинника.

**Конфлікт інтересів:** відсутній.

## References

- Bentley, T. W.; von R. Schleyer, P. Medium Effects on the Rates and Mechanisms of Solvolytic Reactions. In *Adv. Phys. Org. Chem.*; Gold, V., Ed.; Academic Press: 1977; Vol. 14, pp 1–67.
- Dvorko, G. F.; Ponomareva, E. A.; Ponomarev, N. E.; Zaliznyi, V. V.; Koshchii, I. V. Nature of solvation effects and mechanism of heterolysis of *tert*-alkyl halides. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77* (9), 1535–1558. <https://doi.org/10.1134/S1070363207090095>.
- Katritzky, A. R.; Fara, D. C.; Yang, H.; Tamm, K.; Tamm, T.; Karelson, M. Quantitative Measures of Solvent Polarity. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 175–198. <https://doi.org/10.1021/cr020750m>.
- Bentley, T. W.; Llewellyn, G. YX Scales of Solvent Ionizing Power. In *Progress in Physical Organic Chemistry*; Taft, R. W., Ed.; John Wiley & Sons: 1990; Vol. 17, pp 121–158.
- Richard, J. P.; Toteva, M. M.; Amyes, T. L. What Is the Stabilizing Interaction with Nucleophilic Solvents in the Transition State for Solvolysis of Tertiary Derivatives: Nucleophilic Solvent Participation or Nucleophilic Solvation? *Org. Lett.* **2001**, *3* (14), 2225–2228. <https://doi.org/10.1021/ol016103j>.
- Denegri, B.; Streiter, A.; Jurić, S.; Ofial, A. R.; Kronja, O.; Mayr, H. Kinetics of the Solvolyses of Benzhydryl Derivatives: Basis for the Construction of a Comprehensive Nucleofugality Scale. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (6), 1648–1656. <https://doi.org/10.1002/chem.200500845>.
- Liu, K.-T.; Hou, I.-J. Application of Grunwald–Winstein correlation analyses with  $Y_{\text{BnBr}}$  scales to the solvolysis of benzoyl bromides. *Tetrahedron* **2001**, *57* (16), 3343–3347. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00204-6).
- Bentley, T. W.; Garley, M. S. Correlations and predictions of solvent effects on reactivity: some limitations of multi-parameter equations and comparisons with similarity models based on one solvent parameter. *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19* (6), 341–349. <https://doi.org/10.1002/poc.1084>.
- Denegri, B.; Streiter, A.; Jurić, S.; Ofial, A. R.; Kronja, O.; Mayr, H. Kinetics of the Solvolyses of Benzhydryl Derivatives: Basis for the Construction of a Comprehensive Nucleofugality Scale. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (6), 1648–1656. <https://doi.org/10.1002/chem.200500845>.
- Richard, J. P.; Amyes, T. L.; M. Toteva, M.; Tsuji, Y. Dynamics for the reactions of ion pair intermediates of solvolysis. In *Adv. Phys. Org. Chem.*; Richard, J. P., Ed.; Academic Press: 2004; Vol. 39, pp 1–26.
- Kevill, D. N.; Upadhyay, V. Solvolysis–decomposition of *N*-1-adamantyl-*N*-*p*-tolylcarbonyl chloride in hydroxylic solvents. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10* (8), 600–606. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-1395\(199708\)10:8<600::aid-poc928>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1395(199708)10:8<600::aid-poc928>3.0.co;2-q).
- Mizue, F.; Mutsuo, G.; Kimito, F.; Takanori, Y.; Yoshihiro, S.; Kenichi, Y.; Yuho, T. Solvent Effects on the Solvolysis of Neophyl Tosylates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65* (1), 46–54. <https://doi.org/10.1246/bcsj.65.46>.
- Denegri, B.; Minegishi, S.; Kronja, O.; Mayr, H.  $S_{\text{N}}1$  Reactions with Inverse Rate Profiles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43* (17), 2302–2305. <https://doi.org/10.1002/anie.200353468>.
- Martins, F.; Leitão, R. E.; Moreira, L. Solvation effects in the heterolyses of 3-*X*-3-methylpentanes (*X* = Cl, Br, I). *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17* (11), 1061–1066. <https://doi.org/10.1002/poc.816>.
- Tsutomu, M.; Hiroshi, H.; Gaku, Y. Solvent Effects on the Rate of Heterolysis of *t*-Butyl Chloride, Bromide, Iodide, and 2,4-Dinitrophenolate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67* (3), 824–830. <https://doi.org/10.1246/bcsj.67.824>.
- Dvorko, G. F.; Ponomarev, M. E.; Ponomareva, E. A. *Mechanisms of Covalent Bond Heterolysis: Novel Methods of Investigations, New Facts, and New Interpretations*; Nova Science Publishers: NY, 2010.
- Dvorko, G. F.; Ponomarev, M. E.; Ponomareva, E. A. The Role of Nucleophilic Solvation in the Reactions of Unimolecular Heterolysis. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 1835.
- Dvorko, G. F.; Ponomareva, E. A.; Ponomarev, M. E. Role of nucleophilic solvation and the mechanism of covalent bond heterolysis. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17* (10), 825–836. <https://doi.org/10.1002/poc.757>.
- Mayr, H.; Kempf, B.; Ofial, A. R.  $\pi$ -Nucleophilicity in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (1), 66–77. <https://doi.org/10.1021/ar020094c>.
- Dvorko, G. F.; Tarasenko, P. V.; Ponomareva, E. A.; Kulik, N. I. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of framework compounds. VII. Ionization of 1-adamantyl iodide in alcohols, nitrobenzene and benzonitrile. The nature of solvation effects in the heterolysis of adamantyl and *tert*-butyl derivatives. Negative effect of nucleophilic solvation. *Russ. J. Org. Chem.* **1989**, *25*, 922.
- Dvorko, G. F.; Ponomar'ova, E. O. The principle of DMA and the mechanism of heterolysis of covalent bond. *Ukrainian Chemistry Journal* **1993**, *59* (11), 1190.
- Gajewski, J. J. Is the *tert*-Butyl Chloride Solvolysis the Most Misunderstood Reaction in Organic Chemistry? Evidence Against Nucleophilic Solvent Participation in the *tert*-Butyl Chloride Transition State and for Increased Hydrogen Bond Donation to the 1-Adamantyl Chloride Solvolysis Transition State. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (44), 10877–10883. <https://doi.org/10.1021/ja010600d>.
- McManus, S. P.; Somani, S.; Harris, J. M.; McGill, R. A. A Solvolysis Model for 2-Chloro-2-methyladamantane Based on the Linear Solvation Energy Approach. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (25), 8865–8873. <https://doi.org/10.1021/jo049798l>.



