

УДК 547.02 : 541.122 : 541.8

## ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

*К. М. Дюмаев, Б. А. Королев*

Рассмотрено влияние неспецифической (электростатической) и специфической (с образованием водородной связи) сольватации ионов в воде на силу различных органических кислот путем сравнения их констант депротонирования  $rK_d$  в воде, нитрометане (растворителе, моделирующем электростатическую сольватацию) и в газовой фазе. Показана решающая роль электростатической сольватации ионов в изменении  $rK_d$  и ослаблении влияния заместителей на  $rK_d$  аммоний-, анилиний-, пиридиний-катионов, бензойных кислот, фенолов при переходе от газовой фазы к воде, а также в дифференцировании основности первичных, вторичных и третичных аминов в воде. Проведено сравнение  $rK_d$  органических  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{NH}^-$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{RN}^-$  и  $\text{RN}^+$ -кислот в воде, диметилсульфоксиде и нитрометане, позволяющее установить связь между локализацией заряда в органических ионах и дипольных частицах и их сольватацией с помощью водородных связей и дисперсионного взаимодействия в растворах. Рассмотрена зависимость электронной проводимости мостиковых групп от среды.

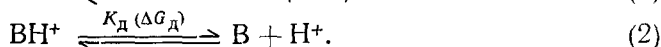
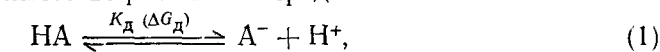
Библиография — 122 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2065
II. Сравнительная способность апротонных полярных растворителей к образованию водородных связей	2067
III. Вклад электростатической сольватации в изменение относительной силы $\text{NH}^-$ и $\text{OH}^-$ -кислот при переходе от газовой фазы к апротонным полярным растворителям и воде	2069
IV. Влияние сольватации с помощью водородных связей на относительную силу органических кислот в апротонных полярных растворителях и воде	2075
V. Влияние среды на передачу электронных эффектов через мостиковые группы	2082

## I. ВВЕДЕНИЕ

Большое влияние сольватации на скорость и направление химических реакций в растворах общеизвестно<sup>1-5</sup>. Одной из реакций, наиболее удобных для количественного изучения и интерпретации влияния сольватационных эффектов, является кислотно-основное равновесие, представляющее собой простейшую обратимую систему, константа равновесия которой может быть измерена для очень широкого круга соединений в большом количестве различных сред:



Изменение стандартной свободной энергии реакций депротонирования (1), (2) в растворителе  $S$  ( $\Delta G_d^S$ ) обусловлено «внутренней» и «внешней» составляющими свободной энергии<sup>1, 4</sup>:

$$\Delta G_d^S = \Delta G_{d, \text{внутр.}}^S + \Delta G_{d, \text{внешн.}}^S = \Delta G_d^r + \Sigma \Delta G_c^S. \quad (3)$$

Внутренняя составляющая зависит только от строения кислоты и сопряженного основания и определяется изменением свободной энергии процесса в газовой фазе (г):  $\Delta G_{d, \text{внутр.}}^S = \Delta G_d^r$ . Внешняя составляющая обусловлена влиянием среды на процесс депротонирования, т. е. свободной энергией сольватации ( $\Delta G_c^S$ ) всех частиц; например, для реакции (1):

$$\Delta G_{d, \text{внешн.}}^S = \Sigma \Delta G_c^S = \Delta G_c^S(\text{H}^+) + \Delta G_c^S(\text{A}^-) - \Delta G_c^S(\text{HA}).$$

Из уравнения (3) следует, что для выяснения сольватационных эффектов в растворителе  $S$  необходимо знать кислотно-основные свойства веществ не только в этом растворителе, но и в газовой фазе. В течение многих десятилетий химики, изучавшие протолитические равновесия в растворах (главным образом, в воде) не имели такой возможности. Однако за последние десять лет положение резко изменилось: с помощью недавно разработанных методов удалось измерить кислотность в газовой фазе значительного количества органических соединений<sup>6</sup>, например: замещенных жирных<sup>7</sup> и ароматических карбоновых кислот<sup>8</sup>, спиртов<sup>9</sup>, фенолов<sup>10</sup>, жирных и ароматических аммоний-катионов<sup>11–15</sup>.

Следует отметить, что особенности воды — большая диэлектрическая постоянная  $\epsilon$ , высокая способность к образованию водородных связей (ВС), сильно развитая структура, приводят к очень сложным сольватационным взаимодействиям в водной среде<sup>16</sup>. Поскольку любой вид сольватации может влиять на величины констант депротонирования  $pK_d$  и на передачу эффектов заместителей, однозначная интерпретация результатов для водной среды затруднена<sup>4</sup> даже при наличии данных для газовой фазы: так, одни и те же экспериментальные данные для замещенных  $\text{NH}^+$ -кислот в работах<sup>17–20</sup> объясняются действием специфической сольватации (с образованием  $\text{H}$ -связи  $\text{NH}^+ \cdots \text{OH}_2$ ), а в работах<sup>11, 12</sup> — неспецифической (электростатической) сольватацией аммоний-катионов. Разграничение действия обсуждаемых сольватационных эффектов на реакции (1), (2) связано с значительными принципиальными трудностями<sup>19</sup>: например, оба эффекта усиливаются при увеличении заряда на  $\text{NH}^+$ -группе замещенного аммоний-катиона; кроме того, ВС с ионами (в данном случае  $\text{NH}^+ \cdots \text{OH}_2$ ) носит в значительной мере электростатический характер<sup>11, 19, 21</sup>, обусловленный зарядом ионов.

