

УДК 548.56 : 541.135.2

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА СВОЙСТВА АНИОНОВ В ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ *

A. Дж. Паркер

Химикам необходимо понимание поведения ионов в растворе. Следует подчеркнуть, что химия анионов в диполярных аprotонных растворителях значительно отличается от химии анионов в воде, так как анионы в диполярных аprotонных растворителях значительно менее сольватированы, чем в протонных растворителях, например в воде¹.

В настоящем обзоре доноры водорода, например, вода, метанол и формамид, классифицируются как протонные растворители. Растворители с диэлектрическими постоянными >15 , которые, хотя и могут содержать атомы водорода, но не настолько подвижные, чтобы за счет последних образовывались простые водородные связи с подходящими типами веществ, классифицируются как диполярные аprotонные растворители. Обычными диполярными растворителями являются: диметилформамид (дипольный момент $\mu=3,82\text{ D}$)², диметилацетамид ($\mu=-3,79\text{ D}$)², диметилсульфоксид ($\mu=4,3\text{ D}$)³, двуокись тетрагидрофена (сульфолан, $\mu=4,69\text{ D}$)⁴, ацетон ($\mu=2,72\text{ D}$)⁵, ацетонитрил ($\mu=3,37\text{ D}$)⁵ и нитробензол ($\mu=3,99\text{ D}$)⁵.

Классификация растворителей как доноров водорода объясняет наше вступительное замечание. Имеется четыре типа сильного взаимодействия растворитель — растворенное вещество: ион — диполь, диполь — диполь, образование π -комплекса и образование водородных связей.

В протонных растворителях анионы сольватаются путем взаимодействия ион — диполь, на которое накладывается образование сильной водородной связи, больше всего проявляющееся в случае малых анионов. Так, сольватация протонными растворителями сильно уменьшается в ряду анионов¹ $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{J}^- > \text{SCN}^- >$ пикрат. В диполярных аprotонных растворителях анионы сольватаются посредством взаимодействия ион — диполь, на которое накладывается взаимодействие, обусловленное взаимной поляризуемостью аниона и молекулы растворителя, которое сильнее всего для больших анионов. В диполярных аprotонных растворителях вклад в сольватацию за счет связывания водорода незначителен. Таким образом, сольватация анионов диполярными аprotонными растворителями несколько снижается в порядке, обратном тому, который дается выше для протонных растворителей¹.

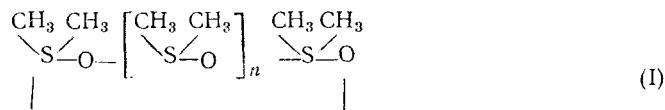
Факт существования двух различных типов анионной сольватации до сих пор не был вполне осознан. В настоящем обзоре предпринята попытка показать, что концепция о различии анионной сольватации у двух классов растворителей дает последовательное объяснение влия-

* Quart. Rev., 16, 163—187 (1962). Перевод Л. В. Охлобыстиной.

ния некоторых растворителей на скорости реакций, на полярографические данные, электропроводность, силу кислот и оснований, основность анионов, растворимости и спектры. Анионная сольватация объясняет, почему многие реакции, имеющие синтетическое применение, могут быть с успехом выполнены в диполярных аprotонных растворителях.

Свойства растворителей. Диполярные аprotонные растворители имеют высокие диэлектрические постоянные⁵ (карбонат пропилена — 65⁶, сульфолан — 44⁴, диметилформамид — 37,6²) и большие дипольные моменты (см. выше). Они представляют собой высококипящие вещества, жидкые в большом интервале температур^{2, 3, 5}, обладают различной вязкостью и различными показателями преломления⁵, а также являются плохими проводниками электрического тока²⁻⁵. Сульфолан, диметилформамид и диметилсульфоксид являются сильно ассоциированными жидкостями²⁻⁴ с ненормально высокими константами Труттона: для диметилформамида 33,4², для диметилсульфоксида 29,5³.

Диметилсульфоксид обладает упорядоченной структурой, которая резко нарушается в интервале 40—60°, что видно по зависимости показателя преломления, удельной теплоемкости, удельного веса и вязкости от температуры³. В этом отношении он похож на воду, структура которой заметно изменяется при 37°. Сульфолан и диметилформамид также могут иметь структуры, зависящие от температуры. Шефер и Шаффернхихт³ предполагают, что структура диметилсульфоксида включает в себя водородные связи между полярным кислородом и водородами метильных групп. Хотя молекулы и не димеризуются^{3, 7}, не исключено образование цепей переменного размера из атомов серы и кислорода:



Такие цепи могут разрушаться при нагревании или перегруппировываться при добавлении донора водорода. Данные криоскопии наводят на мысль, что разбавленные растворы в бензоле содержат цепи из молекул сульфоксида. Образование связи между атомами элементов, принадлежащих к первому и второму рядам одной и той же группы периодической системы, аналогичное предложенному здесь, имеет место в фосфонитриле, который легко полимеризуется. Диметилсульфоксид имеет высокую энтропию плавления (10,4 кал·град⁻¹моль⁻¹)⁷, что подтверждает предположение о строении цепи. Кроме того, небольшая теплота плавления сульфолана в сочетании с большой теплотой парообразования наводит на мысль, что разница между высокоупорядоченной жидкостью и твердой формой сульфолана мала⁴. Сульфолан имеет большую постоянную молярного понижения температуры застывания (66°/моль)⁴, в то время как для диметилсульфоксида эта константа равна 4,36°/моль⁷; поэтому так много веществ растворимо в сульфолане, включая неорганические комплексы. Названные соединения употребляются обычно в качестве растворителей для полуколичественного определения молекулярного веса при условии, что растворитель не реагирует с растворенным веществом.

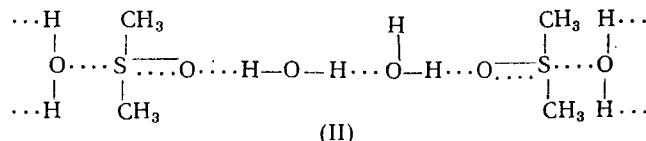
1. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Сольватация меняется от одного крайнего состояния, при котором донорные и акцепторные свойства приводят к определенным устойчивым соединениям, через промежуточные дипольные ассоциации и не-

устойчивые координационные соединения вплоть до слабого ван-дер-ваальсовского взаимодействия⁸. На характер сольватации оказывают влияние изменения энтропии растворителя и растворенного вещества. Классический принцип «*similia similibus solvuntur*» (подобное растворяется в подобном), часто «объясняемый» необычными эффектами растворимости, может быть результатом изменения энтропии, способствующего сольватации и растворимости.

a. Растворимость диполярных веществ. Образование водородной связи оказывает сильное влияние на растворимость диполярных веществ в диполярных растворителях, а в подходящих условиях перевешивает эффект взаимодействия диполь — диполь. Нитробензол, например, имеет больший дипольный момент, чем анилин или фенол, однако он значительно хуже растворим в сильно диполярной воде, по-видимому, потому, что не образует с водой водородных связей в отличие от анилина и фенола⁸. Такие диполярные молекулы, которые могут образовывать сильные водородные связи с водой за счет ее водородных атомов, полностью смешиваются с водой; такие соединения, как нитрометан, которые не могут образовывать прочных водородных связей, лишь слегка растворимы в воде. Двойная связь у кислорода является обычно хорошим акцептором водорода.

Если воду смешивают с веществами, являющимися сильными акцепторами водорода, например с диметилсульфоксидом или диметилформамидом, то при этом выделяется большое количество тепла, а в определенных условиях смесь очень быстро становится вязкой⁹. Это может происходить в результате разрушения сульфоксидных связей и образования структур (II), содержащих водородные связи:



Полярные соединения, даже такие нерастворимые, как некоторые нитроароматические дисульфиды и диселениды⁹, легко растворяются в диметилформамиде², диметилацетамиде², диметилсульфоксида³ и сульфолане⁹. Таким образом, в этих растворителях обычно растворимы спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, ароматические и гетероциклические соединения, органические производные ртути, полимеры (полиакрилонитрил, нитроцеллюлоза, ацетат целлюлозы и экстракты древесины). Неорганические комплексы, которые нерастворимы в большинстве других растворителей, как правило, растворимы в диметилсульфоксиде³ и (или) в сульфолане⁹. В некоторых случаях комплексные соединения превращаются в сольватокомплексы. Газообразные вещества, имеющие полярные молекулы, легко растворяются в диполярных аprotонных растворителях, как, например, в диметилформамиде², диметилсульфоксида³, диметилацетамиде² и ацетоне¹⁰. Ацетилен, двуокись серы, двуокись азота, аммиак и хлористый водород могут быть отделены от менее полярных и менее растворимых газов (этан, метан, азот, водород и кислород) путем экстракции такими растворителями, как диметилформамид², диметилацетамид² или диметилсульфоксид³. Серный ангидрид образует комплекс с диметилформамидом, который является очень удобным и доступным источником трехокиси серы для различных целей. Парабиены, насыщенные циклические

соединения и высшие спирты лишь очень слабо растворимы в диметилформамиде², диметилацетамиде², диметилсульфоксиде³ или сульфолане⁹. Это говорит о том, что поляризуемость растворимых веществ является важным фактором в растворимости соединений ионного типа в диполярных аprotонных растворителях.

б. Растворимость электролитов и сольватация аниона. Соль растворяется в растворителе, если сольватация какой-нибудь ионной пары или всего аниона, сольватация катиона, а также «диссоциирующая или ионизирующая сила» растворителя, которая обычно выражается его диэлектрической постоянной, превышает энергию кристаллической решетки соли. Соединения ионного типа часто растворяются и диссоциируют в диполярных аprotонных растворителях, но обычно в меньшей степени, чем в воде. Большинство солей диссоциирует даже в ацетонитриле¹¹, который вызывает небольшую сольватацию анионов или катионов.

В воде анионы имеют значительно большие энергии сольватации, чем катионы сравнимого размера¹², вследствие образования водородной связи, способствующей сольватации анионов. В диполярных аprotонных растворителях анионы, напротив, слабо сольватированы и часто менее сольватированы, чем катионы¹³.

Различная степень сольватации анионов оказывает влияние на растворимость многих натриевых и калиевых солей в разных растворителях¹.