24. Farcasiu, D.; Jaehme, J.; Ruechardt, C. Relative reactivity of bridgehead adamantyl and homoadamantyl substrates from solvolyses with heptafluorobutyrate as a highly reactive carboxylate leaving group. Absence of  $S_N2$  character of solvolysis of *tert*-butyl derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (20), 5717–5722. <https://doi.org/10.1021/ja00306a019>.
25. Ponomarev, N. E.; Stambirskii, M. V.; Dvorko, G. F.; Bazil'chuk, A. V. Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Cage-Like Compounds: XVIII. Solvent Effect on the Rate of Heterolysis of 3-Bromocyclohexene. Correlation Analysis of Solvation Effects. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40* (4), 489–496. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000036068.58478.e4>.
26. Koppel, I. A.; Palm, V. A. The Influence of the Solvent on Organic Reactivity. In *Advanced in Linear Free Energy Relationships*; Chapman, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1972; pp 203–280.
27. Katritzky, A. R.; Brycki, B. E. The mechanisms of nucleophilic substitution in aliphatic compounds. *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19* (2), 83–105. <https://doi.org/10.1039/CS9901900083>.
28. Bentley, T. W.; Carter, G. E.; Roberts, K. Solvent ionizing power – comparisons of solvolyses of 1-adamantyl chlorides, bromides, iodides, and tosylates in protic solvents. *J. Org. Chem.* **1984**, *49* (26), 5183–5189. <https://doi.org/10.1021/jo00200a034>.
29. Takeuchi, K. I.; Takasuka, M.; Shiba, E.; Kinoshita, T.; Okazaki, T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R.; Castaño, O. Experimental and Theoretical Evaluation of Energetics for Nucleophilic Solvent Participation in the Solvolysis of Tertiary Alkyl Chlorides on the Basis of Gas Phase Bridgehead Carbocation Stabilities. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (30), 7351–7357. <https://doi.org/10.1021/ja0004635>.
30. Takeuchi, K.; Ohga, Y.; Ushino, T.; Takasuka, M. Structural effects of the Grunwald–Winstein correlations in the solvolysis of some simple tertiary alkyl chlorides. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10* (10), 717–724. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-1395\(199710\)10:10<717::aid-poc941>3.0.co;2-y](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1395(199710)10:10<717::aid-poc941>3.0.co;2-y).
31. Fawcett, W.; Krygowski, T. A complementary Lewis acid-base description of solvent effects. II. Dipole-dipole interactions. *Aust. J. Chem.* **1975**, *28* (10), 2115–2124. <https://doi.org/10.1071/CH9752115>.
32. Ponomarev, N. E.; Zaliznyi, V. V.; Dvorko, G. F. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of commercial organohalogen compounds: XLIII. Solvent effect on activation parameters of dehydrochlorination of 3-chloro-3-methylbut-1-ene. Correlation analysis of solvation effects. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77* (7), 1204–1214. <https://doi.org/10.1134/S1070363207070110>.
33. Dvorko, G. F.; Vasil'kevich, A. I.; Ponomarev, N. Ye. Correlation analysis of solvation effects in the heterolysis of *p*-methoxineophyltosylate. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 245.
34. Dvorko, G. F.; Pervishko, T. L.; Golovko, N. N.; Vasil'kevich, A. I.; Ponomareva, E. A. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of adamantane derivatives. XIII. Comparative analysis of solvation effects in the ionization of 1-adamantyltosylate and diphenylbromomethane. *Russ. J. Org. Chem.* **1993**, *29*, 1805.
35. Vasil'kevich, A. I.; Ponomareva, E. A.; Dvorko, G. F. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of framework compounds. XI. Correlation analysis of solvation effects in the dehydrobromination reaction of 2-bromo-2-methyladamantane. *Russ. J. Org. Chem.* **1990**, *26*, 2267.
36. Dvorko, G. F.; Yevtushenko, N. Yu.; Ponomareva, E. A. Determination of the nucleophilic effect of a solvent in solvolysis reactions. *Org. React. (Tartu)* **1985**, *22* (3), 451.
37. Vasil'kevich, A. I.; Ponomareva, E. A.; Dvorko, G. F. Kinetics and Mechanism of Unimolecular Heterolysis of Framework Compounds: XVII. Solvation Effects in Dehydrobromination of *tert*-Butyl Bromide, 1-Bromo-1-Methylcyclohexane, and 2-Bromo-2-methyladamantane in Dipolar Aprotic Solvents. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41* (11), 1594–1597. <https://doi.org/10.1007/s11178-006-0003-2>.
38. Ponomarev, N. E.; Michkov, K. V.; Dvorko, G. F. Specific Features of Solvation Effects in Monomolecular and Bimolecular Solvolysis. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71* (4), 591–598. <https://doi.org/10.1023/A:1012391403905>.