Несмотря на указанные трудности<sup>3</sup>, подобные проблемы могут быть решены. Один из возможных путей — рассмотрение влияния сольватации на  $pK_d$  в среде, моделирующей только электростатическую сольватацию ионов  $\text{A}^-$  и  $\text{BH}^+$ , т. е. в растворителе с достаточно высокой диэлектрической постоянной и резко ослабленной способностью к образованию ВС с различными донорами и акцепторами водорода. Сравнительное рассмотрение данных для газовой фазы, модельного растворителя и воды даст возможность выяснить действие электростатической сольватации и сольватации с помощью ВС на кислотно-основные свойства в водной среде. Несомненно, модельный растворитель следует искать среди апротонных полярных растворителей (АПР), неспособных к образованию связи  $\text{A}^- \cdots \text{HS}$ . За последние 10 лет в ряде АПР коли-

чественно определены кислотно-основные свойства большого количества органических соединений (см., например, <sup>22-29</sup>), что позволяет перейти к решению обсуждаемого вопроса.

## II. СРАВНИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ АПРОТОННЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ К ОБРАЗОВАНИЮ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Рассмотрение многочисленных литературных данных показывает, что модельным растворителем, наилучшим образом удовлетворяющим указанным выше условиям, является нитрометан. Его диэлектрическая постоянная ( $\epsilon=38,6$ ) достаточно велика; поэтому свободные энергии электростатической сольватации  $\Delta G_c(I^\pm)_{эл}$  ионов  $I^\pm$  в воде ( $\epsilon=80,1$ ) и нитрометане, вычисленные по уравнению Борна <sup>1, 30, 31</sup>

$$\Delta G_c(I^\pm)_{эл} = -\frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (4)$$

(здесь  $e$  — заряд,  $r$  — радиус иона), близки и отличаются всего на  $\sim 1\%$ .

Нитрометан <sup>32</sup> принадлежит к классу АПР, содержащих атомы Н, связанные только с атомами С, и обладающих очень слабой способностью к специфической сольватации анионов с помощью ВС <sup>2, 16, 33, 34</sup>. С другой стороны, молекулы большинства АПР имеют электроотрицательные атомы О, N и S и сравнительно сильно специфически сольватируют кислотные и катионные центры <sup>16</sup>. Однако большое количество экспериментальных данных (табл. 1) показывает, что нитрометан как раз менее всех других АПР склонен к специфической электронодонорной сольватации электрофильных и катионных центров, в частности, с образованием Н-связи  $XH \cdots O_2NMe$ .

Из рассмотрения данных табл. 1, а также значений  $DN$ ,  $\Delta\nu_{\text{рнОН} \cdots S}$ ,  $\Delta\nu_{\text{МеОр} \cdots S}$  и других показателей донорности <sup>48-53</sup> для более широкого круга растворителей видно, что из известных ( $\sim 15$ ) АПР нитрометан обладает самой слабой способностью к специфической донорной сольватации и, в частности, к образованию ВС с незаряженными кислотами. В согласии с этим выводом, измерения констант диссоциации солей  $BH^+Cl^-$  ( $BH^+$  — хинуклидиний и трибутиламмоний) <sup>37</sup> показывают, что нитрометан гораздо слабее сольватирует аммониевые катионы, чем, например пропиленкарбонат, ДМФА и ДМСО.

Из данных табл. 1 следует также, что нитрометан ближе к алканам и  $CCl_4$ , неспособным к образованию ВС с донорами водорода, чем к воде \*, ДМФА или ДМСО, т. е. по сравнению с этими растворителями склонность нитрометана быть акцептором водорода в образовании ВС очень мала. Это подтверждается также исследованиями зависимости  $\nu$  для ОН-группы воды <sup>43</sup> и фенола <sup>54</sup> и NH-группы пиррола <sup>42, 55, 56</sup> в растворах от диэлектрической постоянной растворителя, где точка для нитрометана хорошо ложится на прямую  $\Delta\nu/\nu = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  для газовой фазы, алканов и хлоралканов, тогда как точки для растворителей, образующих водородные связи  $XH \cdots S$  с водой, фенолом и пирролом, — вода, ДМСО,  $MeCN$ , кетоны, эфиры, амины — отклоняются от этой зависимости. Слабая \*\* способность нитрометана к образованию связи  $XH \cdots O_2NMe$ , по-видимому, обусловлена распределением частиц

\* В отличие от других растворителей, склонность воды к образованию Н-связей значительно (в 1,5—2 раза <sup>17, 53</sup>) выше <sup>48</sup>, чем изолированных молекул воды; поэтому для характеристики воды как среды приведенные в табл. 1 значения  $DN$ ,  $\Delta\nu_{\text{рнОН} \cdots S}$ , описывающие свойства молекул воды в разбавленных растворах в хлоралканах, должны быть увеличены в 1,5—2 раза. Например, для водной среды  $DN \sim 33$  <sup>48</sup>.

\*\* В обзорной литературе до сих пор высказываются противоречивые мнения по этому вопросу (см., например, <sup>34, 60</sup>).

ТАБЛИЦА 1

Диэлектрические постоянные  $\epsilon$  и показатели способности к электронодонорной сольватации растворителей S

Растворитель	$\epsilon^{35,36}$	$DN^{36,37}$	$\delta^{23}Na^{+38}$	$10^3\Delta g^{39}$	$\Delta\nu_{PhOH}\dots S^{40}$	$\Delta\nu_{MeOD}\dots S^{41}$	$10^3(\Delta\nu/\nu)_{PhOH}\dots S^{42,43}$	$K_{MeOH}\dots S^{44}$	$-\Delta H_{PhOH}\dots S^{45}$	$lg^B \gamma_{H^+}^S$
Диметилсульфоксид (ДМСО)	48,9	29,8	0,9	43	362	192	—	7,6	6,5	-3,3 <sup>46</sup>
Диметилформамид (ДМФА)	36,7	26,6	5,8	42	291	166	—	4,24	6,1	-2,7 <sup>46</sup>
Диэтиловый эфир	4,3	19,2	—	—	280	130	40,0	1,16	5,0	—
Метанол	32,7	19,0	4,4	39	218	—	—	—	—	1,9 <sup>48</sup>
Вода (В)	80,1	18,0	0,0	46	156	—	74,6	—	—	0,0
Ацетон	20,7	17,0	—	33	224	123	35,1	1,60	4,7	7 <sup>32</sup>
Пропиленкарбонат	69,0	15,1	—	26	—	—	—	—	—	—
Сульфолан	42,0	14,8	—	—	157	—	—	—	4,9	10,3*
Ацетонитрил	37,5	14,1	7,8	31	160	103	31,8	1,22	4,3	8,1 <sup>46</sup>
Нитробензол	34,8	4,4	7,6	—	67	53	20,5	—	2,0*	—
Нитрометан (НМ)	38,6	2,7	15,4	3	65	59	21,1	0,20	1,9*	15 <sup>47</sup>
Бензол	2,3	0,1	—	0**	48	52	18,6	0,80	1,5	—
Четыреххлористый углерод	2,2	(0)	—	—	0	31	11,9	0	0	—
Циклогексан	2,0	(0)	—	—	(0)	25	—	(0)	(0)	—
Газовая фаза (Г)	1,0	—	—	—	—	0	0	—	—	—

