

УДК 241.5; 547.173.2

РАВНОВЕСНАЯ КИСЛОТНОСТЬ СН-СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

О. А. Реутов, К. П. Бутин и И. П. Белецкая

Рассмотрены экспериментальные данные по равновесной кислотности СН-кислот в газовой фазе, водном растворе, а также в диметилсульфоксиде (ДМСО), циклогексиламине, бензоле, эфире и других апротонных растворителях. Обсуждаются причины резкого различия между СН- и ОН-кислотами, возникающего при переходе от газовой фазы к водным растворам. Сравниваются различные шкалы кислотности СН-кислот в апротонных растворителях: Мак—Ивена, Стрейтвизера, Крама, Бреслоу, полярографическая шкала, шкала кислотности в ДМСО.

Библиография — 114 наименований.

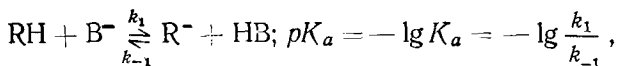
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	35
II. Кислотная ионизация в газовой фазе и в воде	36
III. Методы определения равновесия ионизации СН-кислот	42

I. ВВЕДЕНИЕ

Почти все органические соединения при действии основания (акцептора протона) подходящей силы способны ионизироваться с образованием карбанионов, т. е. отрицательно заряженных частиц, в которых заряд или, чаще, часть заряда сосредоточена на атоме углерода. За счет этого осуществляется множество органических реакций, лимитирующей стадией которых является отрыв протона, например, карбонил-метиленовые конденсации, реакции переметаллирования, аллильная перегруппировка под действием оснований и др. Даже насыщенные углеводороды проявляют свойства кислот, правда, довольно слабых¹. В последнее время появился ряд обобщающих работ, посвященных СН-кислотам и карбанионам²⁻⁴, из которых в первую очередь следует отметить монографию Крама².

В этой статье мы будем употреблять термин «кислотность» вместо альтернативного термина «константа ионизации кислоты» для того, чтобы подчеркнуть связь между *равновесной* (термодинамической) кислотностью, т. е. константой ионизации кислоты (K_a)



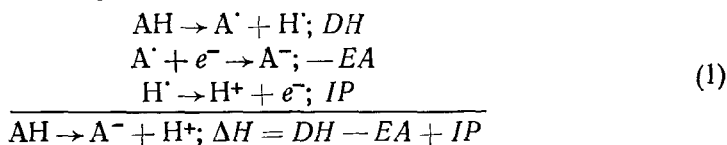
и кинетической кислотностью, т. е. скоростью отщепления протона от молекулы кислоты (k_1). Между равновесной и кинетической кислотностью, т. е. между величинами pK_a и $\lg k_1$ нередко наблюдается линейная зависимость (когда справедлив принцип Бренстеда). Мы рассмотрим лишь данные, касающиеся равновесной кислотности СН-кислот, которая не зависит от механизма отщепления протона и наилучшим образом характеризует термодинамическую стабильность карбанионов в данной системе. Поскольку для раствора в энергию каждой частицы, участвующей в кислотно-основном равновесии, должна быть внесена поправка на энер-

гию сольватации, первоначально рассмотрим кислотно-основное равновесие в газовой фазе, которое наилучшим образом соответствует «собственной» кислотности СН-кислоты и связано исключительно со структурными факторами. В последующих разделах будет рассмотрено кислотно-основное равновесие в различных растворителях.

II. КИСЛОТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В ВОДЕ

1. Кислотность в газовой фазе

Кислотность любой кислоты в газовой фазе, в принципе, можно определить из следующего термодинамического цикла^{3, 5}:



где DH — энергия диссоциации $\text{A}-\text{H}$, EA — сродство к электрону радикала A^{\cdot} , IP — потенциал ионизации атома водорода, ΔH — энтальпия ионизации кислоты.

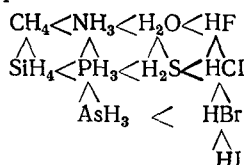
Для органической химии наибольший интерес представляет исследование зависимости кислотности от структуры кислоты; при таком подходе величина IP сокращается, и, если знать лишь величины DH и EA , можно предсказать изменение кислотности в серии СН-кислот. С помощью импульсного ионного циклотронного резонанса Брауман и сотр.⁵, а затем ряд других авторов⁶ экспериментально определили сродство к электрону ряда радикалов и, используя термодинамический цикл (1), рассчитали значения ΔH для ионизации гидридов ряда элементов. Эти данные приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Энергии диссоциации связей, сродство к электрону и вычисленные значения энтальпии ионизации для некоторых простых гидридов в газовой фазе^{5, 6}
(Потенциал ионизации водорода $IP = 316$ ккал/моль)

Гидрид	<i>DH</i>	<i>EA</i>	ΔH	Гидрид	<i>DH</i>	<i>EA</i>	ΔH
	(ккал/моль)				(ккал/моль)		
CH ₄	104			H ₂ S	90	53	350
NH ₃	110	17	407	HCl	103	83	333
H ₂ O	119	42	390	AsH ₃		29,3	
HF	136	80	370	HBr	88	78	324
SiH ₄	80			HI	71	71	314
PH ₃	80	28,8	364				

Данные, приведенные в табл. 1, позволяют сделать вывод о характере изменения кислотности гидридов в таблице Менделеева⁵:



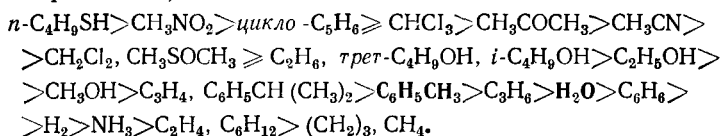
Таким образом, кислотность гидридов в газовой фазе возрастает в периоде слева направо, а в группе — сверху вниз. Главным фактором, опре-

деляющим изменение относительной кислотности по периоду, является сродство к электрону, а по группе — энергия диссоциации (табл. 1). Эта закономерность легко объяснима. Молекулярная орбиталь А—Н (ψ) является комбинацией атомных орбиталей ϕ_A и ϕ_H , при этом ψ будет тем стабильнее относительно ϕ_A , чем ближе друг к другу по энергии ϕ_A и ϕ_H , т. е. чем меньше разница в электроотрицательности между данным элементом и водородом. При увеличении электроотрицательности элемента А ϕ_A становится более стабильной, коэффициент смещения орбиталей уменьшается, и энергия ψ приближается к энергии ϕ_A . Вследствие того, что электроотрицательность, как ее понимает Полинг, сильнее изменяется по периоду, чем по группе и является функцией сродства к электрону, вдоль периода системы Менделеева кислотность гидридов будет в большей степени зависеть от EA , чем вдоль группы.

Самой слабой кислотой из приведенных выше является метан. Это, в частности, является следствием низкого сродства к электрону метильного радикала. Однако введение в молекулу метана вместо атома водорода группы, повышающей сродство соответствующего радикала к электрону, т. е. стабилизирующей карбанион, приводит к увеличению кислотности.

Введение индуктивно электроотрицательного хлора приводит к тому, что ΔH для СН-связи становится меньше, чем ΔH для аммиака: $CH_3Cl > NH_3 > CH_4$, а толуол, содержащий фенильную группу, стабилизирующую отрицательный заряд по механизму сопряжения, является более сильной кислотой, чем вода ⁷.

Суммируя имеющиеся экспериментальные данные, можно привести следующий ряд, в котором различные кислоты Бренстеда расположены в порядке уменьшения кислотности (рассматривается разряженная газовая фаза при 300° К) ⁸:



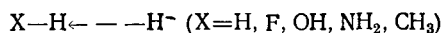
Как видно, этот ряд полностью нарушает обычные представления об относительной кислотности различных соединений, основанные на изучении водных или спиртовых растворов кислот.

Интересно отметить, что в газовой фазе алкильные заместители увеличивают кислотность молекул, т. е. подобно галогенам, обладают — I -эффектом; так, кислотность спиртов в газовой фазе (изопропанол $>$ этанол $>$ метанол $>$ вода) растет в обратном порядке по сравнению с кислотностью тех же соединений в водном растворе ^{9, 10}. Причина, естественно, состоит в сольватации. Например, в газовой фазе эндотермичность ионизации HCl составляет $\Delta H = +333$ ккал/моль (табл. 1), а в воде $\Delta H = -16$ ккал/моль ¹¹.

Энергетические параметры, приведенные в табл. 1, а также качественные ряды, данные в тексте, показывают, что никакого резкого отличия между СН-кислотами и другими типами кислот в газовой фазе не наблюдается. Об этом свидетельствуют также результаты теоретических расчетов, проведенных Ритчи и Кингом ¹² для реакций в газовой фазе.

Ритчи и Кинг рассчитали поверхности потенциальных энергий для ряда простых реакций переноса протона к гидридному иону от молекул водорода, фтористого водорода, воды, аммиака и метана. В соответствии с ожидаемым, в каждом случае наиболее низкая энергия соответствовала тому пути реакции, в котором атака гидридного иона осу-

ществлялась по оси X—H-связи:

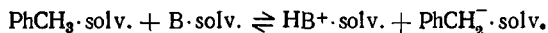
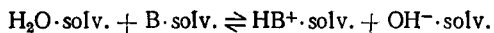


Оказалось, что вода, аммиак и метан ведут себя одинаково, и все различие между ними состоит лишь в количественной разнице энергии между реагентами и продуктами реакции переноса протона.

Таким образом, по своей природе углеводороды и их производные (т. е. СН-кислоты) настолько же склонны проявлять кислотные свойства, как и гидриды других элементов и их замещенные *. Однако в гидроксилсодержащих растворителях кислотные свойства гидридов и замещенных гидридов электроотрицательных элементов (например OH-кислот) выражены гораздо сильнее, чем кислотные свойства СН-кислот. В настоящее время выяснено, что гидроксилсодержащие растворители способствуют кислотной ионизации гидридов электроотрицательных элементов благодаря специфическому свойству давать водородные связи с этими элементами. В следующем разделе мы сравним кислотность СН- и OH-кислот в воде.

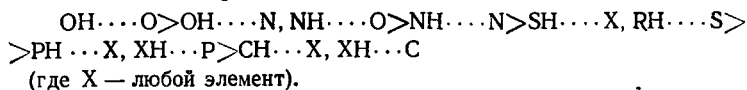
2. Кислотность СН-кислот в воде. Сравнение с OH-кислотами

Толуол в газовой фазе обладает более сильно выраженными кислотными свойствами, чем вода ⁷. Рассмотрим, что произойдет при кислотной ионизации этих двух соединений в гидроксилсодержащем растворителе. Кисотно-основные равновесия в этих двух системах записываются следующим образом:



При расчете констант ионизации в растворе необходимо учесть сольватацию всех частиц, участвующих в равновесии, как в левой, так и в правой частях уравнений. Если акцептор протона В в указанных двух примерах одинаков и реакция проводится в одном и том же растворителе, то при расчете относительной кислотности воды и толуола в растворе учитываются лишь энергии сольватации воды и толуола в левой части равновесий и гидроксильного и бензильного анионов — в правой части.