39. Dvorko, G. F.; Koshchii, I. V.; Ponomareva, E. A. Kinetics and mechanism of unimolecular heterolysis of cage-like compounds: XIX. Effect of the nucleofuge nature on the activation parameters of heterolysis of 1-halo-1-methylcyclohexanes in cyclohexane. Heterolysis rate ratio in aprotic and protic solvents. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43* (1), 50–55. <https://doi.org/10.1134/S1070428007010046>.
40. Dvorko, G. F.; Ponomar'ov, M. Ye.; Ponomareva, E. A. Universal minimum rate of monomolecular heterolysis reactions. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine* **2009**, *11*, 141.
41. Dvorko, G. F.; Ponomareva, E. A.; Ponomarev, M. E.; Stambirsky, M. V. Nature of Salt Effects and Mechanism of Covalent Bond Heterolysis. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2007**, *32* (2), 73–118. <https://doi.org/10.3184/146867807x227471>.
42. Dvorko, G. F.; Ponomareva, E. A. Effect of nucleophilic solvent on the kinetic parameters of the reactions of unimolecular heterolysis. Mechanism of the covalent bond heterolysis. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80* (8), 1615–1625. <https://doi.org/10.1134/S1070363210080128>.
43. Dvorko, G. F.; Ponomarev, N. E.; Ponomareva, E. A. Isokinetic relationships in unimolecular heterolysis. Mechanism of ionization of covalent bond. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1134/S1070363210010019>.
44. Toteva, M. M.; Richard, J. P. Mechanism for Nucleophilic Substitution and Elimination Reactions at Tertiary Carbon in Largely Aqueous Solutions: Lifetime of a Simple Tertiary Carbocation. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (46), 11434–11445. <https://doi.org/10.1021/ja9617451>.
45. Zilian U. Solvent Polarity – A Fundamental Examination *Chem. Zeit.*, 1984, *108*, 381.
46. Anteunis, M.; Peeters, H. L. Solvolysis in dipolar aprotic media. I. Production of water-extractable bromide vs. olefin distribution in the course of the solvolysis of 2-bromo-2-methylpentane in dimethylformamide. *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (3), 307–311. <https://doi.org/10.1021/jo00891a009>.
47. Tsuji, Y.; Richard, J. P. Reactions of ion-pair intermediates of solvolysis. *Chem. Rec.* **2005**, *5* (2), 94–106. <https://doi.org/10.1002/tcr.20038>.
48. Tsuji, Y.; Mori, T.; Toteva, M. M.; Richard, J. P. Dynamics of reaction of ion pairs in aqueous solution: racemization of the chiral ion pair intermediate of solvolysis of (*S*)-1-(4-methylphenyl)ethylpentafluorobenzoate. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16* (8), 484–490. <https://doi.org/10.1002/poc.611>.
49. Song, B. D.; Jencks, W. P. Mechanism of solvolysis of substituted benzoyl halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (22), 8470–8479. <https://doi.org/10.1021/ja00204a021>.
50. Okamoto, K. Solvent molecules and carbocation intermediates in solvolyses. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56* (12), 1797. <https://doi.org/10.1351/pac198456121797>.
51. Dvorko, G. F.; Zaliznyi, V. V.; Ponomarev, N. E. Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Commercial Organohalogen Compounds: XXIX. Solvent Effects on the Activation Parameters of Heterolysis of *tert*-Butyl Chloride. *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, *72* (9), 1414–1428. <https://doi.org/10.1023/A:1021630030055>.
52. Fainberg, A. H.; Winstein, S. Correlation of Solvolysis Rates. VII. Neophyl Chloride and Bromide. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (7), 1608–1612. <https://doi.org/10.1021/ja01564a023>.
53. Streitwieser, A. *Solvolytic Displacement Reactions*; McGraw-Hill: New York, 1962.
54. Dvorko, G. F.; Ponomareva, E. A.; Yavorskaya, I. F.; Yurchenko, A. G. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of framework compounds. X. Salt effects in the heterolysis of 1-adamantyltosylate in  $\gamma$ -butyrolactone, propylene carbonate and acetonitrile. Comparative analysis of salt and solvation effects in the heterolysis of nodal derivatives of adamantane. *Russ. J. Org. Chem.* **1990**, *26*, 598.
55. Dvorko, G. F.; Pervishko, T. L.; Leunov, D. I.; Ponomareva, E. A. Kinetics and Mechanism of Monomolecular Heterolysis of Carcass Compounds. XIV. Negative Salt Effect of LiClO<sub>4</sub> on Heterolysis of 1-Iodoadamantane in  $\gamma$ -Butyrolactone. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 565.
56. Ponomareva, E. A.; Yavorskaya, I. F.; Dvorko, G. F. Kinetics and the mechanism of monomolecular heterolysis of frame compounds. VIII. Ionization of 1-adamantyl picrate in dipolar aprotic solvents. Salt and solvation effects. The limiting and product-forming stages. *Russ. J. Org. Chem.* **1990**, *26*, 578.