\* из данных в <sup>48</sup>; \*\* толуол.

Обозначения.  $DN$  — донорное число Гутмана,  $-\Delta H$  — теплота реакции образования комплексов  $SbCl_5 \dots S$  в  $C_2H_4Cl_2$ , ккал/моль;  $\delta^{23}Na^+$  — сдвиг пика  $^{23}Na^+$  спектра ЯМР раствора  $NaBPh_4$  в S, м. д.;  $\Delta g$  — изменение параметра спектра ЭПР медного комплекса в S;  $\Delta\nu_{PhOH}\dots S$  — сдвиг частоты колебаний OH-группы фенола при взаимодействии  $PhOH \dots S$  в  $CCl_4$ , см<sup>-1</sup>;  $\Delta\nu_{MeOD}\dots S$  — сдвиг частоты колебаний группы OD в MeOD при переходе из газовой фазы в растворитель S, см<sup>-1</sup>;  $(\Delta\nu/\nu)_{HON}\dots S$  — отношение сдвига частоты колебаний OH-группы воды при переходе из газовой фазы в растворитель S к частоте в газовой фазе;  $K_{MeOH}\dots S$  — константа образования комплексов  $MeOH \dots S$  в  $CCl_4$ ;  $-\Delta H_{PhOH}\dots S$  — энтальпия образования комплексов  $PhOH \dots S$  в  $CCl_4$ , ккал/моль;  $lg^B \gamma_{H^+}^S$  — коэффициент сольватации протона (переход от воды к полярному растворителю S).

ного отрицательного заряда в нитрогруппе между двумя атомами кислорода, что резко ослабляет ее стремление к взаимодействию с донорами водорода <sup>32, 57-59</sup> по сравнению с другими АПР.

Таким образом, способность нитрометана к специфической донорной и акцепторной сольватации и, в частности, к образованию ВС с ионами  $A^-$  и  $BH^+$ , очень мала и составляет несущественную долю от соответствующего свойства воды. Следовательно, нитрометан можно рассматривать в качестве модельного растворителя, пригодного для выяснения влияния ВС на  $pK_d$  различных кислот в воде.

Наличие данных в случае нитрометана для значительного числа серий нейтральных и катионных органических кислот, которые несут протон у атомов кислорода, азота, фосфора и углерода (см. далее табл. 3, 4, 6) \*, позволяет также подойти к вопросу о связи между строением и сольватацией этих соединений.

\* В случае других АПР имеются данные для гораздо более ограниченного круга соединений (4—6 серий, см. далее табл. 3, 4) по сравнению с нитрометаном. Сольватационное ослабление чувствительности  $pK_d$  трех серий органических кислот к влиянию заместителей при переходе от газовой фазы к ДМСО и воде рассмотрено в недавно вышедшей работе J. E. Bartmess, J. A. Scott, R. T. McIver, J. Am. Chem. Soc., 101, 6056 (1979).

### III. ВКЛАД ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В ИЗМЕНЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СИЛЫ $\text{NH}^+$ - И $\text{OH}^-$ -КИСЛОТ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ К АПРОТОННЫМ ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЯМ И ВОДЕ

Известно, что изменение констант депротонирования  $pK_d$  (уравнения (1), (2)) при переходе из одной среды в другую определяется главным образом сольватацией заряженных частиц<sup>2, 11, 61, 62</sup>. Более 80% энергии сольватации ионов в полярных растворителях определяется неспецифической электростатической сольватацией<sup>16</sup>, зависящей от диэлектрической постоянной  $\epsilon$ ; специфическая сольватация, в значительной мере обусловленная образованием ВС<sup>35</sup>, вносит меньший вклад. Поэтому при переходе от газовой фазы ( $\epsilon=1$ ) к полярным растворителям ( $\epsilon \gg 30$ ) изменение силы кислот должно зависеть главным образом от электростатической сольватации. Иными словами, величины  $pK_d$  должны сильно изменяться при переходе от газовой фазы к воде, нитрометану и другим АПР и сравнительно слабо — при переходе от одного полярного растворителя к другому.

Этот вывод полностью подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 2 и на рис. 1: изменение  $\Delta G_d$  для  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{PH}^+$  и  $\text{CH}^+$ -кислот при переходе от воды к нитрометану и другим АПР (10—25 ккал/моль) составляет очень небольшую долю (5—8%) от уменьшения  $\Delta G_d$  при переходе газовой фазы → полярный растворитель (170—320 ккал/моль\*). Решающую роль в огромном усилении кислотности в растворах играет энергия сольватации протона  $\Delta G_c^s(\text{H}^+)$ , которая составляет: для воды —260,5 ккал/моль<sup>11</sup>, для нитрометана —240 ккал/моль (вычислено, исходя из  $\lg^{\text{H}}\gamma_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ , табл. 1). Важную роль играет также энергия сольватации органических ионов  $\Delta G_c^s(\text{I}^{\pm})$  (50—80 ккал/моль<sup>15, 25</sup>, см. далее табл. 5); сольватация незаряженных частиц в несколько раз слабее<sup>2, 15</sup>.