Так, хлористый калий значительно хуже растворим в диметилформамиде, чем в метаноле, имеющем сравнимую с диметилформамидом диэлектрическую постоянную; иодистый калий, однако, лучше растворим в диметилформамиде, чем в метаноле. Можно предположить, что ион иода сольватируется в этом диполярном аprotонном растворителе, по крайней мере также, как и в метаноле, тогда как ион хлора значительно сильнее сольватируется в метаноле, чем в диполярном аprotонном растворителе¹. Этот вывод подкрепляется тем фактом, что иодиды и тиоцианаты являются наиболее растворимыми в ацетонитриле солями¹¹, а иодиды значительно легче растворимы в диметилсульфоксиде, чем хлориды³. Гидроокиси очень слабо растворимы в ацетонитриле¹⁴, диметилформамиде⁹, диметилсульфоксиде⁹, сульфолане^{9, 15} и диметилacetамиде⁹; следует предположить, что гидроксильный ион сольватируется плохо и таким образом очень активен в этих растворителях.

в. Сольватация катиона. Катионы сильно сольватируются в высокополярных растворителях, имеющих отрицательный заряд, локализованный на обнаженном кислородном атоме, как, например, в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, сернистом ангидриде, диметилацетамиде, 2-пиридине, 2-пирролидоне, N-оксикиридине, окислах фосфора и в замещенных третичных амидах¹⁶. Ионы натрия и калия в диметилформамиде и диметилсульфоксиде сольватируются, образуя сольватированную частицу, эквивалентную по размеру иону тетра-*n*-пропиламмония, что указывает на наличие сильного взаимодействия K⁺ и Na⁺ с растворителем^{17, 18}. Иодистый калий менее растворим в метаноле или воде, чем иодистый натрий, однако в диметилформамиде или диметилсульфоксиде имеет место обратная зависимость⁹. Это может быть объяснено различием в сольватации катиона.

Катионы плохо сольватируются, например, в нитроалканах¹⁹, алкилцианидах¹¹ и трет.-бутиловом спирте. Это объясняется, вероятно, распределением заряда в отрицательно заряженной части диполя растворителя, либо тем, что этот заряд находится на неблагоприятном электронодонорном атоме, либо он окружен громоздкими группами.

Если сольватация катиона посредством электронодонорных растворителей уменьшается в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{SO} > (\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O} > \text{CO}(\text{CH}_3)_2$, сульфолан $> \text{CH}_3\text{OH} \gg \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{NO}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ^{6, 11, 17, 19}, некоторые наблюдения можно объяснить сольватацией катиона, как это показано в настоящем обзоре.

Специфическое донорно-акцепторное взаимодействие между катионом и растворителем нарушает эти обобщающие положения о сольватации катиона. Так, многие соли серебра лучше растворимы в ацетонитриле, чем в воде^{14, 20}, а иодистая медь растворяется в ацетонитриле и не растворяется в воде^{10, 14}. Ацетонитрил легко образует комплексы с ионами серебра и меди¹⁴. Активность иона серебра сильно меняется в зависимости от растворителя^{8, 21, 22}, на основании чего можно предположить, что различия в сольватации катиона могут быть использованы для содействия в электрофильных реакциях катионов, в то время как различия в сольватации аниона используются при нуклеофильных замещениях¹.

Литиевые соли образуют сольваты со многими диполярными аprotонными растворителями, например с ацетоном и диметилсульфоксидом³, и их растворы крайне вязки⁹. Литиевые соли растворяются в ацетоне в значительной степени как ионные пары²³. Диметилсульфоксид образует устойчивые сольваты со многими ионами переходных металлов, а именно $\text{CuCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{CoCl}_2, \text{NiBr}_2$ и AlCl_3 ^{3, 24}. Во всех случаях кислород является донорным атомом, за исключением комплекса диметилсульфоксид — палладий, в котором донором является сера²⁴.

Диметилформамид ведет себя как льюисовское основание и образует комплексы с серным ангидридом² и иодцианом²⁵. Диметилацетамид является значительно более сильным основанием по отношению к иоду, чем ацетон²⁶. Основность растворителя по отношению к кобальту в катионе дихлорбисэтилендиаминкобальта (III) уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{O} > (\text{CH}_3)_2\text{SO} > \text{CH}_3\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{NCOR} > (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ²⁷. Льюисовские кислоты вообще более растворимы в диметилформамиде и диметилацетамиде, чем это следует из их физико-химических постоянных; некоторые реакции льюисовских кислот, например, хлористого тионила или сульфурила, галоидов, карбонилхлорида, значительно более эффективны, если их проводить в этих растворителях^{2, 9}.

2. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Катионы восстанавливаются при более положительных потенциалах, а анионы деполяризуются при более отрицательных потенциалах на капельном ртутном электроде, так как они сольватируются в меньшей степени, чем катионы¹¹.

Затруднительно сравнивать потенциалы полуволны восстановления для катионов, полученных в различных растворителях²⁸. Если используются различные электроды, то нельзя ожидать, что значения E_1 будут одинаковыми или хотя бы непосредственно связанными в каком-либо абсолютном смысле^{28, 29}. Можно использовать, однако, относительные значения для ряда катионов^{11, 28, 30}.

Кольтгоф и Кётзи на основании относительных значений $E_{1/2}$ заключили, что катионы, как правило, значительно менее сольватированы в ацетонитриле, чем в воде¹¹, однако ионы меди и серебра, которые сильно взаимодействуют с ацетонитрилом, значительно более сольватированы в нем, чем в воде¹⁴. Сольватация катионов в ацетонитриле не зависит от плотности заряда в той же степени или таким же образом,

как в воде. Протон значительно менее сольватирован в ацетонитриле, чем в воде, что позволяет надеяться на его существенно большую активность в ацетонитриле³¹.

Значения $E_{1/2}$ для простых катионов показывают, что диметилформамид дает сольваты с катионами значительно легче, чем ацетонитрил^{30, 32}. Из этого следует, что вода более эффективна в этом отношении, чем диметилформамид³⁰. Полярографический метод, по-видимому, является удобным средством изучения катионной сольватации, тем более, что УФ-спектр, основность и молярная рефракция растворителя не отражают его способности сольватировать катионы¹⁶.

Анодные потенциалы растворения (E_A , табл. 1), относящиеся к внешнему каломельному электроду¹⁴, показывают, что анионы значительно менее растворимы в ацетонитриле (диполярный аprotонный растворитель), чем в воде. Эта разница больше всего для малых, слабо поляризуемых анионов. Гидроксильный ион имеет значительно большую активность (т. е. он менее сольватирован) в ацетонитриле, чем в воде, следовательно, разница между значениями E_A для гидроксильного иона в этих растворителях вдвое больше, чем для какого-либо другого изученного аниона. Можно ожидать, что только в случае иона фтора обнаружится сравнимый эффект. Кольтгоф и Кётзи¹⁴ нашли при помощи полярографии, что в ацетонитриле тригалоидные ионы более устойчивы, чем соответствующие галоидные ионы. Это согласуется с нашим постулатом¹, что большие поляризующиеся анионы, так же как переходные состояния, сильнее сольватируются в диполярных аprotонных растворителях, чем меньшие по размеру анионы. Тригалоидные ионы можно рассматривать как промежуточные соединения, сходные с переходным состоянием, образующимся при замещении одного атома галоида другим при наличии одного атома галоида.

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Недавние измерения проводимости в диметилформамиде^{13, 17, 33, 34}, диметилацетамиде³⁵, диметилсульфоксида^{3, 18} и сульфолане⁴ обнаружили известное влияние анионной и катионной сольватации на электропроводность. Прю и Шеррингтон¹³ сравнили радиусы анионов и катионов в растворителях, найденные по закону Стокса, с их кристаллографическими радиусами и пришли к выводу, что катионы несут на себе большую сольватную оболочку в диметилформамиде, диметилацетамиде и диметилсульфоксиде, в то время как анионы в этих диполярных аprotонных растворителях не имеют сольватной оболочки.

Серс, Вилхойт и Даусон¹⁷ еще ранее составили ряд по возрастанию предельной электропроводности катионов в диметилформамиде: $(C_4H_9)_4N^+ < (C_3H_7)_4N^+ < Na^+ < K^+ < (CH_3)_3C_6H_5N^+ < HCON(CH_3)_2H^+ < (C_2H_5)_3NH^+ < (C_2H_5)_4N^+ < C_2H_5NH_3^+ < (CH_3)_4N^+$. В диметилформамиде катион лития в меньшей степени проводит ток, чем тетрабутиламмониевый катион¹³. Так как катионная электропроводность связана обратной зависимостью с эффективным радиусом данного катиона, то

ТАБЛИЦА 1
Анодные потенциалы растворения (E_A , V) ртути по отношению к внешнему каломельному электроду при 25° ¹⁴

Анион	E_A H_2O	E_A CH_3CN	ΔE_A $(H_2O - CH_3CN)$
OH^-	0,0	-0,90	0,90
Cl^-	+0,2	-0,25	0,45
Br^-	+0,1	-0,35	0,45
J^-	-0,1	--0,45	0,35
SCN^-	+0,1	-0,10	0,20

на основании приведенного ряда можно предположить, что катионы лития, натрия и калия сильно сольватированы диметилформамидом. Частично замещенные аммониевые катионы, по-видимому, сольватируются путем образования водородной связи с кислородом амида. Значения предельной катионной электропроводности в ацетоне^{36, 37} совпадают с теми же самыми рядами, найденными в диметилформамиде, диметилацетамиде, пиридине и диметилсульфоксиде^{18, 19}.

Значения предельной катионной электропроводности в некоторых растворителях сопоставлены в табл. 2.

Очевидно, что катионы щелочных металлов легко сольватируются диметилформамидом, диметилсульфоксидом, водой и метанолом, поскольку сольватированные частицы менее электропроводны, чем некоторые большие алкиламмониевые катионы. Ионы натрия имеют большую сольватную оболочку, чем ионы калия.

Сольватация аниона хорошо иллюстрируется посредством влияния, оказываемого ею на предельные эквивалентные электропроводности анионов, что также видно на табл. 2. В метаноле и воде анионы имеют ту же электропроводность, что и катионы близкого кристаллографического радиуса, но в диполярных аprotонных растворителях — диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетоне — анионы имеют значительно более высокую электропроводность, чем катионы. Шефер и Шаффернхт³ нашли, что ион хлора в диметилсульфоксиде значительно меньше, чем ион калия, в то время, как в воде и метаноле эти же ионы имеют сопоставимые размеры.