57. Dvorko, G. F.; Ponomareva, E. A.; Tarasenko, P. V.; Kulik, N. I.; Vasil'kevich, A. I. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of framework compounds. III. The nature of solvation effects in the heterolysis of 1-adamantyl iodide and 1-adamantyl bromide. *Russ. J. Org. Chem.* **1985**, *21*, 1608.
58. Dvorko, G. F.; Pervishko, T. L.; Leunov, D. I.; Ponomareva, E. A. Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of cage compounds. XVI. Correlation analysis of solvating effects during heterolysis of 1-iodadamantane. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 1643.
59. Liu, K.-T. Nucleophilic Solvent Intervention in Benzylic Solvolyses. The Use of  $Y_{\text{Bn}}$  Scales in Grunwald-Winstein Type Correlation Analysis. *J. Chin. Chem. Soc.* **1995**, *42* (4), 607–615. <https://doi.org/10.1002/jccs.199500082>.
60. Liu, K.-T.; Sheu, H.-C. Correlation of Solvolytic Reactivities. A New  $Y_{\text{BnBr}}$  Scale for Benzylic Bromides. *J. Chin. Chem. Soc.* **1991**, *38* (1), 29–33. <https://doi.org/10.1002/jccs.199100005>.
61. Liu, K. T.; Sheu, H. C. Solvolysis of 2-aryl-2-chloroadamantanes. A new  $Y$  scale for benzylic chlorides. *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (9), 3021–3025. <https://doi.org/10.1021/jo00009a018>.
62. Dvorko, G. F.; Vasil'kevich, A. I.; Mikhal'chuk, K. V.; Koshchii, I. V. Kinetics and mechanism of unimolecular heterolysis of framework compounds: XX. Solvation and steric effects in heterolysis of 2-halo-2-alkyladamantanes in sulfolane and butanol. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43* (2), 188–191. <https://doi.org/10.1134/S1070428007020066>.
63. Dvorko, G. F.; Vasil'kevich, A. I.; Koshchii, I. V.; Mikhal'chuk, K. V. Kinetics and mechanism of unimolecular heterolysis of cage-like compounds: XXI. Solvent effect on the relative rate of heterolysis of 2-methyl and 2-phenyl-2-haloadamantanes. Role of activation parameters. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45* (9), 1336. <https://doi.org/10.1134/S107042800909005X>.

Received: 25. 06. 2020

Revised: 15. 07. 2020

Accepted: 27. 08. 2020