При сравнении величин  $pK_d$  в одной среде фактор сольватации протона сокращается и на первый план выходят различия в сольватации ионов  $\text{BH}^+$  и  $\text{A}^-$ . Учитывая сказанное выше, логично предположить, что изменение (ослабление) влияния заместителей на  $pK_d$  при переходе газовой фазы → вода обусловлено главным образом неспецифической электростатической сольватацией ионов. Однако литературные данные по этому вопросу противоречивы. Так, ослабление (по сравнению с газовой фазой) влияния заместителей на основность аминов и пиридинов ( $\text{NH}^+$ -кислоты) и

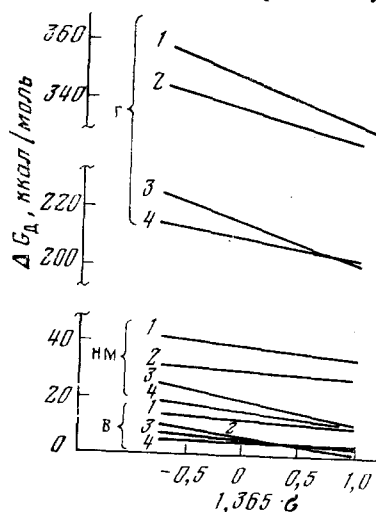


Рис. 1. Схема гамметовских зависимостей  $\Delta G_d$  кислот  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$  (1),  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (2),  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}^+$  (3),  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_3$  (4) в газовой фазе (г), нитрометане (нм) и воде (в) от  $\sigma$ -констант заместителей (по данным табл. 2, 3, 4)

\* Эти цифры соответствуют увеличению значений  $K_d$  в растворах в  $10^{125}$ — $10^{230}$  раз. Из рис. 1 видно также, что сольватационные влияния на  $pK_d$  гораздо больше структурных<sup>1, 63</sup>.

ТАБЛИЦА 2

Значения стандартной свободной энергии депротонирования ( $\Delta G_d$ , ккал/моль) органических кислот в разных средах<sup>а</sup>

Среда	$\overset{+}{\text{NH}}_4$	$\text{Me}\overset{+}{\text{NH}}_3$	$\text{Me}_2\overset{+}{\text{NH}}_2$	$\text{Me}_3\overset{+}{\text{NH}}$	$\text{Ph}\overset{+}{\text{NH}}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{NH}}$	$\text{Me}_3\overset{+}{\text{P}}\text{H}$	N-метил-2-окси- пиридиний	MeCOOH	PhCOOH	PhOH	Флуорен
Газовая фаза <sup>б</sup>	193 <sup>11</sup>	203 <sup>11</sup>	210 <sup>11</sup>	214 <sup>11</sup>	200 <sup>11</sup>	210 <sup>11</sup>	215 <sup>18</sup>	209 <sup>64</sup>	342 <sup>6</sup>	332 <sup>6</sup>	343 <sup>6</sup>	346 <sup>6</sup>
Нитрометан <sup>в</sup>	24,2 <sup>27</sup>	27,1 <sup>27</sup>	28,0 <sup>27</sup>	26,9 <sup>65</sup>	15,9 <sup>27</sup>	19,8 <sup>66</sup>	25 <sup>287</sup>	14,1 <sup>66,68</sup>	31,5 <sup>28</sup>	30,1 <sup>28</sup>	38,5 <sup>29</sup>	48 <sup>0</sup>
Ацетонитрил	22,4 <sup>69</sup>	25,0 <sup>69</sup>	25,6 <sup>69</sup>	24,0 <sup>69</sup>	14,4 <sup>70</sup>	16,8 <sup>70</sup>	—	—	30,5 <sup>70</sup>	28,3 <sup>71</sup>	37 <sup>72</sup>	—
ДМФА	12,9 <sup>73</sup>	—	—	11 <sup>678</sup>	6,0 <sup>74</sup>	7 <sup>9</sup>	—	—	18,5 <sup>74</sup>	16,8 <sup>74</sup>	25 <sup>72</sup>	—
ДМСО	14,3 <sup>76</sup>	15 <sup>670</sup>	14 <sup>670</sup>	11 <sup>624</sup>	5,0 <sup>26</sup>	4,6 <sup>76</sup>	7,0 <sup>75</sup>	—	17 <sup>26</sup>	15 <sup>26</sup>	23 <sup>26</sup>	31 <sup>26</sup>
Вода <sup>27, 76, 77</sup>	12,6	14,5	14,7	13,4	6,3	7,1	11,8 <sup>75</sup>	0,4 <sup>64</sup>	6,5	5,7	13,6	28,7 <sup>26</sup>

а Значения  $\Delta G_d$  в растворах вычислены из приведенных в литературе значений  $pK_d^{25^\circ}$  по уравнению  $\Delta G_d$ , ккал/моль =  $1,365 \cdot pK_d^{25^\circ}$

б Для  $\overset{+}{\text{NH}}$ -кислот приведено к  $\Delta G_d^\circ(\text{Me}\overset{+}{\text{NH}}_3) = 203$  ккал/моль<sup>64</sup>.

в Приведено в соответствии с шкалой<sup>47</sup> (см. <sup>28</sup>).

г  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{P}}\text{H}$ , значения  $pK_d$  для  $\text{Me}_3\overset{+}{\text{P}}\text{H}$  и  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{P}}\text{H}$  в воде и ДМСО практически равны между собой<sup>75</sup>.

д Оценено из корреляции  $pK_d^{\text{H}} - pK_d^{\text{B}}$  для СН-кислот (табл. 6, серия 5).

е Вычислено, исходя из данных для этиламинов (разности основностей соответствующих этил- и метиламинов в воде,  $\text{MeNO}_2^{27}$  и  $\text{MeCN}^{69}$  совпадают в пределах 0,2 ед. рК и составляют:  $\text{EtNH}_2$  и  $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$  и  $\text{Me}_2\text{NH} \sim 0$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  и  $\text{Me}_3\text{N} \sim 1,0$  ед. рК).