ТАБЛИЦА 2

Предельные электропроводности ионов в растворителях при 25°

Ион	$\lambda_0[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]$	$\lambda_0[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$	$\lambda_0(\text{H}_2\text{O})^{39}$	$\lambda_0(\text{CH}_3\text{OH})$
Li^+	25,013	—	38,7	39,8 ³⁹
Na^+	29,913	13,8 ¹⁸	50,1	45,2 ³⁹
K^+	30,813	14,4 ^{18,3}	73,5	52,4 ³⁹
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	38,917	—	44,9	66,7 ⁴⁰
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	29,133	—	23,4	43,9 ⁴⁰
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	26,213	11,2 ¹⁸	19,5	36,9 ⁴⁰
$(\text{CH}_3)_3\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}^+$	32,217	14,4 ¹⁸	—	—
Cl^-	55,113	36,3 ⁹	76,3	52,4 ³⁹
Br^-	53,613	24,2 ¹⁸	78,4	56,5 ³⁹
J^-	52,313	23,8 ¹⁸	76,8	62,7 ³⁹
SCN^-	59,8 ³³	29,2 ¹⁸	—	64,7 ⁴⁰
Пикрат	38,134	17,3 ¹⁸	30,4	49,2 ⁴⁰

Сравнительные электропроводности ионов хлора, брома, иода и пикратного иона в метаноле совершенно отличаются от таковых в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Поэтому в метаноле имеются отрицательные сольватированные частицы большого размера, имеющие водородные связи, в то время как в диметилформамиде и диметилсульфоксиде анионы оголены и имеют размеры, сопоставимые с их кристаллографическими радиусами. Так, в обоих названных растворителях ион хлора более электропроводен, чем ион иода, а в метаноле и в воде, напротив, менее электропроводен.

Диссоциация.— Большинство натриевых и калиевых солей, за исключением хлоридов и нитратов, полностью диссоциированы в растворах

в диметилформамиде^{15, 33}, диметилсульфоксида^{3, 18}, сульфолане⁴ и ацетонитриле¹¹, при концентрациях $<10^{-3}$ M. Константы диссоциации в протонных и диполярных аprotонных растворителях отражают влияние анионной сольватации. Так, хлориды имеют тенденцию быть слабыми электролитами в дифференцирующих растворителях³⁸, диметилформамиде^{13, 41}, диметилсульфоксида³ и ацетоне^{4, 36}, но иодиды и пикраты в этих растворителях являются значительно более сильными электролитами. Однако в метаноле (выравнивающий растворитель) константы диссоциации хлоридов, бромидов и пикратов очень близки¹⁷. Хлористый калий в метаноле является более сильным электролитом, чем пикрат калия в метаноле¹⁷, но в диметилсульфоксида, наоборот, пикрат калия сильнее хлористого калия¹⁸. Сравнивая ион хлора с пикратионом в метаноле и сульфоксида, можно предположить, что ион хлора в метаноле значительно сильнее сольватирован, чем в диметилсульфоксида. Катионы, обладающие подвижным протоном, способным к образованию водородной связи (например, $R_3N\dot{M}^+$), образуют с подходящим анионом структуры, содержащие прочные водородные связи в дифференцирующих, т. е. диполярных аprotонных растворителях^{19, 42, 43}, которые не имеют другого источника протонов для этой цели. В результате частично замещенные аммониевые соли, такие как NHR_3X , но не R_4NX ⁴³, слабо диссоциированы в ацетоне⁴², нитрометане¹⁹, нитробензоле⁴⁴, ацетонитриле⁴² и диметилформамиде³⁴. Эти соли являются сильными электролитами в таких растворителях, как вода, метанол и этанол, которые конкурируют с R_3NH^+ по обеспечению водородных связей для X^- ⁴². Поскольку соли RNH_3X являются столь слабыми электролитами в диполярных аprotонных растворителях, использование индикаторов, например, замещенных анилинов, для изучения кислотно-основных взаимодействий в диполярных аprotонных растворителях более сложно, чем кажется на первый взгляд.

ТАБЛИЦА 3

Константы диссоциации пикратов в нитробензоле при 25°⁴⁴

Катион $10^4 K$	$(CH_3)_4N^+$ 400	$CH_3ON(CH_3)_3^+$ 250	$HOCH_2CH_2N(CH_3)_3^+$ 70	$NH(CH_3)_3^+$ 1,5	$ION(CH_3)_3^+$ 0,17
--------------------	----------------------	---------------------------	-------------------------------	-----------------------	-------------------------

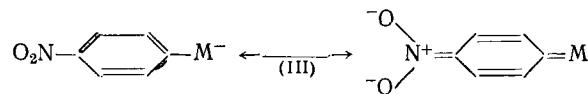
Тейлор и Краус⁴⁴ показали, что даже пикрат-ион имеет тенденцию к образованию водородных связей с подвижным водородом из сопровождающего катиона, что приводит к неполной диссоциации пикратов аммония в нитробензоле (табл. 3). В диметилформамиде, который сольватирует катион более энергично, чем нитробензол, пикрат триэтиламмония полностью диссоциирован. Однако бромиды частично замещенного аммония в диметилформамиде являются слабыми электролитами¹⁷.

4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ

Диметилсульфоксид более прозрачен, чем вода, в видимой области спектра и прозрачен по всей области 400—1800 $m\mu^3$. Диметилформамид и диметилсульфоксид прозрачны в близкой ультрафиолетовой области⁹.

Для процесса переноса заряда (III) (где М — атом VI группы) имеет место явный сдвиг максимума поглощения в красной области

(100 $m\mu$) при замене протонного растворителя на диполярный аprotонный⁴⁵.

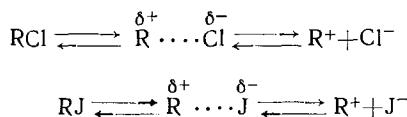


Наибольший сдвиг имеет место, если M — селен. Было также найдено, что ряд процессов переноса заряда, включающих анионы X^- и ароматические системы, имеет в диполярных аprotонных растворителях значительно меньшую энергию перехода (т. е. поглощает ближе красной области), чем в протонных растворителях⁹. Эти наблюдения согласуются с нашим постулатом, что диполярные аprotонные растворители лучше сольватируют большие, способные к поляризации анионы, чем маленькие анионы, имеющие локализованный заряд, в то время как в протонных растворителях имеет место обратная зависимость¹. Сольватация аниона в возбужденном состоянии влечет за собой, конечно, только взаимную поляризацию свободно связанных электронов растворителя и аниона в возбужденном состоянии, в то время как другие процессы, например переориентации растворителя, требуют большего времени, чем время перехода; но, по-видимому, такие поляризационные взаимодействия сильны в диполярных аprotонных растворителях.

Положение полосы поглощения для переноса заряда в комплексах иодистого I-алкилпиридиния чрезвычайно чувствительно к природе растворителя, в котором ведется измерение⁴⁶. Косуэр⁴⁶ принял энергию перехода этих процессов за эмпирическую меру полярности растворителя и обозначил ее величиной Z . Как и в случае многих теорий о влияниях растворителя⁴⁷, величины Z дают хорошие совпадения для некоторых наблюдений в ряду протонных растворителей; но, как и в случае данных ионной ассоциации⁴⁶, кинетических измерений⁴⁸ и энергий перехода иона иода⁴⁹, выявляются два типа поведения — один для протонных растворителей, другой для диполярных аprotонных растворителей. Это может быть обусловлено различием в сольватации иона иода в двух типах растворителей. В протонных растворителях величины Z значительно выше, чем в диполярных аprotонных растворителях, имеющих сравнимые диэлектрические постоянные. Это указывает на то, что ион иода в протонных растворителях стабилизирован за счет образования водородной связи.

Спектральные сдвиги указывают на наличие и силу взаимодействия ион — растворитель, типа водородной связи^{50—54}. Как валентное колебание, так и деформационное колебание O—H связи воды сильно смещаются под действием отрицательных ионов, включая ион иода, но не изменяются при действии положительных ионов⁵¹. Величина сдвигов увеличивается с возрастанием способности к образованию водородных связей с водой в ряду $J^- < Cl^- < F^-$. Та мысль, что акцептор протона, участвующий в образовании водородной связи, должен представлять собой сильно электроотрицательный элемент с малым атомным радиусом, хотя и справедлива для анионов, образующих сильные водородные связи, однако она не может быть распространена на ковалентно связанные электроотрицательные атомы, образующие значительно более слабые водородные связи⁵⁵. Частота валентного колебания O—H связи метанола в четыреххлористом углероде сильно смещается в инфракрасную область для RJ и слабо для RF в ряду галоидных алкилов⁵⁵. Этот факт важен для понимания влияния растворителей на начальное и переходное состояния в реакциях типа S_N1 и S_N2 . В конечном состоянии

ион Cl^- сольватирован за счет образования водородной связи сильнее, чем ион J^- ; а в начальном состоянии, наоборот, галоид в RCl слабее сольватирован, чем галоид в RJ . Из вышесказанного возникает вопрос: при S_N1 ионизации в протонных растворителях на какой стадии реакции происходит изменение характера влияния, вызванного образованием водородной связи, т. е. когда водородная связь в большей степени ускоряет ионизацию RJ , чем ионизацию RCl , а на какой стадии это действиеносит обратный характер? Наиболее важно знать — это изменение характера влияния водородной связи имеет место раньше или позже, чем будет достигнуто переходное состояние? Подобный вопрос возникает и для реакций типа S_N2 .



Взаимодействие катион — вода в ацетонитриле, как было найдено при исследовании ИК-спектров, сильно, если катион мал, и, наоборот, слабо, если катион велик (например, тетраалкиламмоний)⁵⁶. Исследования спектров ядерного магнитного резонанса показали, что ион $^{23}\text{Na}^+$ образует комплексы с амидами, например с N-метилформамидом⁵⁷. Иод образует комплексы у кислородного атома диметилацетамида, как показано сдвигом частоты карбонильной группы в ИК-спектре⁵⁸. В этом случае иод является льюисовой кислотой, а кислород играет роль донорного атома.

5. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Диссоциация НХ. Недавно был опубликован обзор по электропроводности галоидных алкилов в безводных полярных органических растворителях³⁸. Растворители можно разделить на две группы: выравнивающие растворители, в которых члены ряда электролитов имеют близкую по силе электропроводность, как, например, галоидные водороды в метаноле; дифференцирующие растворители, в которых члены заметно различаются по силе электропроводности, например, галоидные водороды в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пиридине, ацетонитриле, ацетоне, нитробензоле и нитрометане³⁸. Дифференцирующие растворители обладают этим свойством, по-видимому, потому, что будучи диполярными и аprotонными, они слабо сольватируют малые анионы, но большие анионы они сольватируют несколько сильнее, и «малые» анионы. Выравнивающие (протонные) растворители сильно сольватируют малые анионы (т. е. те, которые образуют наиболее сильные водородные связи) вследствие образования водородной связи при взаимодействии растворитель — анион. Поэтому очевидно, что сольватация аниона A^- в протонных растворителях сильно благоприятствует диссоциации кислот, имеющих наиболее сильные Н—А связи, и таким образом сглаживает (т. е. искачет) «абсолютную» силу кислоты¹¹, которая представляет собой тенденцию НА к диссоциации на ионы в отсутствие других молекул. Сольватация аниона A^- в диполярных аprotонных растворителях в незначительной степени способствует диссоциации кислот с очень слабыми Н—А связями (объемистый сильно поляризованный анион A^-) и увеличивает «абсолютную» силу кислоты НА. В качестве примера можно указать, что значения pK_a для бромистого и хлористого водорода в ацетонитриле равны 5,51 и 8,94, соответственно: электропроводности $10^{-3} M$ растворов галоидных водородов в ацетонит-

риле возрастают в соотношении 1:20:60 от хлористого до иодистого водорода, в диметилформамиде бромистый водород ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-2}$ при 25°) является значительно более сильной кислотой, чем хлористый водород ($K_a = 2,8 \cdot 10^{-4}$ при 25°)^{34, 61}, но в выравнивающем растворителе, метаноле, различие в степени кислотности этих трех галоидных кислот составляет менее 100%³⁸.

Если анион A^- мал и способен к захвату водорода с образованием водородных связей, то в диполярных аprotонных растворителях НА будет очень слабой кислотой, даже если НА была сильной кислотой в протонных растворителях с близкой диэлектрической постоянной. Хлористый водород в метаноле является сильной кислотой⁶², однако он оказывается слабой кислотой в диметилформамиде^{34, 61}, ацетонитриле^{59, 60}, нитробензоле⁶³ и нитрометане⁶⁴, несмотря на очень близкие диэлектрические постоянные всех этих растворителей. Эти наблюдения не могут быть полностью объяснены за счет различий в сольватации прогона, поскольку диметилформамид, по-видимому, сольватирует протоны лучше, чем метанол. Хлорная кислота является сильной в ацетонитриле, а бромистый водород значительно слабее⁵⁹.

Многие кислоты (НА) в диполярных аprotонных растворителях образуют водородные связи от аниона A^- через протон к молекуле растворителя, например, $(CH_3)_2S=O \dots HA$, $CH_3CN \dots HA$, $(CH_3)_2C=O \dots HA$, или от аниона A^- через протон к другому аниону, с образованием HA_2^- . Молекулярные комплексы НА с органическими растворителями известны³⁸, а дигалоидные ионы (HA_2^-) являются обычными и устойчивыми образованиями³⁸ в нитрометане⁶⁵, нитробензоле¹⁹, ацетонитриле^{59, 66} и в других диполярных аprotонных растворителях^{59, 67}.

Пикриновая кислота ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-2}$ при 25°) сильнее бромистого водорода ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-2}$ при 25°) в диметилформамиде³⁴ и равна по силе хлористому водороду в ацетонитриле⁵⁹. Однако в воде галоидные кислоты значительно сильнее пикриновой кислоты. Это согласуется с рядом анионов по степени сольватации пикрат $> Br^- > Cl^-$ в диполярных аprotонных растворителях и рядом $Cl^- > Br^- >$ пикрат в протонных растворителях¹.

Гаммет и Лю¹⁹ изучили реакции кислот — основание в нитрометане. Авторы показали, что различие этих реакций в нитрометане и в воде следует объяснить отсутствием донорно-водородных свойств у нитрометана; с другой стороны, близкие свойства систем кислота — основание в растворителях, подобных воде, объясняются в большей степени донорно-водородными свойствами этих растворителей и в меньшей степени их относительно высокими диэлектрическими постоянными, вопреки тому как обычно считалось. Кольтгоф, Бракенштейн и Чентуци⁵⁹ в статье по кислотно-основному равновесию в ацетонитриле показали, что различие силы кислоты в разных растворителях нужно объяснять не только основным характером растворителя и величиной его диэлектрической постоянной, но также образованием и диссоциацией ионных пар и степенью сольватации анионов.

Реакционная способность анионов по отношению к водороду. Переходя от представлений о силе кислот и оснований (выражающихся через диссоциацию НА) к представлениям о кислотности и основности (выражающихся через реакционную способность H^+ и A^-), мы нашли, что в диполярных аprotонных растворителях анионы значительно более реакционноспособны по отношению к водороду, чем в протонных растворителях. Крем, Рикборн, Кингсбери и Хэберфилд⁶⁸ показали, что катализируемая метилатом натрия замена $H \rightarrow D$ у

α -углеродного атома на CN, CONR₂ при CO₂R проходит в диметилсульфоксиде в 10⁹ раз быстрее, чем в метаноле. Они объяснили возрастание скорости тем фактом, что метоксильный ион сильно сольватирован за счет образования водородных связей в метаноле, но слабо сольватирован в диметилсульфоксиде. Метилат натрия в сульфолане менее реакционноспособен, чем в сульфоксиде, но значительно более реакционноспособен, чем в метаноле. Интересно, что карбанионы при атомах водорода замещаются трет-бутилатом калия в диметилсульфоксиде в 10¹² раз быстрее, чем метилатом калия в метаноле⁶⁸. Крем и сотрудники⁶⁸ нашли, что большое число органических реакций включает в себя разрыв углерод—водородных связей, как ступень, определяющую скорость реакции. Авторы также считают возможным, что скорости многих таких реакций могут резко возрастать при замене диметилсульфоксида на обычные гидроксильные растворители. Могут быть увеличены скорости и, возможно, выходы таких реакций, как катализируемого основаниями элиминирования (например, образование карбена, арина, олефина и ацетиlena), некоторых конденсаций, прототропных перегруппировок и нуклеофильных замещений. Вместо диметилсульфоксида могут быть использованы другие диполярные аprotонные растворители, если они устойчивы к щелочам.

Ион фтора является сильным основанием, если он не стабилизирован посредством водородной связи; в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и сульфолане он извлекает протон даже из первичных алкилгалогенидов с образованием олефинов⁶⁹. При нагревании в аprotонных растворителях⁷⁰ тетраэтилалюминийфторид разлагается до этилена и фтористого водорода. Ионы хлора, брома и азидные ионы ускоряют разложение трет-бутилбромида до изобутилена. Эти же ионы посредством образования HА⁻² предотвращают обратное присоединение протона к олефину в ацетоне^{9, 71}, ацетонитриле⁹ и нитрометане^{9, 65}, так как в этих растворителях они являются сильными основаниями.

Реакционная способность протона по отношению к основаниям. Реакционная способность протона в указанном смысле зависит от электронодонорных свойств растворителя, т. е. от его способности сольватировать протоны⁷². Сольватация протона, простирающаяся от образования соли в пиридине до образования слабой водородной связи между анионами и молекулами растворителя в ацетонитриле^{38, 60, 66}, понижает активность водородного иона; степень сольватации сильно колеблется при переходе от одного растворителя к другому⁷³.

ТАБЛИЦА 4

Кислотные функции (H)⁷⁵ и силы кислоты 0,02 M HCl при 25°

Растворитель: H :	(CH ₃) ₂ CHO ⁷⁶ —2,4	H ₂ O ⁷⁵ —1,7	C ₂ H ₅ OH ⁷⁵ —1,36
Сила кислоты:	слабая	сильная	слабая
Растворитель: H :	(CH ₃) ₂ CO ⁷⁵ —1,05	CH ₃ NO ₂ ¹⁹ +2,14	
Сила кислоты:	очень слабая	очень слабая	

Серная кислота в сульфолане кислее, чем соответствующий водный раствор¹⁵. Пауэл и Уайтинг⁷⁴ показали, что значения H_0 в интервале от —4 до —8 могут быть найдены для системы сульфолан—борфтористоводородная кислота. Они нашли, что транс- Δ^1 -окталин превращается в Δ^9 -окталин под действием борфтористоводородной кислоты в смеси бензол—сульфолан (1:2) в 8·10⁴ раз быстрее, чем в смеси

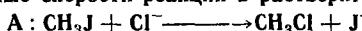
бензол — уксусная кислота (1 : 2). Протон крайне активен в нитрометане¹⁹, а сольватированный протон в ацетонитриле представляет собой «сверхкислоту»³¹. Индикаторы *o*-нитроанилин и *o*-нитродифениламин в ацетонитриле в $5 \cdot 10^4$ раз сильнее, чем в воде⁶¹, т. е. в ацетонитриле протон присоединяется значительно более энергично. Кислотные функции (*H*)⁷⁵ 0,02 M раствора хлористого водорода по отношению к *p*-нитроанилину в различных растворителях приведены в табл. 4. Более положительные значения указывают на большую кислотность. Хотя возникают сомнения в абсолютных значениях из-за неполной диссоциации хлористого водорода (который имеет тенденцию делать величину *H* более отрицательной)⁷⁵. Однако это обстоятельство не изменяет вывода, что протон сильно сольватирован в диметилсульфоксида, слабо сольватирован, т. е. более активен в нитрометане, а в ацетоне занимает промежуточное положение.

6. СКОРОСТИ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Большинство анионов в диполярных аprotонных растворителях значительно менее сольватированы, чем в протонных растворителях; не способные к поляризации переходные состояния в диполярных аprotонных растворителях сильнее поляризованы, чем в протонных растворителях¹. В результате этого бимолекулярные реакции анионов, которые проходят через сильно поляризованное переходное состояние, содержащее этот анион, протекают значительно быстрее в диполярных аprotонных растворителях, чем в протонных растворителях^{1, 23, 77}. При переходе от протонных к диполярным аprotонным растворителям реакции малых анионов сильно ускоряются, а реакции больших анионов ускоряются незначительно^{4, 23}.