Различие в сольватации воды и толуола в гидроксилсодержащих растворителях обусловлено тем, что эти растворители сольватируют молекулы и анионы главным образом за счет образования водородных связей. Эйген приводит следующий ряд, характеризующий способность элементов давать водородные связи ¹³:



Как видно, OH- и СН-кислоты располагаются на противоположных концах этого ряда: первые являются наиболее сильными, а последние — наиболее слабыми донорами водородных связей. Следовательно, при переходе от газовой фазы к гидроксилсодержащему растворителю, например, к воде, энергия молекулы H₂O понижается сильнее, чем энергия молекулы PhCH₃.

Аналогично, O-основания являются наиболее сильными, а C-основания — наиболее слабыми акцепторами водородной связи, поэтому при переходе от газовой фазы к водным растворам энергия гидроксильного

* Например, уксусную кислоту можно рассматривать как замещенный на ацетильную группу гидрид кислоты.

иона также будет понижаться в гораздо большей степени, чем энергия бензильного аниона.

Главным фактором, определяющим относительную кислотность воды и толуола в воде, является различие в сольватации анионов. Согласно данным Паркера (см., например,¹⁴), в реакциях и равновесиях с участием анионов именно различие в сольватации анионов при переходе от апротонного растворителя к протонному (в нашем случае от газовой фазы к воде) вносит самый важный энергетический вклад. Гидроксильный ион, имеющий небольшие размеры и локализованный заряд, очень хорошо сольватируется водой, тогда как бензильный анион с делокализованным зарядом сольватируется хуже*. В результате получается, что различие между энергиями сольватации гидроксильного иона и воды значительно превышает различие между энергиями сольватации толуола и бензильного аниона. Другими словами, гидроксилсодержащий растворитель в сильной степени способствует превращению $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$ и в малой степени — превращению $\text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2^-$. Это приводит к тому, что

ТАБЛИЦА 2

Влияние сольватации на изменение относительной кислотности воды и толуола при переходе от газовой фазы к водному раствору

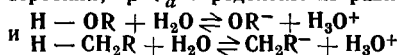
Молекула или ион сольватированы:	Суммарное изменение кислотности
H_2O хорошо OH^- очень хорошо	сильное увеличение
PhCH_3 плохо (PhCH_2^-) (плохо)	небольшое *

* Поэтому анион в воде «мгновенно» протонируется.

по сравнению с газовой фазой, в воде равновесие с участием воды гораздо сильнее сдвигается вправо, чем равновесие с участием толуола. Этот эффект иллюстрируется табл. 2.

ТАБЛИЦА 3

Влияние заместителей на кислотность родственных OH - и CH -кислот; $pK_a = -\lg K_a$; величины ΔpK_a соответствуют разности между значениями pK_a CH -кислоты и OH -кислоты сходного строения; pK_a определены из равновесий (кроме метана):



Кислота	pK_a	Ссылки на литературу	ΔpK_a	Кислота	pK_a	Ссылки на литературу	ΔpK_a
$\text{H}-\text{OH}$	15,7	2	25	$\text{H}-\text{OCN}$	3,7	17	20
$\text{H}-\text{CH}_2\text{H}$	40*			$\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}$	24	2	
$\text{H}-\text{OSOCCH}_3$	4,7	16	16	$\text{H}-\text{ONONO}_2$	(-7)	18	(17)
$\text{H}-\text{CH}_2\text{SOCCH}_3$	21	2		$\text{H}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	10,2	(см. табл. 4)	

* По шкале Крама (см. раздел III, 2).

Таким образом, вследствие эффектов сольватации в водной среде кислотность воды сильно повышается, толуол же кислотных свойств не проявляет.

* Это следует также из принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона¹⁵.

ТАБЛИЦА 4

Кислотность СН-кислот в воде при 25°

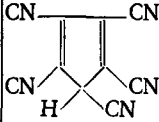
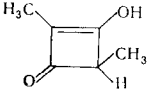
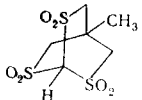
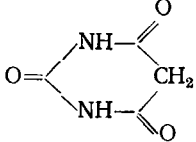
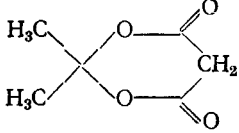
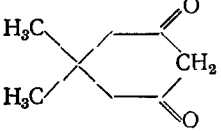
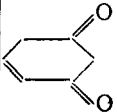
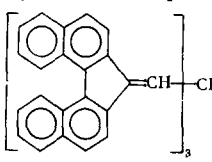
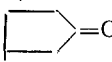
№№ п.п.	Соединение	pK_a	Метод определения	Ссылки на литературу
1	Пентацианциклопентадиен 	(<-11)	спектр.	19
2	Цианоформ $HC(CN)_3$	(-5,13)	спектр.	20
3	Нитроформ $HC(NO_2)_3$	0,17	спектр.; при 20°	21
4	«Кислый димер» метилкетена 	2,8	потенц.	22
5		3,30	потенц.	23
6	Динитрометан $CH_2(NO_2)_2$	3,57 3,60 3,47	кондукт., спектр. спектр., 20° спектр., 20°	24, 25 26 27
7	Барбитуровая кислота 	4,0 (чистая СН-кислотность)	релаксац.	28
8	Трифторацетилацетон $F_3C-CO-CH_2COCH_3$	4,7	потенц.	29
9	Кислота Мелдрума 	4,83 (смешанная кислотность) енол: 2,49	релаксац.	28
10	1,1-Линитроэтан $CH_3C(NO_2)_2H$	5,21	спектр.	26
11	Нитроацетон $O_2N-CH_2-CO-CH_3$	5,1	потенц.	29
12	Димедон 	5,23 (чистый енол)	спектр.	30
13	Циклогексантион-1, 3 	5,26	кондукт.	31
14	Триацетилметан $CH(COCH_3)_3$	5,81	потенц.	32

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

№№ п. п.	Соединение	pK_a	Метод определения	Ссылки на литературу
15	Трис-[7Н-(дibenзо [с, g]-флу- орен)-илиденметил]-метан 	5,9	спектр.	33
16	Этиловый эфир фторнитро- уксусной кислоты $\text{NO}_2\text{FCNCOOC}_2\text{H}_5$	6,28	спектр.	34
17	Фенилнитрометан $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$	6,8 аци-форма: 3,89	потенц., полярограф.	35
18	Дибензоилметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	8,95	спектр.	36
19	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{S}^-(\text{CH}_3)_2$	9,00	потенц.	37
20	Ацетилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	8,94 енол: 8,13	спектр.	30, 32
21	Нитрометан CH_3NO_2	10,21 10,24 10,1	потенц. потенц. спектр.	38 39 40
22	Ацетоуксусный эфир $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	10,49 енол: 8,09	потенц. 20°	30
23	Дицианметан $\text{CH}_2(\text{CN})_2$	11,19	потенц.	29
24	Бис-фенилсульфонилметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	11,21	спектр.	41, 42
25	Малоновый эфир $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	13,30	потенц.	29
26	Вода, H_2O	15,7		
27	Циклопентанон 	16,7 енол: 11,8	бром-метод	43
28	4, 4', 4''-Тринитротрифенилме- тан $(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$	17,44 (в спирте)	потенц.	44

Это приводит к выводу, что бензильный анион «сильно основен», хотя правильнее было бы говорить «сильно основен в воде», поскольку, как мы уже видели, в газовой фазе все основания сильно основны.

Приведенный пример позволяет понять, почему СН-кислоты в воде гораздо слабее ОН-кислот. Этот факт еще раз проиллюстрирован в табл. 3, где сравнивается кислотность СН- и ОН-кислот сходного строения. Можно сделать вывод, что в воде СН-кислоты в среднем на 20 единиц pK_a слабее соответствующих ОН-кислот.

Однако среди СН-кислот есть кислоты достаточно сильные даже в воде. В табл. 4 приведены значения pK_a для ряда СН-кислот, определенные в водной среде. В воде в заметной степени диссоциируют лишь те СН-кислоты, которые имеют так называемые *ацидифицирующие* группы типа NO_2 , COR , CN и др., способные стабилизировать образующиеся при диссоциации карбанионы. Введение нескольких таких групп по со-

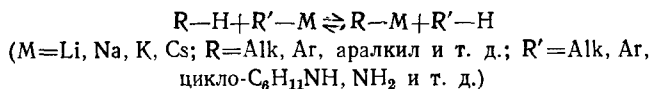
седству с ионизирующей связью приводит к еще более сильному увеличению кислотности. Константы ионизации таких СН-кислот можно с успехом определять в воде обычными методами: с помощью потенциометрии, спектрофотометрии, кондуктометрии и т. д.

СН-Кислоты, приведенные в начале табл. 4, по силе сравнимы с минеральными кислотами, например, с HCl и H_2SO_4 . Самая слабая СН-кислота, кислотность которой удалось измерить в водном растворе, — циклопентанон — имеет pK_a 16,7. Отметим, что в табл. 4 нет почти ни одного «чистого» углеводорода, т. е. СН-кислоты, не содержащей ацидифицирующих групп. Исключение составляет лишь углеводород Куна (№ 15), однако он занимает особое положение, так как дибензофлуоренилиденметильная группа относится к сильно ацидифицирующим заместителям (другие подобные группы и их влияние на кислотность рассмотрены в ³³).

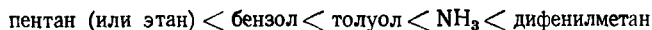
Для определения равновесной кислотности алканов, алкенов, аренов, циклоалканов и других углеводородов вода как растворитель не пригодна. Вода вообще не является идеальным растворителем для изучения равновесия ионизации СН-кислот, поскольку в воде она имеет довольно высокую кислотность (pK_a H_2O в воде составляет 15,7). В связи с этим были разработаны методы определения кислотности углеводородов в апротонных растворителях. Они будут рассмотрены ниже.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ИОНИЗАЦИИ СН-КИСЛОТ

Равновесная кислотность определяется положением равновесия между кислотами и сопряженными основаниями. Большинство данных, характеризующих равновесную кислотность углеводородов получены при изучении реакций *переметаллирования* в малополярных растворителях с низкой протондонорной активностью (эфире, бензоле, жидком аммиаке, циклогексилаmine, ДМСО и т. д.)



В 1908 г. Шорыгин показал, что этилнатрий металлирует бензол, толуол и дифенилметан ⁴⁵; это свидетельствовало о том, что этан является более слабой кислотой, чем последние три углеводорода. В последующие годы было получено множество подобных качественных данных; например, было показано ⁴⁶, что амид калия в жидком аммиаке не металлирует толуол, но металлирует дифенилметан, амилнатрий реагирует с бензолом, а фенилнатрий, в свою очередь, с толуолом ⁴⁷. Эти данные позволили построить ряд, в котором происходит увеличение кислотности ⁴⁸:



Гилман и сотр. установили, что при взаимодействии литийорганических соединений RLi с дибензотиофеном выход продукта реакции переметаллирования зависит от природы литийорганического соединения ⁴⁹:

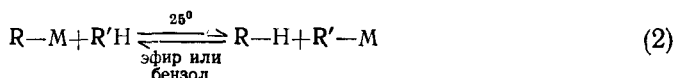
R	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	α-нафтил	p-CH ₃ OC ₆ H ₄
выход, %	55	12	7,6	0

Из этих данных следует, что в приведенном ряду кислотность углеводородов RH должна возрастать.