отличия в основности между разными классами аминов в воде авторы работ<sup>17-20</sup>, в соответствии с наиболее распространенным мнением, объясняют специфической гидратацией аммоний-катионов с помощью Н-связей  $\text{NH}\cdots\text{OH}_2^+$ , а авторы работ<sup>11, 12</sup> — неспецифической электростатической гидратацией катионов, обусловленной большой диэлектрической постоянной. Для нейтральных кислот НА причиной ослабления действия заместителей на  $pK_d$  в воде тоже могут быть оба указанных вида сольватации анионов  $\text{A}^-$ <sup>78</sup>, однако в ряде работ обсуждается только образование Н-связи  $\text{A}^-\cdots\text{HOH}$ <sup>7, 10, 62</sup>.

Результаты изучения относительной роли указанных сольватационных факторов с помощью модельного растворителя нитрометана<sup>65</sup> приведены в табл. 3, 4. Перед обсуждением данных табл. 3, 4 рассмотрим соотношения между константами равновесий (1), (2) и сольватацией ионов. Из работ<sup>11, 33</sup> следует, что изменение влияния заместителей X на  $pK_d$  реакций (1), (2) при переходе от газовой фазы к полярному растворителю S в первом приближении определяется изменением свободной энергии сольватации ионов  $\text{A}^-$ ,  $\text{BH}^+$ , которая обусловлена наличием заряда\* и включает электростатическую сольватацию,  $\Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{эл}}$ , и специфическую сольватацию за счет Н-связей  $\text{A}^-\cdots\text{HS}$  и  $\text{BH}^+\cdots\text{S}$ ,  $\Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{вс}}$ :

$$1,36(\delta pK_d^r - \delta pK_d^s) = \delta \Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{эл}} + \delta \Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{вс}},$$

где оператор  $\delta$ <sup>4, 17, 18</sup> обозначает изменение заместителя, например  $\delta pK_d(\text{BH}^+) = pK_d(\text{XBH}^+) - pK_d(\text{BH}^+)$ . Для выяснения вклада каждой из этих составляющих в табл. 3, 4 рассматривается изменение  $\delta pK_d$  при переходе от газовой фазы к нитрометану (неспособному к образованию ВС) и от газовой фазы к воде (образующей сильные ВС):

$$\alpha^{\text{нм}} = (\delta pK_d^r - \delta pK_d^{\text{нм}}) / (\delta pK_d^r - \delta pK_d^{\text{в}}).$$

Учитывая ограниченное количество известных значений  $\delta pK_d$  для одних и тех же X в разных средах (например, для жирных аминов в газовой фазе и растворах), величины  $\delta pK_d$  удобно выразить через значения  $\rho$  уравнений Гаммета и Тафта:  $\delta pK_d^s = -\rho^s \sigma_x$ :

$$\alpha^{\text{нм}} = (\rho^r - \rho^{\text{нм}}) / (\rho^r - \rho^{\text{в}}).$$

В табл. 3 сравниваются данные для аммониевых катионов различного строения в газовой фазе, нитрометане и воде. Для серий 1—3 величины  $\rho$  в нитрометане гораздо ближе к значениям в водной среде, чем в газовой фазе; значения  $\alpha^{\text{нм}}$  показывают, что уменьшение  $\rho$  при переходе от газовой фазы к нитрометану составляет 73—80% от соответствующего изменения  $\rho$  при переходе от газовой фазы к воде. Следовательно, специфическая сольватация аммоний-катионов с образованием Н-связи  $\text{NH}\cdots\text{OH}_2^+$  ответственна лишь за небольшую часть (1/5—1/4) ослабления влияния заместителей при переходе газовая фаза→вода, а большая часть этого эффекта вызывается чисто электростатической гидратацией аммоний-катионов.

\* Эта величина представляет собой энергию сольватации ионов  $\text{A}^-$ ,  $\text{BH}^+$ , из которой вычтена нейтральная составляющая, принятая равной энергии сольватации нейтральной частицы НА или В<sup>11, 33</sup>. Авторы работ<sup>11, 33</sup> называют ее «электростатической»<sup>11</sup> или «электрической»<sup>33</sup> составляющей, имея в виду сольватацию, обусловленную зарядом иона, т. е. сольватацию за счет чисто электростатического взаимодействия и образования ВС; на наш взгляд, эту составляющую лучше называть «энергией сольватации, обусловленной зарядом», и обозначать как  $\Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{эл+вс}} = \Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{эл}} + \Delta G_c^s(\text{I}^\pm)_{\text{вс}}$ .

ТАБЛИЦА 3

Передача электронных эффектов заместителей в  $\text{NH}^+$ -кислотах в различных средах

Номер серии	Кислоты <sup>a</sup> $\text{X}-\text{M}-\text{NH}^+$	Мостико- вая группа	$\rho^{\text{Г}}$	$\rho^{\text{НМ}}$	$\rho^{\text{В}}$	$\alpha^{\text{НМ}}$	$R^{\text{НМ}}, \text{Г}$	$R^{\text{В}}, \text{Г}$	$R^{\text{В}}, \text{НМ}$
1	$\text{X}(\text{X}')(\text{X}'')\text{NH}^+$	—	$6,5^{\text{б}}$	$4,1^{\text{б}}, \text{б}^{27}$	$3,2^{\text{б}^{79-81}}$	0,73	1,6	2,0	1,3
2	$\text{XC}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$13,8^{\text{в}}$	$7,6^{\text{в}}$	$6,0^{\text{в}}$	0,80	1,8	$2,3^{12}$	1,3
3	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_4$	$7,5^{\text{в}}$	$4,2^{\text{в}}$	$2,9^{\text{в}}$	0,72	1,8	$2,6^{13}$	1,45

<sup>a</sup> X — заместитель, M — мостиковая группа; <sup>б</sup> приведено значение  $\rho^*$ ; <sup>в</sup> значение  $\rho^*$  в MeCN равно  $4,2^{24}$ ; <sup>г</sup> рассчитано, исходя из величин  $R^{\text{В}}, \text{Г}$  и  $\rho^{\text{В}}$ ; <sup>д</sup> значение  $\rho$  в MeCN и MeOH равно  $4,1^{\text{б}}$ , в ДМСО —  $3,8^{\text{б}}$ .