ТАБЛИЦА 5

Относительные скорости реакций в растворителях при 25°²³



Растворитель:	CH_3OH	NH_2CHO	CH_3NHCHO	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}$
Относительные скорости реакций A:	1	12,5	45,3	$1,2 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^6$
Относительные скорости реакций B:	1	5,6	15,7	$2,4 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^4$

Влияние силы водородной связи на скорость реакции показано в табл. 5. Это влияние является общим для реакций анион — диполь типа S_N2 и $S_N\text{Ar}^{23}$ и для реакций анион — катион типа S_N2 и $S_N\text{Ar}^{78}$, т. е. для разнообразных переходных состояний. Реакции бимолекулярного замещения, не включающие в себя анионов, значительно менее восприимчивы к изменениям в структуре растворителя, в том случае, если диэлектрическая постоянная существенно не меняется^{79, 80}. Пирдин и бромистый бутил реагируют друг с другом фактически с одной и той же скоростью в диполярных аprotонных растворителях и в смесях вода — метанол, имеющих одинаковые диэлектрические постоянные при той же самой ионной силе⁸⁰. Хотя пирдин не сольватируется посредством образования водородных связей в диполярных аprotонных растворителях, но сольватируется так в протонных растворителях, однако это увеличение скорости реакции в диполярных растворителях аннулируется за счет того факта, что диполярные апро-

тонные растворители в меньшей степени, чем протонные, содействуют отрыву иона брома в переходном состоянии. Реакция триметиламина — катион триметилсульфония в нитрометане идет в двадцать раз быстрее, чем в метаноле⁸¹. Это может быть объяснено тем, что образование водородной связи в метаноле понижает реакционную способность триметиламина, но не способствует уходу диметилсульфида из переходного состояния, так как нейтральная сера образует только слабые водородные связи. Поэтому реакция в протонном растворителе идет медленнее.

Принятый ряд нуклеофильности по отношению к углероду $\text{CN}^- > \text{J}^- > \text{SCN}^- > \text{N}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ справедлив только для анионов, «сольватированных протоном»^{23, 82}. Этот ряд является функцией сольватации в большей степени, чем функцией размеров поляризуемости реагентов или их способности к образованию связей при сильном удалении друг от друга^{23, 80}. Диполярные аprotонные растворители оказывают «выравнивающее влияние» на этот ряд нуклеофилов; в этом ряду малые, слабо поляризующиеся анионы сильно активируются благодаря замене протонного растворителя на диполярный аprotонный²³. Протонные растворители дифференцируют нуклеофильность и выравнивают основность анионов по отношению к углероду и водороду⁸³. В протонных растворителях комплекс $[\text{Y...R...Cl}]^-$ в переходном состоянии, по-видимому, сильнее сольватирован вследствие образования водородной связи, чем комплекс $[\text{Y...R...J}]^-$. В диполярных аprotонных растворителях справедливо обратное соотношение²³.

Анионные реакции идут значительно быстрее в диполярных аprotонных растворителях, однако положение равновесия, которое контролируется термодинамически, одинаково в протонных и в диполярных аprotонных растворителях, если только замещающие и замещаемые группы не сильно отличаются по величине и поляризуемости или не отличаются по типам зарядов^{80, 83}. Так, реакции обмена ион галоида — галоидный алкил имеют сравнимые константы равновесия в протонных и в диполярных аprotонных растворителях⁸³, однако равновесие $\text{RX} + \text{R}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{SX}$ значительно сильнее смещено влево в диполярных аprotонных растворителях, чем в протонных растворителях, имеющих близкую диэлектрическую постоянную⁹.

Молекулы, имеющие протон, прибавленные в концентрациях слегка больших, чем анионный реагент, существенно не снижают скоростей реакции в ацетоне^{84, 85}, диметилформамиде¹, диметилсульфоксиде^{68, 71} или ацетонитриле⁷⁷. Молекулы растворителя являются такими же хорошими акцепторами водорода, как реагирующие анионы, и, будучи значительно более многочисленны, чем анионы, успешно конкурируют в присоединении протонных молекул. Продукты присоединения протона оказывают влияние на уменьшение скорости реакции; это влияние возрастает с увеличением донорно-водородной способности этих соединений^{77, 86, 87}.

7. РЕАКЦИИ АНИОНОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

В табл. 6 приведены реакции, в которых, как сообщалось, диполярные аprotонные растворители обеспечивают более высокие выходы и более короткое время реакции по сравнению с общепринятыми растворителями. В каждом случае один из реагентов является анионом, и реакции проходят, вероятно, по бимолекулярному механизму. Влияние растворителя должно быть велико из-за большой реакционной способности анионов в диполярных аprotонных растворителях, в ко-

ТАБЛИЦА 6

Соединения, с успехом синтезированные в диполярных аprotонных растворителях.
 Обозначения растворителей: ДМФ = $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$; ДМА = $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$; ДМС = $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$;
 СЛ = сульфолан. Реакция: $\text{RX} + \text{CN}^- \rightarrow \text{RCN} + \text{X}^-$

RCN	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Первичные и вторичные алкилцианиды и динитрилы	Hal, CH_3SO_3	ДМФ, ДМА, ДМС, СЛ	88—92, 23, 93, 94
Ароматические нитрилы	Br	ДМФ, 1-метилпирролидон	95, 96
Циано-дитиоформиат	присоединение к CS_2	ДМФ	97
«Найлон»	присоединение к RNCO	ДМФ, ДМА $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	98



RNO_2	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Первичные и вторичные нитропарафины	Hal	ДМФ, ДМС	99—103
Первичные и вторичные динитропарафины	Br	ДМФ	99, 104
Нитрохиноны	Cl	ДМФ	105
β -Нитрокетоны	Hal	ДМФ	106
Циклоалкилнитриты	Br, J	ДМФ, ДМС	107
α -Нитроэфиры	Br	ДМФ	108, 109



NRR'_2	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Производные фталевой кислоты (Синтез Габриэля)	Hal	ДМФ, ДМА	2, 110—115
10-Пропилфенотиазин	Br	ДМФ	116
5-Арилалкилиден-3-изобутилтиазолидинионы-2, 4	Br, J	ДМФ	114, 117
N-Алкилпурины	Hal	ДМФ	118
N-Алкилуретаны	Br	ДМФ	119
N-Алкилнафталимиды	Hal	ДМФ	120

Реакция: $\text{R}'\text{X} + \text{R}_3\text{C}^- \longrightarrow \text{CR}_3\text{R}' + \text{X}^-$

$\text{CR}_3\text{R}'$	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Алкины	Br	Ксиол — ДМФ, ДМА, $2\text{PO}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3\text{S}$	121
14-Окси-18, 19-бис-норпрогестерон	J	ДМФ	122
α -Алкилацетоацетаты	Hal	ДМС, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, N, N-дизамещенные амиды, N-окиси, Р-окиси	123, 124
(\pm)-Байкиайн	Cl	ДМС — C_6H_6	126
Ацилбензолы	Br	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	126
Производные диэтилового эфира малоновой кислоты	Br	ДМФ	118

Реакция: $\text{RX} + \text{R}'\text{O}^- \rightarrow \text{ROR}' + \text{X}^-$

ROR'	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Эфиры альдитола	Hal	ДМФ	127, 128
Бензоаты альдозы	Толуолсульфонил	ДМФ	129
Алкилглюкозиды	Hal	ДМФ	130
α -Аллокси- γ -лактоны	Hal	ДМФ	131
Алкилцеллюлозы	J	ДМФ	132
Бензиловые эфиры	Cl	ДМФ	133
Ди-(2-оксиэтил)-терефталаты	Присоединение к окиси этилена	ДМФ	134
Трис-карбаматы	Присоединение целлюлозы к ал- килизоцианатам	ДМФ	135

Реакция: $\text{RX} + \text{R}'\text{S}^- \rightarrow \text{RSR}' + \text{X}^-$

RSR'	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Алкилтиопурины	Cl	ДМФ	136
4,7-Димеркапто-1-метил-ими- дазо [4,5-d] пиридазин	Cl	ДМФ	137
Изотиуроний 2-галоидацет- амидаты и 2-галоидацетаты	Hal	ДМФ, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	138, 139
Тетрагидротиенил	Cl	ДМФ	140
Зинилсульфиды	Присоединение $\text{R}'\text{S}^-$ к ацетиленам	ДМФ	141

Реакция: $RX + Hal^- \rightarrow RHal + X^-$

RHal	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Алкил- и арилгалогениды; Ψ -галогениды	Hal	ср. ⁵	1,23
Ароматические фторнитросоединения	Cl	ДМФ, ДМС, CH_3CN	142
2-Фторпиридины	Cl	ДМФ, ДМС	143
Ароматические иоднитросоединения	Cl	ДМФ, ДМС	144
Ароматические бромнитросоединения	J	ДМФ, $CO(CH_3)_2$	9
Галоидные производные стероидов	Толуолсульфонил	ДМФ	145
SF_4	Cl	CH_3CN , СЛ, C_6H_5CN	146, 147
Фторолефины	Cl	NH_2CHO , $CO(CH_3)_2$	70, 148
CF_3SCl	Cl	СЛ, CH_3CN	149, 150
Полимеры	Присоединение Cl^- к акрилонитрилу	ДМФ	151

Прочие реакции

Полученные соединения	X	Растворитель	Ссылка на литературу
Алкил- и арилнитраты	Галоид	CH_3CN	152, 20
Алкилизоцианаты	Cl	ДМФ, ДМА	153
Фосфонитрилизотиоцианаты	Cl	ДМФ, ДМА, SO_2 , $CO(CH_3)_2$, RCN	154
Присоединение к фторолефинам	—	ДМФ	155
Тетразолы, замещенные в положении 5	Присоединение N_3^- к нитрилам	ДМФ, ДМС	156

торых они слабо сольватированы по сравнению с переходными состояниями в этих реакциях, однако имеются также другие преимущества при использовании таких растворителей. Большинство органических соединений, за исключением углеводородов и родственных им неполярных веществ, растворимо в диполярных аprotонных растворителях, так же как многие электролиты. Эти диполярные аprotонные растворители, энергично сольватирующие катионы, смешиваются с водой во всех отношениях; это особенно удобно в том случае, если продукты реакции нерастворимы в воде. Диметилформамид и диметилацетамид могут быть возвращены из водного раствора перегонкой, поскольку они не образуют азеотропов². Благодаря использованию диполярных аprotонных растворителей можно проводить реакции при высокой температуре (150—200°), так как сильно ассоциированные растворители в широком интервале температур находятся в жидком состоянии.