К концу 1930-х годов такого рода данных, позволяющих качественно судить об относительной силе СН-кислот, было известно уже довольно много (см., например,⁵⁰⁻⁵⁴), однако начало количественного сравнения СН-кислотности было положено лишь работами Конанта и Уэланда⁵⁵ * и Мак-Ивена⁵⁶. Эти работы в настоящее время считаются классическими.

1. Количественная оценка кислотности слабых СН-кислот

Конант и Уэланд⁵⁵ для оценки относительной кислотности углеводов применили колориметрический метод и реакцию карбоксилирования натрий- или калийорганических соединений; дополнительно к этому Мак-Ивен использовал метод поляриметрии⁵⁶. В этих работах изучалось равновесие натриевых или калиевых солей СН-кислот, Конантом и Уэландом — в эфире, а Мак-Ивеном — в бензоле.



Соли RM и R'M поглощают при разных длинах волн, поэтому об их концентрации можно судить колориметрически. Изменение окраски, как правило, происходило быстро, однако в некоторых случаях, особенно при применении натриевых солей, для достижения равновесия требовалось много дней. Для равновесия (2) справедливо следующее уравнение²:

$$pK_a(\text{RH}) - pK_a(\text{R}'\text{H}) = -\lg \frac{[\text{RM}]}{[\text{RH}]} + \lg \frac{[\text{R}'\text{M}]}{[\text{R}'\text{H}]} \quad (3)$$

Первоначально Мак-Ивен считал, что соли RM и R'M диссоциированы в равной степени, а СН-кислоты не диссоциированы вовсе. При таких допущениях выражение (3) записывается следующим образом:

$$pK_a(\text{RH}) - pK_a(\text{R}'\text{H}) = -\lg \frac{[\text{R}^-]}{[\text{RH}]} + \lg \frac{[\text{R}'^-]}{[\text{R}'\text{H}]}$$

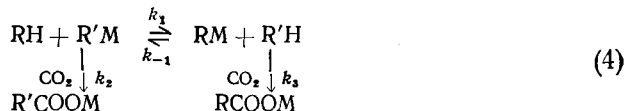
Однако впоследствии было показано, что при 25° натриевая и цезиевая соли флуорена существуют в виде внутренних ионных пар, а литиевая соль — в виде разделенных ионных пар, которые имеют такой же спектр в видимой области, как и тесные ионные пары, но отличаются по спектру в ультрафиолетовой области⁵⁸. Данные по электропроводности показывают, что эти соли флуорена диссоциируют лишь в небольшой степени. Таким образом, изменение окраски, наблюдавшееся Мак-Ивеном, связано с образованием не диссоциированных соединений, а ионных пар, т. е. справедливо уравнение (3), предложенное Крамом².

Из уравнения (3) следует, что при соотношении исходных концентраций RM и R'H, равном 1:1, в том случае, если по визуальному определению произойдет металлизирование на 91% (точнее на 90,9%), кислоты RH и R'H будут отличаться между собой на 2 единицы pK_a . Если такая степень металлизирования будет достигнута при пятикратном избытке R'H, то кислоты RH и R'H будут отличаться лишь на 0,4 единицы pK_a .

Мак-Ивен сравнил между собой различные пары СН-кислот, проводя при этом множество перекрестных опытов. Дополнительным ме-

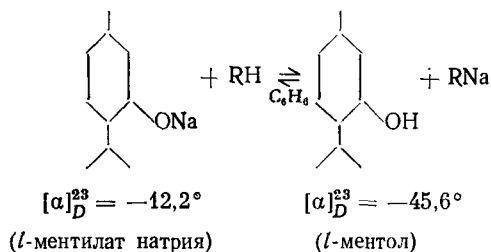
* См. также^{44, 57}.

тодом проверки правильности колориметрических данных явилась реакция карбонизации. Положение равновесия между двумя кислотами и их солями оценивалось после карбонизации равновесной смеси по отношению к выходу карбоновых кислот:



Очевидно, что метод применим лишь в том случае, когда и $k_2 \gg k_1$ и $k_3 \gg k_1$ (ур-ние 4). Оба метода привели к согласующимся между собой значениям ΔpK_a для различных пар СН-кислот.

С помощью поляриметрического метода Мак-Ивен определил положение равновесия между ментилатом натрия и различными СН- и ОН-кислотами, а также между ментолом и натриевыми солями СН- и ОН-кислот (в бензоле):



Таким образом удалось связать между собой кислотность ОН-, СН- и NH-кислот и построить общую шкалу, охватывающую кислоты от метанола до кумола.

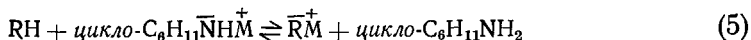
Мак-Ивен принял для метанола значение pK_a , равное 16⁵⁹, и на основании этого определил значения pK_a более слабых кислот. Автор отметил, что приводимые им значения pK_a являются минимальными, вследствие допущений, сделанных при колориметрических определениях. Шкала Мак-Ивена приведена в табл. 5. Долгое время шкала Мак-Ивена

ТАБЛИЦА 5

Шкала кислотности по Мак-Ивену

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
Метанол (стандарт)	16	Дифениламин	23
Пиррол	16,5	Флуорен	25
Бензиловый спирт	18	Анилин	27
Этиловый спирт	18	<i>p</i> -Толуидин	27
Бензгидрол	18	<i>p</i> -Анизидин	23
Изопропанол	18	Ксантен	29
Трифенилкарбинол	19	9-Фенилксантен	29
Трет.-бутанол	19	Дифенилбифенилметан	31
Трет.-амиловый спирт	19	Трифенилметан	33
Ментол	19	Дифенил-(α -нафтил)метан	34
Ацетофенон	19	Дифенилметан	35
9-Фенилфлуорен	21	1, 1'-Дифенилметилэтан	36
9-(α -Нафтил)-флуорен	21	Кумол	37
Фенилацетилен	21		
Инден	21		

оставалась единственной. В 1959 г. Стрейтвизер и сотр. приступили к разработке другой шкалы равновесной кислотности^{60, 61}, также основанной на реакции переметаллирования. Стрейтвизер измерил константы равновесия между циклогексиламидом лития или цезия и СН-кислотами, или между литиевыми и цезиевыми солями СН-кислот и циклогексиламином. В качестве растворителя применялся циклогексиламин:



Для того, чтобы данные по равновесию переметаллирования можно было использовать без поправки в качестве меры относительной кислотности, необходимо, чтобы металлоорганические соединения как можно больше соответствовали свободному карбаниону. Стрейтвизер и сотр.^{61, 62} приводят следующие аргументы в пользу того, что это условие выполняется для литиевых и цезиевых солей полиарилметанов в циклогексиламине.

Во-первых, эти соли поглощают при длинах волн гораздо больших, чем длины волн для соответствующих углеводородов, т. е. при переходе в соль сопряжение увеличивается. Во-вторых, растворы большинства этих солей подчиняются закону Ламберта—Бера в широком интервале концентраций. В-третьих, при уменьшении полярности растворителя в спектрах наблюдается гипсохромный сдвиг (на 30—70 нм), вероятно, обусловленный нарушением сольватации катиона ионной пары⁶². Самое же существенное состоит в том, что, несмотря на резкое различие между катионами лития и цезия по электроотрицательности и ионному радиусу, спектры практически не зависят от природы катиона. Электропроводность флуорениллития в циклогексиламине очень близка к электропроводности перхлората лития в этом растворителе⁶³. Спектральные данные, полученные Стрейтвизером и сотр., приведены в⁶⁰. На основании этих данных авторы предположили, что в циклогексиламине литиевые и цезиевые соли существуют в виде ионных пар, и взаимодействием, веду-

ТАБЛИЦА 6

Шкала кислотности по Стрейтвизеру

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
9-Фенилфлуорен	(18,5)	1, 1, 3-Трифенилпропен	26,4
3, 4-Бензофлуорен	19,4	9, 9-Диметил-10-фенилди гидроантрацен	28,0
1, 2-Бензофлуорен	20,0	<i>p</i> -Бифенилилдифенилметан	30,2
4, 5-Метиленфлуорен	22,6	Трифенилметан	31,5
Флуорен	22,8	Дифенилметан	33,1
2, 3-Бензофлуорен	23,2		

щим к образованию ковалентной связи, можно пренебречь. В таком случае константы равновесия (ур-ние 5), определенные спектрально, являются абсолютной мерой различия в кислотности⁶⁰. Эти константы были связаны с величинами pK_a путем отнесения к произвольно выбранному стандарту 9-фенилфлуорену (pK_a в водном сульфолане $18,5 \pm 0,1$ ⁶⁴)*. Данные, полученные Стрейтвизером и сотр., приведены в табл. 6.

* Возможно, что этот стандарт выбран не совсем верно, поскольку в ДМСО 9-фенилфлуорен имеет pK_a 16,4 (табл. 11).

Шкала Стрейтвизера по сравнению со шкалой Мак-Ивена на порядок более точна, однако она охватывает более узкий класс углеводородов, ограничиваясь лишь полиарилметанами и структурно близкими к ним соединениями.

Сравнение данных таблиц 5 и 6 показывает, что кислотность полиарилметанов в эфире, бензоле и циклогексиламинe почти одинакова, т. е. сольватационные факторы в указанных растворителях оказывают лишь небольшое влияние на величины pK_a . Недостатком обеих шкал является то, что они не распространяются на очень слабые СН-кислоты, к которым относятся моноарилметаны, алкены, арены и алканы. Шкалы Мак-Ивена и Стрейтвизера можно использовать для оценки кислотности СН-кислот, имеющих значения pK_a меньше 33 (по шкале Стрейтвизера).

Филлер и Чен Шен-Ванг применили систему Стрейтвизера (циклогексиламин — циклогексиламид лития) для определения равновесной кислотности полифторированных, три- и дифенилметанов и некоторых

других соединений⁶⁵. Результаты, полученные этими авторами, приведены в табл. 7.

Шатенштейн и сотр.^{66, 67} использовали шкалы Стрейтвизера и Мак-Ивена для оценки кислотности производных орто-, мета- и пара-карборанов в разных растворителях: эфире, диметоксиэтane и циклогексиламинe. Полученные авторами значения pK_a для этих СН-кислот мало зависели от природы растворителя. В табл. 8 приводится кислотность карборанов в диметоксиэтane по шкале Стрейтвизера.