Обозначения:  $\alpha^{\text{НМ}} = (\rho^{\text{Г}} - \rho^{\text{НМ}})/(\rho^{\text{Г}} - \rho^{\text{В}})$ ;  $R^{\text{НМ}}, \text{Г} = \rho^{\text{Г}}/\rho^{\text{НМ}}$ ;  $R^{\text{В}}, \text{Г} = \rho^{\text{Г}}/\rho^{\text{В}}$ ;  $R^{\text{В}}, \text{НМ} = \rho^{\text{НМ}}/\rho^{\text{В}}$ .

Интересной особенностью аминов является то, что при построении зависимостей в координатах уравнения Тафта  $\rho K_{\text{д}} - \Sigma\sigma^*$  точки для первичных, вторичных и третичных аминов в газовой фазе в первом приближении ложатся на одну прямую<sup>9</sup>, а в воде образуют разные прямые<sup>79, 80</sup>; значения  $\rho K_{\text{д}}$  в воде растут в ряду  $\text{X}_3\text{NH}^+ < \text{X}_2\text{NH}_2^+ < \text{XNH}_3^+ < \text{NH}_4^+$ , что обычно объясняется<sup>9, 79-81</sup> образованием ВС с различным количеством атомов Н в аммоний-катионах. Согласно уже рассмотренным результатам, изменение гидратации замещенных аммоний-катионов должно определяться не ВС, а электростатической сольватацией, и зависимости  $\rho K_{\text{д}}$  от  $\Sigma\sigma^*$  для воды и нитрометана должны быть похожими. Этот вывод подтверждается данными<sup>27</sup>: расстояния между прямыми  $\rho K_{\text{д}} - \Sigma\sigma^*$  для  $\text{X}_3\text{NH}^+$ ,  $\text{X}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{XNH}_3^+$  близки для обоих растворителей. К таким же результатам приводит сравнение основности аминов в этих растворителях (см. гл. IV).

Следовательно, большая часть различий между прямыми  $\rho K_{\text{д}} - \Sigma\sigma^*$  для сопряженных кислот первичных, вторичных и третичных аминов обусловлена не количеством образующихся Н-связей  $\text{NH} \cdots \text{OH}_2$ , а электростатической сольватацией аммоний-катионов в воде; авторы<sup>11</sup> показали, что увеличение электростатической сольватации в ряду  $\text{X}_3\text{NH}^+ < \text{X}_2\text{NH}_2^+ < \text{XNH}_3^+ < \text{NH}_4^+$  можно объяснить уменьшением эффективного радиуса катионов, который обусловлен размерами катионов и степенью асимметричности зарядов в них.

Эти результаты показывают, что ослабление влияния заместителей на  $\rho K_{\text{д}}$  и дифференцирование основности серий  $\text{X}_3\text{N}$ ,  $\text{X}_2\text{NH}$ ,  $\text{XNH}_2$  при

\* Авторы<sup>15</sup> обнаружили, что на этой приблизительной прямой, общей для алкильных и полярных (электроотрицательных) заместителей, точки для алкилов группируются в прямые с повышенным наклоном, что наблюдается и для других серий как в газовой фазе<sup>9, 84</sup>, так и в растворах<sup>35, 85-88</sup>. В настоящее время установлено, что эффекты алкилов отличны по природе от индукционного влияния полярных заместителей<sup>1</sup>, и эффекты всех групп не должны описываться единым уравнением Тафта<sup>21, 35, 89-94</sup>, т. е. при построении зависимости  $\rho K_{\text{д}} - \Sigma\sigma^*$  особым эффектом ориентироваться на полярные заместители<sup>21, 35, 93, 94</sup>. Учитывая, что точки для аминов с полярными заместителями в газовой фазе не проявляют тенденции к образованию отдельных прямых, мы считаем наиболее разумным рассматривать корреляцию  $\Delta G_{\text{д}}^{\text{Г}} - \Sigma\sigma^*$  для аммоний-катионов как приблизительную единую прямую<sup>9</sup>, искаженную особыми эффектами углеводородных заместителей (например, эффектом поляризуемости алкилов<sup>9, 14, 85, 95</sup>). Несмотря на эти искажения, полученные таким образом<sup>9</sup> значения  $\rho^*$  в газовой фазе аминов (6,5) и спиртов (7,0), по-видимому, правильны, так как ориентировочная оценка передачи только индукционного эффекта в газовой фазе приводит к близким значениям  $\rho^*$  этих серий (повышение на ~15—20%, вычислено из данных<sup>85</sup>).



ТАБЛИЦА 4

Передача электронных эффектов заместителей в ОН-кислотах в различных средах

Номер серии	Кислоты <sup>а</sup> X—M—ОН	Мостиковая группа	$\rho_{\Gamma}$	$\rho_{\text{НМ}}$	$\rho^{\text{В}}$	$\alpha_{\text{НМ}}$	$R_{\text{НМ}}, \text{г}$	$R^{\text{В}}, \text{г}$	$R^{\text{В}}, \text{нм}$
4	ХОН	—	7,0 <sup>б</sup>	4,6 <sup>в</sup>	2,7 <sup>б</sup>	0,6	1,5	2,6	1,7
5	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ОН	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	15,0 <sup>с</sup>	4,5 <sup>д</sup>	2,2 <sup>с</sup>	0,82	3,3	6,8 <sup>10</sup>	2,0
6	ХСООН	СО	5,5 <sup>б</sup>	3,6 <sup>е</sup>	1,8 <sup>б</sup>	0,51	1,5	3,0	2,0
7	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> СООН	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> СО	10,6 <sup>10</sup>	2,55 <sup>ж</sup>	1,00	0,84	4,2	10,6	2,55