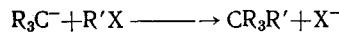
Сольволиз реагентов под влиянием диполярных аprotонных растворителей проходит медленней, чем при действии воды или спиртов²³. S_N1 ионизация в диполярных аprotонных растворителях не является характерной, так как обе ионизированные группы слабо сольватирова-

чы: анион — потому что не может образовывать водородную связь с растворителем, катион (ион карбония) — потому что имеет хорошо защищенный заряд. При замене хлора в платиновых (II) комплексах в диметилсульфоксиде, нитрометане, ацетонитриле, диметилформамиде, ацетоне и этаноле¹⁵⁷ предполагается процесс, подобный S_N1 ; трифенилиодметан заметно ионизируется в сернистом ангидриде¹⁵⁸, который эффективно сольватирует катионы и, согласно Покеру¹⁵⁸, также анионы. Неясно, почему сернистый ангидрид эффективно сольватирует, и этого нельзя было ожидать, так как он не может образовывать водородные связи с анионами. Ионизирующая сила протонных и диполярных аprotонных растворителей обсуждалась Смитом и другими⁴⁸.

Наилучшим источником анионов для реакций в диполярных аprotонных растворителях, являются, по-видимому, литиевые или тетраалкиламмониевые соли, поскольку они лучше всех растворимы. По следние соли (R_4N^+) имеют преимущество, так как они могут быть получены *in situ*. Хорошо перемешанные, тонко распыленные суспензии сухих натриевых и калиевых солей являются удовлетворительными источниками нуклеофильных агентов при синтезе фтористых арилов в диметилформамиде и диметилсульфоксиде¹⁴², а также четырехфтористой серы в ацетонитриле¹⁴⁶. Если катион образует комплекс с растворителем, то в растворе можно получить большие количества сопровождающего аниона, как это имеет место для серебряных солей в ацетонитриле и медных солей в диметилформамиде⁹⁵ или 1-метилпирролидоне⁹⁶.

Небольшие количества воды не сильно влияют на аprotонные свойства диполярных аprotонных растворителей, но следы кислоты или нуклеофильных примесей (например, диметилсульфид в диметилсульфоксиде, диметиламин в диметилформамиде) должны быть удалены перегонкой²³. Диполярные аprotонные растворители легко очищаются путем пропускания через молекулярные сита^{13, 48, 68, 80}. Некоторые реакции из табл. 6 заслуживают более детального обсуждения.

a. Алкилирование карбанионов:

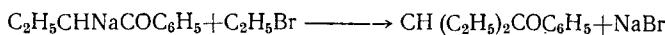


Поразительное увеличение скоростей реакций и выходов имеет место при алкилировании енолятов^{123, 124}, ацетиленидов и других карбанионов^{122, 125}, если некоторое количество диполярных аprotонных растворителей добавляется к инертному растворителю, такому как бензол, ксиол, диоксан или тетрагидрофуран. Зауг и сотрудники^{16, 123} нашли, что добавки разрушают ионные агрегаты, которые образуются в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, освобождая очень слабо сольватированные реакционноспособные анионы.

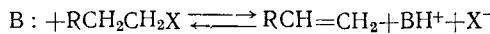


Только растворители, которые хорошо сольватируют катионы (т. е. растворители, состоящие из молекул с областями высокой π -электронной плотности предпочтительно на кислороде), являются подходящими добавками¹⁶, в то время как протонные растворители, которые протонируют карбанионы, не подходят для этой цели. Наилучшими добавками из всех изученных оказались диметилсульфоксид, третичные амины и ковалентные окиси фосфора, серы и азота¹²³. Были сообщены результаты по измерению скоростей некоторых реакций¹⁵⁹.

Диполярные аprotонные растворители не должны быть только добавками для реакций алкилирования. Так, енольные анионы гладко алкилируются в моно- и диэтиленгликоле¹²⁶, а в диметилформамиде и диметилсульфоксиде значительно более быстро, чем в бензоле¹⁵⁹, вероятно, потому, что в растворителях с высокой диэлектрической постоянной ионные пары не образуются, а карбанионы, хотя и устойчивы, но слабо сольватированы (т. е. активны). Ниже приведенная реакция заканчивается на 75% через 3 минуты в диметиловом эфире диэтиленгликоля, в то время как в эфире на это требуется 234 часа¹²⁶:

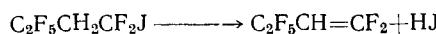


б. Дегидрогалоидирование



Как уже обсуждалось, галоидные ионы в диполярных аprotонных растворителях являются как сильными основаниями, так и сильными нуклеофильными агентами; многие диполярные аprotонные растворители (например, диметилформамид и диметилсульфоксид) эффективно сольватируют катионы и в то же время являются хорошими акцепторами водорода. Основный галоидный ион способствует элиминированию по механизму E2 и образованию типов соединений, содержащих водородную связь, таких как NHal_2^- , $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ и $(\text{DMF})\text{HAl}$ (где DMF-диметилформамид), например, в диметилформамиде; основный ион галоида деактивирует протон по отношению к реакции обратного присоединения его к полученному олефину. Неудивительно поэтому, что ионы галоида в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетоне являются такими хорошими дегидрогалоидирующими агентами.

В диполярных аprotонных растворителях²³ реакции обмена галоида протекают быстро. В результате вальденовского обращения может быть получена наиболее благоприятная ориентация¹⁶⁰ X и H, которая необходима в некоторых циклических структурах для элиминирования HX . Ясно, что как основность, так и нуклеофильность галоидных ионов в диполярных аprotонных растворителях являются причиной их способности быть дегидрогалоидирующими агентами. Эти свойства используются в синтезах ацетата кортизона¹⁶¹ и ацетата кортикостерона¹⁶², заключающихся в дегидрохлорировании при помощи хлористого лития в DMF. Раствор хлористого лития в диметилформамиде и в формамиде (протонный растворитель) не является причиной дегидрогалоидирования. За-Ацетокси-20-бром-бис-норхоланаль-22 был дегидробромирован при помощи диметилформамида и хлористого лития¹⁶³, а избирательное дегидробромирование было осуществлено на примере 3β-ацетокси-20-бром-α-хлор-бис-норхоланаль-22 при помощи одного диметилформамида, в то время как при добавлении хлористого лития отщепляются оба галоидводорода — хлористый и бромистый водород¹⁶⁴. Могут быть применены и другие галоидные металлы; в той же степени эффективным растворителем может служить диметилацетамид¹⁶⁵. Дегидрогалоидирование 2-хлор-2-метилциклогексанона посредством хлористого лития в диметилформамиде было описано в «Органических синтезах»¹⁶⁶. Элиминирование в случае теломерных иодидов:



проходило гладко и давало высокие выходы в диметилформамиде или диметилсульфоксиде с добавкой LiCl, KF, NaBr, JCl, KSH, NaCN,

NaNO_2 или NaSC_6H_5 в качестве оснований или нуклеофильных агентов¹⁶⁷. Галоидные слои оказались наиболее эффективными добавками, так как они не реагировали с продуктом реакции, т. е. не замещали ион фтора при углероде, связанном двойной связью. Хауптшайн и Остерлинг¹⁶⁷ высказались против $E2$ механизма, так как считали, что галоиды не являются сильными основаниями в используемых растворителях. Вышеупомянутая реакция может, однако, идти по механизму $E2$, по механизму S_N2 замещения иода с последующим *цис*-элиминированием или по общему S_N2 элиминированию, подобно тому, как предполагали Уинстейн и сотрудники¹⁶⁰ для реакции 4-трет.-бутилциклогексилтолуол-*p*-сульфоната с бромистым литием в ацетоне.

в. Синтез фторсоединений

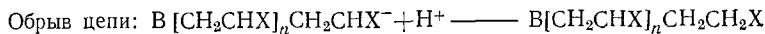
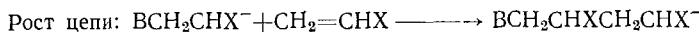


Ион фтора в диполярных аprotонных растворителях является мощным нуклеофильным агентом и сильным основанием. Реакции элиминирования конкурируют с реакцией замещения ионом фтора⁹, за исключением синтезов, при которых получаются не способные к элиминированию соединения, например, CH_3F ⁹, SF_4 ¹⁴⁶, ArF ¹⁴², $\text{CF}_2=\text{CClCF}_3$ ⁷⁰ и CF_3SCI ¹⁴⁹ из соответствующих хлоридов, бромидов, иодидов и нитросоединений. Реакции обмена чувствительны к влаге и не имеют места в гидроксилсодержащих растворителях¹⁴².

Ион фтора в формамиде — сильный нуклеофильный агент^{70, 148}; фториды металлов растворимы в этом растворителе. Хотя формамид — протонный растворитель, однако образование водородной связи проходит в нем не так легко, как в гидроксилсодержащих растворителях^{1, 23}, так что ион фтора в нем менее сольватирован, т. е. является более реакционноспособным в формамиде, чем в воде.

г. Анионная полимеризация

Винильные соединения полимеризуются в присутствии сильных оснований (B^-) и рост цепи происходит в отсутствие протонодонорных растворителей. Реакции протекают с участием скорее анионов, чем радикалов, и могут быть представлены в такой последовательности:

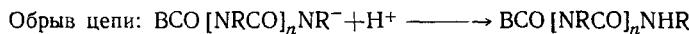
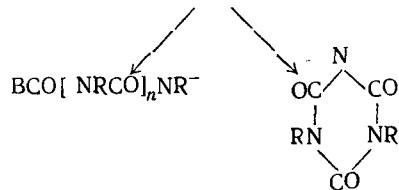
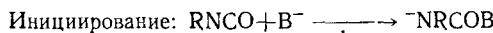


Не удивительно, что диполярные аprotонные растворители — наиболее подходящая среда для таких реакций¹⁶⁸. Эти растворители не являются донорами протонов; реагенты и продукты реакции хорошо растворимы в них; рост цепи происходит быстро, благодаря высокой реакционной способности карбаниона, который слабо сольватирован и не образует ионной пары с катионом, и, наконец, обычные инициаторы [ион хлора и ион циан (B^-)] являются в таких растворителях сильными основаниями и сильными нуклеофильными агентами.

Хорошо известно¹⁶⁸, что акрилонитрил с циан-ионом в качестве инициатора легко дает полимер («Орлон») в диметилформамиде, сульфолане или α -метокси- N, N -диметилацетамиде, и что сополимер хлористого винила и акрилонитрила («Дайнель») образуется в ацетоне в присутствии хлорида или цианида в качестве инициатора. Однако объяснения, приведенные выше, не так хорошо известны.