На кислотность карборанов почти не оказывает влияния переход от диметоксиэтана к эфиру в качестве растворителя⁶⁸. Более широкий ряд

ТАБЛИЦА 7

Равновесная кислотность полифторированных ароматических соединений по шкале Стрейтвизера⁶⁵

Соединение	pK_a
$(C_6F_5)_3CH$	15,8
$(C_6F_5)_2CH_2$	21,3
$(p-CH_3C_6F_4)_3CH$	17,9
$(p-CH_3OC_6H_4)_3CH$	19,3
$(C_6F_5)_2CHCH(C_6F_5)_2$	22,7

ТАБЛИЦА 8

Равновесная кислотность карборанов в диметоксиэтane, основание — флуоренилид калия^a, 25°

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
9, 10-Дихлор- <i>o</i> -карборан	16,3 ^b	1-Фенил- <i>m</i> -карборан	27,5 ^b
1-Фенил- <i>o</i> -карборан	22,6	1-Метил- <i>m</i> -карборан	27,9 ^b
1-Метил- <i>o</i> -карборан	23,1	<i>m</i> -Карборан	27,9 ^b
<i>o</i> -Карборан	23,3	<i>p</i> -Карборан	30,0 ^{b, r}
1-Изопропил- <i>o</i> -карборан	23,9		

^a При применении флуоренилида лития получаются значения pK_a на 1—2 единицы меньше приведенных в таблице.

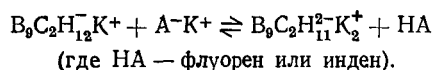
^b Основание — флуоренилид лития.

^v Основание — 9-фенилксантилид калия.

^r В циклогексиламинe pK_a 31,0.

эфирных растворителей изучался на примере кислотной ионизации 9,10-дигидроантрацена (pK_a 30,4 в системе Стрейтвизера) и дифенил-дифенилметана⁶⁹. Величина pK_a этих двух углеводородов в диглиме, диметоксиэтane, диэтоксиэтane, эфире и циклогексиламинe варьируются в пределах 0,5 единиц pK_a .

Шатенштейном и сотр. была также определена кислотность (3)-1,2-дикарбадодекагидридоундекабората калия⁷⁰. В этом моноанионе кислотной подвижностью, по-видимому, обладает водород, связанный с пятью атомами (три атома бора и два атома углерода) пентагональной плоскости усеченного икосаэдра:

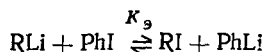


По шкале Стрейтвизера это соединение имеет pK_a 21,3, т. е. является довольно сильной СН-кислотой, несмотря на наличие целого отрицательного заряда.

Хотя шкалы кислотности Мак-Ивена и Стрейтвизера нашли широкое практическое применение, все же, как уже отмечалось, эти шкалы имеют тот недостаток, что они не распространяются на такие углеводороды, как моноарилалканы, арены, алкены и алканы. Причина этого состоит исключительно в экспериментальных трудностях определения положений равновесия ионизации этих углеводородов. В связи с этим привлекает внимание оценка кислотности очень слабых СН-кислот косвенными путями. Первую попытку составить универсальную шкалу кислотности СН-кислот, охватывающую все классы углеводородов предпринял Крам². Для составления своей шкалы Крам использовал данные Мак-Ивена и Стрейтвизера по равновесию переметаллирования, а также оригинальные исследования Десси и сотр. и Эпплкви́ста и О'Брейна, которые будут рассмотрены ниже.

2. Шкала МСЭД Крама

Непосредственное определение равновесия ионизации алканов, алкенов и других слабых СН-кислот наталкивается на серьезные экспериментальные трудности. Эпплкви́ст и О'Брейн предложили метод решения этой проблемы⁷¹. Авторы измеряли константы равновесия между иодбензолом и различными алкил-, алкенил-, арил- и арилалкилитиевыми соединениями в эфире и смесях эфир—пентан при -70° .



Отрицательные логарифмы констант равновесия K_9 приведены в табл. 9.

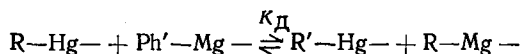
ТАБЛИЦА 9

Логарифмы констант равновесий между иодбензолом и RLi (K_9) и между дифенилртутью и R_2Mg (K_D); см. текст

R	$\lg K_9$	$\lg K_D$	R	$\lg K_9$	$\lg K_D$
Цикло- C_5H_9	6,90	—	CH_3	—	2
Цикло- C_4H_7	6,14	—	Цикло- C_3H_5	0,98	0,9
Нео- C_5H_{11}	5,46	—	C_6H_5	0	0
Изо- C_4H_9	4,59	—	$\text{CH}=\text{CH}_2$	-2,41	0,5
Изо- C_3H_7	—	6	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	—	-0,2
<i>n</i> - C_3H_7	3,88	—	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	-0,4
C_2H_5	3,50	4			

Другой метод оценки равновесной кислотности очень слабых СН-кислот был предложен Десси и сотр.^{72, 73}, которые приближенно оценили константы равновесия между различными диалкил-, диалкенил- и

диарилмагниевыми соединениями и дифенилртутью в тетрагидрофуране (ТГФ) при 25°.



Относительные значения логарифмов констант равновесия для этой реакции также приведены в табл. 9.

Данные Эпплкви́ста и Десси были использованы Крамом² для определения относительной стабильности анионов, образующихся из очень слабых СН-кислот. Крам почувствовал, по его словам, «внутреннюю согласованность» (см.², стр. 29) между данными Эпплкви́ста, Десси и некоторыми данными по кинетической кислотности алканов и, применив рациональный подход к этим данным, составил первую универсальную шкалу кислотности, включающую такие слабые кислоты, как насыщенные углеводороды. Шкала Крама, названная им шкалой МСЭД (Мак-Ивена — Стрейтвизера — Эпплкви́ста — Десси), приводится в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Шкала МСЭД Крама²

СН-кислота	pK_a	СН-кислота	pK_a
Флуораден	11	Этилен	36,5
Циклопентадиен	15	Бензол	37
9-Фенилфлуорен	18,5	Кумол (α)	37
Инден	18,5	Триптицен (α)	38
Фенилацетилен	18,5	Циклопропан	39
Флуорен	22,9	Метан	40
Ацетилен	25	Этан	42
1, 3, 3-Трифенилпропен	26,5	Циклобутан	43
Трифенилметан	32,5	Неопентан	44
Пропилен (α)	35,5	Пропан (втор-)	44
Толуол (α)	35	Циклопентан	44
Циклогептатриен	36	Циклогексан	45

Как уже отмечалось, данные Эпплкви́ста и Десси хорошо согласуются между собой за исключением значений для винильной группы. По данным Десси, более кислыми свойствами обладает этилен, а по данным Эпплкви́ста — бензол (табл. 9). При составлении шкалы МСЭД предпочтение было отдано шкале Десси.

Несомненно, что шкала МСЭД Крама нуждается в уточнении, особенно в области pK_a алканов. По шкале МСЭД для метана $pK_a=40$. Такое же значение предложили Мортон в 1944 г.⁴⁸, а позднее Пирсон и Диллон²⁹. Однако по шкале Косовера⁷⁴ значение pK_a для метана равно 47, а исходя из предположения, что справедливо уравнение^{75, 76}:

$$pK_{CH_4} - pK_{NH_4^+} = pK_{NH_3} - pK_{OH_3^+}$$

и приняв, что $pK_{NH_3}=35$ ⁷⁶, можно вычислить, что $pK_{CH_4}=58$. В полярографической шкале значение pK_a для метана равно 57 (см. ниже). Максич и Эккерт-Максич вычислили значения pK_a для ряда СН-кислот, исходя из степени s-характера ионизирующей связи С-Н; в их шкале метан имеет $pK_a=50$ ⁷⁷. Стрейтвизер предположил, что в случае плоских ненасыщенных углеводородов равновесная кислотность пропорциональна разности энергий делокализации π-электронов (E_π) в карбанионе ($E_{\pi A^-}$) и в исходном углеводороде ($E_{\pi AH}$)⁷⁸. Если считать, что величина резонансного интеграла β (в методе МО) при переходе от одной системы

к другой остается постоянной и не учитывать различие в сольватации и изменение валентных углов при переходе от углеводорода к карбаниону, то по уравнению

$$\Delta E_{\pi} = E_{\pi A} - E_{\pi AH} = 2\alpha + \Delta M\beta$$

(где α — кулоновский интеграл в методе МО) можно вычислить параметр ΔM , по которому затем рассчитать значения pK_a для плоских углеводородов:

$$pK_a = a + b\Delta M$$

Для толуола, флуорена и индена зависимость ΔM от pK_a по шкале Мак-Ивена представляет собой прямую линию. Из этого графика было определено, что $a=48$ и $b=-15,5$. Величина $a=48$ может рассматриваться как pK_a метана, поскольку все рассматриваемые углеводороды являются производными метана, для которого $\Delta M=0$.

Таким образом, приводимые в шкале МСЭД значения pK_a для алканов являются минимальными, и, вероятно, истинная равновесная кислотность алканов примерно на 10 порядков меньше. Аналогичный вывод, основанный на другой аргументации, а именно, на различии в сольватации анионов с делокализованным и неделокализованным зарядом, сделал Ритчи⁷⁹.

3. Равновесная кислотность СН-кислот в диметилсульфоксиде

В отличие от многих других диполярных апротонных растворителей, ДМСО обладает той особенностью, что при действии сопряженного ему основания (димсил-аниона $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$) он не претерпевает никаких изменений⁸⁰. Кольтгоф и Редди показали, что для титрования в чистом ДМСО можно использовать стеклянный электрод⁸¹, и что с помощью потенциометрического метода можно определять константы ионизации кислот вплоть до $pK_a \sim 30$. Для самого ДМСО $pK_a=33,1$ ^{82, 83}.

Первая шкала кислотности в ДМСО, включающая СН- и NH-кислоты, кислотность которых определялась титрованием димсилом калия в присутствии индикатора трифенилметана, дающего окрашенный анион, была предложена Стейнером и Гилбертом⁸⁴. Впоследствии эта шкала была модифицирована Стейнером⁸⁴ и Ритчи и Ушольдом⁸⁵. Шкала кислотности в ДМСО приведена в табл. 11.