<sup>а</sup> X — заместитель, M — мостиковая группа; <sup>б</sup> приведено значение  $\rho^*$ ; <sup>в</sup> вместо  $\rho_{\text{НМ}}$  приведено значение  $\rho^*$  ДМСО, что допустимо, так как для ОН-кислот величины  $\rho$  ( $\rho^*$ ) в MeNO<sub>2</sub>, ДМСО, ДМФА близки (см. <sup>33</sup> и примечания <sup>д</sup>, <sup>е</sup>, <sup>ж</sup>); <sup>с</sup> рассчитано, исходя из величин  $R^{\text{В}}, \text{г}$  и  $\rho^{\text{В}}$ ; <sup>д</sup>  $\rho_{\text{MeCN}} = 4,5$ ;  $\rho_{\text{ДМФА}} = 4,5$ ;  $\rho_{\text{ДМСО}} = 4,3^{72}$ ; <sup>е</sup> значения  $\rho^*$  для MeCN, ДМФА и ДМСО равны 3,5<sup>24</sup>; <sup>ж</sup>  $\rho_{\text{MeCN}} = 2,4^{100}$ ; 2,6<sup>9</sup>;  $\rho_{\text{ДМФА}} = 2,35^{9,100}$ ;  $\rho_{\text{ДМСО}} = 2,5^{100}$ ; 2,6<sup>9</sup>.

Обозначения см. в табл. 3.

переходе от газовой фазы к воде определяется главным образом изменением неспецифической электростатической гидратации аммоний-катионов. Неожиданность данного вывода объясняется тем, что в большинстве работ (специально посвященных этой теме) вплоть до настоящего времени (см., например, <sup>17-20, 81, 95</sup>) утверждается, что указанные особенности поведения аминов в воде обусловлены образованием Н-связей  $\text{NH}^+ \cdots \text{OH}_2^+$ . Однако приведенные выше данные согласуются с данными Ауэ с сотр.<sup>11</sup>, которые пришли к выводу, что дополнительное (по сравнению с катионами металлов или  $\text{X}_4\text{N}^+$ ) взаимодействие иона  $\text{NH}_4^+$  с водой невелико и составляет  $\sim 2$  ккал/моль в расчете на 1 атом водорода, тогда как при последовательном переходе от  $\text{NH}_4^+$  к  $\text{Me}_4\text{N}^+$  уменьшение энергии гидратации  $\sim 6-8$  ккал/моль в расчете на 1 атом водорода.

Данные, приведенные ниже (см. табл. 5), подтверждают эти выводы. Действительно, разница энергий сольватации ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{MeNH}_3^+$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{Me}_3\text{NH}^+$  для растворителей, очень сильно отличающихся по способности к образованию Н-связей  $\text{NH}^+ \cdots \text{S}$ , варьирует в пределах 1—2 ккал/моль, причем, как и следовало ожидать, она немного увеличивается по мере усиления Н-связей  $\text{NH}^+ \cdots \text{S}$  в ряду нитрометан, вода, ДМСО).

Рассмотрение данных табл. 4 для нейтральных ОН-кислот показывает, что для них величина  $\alpha_{\text{НМ}}$  равна 0,5—0,8, т. е. значительная часть ослабления влияния заместителей на  $pK_{\text{д}}$  кислот НА при переходе от газовой фазы к воде обусловлена электростатической сольватацией ионов  $\text{A}^-$  в водной среде. Эта часть для бензойных кислот и фенолов составляет 80%. Следовательно, вопреки распространенному мнению <sup>10, 62</sup> Н-связи  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COO}^- \cdots \text{НОН}$  и  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^- \cdots \text{НОН}$  ответственные лишь за 1/5 уменьшения  $\rho$  при переходе газовая фаза → вода \*\*.

\* В работах <sup>15, 97</sup> высказывается мнение, что роль сольватации в изменении относительной основности аминов в воде невелика.

\*\* Недавно показано <sup>101</sup>, что взаимодействие замещенных пиридинисв и фенолятов с одной молекулой воды в газовой фазе (с образованием Н-связей  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}^+ \cdots \text{OH}_2^+$ ,  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^- \cdots \text{НОН}$ ) приводит к значительно (в  $\sim 5$  раз) меньшему ослаблению влияния заместителей, чем сольватация этих ионов в водном растворе.

ТАБЛИЦА 5

Энергии сольватации органических ионов, обусловленные зарядом,  
 $-\Delta G_c^S(I^\pm)_{эл+вс}$ , ккал/моль \*

Ион $N^\pm$	Вода	Нитрометан	Диметилсульфоксид
$NH_4^+$	80	71	86
$MeNH_3^+$	72 (8)	64 (7)	77 (9)
$Me_2NH_2^+$	65 (7)	58 (6)	69 (8)
$Me_3NH^+$	60 (5)	53 (5)	63 (6)
$C_6H_5NH^+$	58	50	60
$PhNH_3^+$	67	56	70
$Me_3PN^+$	52	44	51
$MeCOO^-$	83	74	70
$PhCOO^-$	76	67	64
$PhO^-$	78	69	66

\* Значения энергии сольватации вычислены по уравнениям (см. <sup>11, 39</sup>):  
 $\Delta G_c^S(BH^+)_{эл+вс} = \Delta G_d^r - \Delta G_d^S + \Delta G_c^S(H^+)$ ,  $\Delta G_c^S(A^-)_{эл+вс} = -\Delta G_d^r +$   
 $+\Delta G_d^S - \Delta G_c^S(H^+) + \Delta G_c^S(HA)_{вс}$ . Значения  $\Delta G_d^r$ ,  $\Delta G_d^S$  см. в табл.  
 2;  $\Delta G_c^B(H^+) = -260,5$  ккал/моль <sup>11</sup>,  $\Delta G_c^{NM}(H^+) = -240$  ккал/моль (см.  
 выше),  $\Delta G_c^{DMCO}(H^+) = -265$  ккал/моль (вычислено, исходя из  
 $lg \gamma_{H^+}^{B, DMCO}$  <sup>44</sup>, табл. 1). Используя данные <sup>39</sup> и приняв  $\Delta G_c^S(HA)_{вс}$  для  $PhNO_2$   
 и  $MeNO_2$  близкими к нулю (см. выше), имеем:  $\Delta G_c^B(HA)_{вс} \sim -5$  ккал/  
 /моль,  $\Delta G_c^{DMCO}(HA)_{вс} \sim -7$  ккал/моль. Точность абсолютных значений  
 $\Delta G_c^S(I^\pm)_{эл+вс}$  несколько ккал/моль, относительные величины верны в  
 пределах 1 ккал/моль. В скобках приведены эффекты каждой метильной  
 группы в аммоний-катионах.