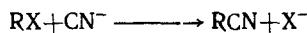
Бэмфорд, Дженкинс и Джонстон¹⁵¹ нашли, что акрилонитрил полимеризуется в диметилформамиде в присутствии в качестве инициаторов хлористого, азотнокислого или хлорнокислого лития, эффективность которых уменьшается в указанном порядке. Хлорная кислота подавляет полимеризацию. Инициаторы и анионы, участвующие в процессе роста цепи в диметилформамиде, сильно нуклеофильны в отсутствие протонов; это объясняет наблюдения авторов.

Полимеры, подобные найлону, лучше всего образуются при низких температурах. Шэшоу, Свини и Тиц⁹⁸ предложили следующую схему реакции:



При низких температурах (-50°) образуются требуемые полимеры, при высоких температурах — только циклические тримеры. Высокие выходы полимера были получены в диметилформамиде и его смеси с диметилацетамилом и диметиловым эфиром диэтиленгликоля в присутствии цианистого натрия или нафталида натрия в качестве инициатора⁹⁸. В этих растворителях низкие температуры могут быть использованы, вероятно, благодаря высокой нуклеофильности инициаторов и промежуточного аниона BCONR^- . Как и следовало ожидать, формамид, протонный растворитель, ингибирует полимеризацию; в присутствии кислот происходит обрыв цепи.

д. Синтез нитрилов

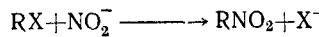


Ион-циан реагирует с иодистым метилом в диметилформамиде более чем в $5 \cdot 10^5$ раз быстрее, чем в воде²³. Первичные и вторичные алкилгалогениды⁸⁸ или метансульфонаты⁸⁹ и, по-видимому, толуол-*p*-сульфонаты быстро и гладко реагируют с цианидами щелочных металлов в диметилсульфоксидае^{90, 91}, диметилформамиде⁹⁰ и диметилацетамиде⁹², сульфолане⁸⁸ и диметилсульфолане⁸⁸, образуя нитрилы с 60—90%-ным выходом. Изонитрилы не образуются⁸⁸. Даже неопентил- и неофилгалогениды реагируют без перегруппировки, однако трет.-бутилхлорид дает только изобутилен⁸⁸, поскольку трет.-бутильные соединения не склонны вступать в $S_N 2$ реакции.

Цианистый натрий предпочтительнее цианистого калия вследствие его лучшей растворимости. Лучше, чем в других диполярных аprotонных растворителях, цианистый натрий растворяется в диметилсульфоксидае⁸⁸. Однако хорошие выходы дают также суспензии цианидов щелочных металлов в менее ионизированных диполярных аprotонных растворителях (например, диметилформамид)⁸⁹. Ароматические нитри-

лы могут быть получены с высоким выходом из бромпроизводных посредством использования цианистой меди в диметилформамиде⁹⁵ или в 1-метилпирролидоне⁹⁶ в качестве источника иона циана в растворе.

е. Синтез нитросоединений



Корнблюм и сотрудники⁹⁹ нашли, что при действии нитрит-иона на 1-иодоктан в диметилформамиде образуется с выходом 57% 1-нитрооктан при комнатной температуре за 2,5 часа; в этаноле выход составляет всего 39%, при этом выделено 5% 1-иодоктана, непрореагировавшего даже за 108 часов⁹⁹. К удивлению авторов¹¹⁷, флороглюцин (добавка, очень склонная к образованию водородных связей) значительно уменьшает скорость реакции, а в некоторых случаях полностью подавляет ее. Скорости реакции в диметилформамиде и в нитрометане сравнимы со скоростями в диметилформамиде и могут быть измерены при —20°⁹⁹. Продуктами являются, как правило, нитросоединения, а не нитраты⁹⁹.

Так как нитрит-ион в диполярных аprotонных растворителях является сильным основанием, то подвижные атомы водорода могут быть извлечены из реагентов, как, например, в следующей реакции¹⁶⁹:



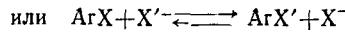
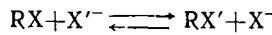
Соединения трет.-бутила дают изобутилен⁹⁹.

Нитрит лития является наиболее растворимым соединением из нитритов щелочных металлов. Нитрит натрия растворим в диметилсульфоксида, а в диметилформамиде он растворим лучше нитрита калия. Выходы в диметилсульфоксида несколько ниже, чем в диметилформамиде¹⁰⁰.

Некоторые сильно взрывчатые нитро- и динитроалканы, а также нитроэтилен, несомненно, могут быть синтезированы обменом галоид — нитрит. Кажется, нет причин, препятствующих осуществлению S_NAr реакций в диметилсульфоксида или диметилформамиде.



ж. Реакция обмена галоидов



где $X = F, Cl, Br, I, SCN$ или N_3 , $S_N 2$. Реакции иодистого метила в диполярных растворителях проходят быстрее, чем в воде или спиртах: с ионом фтора — в среднем в 10^7 раз, хлора — в 10^6 , азид-ионом — в $5 \cdot 10^4$, с ионами иода и тиоциан-ионом — в 10^4 и, соответственно, в 10^2 раз²³. Поскольку реакции благоприятствует также хорошая растворимость реагентов, обмен галоидов в среде диполярных аprotонных растворителей проходит обычно очень успешно, если только реакция термодинамически возможна⁸³.

Ион иода в диполярных аprotонных растворителях — наиболее легко сольватируемый галоид; он замещается при углероде другими галоидами⁸³. Иодистые алкилы являются наиболее реакционноспособными алкилгалогенидами в S_N2 реакциях, они сильно меняют свою реакционную способность при переходе от протонного к диполярному аprotонному растворителю²³; таким образом, это наилучший источник алкильных групп для алкилирования.

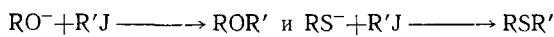
3. Фталимидный синтез

Фталимидный синтез по Габриэлю производных фталевой кислоты в диметилформамиде был широко изучен² со времени первой работы Шихана и Больхофера¹¹⁰. 1,4-Дифталимидобутан, применяемый для синтеза путресцина, был получен с выходом 88% из 1,4-дихлорбутана в диметилформамиде (содержащем карбонат калия для образования фталимида калия), в бензиловом спирте выход составлял 47%, в этиленгликоле — 51% и в ксилоле — 22%. При работе в диметилформамиде можно было использовать низкие температуры, а продукт в этом случае легко отделялся выливанием смеси в воду¹¹¹.

и. Прочие реакции

В диметилформамиде, содержащем карбонат калия, 6-меркаптопурин реагирует с подходящими галоидными алкилами значительно быстрее, чем в водных средах; растворитель способствует образованию реакционноспособного тиоаниона¹³⁶. Алкилирование имеет место только у серы и идет с хорошим выходом. В некоторых условиях в диполярных аprotонных растворителях легко проходит N-алкилирование имидазольного кольца в пуринах¹³⁶.

Галоидные алкилы быстро и гладко реагируют в диметилформамиде с натриевым производным сахарина, давая алкилпроизводные сахарина¹³⁰. В протонных растворителях или растворителях с низкой диэлектрической постоянной выходы малы. Множество алкилариловых, диалкиловых и диариловых эфиров и дисульфидов может быть получено быстро и с высоким выходом в диметилформамиде или диметилсульфоксиде в результате реакции⁹:



В диметилформамиде получаются эфиры целлюлозы превосходного качества. Одна из причин состоит, по-видимому, в том, что применяемый растворитель ослабляет водородные связи между цепями целлюлозы, давая возможность реагентам более быстро проникать к месту реакции¹⁰⁷. Это предположение согласуется с другими наблюдениями, что диметилформамид является хорошим акцептором водорода. Диполярные аprotонные растворители, например, диметилформамид, диметилацетамид и диметилсульфоксид, которые являются хорошими акцепторами водорода, могут найти применение при изучении других сложных систем, имеющих водородные связи.

В табл. 6 приведен отнюдь не исчерпывающий обзор реакций анион-диполь в диполярных аprotонных растворителях, однако в ней показано, как энергия сольватации может быть использована для облегчения различных реакций. В литературе редко приводились объяснения отмеченного влияния растворителей; следует надеяться, что основные выводы настоящего обзора могут быть применены ко многим родственным бимолекулярным реакциям замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller, Parker, J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
2. A Review of Catalytic and Synthetic Applications for DMF and DMAc. E. J. du Pont de Nemours and Co., Wilmington 98, Delaware, 1959.
3. Schäfer, Schaffernicht, Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
4. Burwell, Langford, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3799 (1959).
5. Weissberger, Organic Solvents, Interscience Publ., Inc., New York, 1955.
6. Fuoss, Hirsch, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6115 (1955).
7. Kentamaa, Lindberg, Nissema, Soumen Kem., **34**, B98 (1961).
8. Remick, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, Chap. 10, John Wiley and Sons, London, 1947.
9. Parker, Неопубликованные наблюдения.
10. Seidell, Solubilities of Inorganic Compounds, Van Nostrand, New York, 1940.
11. Kolthoff, Coetzee, J. Am. Chem. Soc., **79**, 870 (1957).
12. Buckingham, Discuss. Faraday Soc., **24**, 151 (1957).
13. Prue, Sherrington, Trans. Faraday Soc., **57**, 1796 (1961).
14. Kolthoff, Coetzee, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1852 (1957).
15. Burwell, Langford, Там же, **82**, 1503 (1960).
16. Zaugg, Там же, **82**, 2903 (1960).
17. Sears, Wilhoit, Dawson, J. Phys. Chem., **59**, 373 (1955).
18. Sears, Lester, Dawson, Там же, **60**, 1433 (1956).
19. Hammett, Looy, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3872 (1959).
20. Hammond, Hawthorne, Waters, Graybill, Там же, **82**, 704 (1960).
21. Koch, J. Chem. Soc., **1928**, 269.
22. Koch, Phil. Mag., **11**, 579 (1931).
23. Parker, J. Chem. Soc., **1961**, 1328.
24. Cotton, Francis, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986 (1960); Drago, Meek, J. Phys. Chem., **65**, 1446 (1961).
25. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1954**, 4145.
26. Carson, Rose, Wenz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3572 (1961); Schmullbach, Drago, Там же, **82**, 4478 (1960).
27. Watts, Tobe, Частное сообщение.
28. Schaar, Messner, Schmidt, J. Am. Chem. Soc., **79**, 870 (1957).
29. Popov, Geske, Там же, **79**, 2074 (1957).
30. Brown, Al-Urfali, Там же, **80**, 2113 (1958).
31. Kolthoff, Coetzee, Там же, **79**, 6110 (1957).
32. Wawzonek, Runner, J. Electrochem. Soc., **99**, 457 (1952).
33. Ames, Sears, J. Phys. Chem., **59**, 16 (1955).
34. Sears, Wolfbrand, Dawson, J. Electrochem. Soc., **103**, 633 (1956).
35. Lester, Gover, Sears, J. Phys. Chem., **60**, 1076 (1956).
36. Reynolds, Kraus, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1709 (1948).
37. McDowell, Kraus, Там же, **73**, 3293 (1951).
38. Janz, Danyluk, Chem. Rev., **60**, 209 (1960).
39. Robinson, Stokes, «Electrolyte Solutions», Butterworths Scientific Publins., London, 1959.
40. Evers, Knox, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1739 (1951).
41. Sears, Wilhoit, Dawson, J. Chem. Phys., **23**, 1274 (1955).
42. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., **1931**, 795.
43. P. Walden, Salts, Acids and Bases, McGraw-Hill, New York, 1929.
44. Taylor, Kraus, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1731 (1947).
45. Parker, Acta Chem. Scand., 1962 (в печати).
46. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
47. Hughes, Ingold, J. Chem. Soc., **1935**, 244.
48. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3267 (1958); Smith, Feinberg, Weinstein, Там же, **83**, 618 (1961).
49. Kosower, Там же, **80**, 3261 (1958).
50. Bale, Davies, Morgans, Monk, Discuss. Faraday Soc., **24**, 94 (1957).
51. Waldron, J. Chem. Phys., **26**, 809 (1957); Cavell, Speed, J. Chem. Soc., **1961**, 226.
52. Badger, J. Chem. Phys., **5**, 839 (1937).
53. Lord, Там же, **21**, 166 (1953).
54. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2492 (1952).
55. Schleyer, West, Там же, **81**, 3164 (1959).
56. Л. Д. Щерба, А. М. Сухотин, ЖФХ, **33**, 2401 (1959).
57. Takeda, Stejskal, J. Am. Chem. Soc., **82**, 27 (1960).
58. Schmullbach, Drago, Там же, **82**, 4478 (1960).
59. Kolthoff, Bruckenstein, Chantooni, Там же, **83**, 3927 (1961).
60. Janz, Danyluk, Там же, **81**, 3854 (1959).