Интересно сравнить кислотность СН-кислот в ДМСО с их кислотностью в воде (последняя колонка таблицы 11). С помощью данных, приведенных в табл. 11, можно проследить влияние перехода от водных растворов к растворам в ДМСО на кислотность СН-кислот. Бензоилацетон и трис-(*p*-нитрофенил)метан имеют одинаковую кислотность в ДМСО, но в воде разность значений pK_a для этих соединений составляет 4,7 единицы. При переходе от ДМСО к воде кислотность бензоилацетона повышается, а кислотность трис-(*p*-нитрофенил)метана понижается. То же самое наблюдается в случае нитрометана и 9-фенилфлуорена, имеющих близкие значения pK_a в ДМСО. В воде нитрометан обладает большей, а 9-фенилфлуорен меньшей кислотностью, чем в ДМСО. Кислотность малонитрила, флуорена и индена практически не изменяется при переходе от водных растворов к растворам в ДМСО. Остальные СН-кислоты, приведенные в табл. 11, можно разделить на две группы. К первой группе относятся 9-циан-, 9-карбометокси- и 9-фенил-производные флуорена, флуораден, трифенилметан и тринитротрифенилметан. Эти соединения характеризуются меньшими значениями pK_a в ДМСО по сравнению с растворами в воде. Ко второй группе относятся бензоилацетон, ацетил-

ТАБЛИЦА 11

Кислотность СН-кислот в ДМСО, воде и циклогексиламин⁸³

№	Кислота	$pK_{\text{ДМСО}}$	$pK_{\text{ЦГА}}$	$pK_{\text{H}_2\text{O}}$
1	9-Цианфлуорен	8,4	—	14,2 (метанол)
2	1, 3-Дифлуоренилпропан	8,7	—	—
3	9-Карбометоксифлуорен	10,3	—	12,9*
4	Флуораден	10,5	—	17 (метанол)
5	Малонитрил	11,0	—	11,1
6	Бензоилацетон	12,1	—	9,6
7	Трис-(<i>p</i> -нитрофенил)метан	12,2	—	14,3*
8	Цианистый водород	12,9	—	9,1
9	Ацетилацетон	13,4	—	9,0
10	Нитрометан	15,9	—	10,2
		16,9 ⁸⁵		
11	9-Фенилфлуорен	16,4	(16,4)	18,2*
12	Инден	18,5	17,8	18,2*
13	1, 2-Бензофлуорен	17,9	17,9	—
14	9-Метилфлуорен	19,7	20,6	—
15	4, 5-Метилефенонтрен	20,0	20,5	—
16	Флуорен	20,5	20,6	21,0*
17	Бензилцианид **	21,3 ⁸⁶	—	—
18	1,1,3-Трифенилпропен	23,1	24,5	—
19	9-Фенилксантен	25,5	26,4	—
20	<i>p</i> -Бифенилилдифенилметан	26,9	28,1	—
21	Фенилметилсульфон	27 ⁸⁷	—	—
22	Трифенилметан	28,3	29,4	~34 (метанол)
23	Дифенилметан	30,0	31,0	—
24	Диметилсульфоксид	33,1	—	—

Кислотность спиртов

Метанол	27,0	—	18,3 (метанол)
Этанол	27,4	—	20,4 (этанол)
<i>n</i> -Пропанол	28,0	—	—
<i>трет.</i> -Бутанол	29,2	—	—
Вода	29	—	—

* Значения pK измерены по кислотной функции и относятся к стандартному состоянию в водном растворе.

** В ДМСО, содержащем ~1% воды.

ацетон, цианистый водород и нитрометан, кислотность которых в воде больше, чем в ДМСО. Совершенно очевидно, что в первую группу соединений входят СН-кислоты, которые при ионизации образуют анионы с делокализованным зарядом, а во вторую группу — СН-кислоты, дающие анионы с отрицательным зарядом, локализованным на гетероатоме. Эти результаты легко интерпретировать в рамках теории Паркера¹⁴ о различии в природе сольватации в протонных и диполярных апротонных растворителях.

Согласно Паркеру, главный вклад в изменение констант равновесий или скоростей реакций при переходе от протонных к диполярным апротонным растворителям вносит сольватация анионов. Выше уже отмечалось, что гидроксилсодержащие растворители хорошо сольватируют анионы с локализованным зарядом. Диметилсульфоксид, напротив, будет хорошо сольватировать сильно поляризуемые анионы с делокализованным зарядом¹⁴. Таким образом, при переходе от воды к ДМСО сольватация анионов с делокализованным зарядом будет улучшаться, а сольватация анионов с локализованным зарядом — ухудшаться. Это приведет к тому, что равновесие кислотной ионизации в первом случае будет сдви-

гаться вправо, а во втором — влево. (Конечно, эти рассуждения справедливы, если различием в сольватации всех других частиц, участвующих в равновесии ионизации можно пренебречь). Зависимость между значениями pK_a в ДМСО и в H_2O для ряда СН-кислот графически представлена на рис. 1. Малонитрил и другие соединения, попадающие на прямую, проведенную из начала координат под углом 45° к осям, лишь случайно имеют одинаковые pK_a в воде и ДМСО. В случае этих соединений энергия сольватации анионов сопряженных оснований при переходе от ДМСО к воде изменяется мало, хотя сама природа сольватации стано-

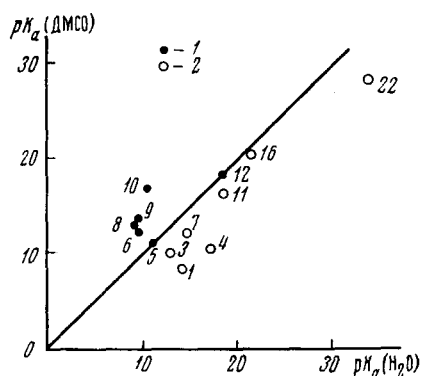


Рис. 1. Зависимость кислотности в ДМСО от кислотности в воде. Цифры соответствуют номерам соединений из табл. 11. Прямая проведена под углом 45° . 1 — карбанионы, хорошо сольватирующиеся водородными связями, 2 — карбанионы, плохо сольватирующиеся в воде

вится иной. Тот факт, что ацетилацетон в воде является более сильной кислотой, чем малонитрил, обусловлен более сильной сольватацией сопряженного основания ацетилацетона водородными связями в воде. В ДМСО, как видно из данных табл. 11, кислотность этих двух соединений изменяется в «нормальном» порядке. Таким образом, относительная кислотность в ДМСО в большей степени соответствует «истинной» кислотности молекул (проявляемой в чистом виде в газовой фазе; см. раздел I), чем кислотность в воде.

В нижней части табл. 11 приведены значения pK_a для воды и простейших спиртов, определенные в ДМСО. Как видно из этих данных, кислотность спиртов в ДМСО сравнима с кислотностью трифенил- и дифенилметана, что соответствует качественным данным для ионизации в газовой фазе (раздел I) и резко расходится с «общепринятыми» значениями $pK_a = 16-19$ для спиртов⁸⁸. Это опять-таки объясняется резким уменьшением основности кислородсодержащих анионов (повышение кислотности ОН-кислот) в гидроксилсодержащих растворителях за счет образования водородных связей. Высокая активность алколюлятов металлов в ДМСО, впервые отмеченная Крамом и сотр.⁸⁹, в настоящее время широко используется в синтетической практике для проведения реакций, лимитирующей или предравновесной стадией которых является отрыв протона².

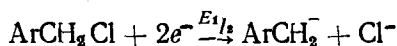
В предпоследней колонке табл. 11 приведены значения pK_a для СН-кислот в циклогексиламине. Здесь для 9-фенилфлуорена выбрано

значение $pK_a = 16,4^{83}$, а не 18,5 как в шкале Стрейтвизера, поэтому величины pK_a СН-кислот в циклогексиламинe, приведенные в табл. 11, отличаются от соответствующих значений по шкале Стрейтвизера на 2,1 единицы в сторону меньших значений. Как видно, переход от ДМСО к циклогексиламину мало сказывается на относительной кислотности углеводородов.

4. Полярографическая шкала кислотности

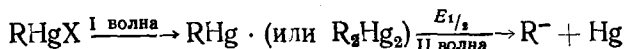
Полярографический метод определения кислотности СН-кислот имеет то существенное достоинство, что с его помощью можно оценивать кислотность в очень широком интервале величин pK_a в любом полярном растворителе, даже в более «кислом», чем изучаемая СН-кислота. Этот метод основан на существовании корреляции между параметрами электрохимического восстановления ртутьорганических соединений общей формулы R_2Hg и величинами pK_a соответствующих кислот RH .

Первую попытку использовать полярографию для оценки стабильности карбанионов сделали Стрейтвизер и Перрин⁹⁰. Авторы измерили потенциалы полуволи полярографического восстановления замещенных бензилхлоридов и полициклических арилметилхлоридов в диметилформамиде (ДМФ):



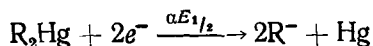
Если бы структура переходного состояния этой реакции была бы близка к структуре карбаниона $ArCH_2^-$, то можно было бы ожидать существования корреляции между потенциалами восстановления хлоридов и стабильностью карбанионов (т. е. pK_a СН-кислот). Однако оказалось, что в этих системах медленной стадией восстановления органических галогидопроизводных является перенос первого электрона, для которого характерно радикалоподобное переходное состояние; поэтому ожидаемая корреляция была очень плохой.

Десси и сотр.⁷⁸ попытались использовать в качестве меры относительной кислотности СН-кислот потенциалы полуволи восстановления ртутьорганических солей:



Однако и эта попытка не была успешной.

Авторами настоящей работы был предложен метод определения кислотности СН-кислот, основанный на измерении параметров электрохимического восстановления симметричных ртутьорганических соединений



Существенным в этом методе является то, что помимо потенциала полуволи $E_{1/2}$, было учтено также изменение величины так называемого электрохимического коэффициента переноса α , происходящее при переходе от одного ртутьорганического соединения к другому^{91, 92}. Если предположить, что в достаточно большом ряду R_2Hg механизм электровосстановления при переходе от одного члена ряда к другому не изменяется, т. е. что в переходном состоянии происходит только разрыв связи $C-Hg$ с приобретением группой R частичного отрицательного заряда в большинстве случаев это, по-видимому, справедливо⁹³, то с помощью простых рассуждений можно связать способность R_2Hg к электрохими-

ческому восстановлению с кислотностью соответствующих СН-кислот RH.

Вероятно, можно связать между собой следующие три процесса:

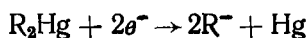
1) Кислотную диссоциацию СН-кислоты:



2) Диссоциацию ртутьорганического соединения:



и 3) Электрохимическое восстановление ртутьорганического соединения:



Константы равновесий (6) и (7) характеризуют стабильность карбанионов в среде, содержащей донор протона или донор катиона ртути, соответственно.

При выводе формулы, связывающей кислотность СН-кислот с параметрами электрохимического восстановления их ртутных солей необходимо было предположить, что сродство карбанионов к протону связано линейной зависимостью с их сродством к катиону ртути (уравнение 8). Не-

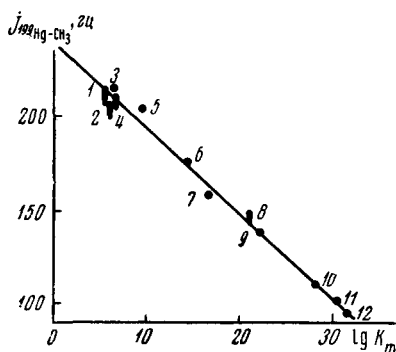


Рис. 2

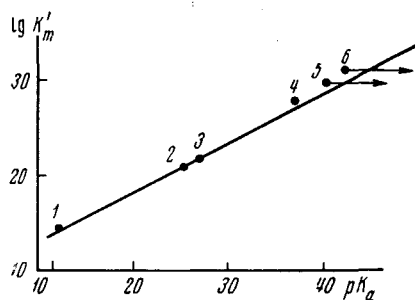
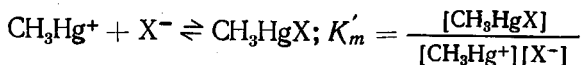


Рис. 3

Рис. 2. График, иллюстрирующий линейную зависимость между константами $J^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3$ и $\lg K_m'$ для соединений метилртути CH_3HgX . $\text{X}=\text{Cl}$ (1), SCN (2), OSCOCH_3 (3), Br (4), OH (5), CN (6), SHgCH_3 (7), $\text{C}\equiv\text{CH}$ (8), CF_3 (9), $\text{CH}=\text{CH}_2$ (10), CH_3 (11), Et (12)

Рис. 3. Зависимость между $\lg K_m'$ и pK_a (по шкале МСЭД). Цифры соответствуют номерам соединений из табл. 12

давно это предположение было доказано⁹⁴ анализом спектров ЯМР соединений метилртути. Как показал Шеффорд⁹⁵, константы спин-спинового взаимодействия магнитного изотопа ртути с протонами метильной группы ($J^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3$) в комплексах катиона метилртути с различными анионами X^- (CH_3HgX) изменяются пропорционально логарифмом констант устойчивости этих комплексов



Таким образом, по спектрам ЯМР можно судить о прочности (в термодинамическом смысле) связи между катионом CH_3Hg^+ и анионами X^- . Корреляция Шеффолда охватывает анионы с различными донорными атомами: кислородом, серой, азотом, галогеном и, что особенно важно, углеродом (анион CN^-). Пользуясь этим, можно оценить константы устойчивости комплексов катиона метилртути с карбанионами, в частности с алкильными анионами.

На рис. 2 приведен график зависимости констант $J_{\text{CH}_3\text{Hg}-\text{CH}_3}$ от величин $\lg K'_m$, характеризующих сродство различных анионов X^- к катиону метилртути. Если на этом графике отложить точки, соответствующие соединениям с низкими значениями J (во всем ряду знак константы не меняется⁹⁶), то таким образом удастся оценить величины $\lg K'_m$ для анионов $\text{HC}\equiv\text{C}^-$, CF_3^- , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$, CH_3^- , C_2H_5^- .

Полученные значения $\lg K'_m$ (табл. 12) хорошо коррелируются со значениями pK_a для соответствующих углеводородов по шкале Крама (рис. 3). Эта зависимость описывается уравнением

$$\lg K'_m = 0,6 \cdot pK_a + \text{const}$$

По аналогии с предыдущим можно считать, что линейная зависимость существует и между сродством карбанионов к протону и их сродством

ТАБЛИЦА 12

Сродство карбанионов к катиону метилртути

№	Анион	$\lg K'_m$	№	Анион	$\lg K'_m$
1	CN^-	14,2	4	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	28
2	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	21	5	CH_3^-	30
3	CF_3^-	22	6	C_2H_5^-	31,5

к катиону Hg^{2+} , т. е.

$$\Delta \ln K_m = A \cdot \Delta pK_a \quad (8)$$

где A — константа, $\Delta \ln K_m$ — разность $\ln K_m$ для двух ртутьорганических соединений, ΔpK_a — разность величин pK_a для соответствующих СН-кислот.

В случае равновесной реакции восстановления R_2Hg :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_m + \Delta G_{\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}}$$

где $\Delta G_{\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}}^0$ — окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$. Отсюда, при сравнении двух ртутьорганических соединений получаем:

$$-\Delta \Delta G^0 = RT \cdot \Delta \ln K_m \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует:

$$-\Delta \Delta G^0 = RT \cdot A \cdot \Delta pK_a \quad (10)$$

Скорости восстановления ртутьорганических соединений необходимо сравнивать при одном и том же потенциале E , при этом каждое соединение будет восстанавливаться с определенным перенапряжением η :

$$\eta = E - E^0, \quad (11)$$

где E^0 — равновесный потенциал для данного R_2Hg . Из уравнений (10) и (11) разность перенапряжений для двух ртутьорганических соединений выражается следующим образом:

$$\Delta\eta = -\Delta E^0; \Delta\eta = \frac{\Delta\Delta G^0}{F}, \Delta\eta = A^* \cdot \Delta pK_a \quad (12)$$

где A^* — константа.

Константа скорости электрохимического восстановления зависит от перенапряжения следующим образом⁹⁷:

$$\ln k_e = \ln k_e^0 - \frac{\alpha n_a F}{RT} \eta \quad (13)$$

где k_e^0 — константа скорости электрохимической реакции при равновесном потенциале. n_a — число электронов, участвующих в медленной стадии, α — электрохимический коэффициент переноса*. Уравнение (13) предполагает, что коэффициент переноса α не зависит от перенапряжения.

Если α зависит от перенапряжения^{98, 99}, то при $n_a=1$ уравнение (13) можно записать следующим образом:

$$\ln k_e = \ln k_e^0 - \frac{F}{RT} \int_0^\eta \alpha d\eta \quad (14)$$

Различие скоростей для любой пары соединений R_2Hg при одинаковом потенциале, в частности, при $E=0$, определяется выражением:

$$\Delta \ln k_e = \Delta \ln k_e^0 - \frac{F}{RT} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \alpha d\eta$$

откуда:

$$\Delta \ln k_e = \Delta \ln k_e^0 - \frac{\alpha_e F}{RT} \Delta\eta \quad (15)$$

где α_e — среднее значение коэффициента переноса в интервале перенапряжений η_1 — η_2 .

Из ур-ний (12) и (15) получаем:

$$\Delta \ln k_e = \Delta \ln k_e^0 - \alpha_e \cdot A \cdot \Delta pK_a \quad (16)$$

Из ур-ния (16) следует, что относительная скорость восстановления R_2Hg при данном потенциале зависит не только от относительной стабильности соответствующих карбанионов R^- (ΔpK_a), но и от относительных скоростей восстановления R_2Hg при $\Delta pK_a=0$, т. е. от разности скоростей переноса электрона при равновесных потенциалах ($\Delta \ln k_e^0$). По аналогии с реакциями переноса протона ($HA + B^- \rightleftharpoons A^- + HB$) можно считать, что $\Delta\eta$ при переносе электрона эквивалентно $\Delta pK_a = pK_a(HA) - pK_a(HB)$ при переносе протона, а $\Delta \ln k_e^0$ — относительной скорости переноса протона при $\Delta pK_a=0$. Величина $\Delta \ln k_e^0$ связана, по-видимому, с энергией структурной реорганизации системы R_2Hg-R^- в процессе переноса электрона. При изменении строения кислоты, изменение ско-

* По смыслу этот параметр аналогичен коэффициенту Бренстеда для переноса протона. Изменение потенциала соответствует изменению равновесия между окисленной и восстановленной формами вещества, подобно тому, как изменение pK_a соответствует изменению положения протолитического равновесия. Величина α показывает в какой мере потенциал влияет на скорость прямой реакции. Величина αn_a легко определяется из наклона полярограмм.

рости переноса протона при $\Delta pK_a = 0$ может быть связано с изменением pK_a кислоты¹³. Аналогично, в случае реакции переноса электрона можно считать, что в первом приближении величина $\Delta \ln k_e^0$ линейно связана с $\ln K_m(R_2Hg)$, т. е. с $pK_a(RH)$.

В таком случае, если принять, что в рассматриваемом интервале перенапряжений $\ln k_e$ постоянно, из ур-ния (16) получаем:

$$\Delta \ln k_e = -\rho' \cdot \Delta pK_a \quad (17)$$

Таким образом, остается лишь измерить константу скорости электровосстановления для ряда соединений R_2Hg при одном и том же потенциале, и задача определения кислотности СН-кислот будет решена. Однако поскольку ртутьорганические соединения R_2Hg в зависимости от природы R восстанавливаются в интервале потенциалов от 0 до -3 в, такие измерения провести невозможно. Поэтому мы вынуждены использовать для приближенной оценки константы скорости уравнение Коутца-

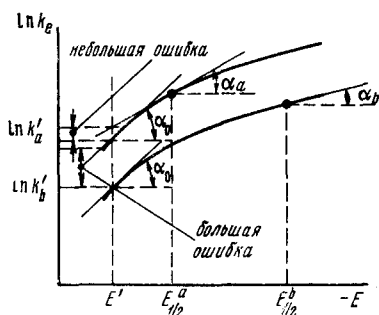


Рис. 4

Рис. 4. Схема, иллюстрирующая зависимость $\ln k_e$ от потенциала электрода для двух различных соединений R_2Hg

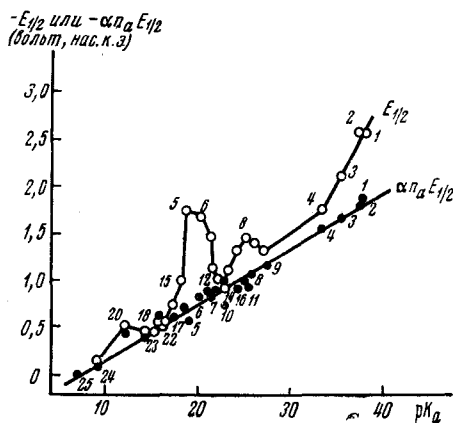


Рис. 5

Рис. 5. Корреляция параметров полярографического восстановления ртутьорганических соединений с кислотностью соответствующих СН-кислот. Номера точек соответствуют соединениям из табл. 1, приведенной в работе¹³

кого—Делахей¹⁰⁰, которое, при условии, что период капания ртутного электрода постоянен и коэффициент диффузии R_2Hg мало зависит от природы R, имеет вид:

$$\frac{\alpha n_a F}{RT} E_{1/2} = \ln k_{E=0} + \text{const} \quad (18)$$

где $k_{E=0}$ — константа скорости переноса электрона при $E=0$ относительно какого-либо электрода сравнения, α — полярографический коэффициент переноса при потенциале полуволны ($E_{1/2}$). Из ур-ний (17) и (18) получаем:

$$\Delta (\alpha n_a E_{1/2}) = \rho \cdot \Delta pK_a \quad (19)$$

где ρ — константа, зависящая от условий проведения эксперимента. Эта константа не поддается расчету, и поэтому каждый раз ее необходимо определять экспериментально.

Зависимость $\ln k_e$ от потенциала электрода^{98, 99} схематически представлена на рис. 4. Очевидно, что ошибка при определении $\ln k_e$ зависит от выбора потенциала (E'), при котором производится сравнение скоростей восстановления R_2Hg . Таким образом, величина $\frac{\alpha n_a E}{RT} (E_h - E')$,

которая определяется путем линейной экстраполяции касательной в точке E_h к потенциалу E' (рис. 4) не отражает истинную величину k_e' и отклонение будет больше, когда соединение восстанавливается при более отрицательных потенциалах.

Несмотря на ряд теоретических ограничений, ур-ние (19) оказалось справедливым для большой серии ртутьорганических соединений, которой соответствует ряд СН-кислот с интервалом изменения pK_a больше 50 единиц¹⁰¹⁻¹⁰⁷. Таким образом была составлена полярографическая шкала кислотности, которая включает СН-кислоты, имеющие pK_a от 7 до 60. Эта шкала приведена в табл. 13.