61. Thomas, Rochow, Там же, **79**, 1843 (1957).
62. Ogston, Trans. Faraday Soc., **32**, 1679 (1936).
63. Beckmann, Lockemann, Ztschr. phys. Chem., **60**, 390 (1907).
64. Hartley, Murray-Rust, Wright, J. Chem. Soc., **1931**, 199.
65. Pocker, Там же, **1960**, 1292.
66. Janz, Danylic, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3850 (1959).
67. Kaufler, Kunz, Ber., **42**, 385 (1909).
68. Cram, Rickborn, Kingsbury, Haberfield, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3687, (1961); Cram, Kingsbury, Rickborn, Там же, **83**, 3688 (1961).
69. Parker, Banthorpe, Неопубликованная работа.
70. Miller, Fried, Goldwhite, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3091 (1960).
71. Fuchs, Nisbett, Там же, **81**, 2371 (1959).
72. Mulliken, Там же, **74**, 811 (1952).
73. Braude, Stern, J. Chem. Soc., **1948**, 1976.
74. Powell, Whiting, Proc. Chem. Soc., **1960**, 412.
75. Braude, Там же, **1948**, 1971.
76. Dassy, Reynolds, Kim, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2683 (1959).
77. Cavell, Speed, J. Chem. Soc., **1961**, 226.
78. Beringer, Mausner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4535 (1958).
79. Palit, J. Org. Chem., **12**, 752 (1947).
80. Parker, J. Chem. Soc., **1961**, 4398.
81. Hughes, Whittingham, Там же, **1960**, 806.
82. Winstein, Svedhoff, Smith, Stevens, Gall, Tetrrahedron Letters, **1960**, № 9, 24.
83. Parker, Proc. Chem. Soc., **1961**, 371.
84. Cavell, Speed, J. Chem. Soc., **1960**, 1453.
85. Le Roux, Sugden, Там же, **1939**, 1279.
86. Leary, Kahn, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4173 (1959).
87. Pocker, J. Chem. Soc., **1959**, 1179.
88. Friedman, Schechter, J. Org. Chem., **25**, 857 (1960).
89. Newman, Otsuka, Там же, **23**, 797 (1958).
90. Cava, Little, Napier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2260 (1958).
91. Smiley, Arnold, J. Org. Chem., **25**, 257 (1960).
92. Copelin, Ам. пат. 2715137 (1955).
93. Lawton, McRichtie, J. Org. Chem., **24**, 26 (1959).
94. Cahana, Schmidt, Shah, Там же, **24**, 557 (1959).
95. Friedman, Schechter, Там же, **26**, 2522 (1961).
96. Newman, Boden, Там же, **26**, 2525 (1961).
97. Bahr, Schleitzer, Ber., **88**, 1771 (1955).
98. Shashoua, Sweeny, Tietz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 867 (1960).
99. Kornblum, Larson, Blackwood, Mooberry, Oliveto, Graham, Там же, **78**, 1497 (1956).
100. Kornblum, Powers, J. Org. Chem., **22**, 455 (1957).
101. Kornblum, Blackwood, Mooberry, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1501 (1956).
102. Kornblum, Blackwood, Ам. пат. 2791694 (1956).
103. White, Considine, J. Am. Chem. Soc., **80**, 626 (1958).
104. Stille, Vessel, J. Org. Chem., **25**, 478 (1960).
105. Belshaw, Howard, Irving, Ам. пат. 2587093 (1952).
106. Fusco, Rossi, Chem. and Ind., **1957**, 1650.
107. Blume, Swezey, TAPPI, **37**, 481 (1954).
108. Kornblum, Blackwood, Org. Synth., **37**, 44 (1957).
109. Kornblum, Weaver, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4333 (1958).
110. Sheehan, Bolhofer, Там же, **72**, 2786 (1950).
111. Vassel, Ам. пат. 2757198 (1956).
112. Donohoe, Seiwald, Neumann, Kimura, J. Org. Chem., **22**, 68 (1957).
113. Billman, Cash, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1944 (1954).
114. Lo, Shropshire, J. Org. Chem., **22**, 999 (1957).
115. Gabriel, Ber., **41**, 1127 (1908).
116. Schudy, Collins, J. Org. Chem., **24**, 556, (1959).
117. Lo, Schropshire, Croxall, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4845 (1953).
118. Schudy, Collins, J. Org. Chem., **24**, 556 (1959).
119. Dannley, Sukin, Там же, **22**, 268 (1957).
120. Devereux, Donahoe, Там же, **25**, 457 (1960).
121. Rutletge, Там же, **24**, 840 (1959).
122. Nelson, Garland, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6313 (1957).
123. Zaugg, Horron, Borgwardt, Там же, **82**, 2895 (1960).
124. Marshall, Cannon, J. Org. Chem., **21**, 245 (1956).
125. Burgstahler, Aiman, Там же, **25**, 489, (1960).
126. Zook, Russ, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1258 (1960).

127. Wolffson, Juliano, Toy, Chaney, Там же, **81**, 1446 (1959).
 128. Segaller, J. Chem. Soc., **105**, 113 (1914).
 129. Reist, Goodman, Baker, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5775 (1958).
 130. Rice, Pettit, Там же, **76**, 302 (1954).
 131. Stacy, Cleary, Cortatouski, J. Org. Chem., **22**, 765 (1957).
 132. Barth, Timell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6320 (1958).
 133. Fekete, Ам. пат. 2830078 (1958).
 134. Kolb, Ам. пат. 2901505 (1959).
 135. Pikl, Ам. пат. 2668168 (1954).
 136. Johnston, Holm, Montgomery, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6265 (1958).
 137. Carbon, Там же, **80**, 6083 (1958).
 138. Spezzale, Hamm, Там же, **78**, 5580 (1956).
 139. Spezzale, J. Org. Chem., **23**, 1231 (1958).
 140. Org. Synth., **36**, 89 (1956).
 141. Truce, Heine, J. Am. Chem. Soc., **81**, 592 (1959).
 142. Finger, Kruse, Там же, **78**, 6034 (1956).
 143. Finger, Starr, Там же, **81**, 2674 (1959).
 144. Bunnett, Connor, J. Org. Chem., **23**, 305 (1958); Org. Synth., **40**, 34 (1960).
 145. Blickenstaff, Chang, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2726 (1958).
 146. Tullock, Smith, Muettteries, Hasek, Fawcett, Engelhardt, Coffman, Там же, **81**, 3165 (1959).
 147. Tullock, Fawcett, Smith, Coffman, Там же, **82**, 539 (1960).
 148. Fried, Miller, Там же, **81**, 2078 (1959).
 149. Tullock, Ам. пат. 2884453 (1959).
 150. Sheppard, Harris, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5106 (1960).
 151. Bamford, Jenkins, Johnston, Proc. Roy. Soc., **241**, A 364 (1957).
 152. Ferris, McLean, Marks, Emmons, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4079 (1953).
 153. Himmel, Richards, Ам. пат. 2866801 (1958).
 154. Tesi, Otto, Sherif, Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **82**, 528 (1960).
 155. England, Melby, Dietrich, Sindsey, Там же, **82**, 5116 (1960).
 156. Finnegan, Henry, Sofquist, Там же, **180**, 3908 (1958).
 157. Pearson, Gray, Basolo, Там же, **82**, 787 (1960).
 158. Pocker, Proc. Chem. Soc., **1959**, 386.
 159. Zaugg, J. Am. Chem. Soc., **83**, 837 (1961).
 160. Winstein, Darwish, Holness, Там же, **78**, 2915 (1956).
 161. Hoylsz, Там же, **75**, 4432 (1953).
 162. Chamberlin, Tristram, Utne, Chemerda, J. Org. Chem., **25**, 295 (1960).
 163. Pederson, Johnson, Hoylsz, Ott, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1115 (1957).
 164. Chamberlin, Tristram, Utne, Chemerda, Там же, **79**, 456 (1957).
 165. Chemerda, Chamberlin, Tristram, Ам. пат. 2833790 (1958).
 166. Org. Synth., **37**, 10 (1957).
 167. Haupschein, Oesterling, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2868 (1960).
 168. Hammond, Cram, Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1959.
 169. Kornblum, Blackwood, Powers, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2507 (1957).