В качестве растворителя для полярографических измерений использовался безводный ДМФ. Значения потенциалов полуволн и αn_a были определены с помощью графиков Гейровского; затем был построен график зависимости произведения $\alpha n_a E_h$ от величин pK_a соответствующих

ТАБЛИЦА 13

Полярографическая шкала кислотности СН-кислот

Кислота	Положение нонизирующей СН-связи	pK_a	Кислота	Положение нонизирующей СН-связи	pK_a
Пропан	2	60	Фтороформ		26
Метан		57	Метилфенилсульфон	α	25
1, 3, 5-Триметилпиразол	4	38	Этилдифторацетат	α	25
Индол	3	38	Метилацетат	α	24
	2	35	Пентафторбензол		23
Этилен		37	1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Гептафторпропан	2	22
Бензол		37	1, 1, 1, 3, 3, 3-Гексафторпропан	2	22
Фуран	3	37	<i>m</i> -Карборан	1 или 7	22
	2	36	Этилфторацетат	α	22
2-Метилбензофуран	3	36	Метил-трет.-бутилкетон	$COCH_3$	21
3-Метилбензофуран	2	35	Трифторэтилен		20
2-Метилбензотиофен	3	36	Этилхлорфторацетат	α	20
3-Метилбензотиофен	2	35	Фенилацетилен		19
Толуол	α	35	<i>o</i> -Карборан	1 или 2	18
Тиофен	2	35	Циклопентадиен	CH_2	16
Селенофен	2	35	Хлороформ		15
1-Ацетилиндо́л	3	34	Этилтрифторметилацетат	α	15
1-Ацетил-3-мети́лдо́л	2	33	Этилфтортрифторметилацетат	α	14
1-Метил-3-ацетилиндо́л	2	32	Этил-бис-(трифторметил)ацетат	α	13
<i>p</i> -Карборан	1 или 12	32	Цианистый водород		12
Пентахлорбензол		31	Бромоформ		9
Хлористый винил	2	31	Трис-(трифторметил)метан		7

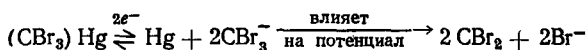
СН-кислот (рис. 5). Для экспериментального определения константы p (ур-ние 19) были выбраны следующие СН-кислоты: 1) цианистый водород, значение $pK_a=12$ для которого было определено путем потенциометрического титрования в ДМФ; 2) фенилацетилен, циклопентадиен, толуол и бензол, для которых известна кислотность по шкале МСЭД,

и 3) метилацетат, величина pK_a для которого была принята равной 24^{104} . Если по этим точкам построить калибровочный график, то, зная величины αn_a и $E_{1/2}$ для других ртутьорганических соединений, можно определить значения pK_a для других СН-кислот. График, приведенный на рис. 5, показывает, что между величинами $\alpha n_a E_{1/2}$ для R_2Hg и pK_a соответствующих кислот RH действительно существует корреляция.

Важно отметить, что значения потенциала полуволны не коррелируются с кислотностью. Это является следствием того, что в случае необратимого электрохимического процесса потенциал полуволны не имеет того физического смысла, который он имеет при обратимом восстановлении, т. е. что величина $E_{1/2}$ непосредственно не отражает окислительно-восстановительные свойства необратимо восстанавливаемого вещества.

Полярографический метод позволяет исследовать очень широкий диапазон изменения кислотности. С помощью этого метода можно определять кислотность соединений, содержащих группы, чувствительные к действию оснований, и, что очень важно, относительную стабильность изомерных карбанионов, отличающихся положением заряда. Основной экспериментальной трудностью при этом (обычно легко преодолимой) является необходимость синтеза изомерных ртутных производных СН-кислот.

Следует отметить, что корреляция $\alpha n_a E_{1/2} - pK_a$ справедлива лишь в том случае, когда в переходном состоянии происходит разрыв только связи $C-Hg$ и никакие последующие процессы стабилизации образующегося карбаниона не влияют на потенциал. Возможно, что для соединений, помещенных в конце табл. 13, это требование не всегда соблюдается, так как процесс восстановления их в значительной степени обратим, например:



Если предположить, что сродство карбанионов к протону линейно связано не только с их сродством к катиону ртути, но и к катионам других металлов, то подобные корреляции между параметрами электрохимического восстановления и pK_a должны наблюдаться для многих других металлоорганических соединений. Мы проанализировали данные, имеющиеся в литературе^{108, 109}, и нашли, что уравнение (19) справедливо

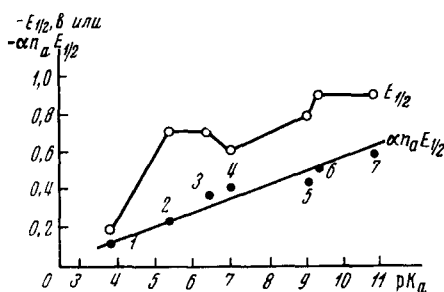


Рис. 6

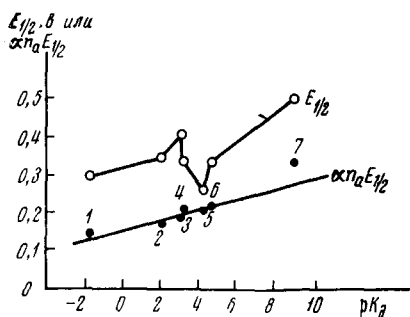


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $\alpha n_a E_{1/2}$ от pK_a замещенных ацетилацетонатов для ацетилацетонатных комплексов палладия. $X=CN$ (1), $NHCOCH_3$ (2), $COOEt$ (3), Br (4), H (5), Ph (6), CH_3 (7)

Рис. 7. Зависимость $\alpha n_a E_{1/2}$ от pK_a (HX) для восстановления $[Co(NH_3)_5X]$. $X=H_2O$ (1), HSO_4^- (2), F^- (3), NO_2 (4), фумарат (5), CH_3COO^- (6), NH_3 (7)

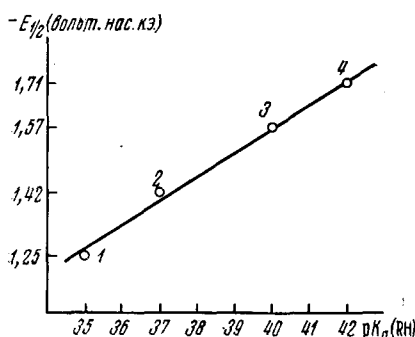


Рис. 8

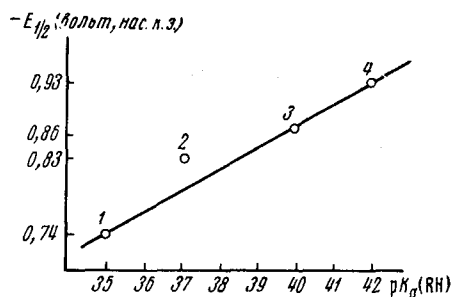
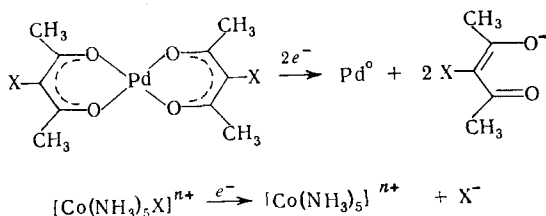


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость потенциала полуволны восстановления комплексов $[RCo(salen) \cdot DMF]^{109}$ (первая волна) от $pK_a(RH)$ (по шкале МСЭД). $R = PhCH_2$ (1), Ph (2), CH_3 (3), Et (4)

Рис. 9. Зависимость потенциала полуволны восстановления комплексов $\{[RCo(ДО)(ДОН)pn]DMF\}^{109}$ от $pK_a(RH)$. Обозначения те же, что на рис. 8

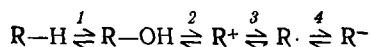
для ацетилацетонатных комплексов палладия и ацидопентааммиакатов кобальта. Эти соединения восстанавливаются по следующим схемам:



Из графиков, приведенных на рис. 6 и 7, видно, что произведение $\alpha n_a E_{1/2}$ для палладиевых комплексов хорошо коррелируется с величинами pK_a соответствующих ацетилацетонов, а для комплексов кобальта — с величинами pK_a кислот HX . Как и в случае ртутьорганических соединений, линейной зависимости между pK_a и $E_{1/2}$ не наблюдается (рис. 6 и 7). Однако в случае обратимо восстанавливающихся комплексов кобальта, содержащих σ -связь кобальт—углерод, наблюдаются хорошие корреляции между потенциалом полуволны первой полярографической волны и pK_a соответствующих карбанионов¹¹⁰. Иллюстрирующие эту зависимость графики приведены на рис. 8 и 9.

5. Электрохимический метод Бреслоу

Интересный электрохимический метод определения кислотности углеводородов, для которых прямое измерение pK_a провести невозможно, был предложен Бреслоу и сотр.^{111–113}. Метод основан на том, что равновесную кислотность можно определить косвенным путем, основываясь на следующей последовательности обратимых реакций:



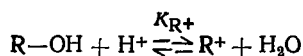
Метод Бреслоу применим к углеводородам, которым соответствуют относительно стабильные карбониевые ионы и относительно малостабильные карбанионы. Термодинамические параметры для стадий 3 и 4 легко в этом случае определить с помощью какого-либо электрохими-

ТАБЛИЦА 14

Шкала кислотности СН-кислот по Бреслоу¹¹¹⁻¹¹⁴

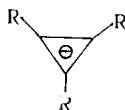
Заместители в положениях 4,4',4"-трифенилметана	$pK_a \pm 2,0$	Соединение	pK_a
Трихлор	32,3	Циклогептатриен	36 ± 3
Монометокси	33,1	Трифенилциклопропен	51 ± 4
Триметокси	33,4	Триметилциклопропен	62 ± 5
Три (диметиламино)	34,7	Три- <i>n</i> -пропилциклопропен	64 ± 5
Триметил	33,6	Три- <i>трет.</i> -бутилциклопропен	65 ± 5
Три- <i>изо</i> -пропил	36,2		
Три- <i>трет.</i> -бутил	35,2		

ческого метода, например, измерив окислительно-восстановительные потенциалы для постадийного восстановления карбониевого иона в карб-анион. Термодинамическим параметром для стадии 2 являются величины pK_{R+} Дено¹¹⁴, которые характеризуют равновесие между спиртом и ионом карбония:



Для стадии 1 термодинамические параметры получить трудно, однако было предположено, что для серии родственных соединений различие в теплотах образования между углеводородом и спиртом примерно одинаково. Бреслоу и сотр., взяв за основу $pK_a = 33$ для трифенилметана по шкале Мак-Ивена, определили термодинамическую кислотность ряда замещенных трифенилметанов, а также циклогептатриена и замещенных циклопропенов. В табл. 14 приведены эти данные.

Большие величины pK_a для замещенных циклопропенов объясняются неустойчивостью (антиароматичностью) соответствующего аниона:



неустойчив

Метод Бреслоу ценен прежде всего тем, что такую низкую кислотность трудно исследовать другими методами.

* *
*

В этой статье мы рассмотрели лишь работы, в которых тем или иным методом была определена равновесная кислотность *серии* СН-кислот, т. е. составлены шкалы относительной кислотности. Существует помимо этого множество разрозненных данных по кислотности отдельных СН-кислот, определенной в разных условиях (например, в системе спирт — алкоголят щелочного металла) или оцененной косвенным образом. Эти данные, несомненно заслуживающие внимания, мы решили не включать в данную статью, чтобы не увеличивать ее объема.

В настоящее время можно определить кислотность СН-кислот в апротонных растворителях до величин pK_a , равных ~ 30 . Кислотность более слабых кислот (алкенов, аренов, алканов и др.) оценивается косвенными методами, поскольку прямых методов не существует. По-види-

мому, кислотность этих соединений ниже предсказываемой шкалой МСЭД Крама. Основная задача будущих исследований состоит в создании *количественной* шкалы кислотности в газовой фазе и в разработке методов теоретического расчета эмпирических констант, входящих в уравнения, связывающие значения pK_a с другими термодинамическими или кинетическими параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в свете теории кислот и оснований, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
3. Э. Стрейтвизер, Дж. Хэммонс, В кн.: Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969.
4. Н. Ф. Ebel, Die Acidität der CH-Säure, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart, 1969.
5. J. O. Brauman, J. R. Eyler, L. K. Blair, M. J. White, M. B. Comisarow, K. C. Smith, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6360 (1971).
6. D. Holtz, J. L. Beauchamp, J. R. Eyler, Там же, **92**, 7045 (1970).
7. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, **93**, 4315 (1971).
8. D. K. Bohme, E. Lee-Ruff, L. B. Young, Там же, **94**, 5153 (1972).
9. J. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, **92**, 5986 (1970).
10. D. K. Bohme, E. Lee-Ruff, L. B. Young, Там же, **93**, 4608 (1971).
11. J. C. McCoubrey, Trans. Faraday Soc., **51**, 743 (1955).
12. C. D. Ritchie, H. F. King, J. Am. Chem. Soc., **90**, 825 (1968).
13. M. Eigen, Angew. Chem., Intern. Ed. Engl., **3**, 1 (1964).
14. А. Д. Паркер, Усп. химии, **40**, 2203 (1971).
15. Р. Дж. Пирсон, И. Зонгстад, Там же, **38**, 1223 (1969).
16. A. Albert, E. P. Serjeant, Ionisation constants of acids and bases, Methuen and Co. Ltd., London, 1972.
17. Dictionary of organic compounds, Eyre and Spottiswoode, London, 1953, т. 1, стр. 623.
18. И. Дениш, Титрование в неводных средах, «Мир», М., 1971.
19. O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3046 (1966).
20. R. H. Boyd, Ztschr. phys. Chem., **67**, 737 (1963).
21. В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, ЖВХО см. Д. И. Менделеева, **6**, 599 (1961).
22. R. B. Woodward, G. Small, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1297 (1950).
23. W. E. Doering, L. K. Levy, Там же, **77**, 509 (1955).
24. A. Hantzsch, A. Veit, Ber., **32**, 607, 626 (1899).
25. M. E. Sitzmann, H. G. Adolph, M. J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2815 (1968).
26. В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 707 (1961).
27. В. Н. Дронов, И. В. Целинский, Реакц. спос. орг. соед. (Тарту), **7**, вып. 2, 263 (1970).
28. M. Eigen, G. Ilgenfritz, W. Kruse, Ber., **98**, 1623 (1965).
29. R. G. Pearson, R. L. Dillon, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2493 (1953).
30. G. Schwarzenbach, E. Felder, Helv. chim. acta, **27**, 1701 (1944).
31. R. Schilling, D. Vorländer, Lieb. Ann., **308**, 184 (1899).
32. G. Schwarzenbach, K. Lutz, Helv. chim. acta, **23**, 1162 (1940).
33. R. Kuhn, D. Rewicki, Angew. Chem., **79**, 648 (1967).
34. H. G. Adolph, M. J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4761 (1966).
35. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, С. С. Новиков, В. А. Климова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1787.
36. M. Laloi-Diard, M. Rubinstein, Bull. soc. chim. France, **1965**, 310.
37. C. P. Lillya, P. Muller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1559 (1966).
38. D. Turnbull, S. H. Maron, Там же, **65**, 212 (1963).
39. G. W. Wheland, J. Farr, Там же, **65**, 1433 (1943).
40. S. Nagakura, Mol. Phys., **3**, 152 (1960).
41. W. Walters, H. L. Weidemann, Lieb. Ann., **685**, 29 (1965).
42. E. J. Corey, H. König, T. H. Lowry, Tetrahedron Letters, **1962**, 515.
43. R. P. Bell, P. W. Smith, J. Chem. Soc. (B), **1966**, 241.
44. R. S. Stearns, G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2025 (1947).
45. P. Schorigin, Ber., **41**, 2723 (1908).
46. C. B. Wooster, N. N. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **52**, 688 (1930).
47. A. A. Morton, F. Fallwell, Там же, **60**, 1426, 1924 (1938).

48. A. A. Morton, *Chem. Revs.*, **35**, 1 (1944).
49. H. Gilman, A. L. Jacoby, *J. Org. Chem.*, **3**, 108 (1938).
50. H. Gilman, F. W. Moore, O. Baine, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2479 (1941).
51. H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 109 (1939).
52. H. Gilman, F. Brever, Там же, **56**, 1123 (1934).
53. K. Ziegler, O. Schäfer, *Lieb. Ann.*, **479**, 150 (1930).
54. K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, Там же, **504**, 94 (1933).
55. J. B. Conant, G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1212 (1932).
56. W. K. McEwen, Там же, **58**, 1124 (1936).
57. R. D. Kleene, G. W. Wheland, Там же, **63**, 3321 (1941).
58. T. Hogen-Esch, J. Smid, Там же, **87**, 669 (1965).
59. A. Unmack, *Ztschr. Physik. Chem.*, **133**, 45 (1928).
60. Э. Стрейтвизер, Дж. Хэммонс, В кн.: Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 10.
61. A. Streitwieser, J. I. Brauman, J. H. Hammons, A. H. Pudjaatmaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 384 (1965).
62. A. Streitwieser, J. I. Brauman, Там же, **85**, 2633 (1963).
63. A. Streitwieser, W. M. Padgett, I. Schwager, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2922 (1964).
64. C. H. Langford, R. L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1503 (1960).
65. R. Filler, Chen Shen Wang, *Chem. Commun.*, **1968**, 287.
66. A. I. Shatenstein, L. I. Zakharkin, E. S. Petrov, E. A. Yakovleva, F. S. Yakushin, Z. Vukmirovich, G. G. Isaeva, V. N. Kalinin, *J. Organometal. Chem.*, **23**, 313 (1970).
67. Э. С. Петров, Е. Я. Яковлева, Г. Г. Исаева, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1969**, 1697.
68. Э. С. Петров, З. Вукмирович, Л. И. Кругляк, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, *ЖОХ*, **40**, 2660 (1970).
69. Э. С. Петров, М. М. Терехова, А. И. Шатенштейн, *Реакц. спос. орг. соед. (Таргу)*, **7**, вып. 4, 1234 (1970).
70. Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1972**, 471.
71. D. E. Applequist, D. F. O'Brein, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 743 (1963).
72. R. M. Salinger, R. E. Dessy, *Tetrahedron Letters*, **11**, 729 (1963).
73. R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 460 (1966).
74. E. M. Kosower, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, N. Y., 1968.
75. G. Schwarzenbach, *Ztschr. physik. Chem.*, **176A**, 133 (1936).
76. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1959.
77. Z. B. Maksič, M. Eckert-Maksič, *Tetrahedron*, **25**, 513 (1969).
78. A. Streitwieser, *Tetrahedron Letters*, **6**, 23 (1960).
79. C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6749 (1969).
80. E. J. Corey, M. J. Chaykovsky, Там же, **84**, 866 (1962).
81. I. M. Kolthoff, T. B. Reddy, *Inorg. Chem.*, **1**, 189 (1962).
82. C. D. Ritchie, R. E. Ushold, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2960 (1967).
83. C. D. Ritchie, *Interaction in Dipolar Aprotic Solvents*, в кн.: «Solute-Solvent Interactions», Marcel Dekker, N. Y., 1969.
84. E. C. Steiner, J. M. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3054 (1963).
85. Н. Г. Фалеев, Ю. Н. Белокопъ, В. М. Беликов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1970**, 73.
86. K. Zaharieva, J. N. Stefanovsky, I. G. Pojarlieff, *Commun. Dept. Chem. Bulgarian Acad. Sci.*, **4**, 427 (1971).
87. F. G. Bordwell, R. H. Innes, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3065 (1967).
88. J. Hine, M. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5266 (1952).
89. D. J. Cram, J. L. Mateos, F. Hauck, A. Langemann, K. R. Kopecky, W. D. Nielsen, J. Allinger, Там же, **81**, 5774 (1959).
90. A. Streitwieser, C. Perrin, Там же, **86**, 4938 (1964).
91. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, *Электрохимия*, **2**, 635 (1966).
92. О. А. Реутов, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, *Bul. Inst. Politechn. Iași, sect. II*, **16** (20), 33 (1970).
93. А. Н. Кашин, Кандид. диссерт., МГУ, Москва, 1970.
94. K. P. Butin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973).
95. R. Scheffold, *Helv. chim. acta*, **52**, 56 (1969).
96. H. F. Henneke, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5945 (1972).
97. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, М., 1952.
98. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, В сб. *Итоги науки. Электрохимия — 1967*, ВИНТИ, М., 1969.

99. Л. И. Кришталюк, Усп. химии, **34**, 1831 (1965).
100. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
101. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Кашин, О. А. Реутов, ДАН СССР, **175**, 1055 (1967).
102. K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., **10**, 197 (1967).
103. K. P. Butin, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., **16**, 27 (1969).
104. K. P. Butin, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, L. S. German, V. R. Polishchuk, J. Organometal. Chem., **25**, 11 (1970).
105. К. П. Бутин, Л. Г. Юдин, А. И. Павлюченко, И. П. Белецкая, А. Н. Кост, ЖОрХ, **7**, 2856 (1971).
106. В. И. Станко, В. И. Брегадзе, А. И. Климова, О. Ю. Охлобыстин, А. Н. Кашин, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 421.
107. А. Н. Кашин, К. П. Бутин, В. И. Станко, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1969**, 1917.
108. С. П. Губин, Л. И. Денисович, А. З. Рубежов, ДАН, **169**, 103 (1966).
109. A. A. Vlček, Progress in Inorganic Chemistry, **5**, 211 (1963).
110. Дж. Коста, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 420 (1972).
111. R. Breslow, K. Balasubramanian, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5182 (1969).
112. R. Breslow, W. Chu, Там же, **92**, 2165 (1970).
113. R. Breslow, W. Chu, Там же, **95**, 411 (1973).
114. N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, Там же **77**, 3044 (1955).

МГУ им. М. В. Ломоносова
Каф. органической химии,
Москва