Отметим, что авторы <sup>10</sup> судят о сольватации анионов в воде и АПР по тому, во сколько раз значение  $\rho^r$  больше, чем  $\rho^b$  и  $\rho^{АПР}$ . Но величина  $\rho^s$  является ничем иным, как  $\rho^r$ , уменьшенной за счет сольватации ионов растворителем; поэтому для выявления эффектов сольватации необходимо рассматривать не во сколько раз, а на сколько значения  $\rho^b$  и  $\rho^{АПР}$  уменьшились по сравнению с  $\rho^r$ . Так например, для серии  $XC_6H_4COOH$  ( $\rho^r$  10,6,  $\rho^{NM}$  2,55,  $\rho^b$  1,00) следует сравнивать не отношения  $\rho^r/\rho^b = 10,6/1 = 10,6$  и  $\rho^r/\rho^{NM} = 10,6/2,55 = 4,2$ , которые сильно отличаются, а разности  $\rho^r - \rho^b = 10,6 - 1,00 = 9,6$  и  $\rho^r - \rho^{NM} = 10,6 - 2,55 = 8,0$ , которые довольно близки.

Возможность сильного изменения электростатической сольватации анионов в АПР следует из данных работ <sup>102-104</sup>, где рассмотрена сольватация анионов галогенов,  $HO^-$ ,  $XC_6H_4O^-$ ,  $XC_6H_4COO^-$  в ДМСО, неспособном быть донором водорода при образовании ВС.

Существенная роль электростатической сольватации ионов  $A^-$ ,  $BH^+$  в уменьшении  $\delta rK_d$  при переходе от газовой фазы к воде обусловлена тем, что  $\sim 80\%$  всей энергии сольватации ионов в полярных растворителях (в частности, в воде) обусловлено их электростатической сольватацией <sup>16</sup>. Заместители X, усиливающие (или ослабляющие) локализацию заряда в органическом ионе, увеличивают (или уменьшают) как электростатическую сольватацию <sup>31</sup>, так и его сольватацию с помощью ВС <sup>19</sup>. Оба эти эффекта уменьшают  $\delta rK_d$ , однако гораздо бо́льшая

энергия электростатической сольватации ионов делает понятной ее значительную роль в ослаблении влияния заместителей X на  $pK_d$  в воде. Причина изменения электростатической сольватации становится ясной<sup>31, 105</sup> из рассмотрения уравнения Борна (4): введение заместителя, способствующего делокализации заряда (например, электроноакцептора в анион  $A^-$ ) приводит к увеличению эффективного радиуса иона и к соответствующему уменьшению электростатической сольватации иона. Этот эффект всегда направлен в сторону компенсации влияния заместителя на  $pK_d$ <sup>105</sup>.

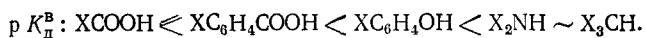
#### IV. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ СИЛУ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В АПРОТОННЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ВОДЕ

Из рассмотрения данных предыдущего раздела следует, что изменение силы кислот и их чувствительности к влиянию заместителей при переходе от газовой фазы к полярным растворителям определяется главным образом неспецифической электростатической сольватацией ионов. Однако при переходе из одного полярного растворителя в другой электростатическая сольватация ионов меняется очень мало<sup>16, 106</sup> и на первый план могут выйти различия в специфической сольватации ионов, которая в значительной степени обусловлена образованием ВС. Для выяснения роли ВС было бы интересно сравнить разные типы кислот в полярных растворителях с сильно отличающейся способностью к образованию ВС, например, воде, ДМСО и нитрометане:

ВС •	$A^- \cdots HS$	$BH^+ \cdots S$
Вода	с.	с.
Диметилсульфоксид	оч. сл.	оч. с.
Нитрометан	оч. сл.	оч. сл.

Экспериментальные данные, полученные в последние 10 лет для ДМСО и нитрометана (см. табл. 6, 7), позволяют провести такое сравнение<sup>107</sup>. Следует отметить, что, если бы специфическая сольватация ионов  $A^-$  и  $BH^+$  (уравнения (1), (2)) во всех растворителях отсутствовала или была бы одинаковой, то на графике зависимости  $pK_d^s$  от  $pK_d^{sl}$  точки для всех типов кислот в первом приближении должны были бы образовать единую прямую. Результаты сравнения  $pK_d$  для 15 серий нейтральных и катионных кислот кислорода, азота, фосфора и углерода в этих растворителях, приведенные на рис. 2—4 и табл. 6—8, показывают, что каждая структурная серия образует отдельную прямую, сдвинутую относительно других серий и имеющую наклон, отличный от единицы. Следовательно, для каждого класса кислот в данном растворителе характерна отличная от других классов энергия сольватации, зависящая от заместителей, причем различия в положении прямых для разных типов кислот довольно велики (до 10 ед.  $pK$ ; см. рис. 3).

Рассмотрение данных рис. 2 и табл. 6 для нейтральных кислот НА (серии 1—5) показывает, что по сдвигу относительно оси  $pK_d^n$  (например, при  $pK_d^{nm}=16$ ) кислоты располагаются в ряд:



Аналогичный ряд образуют кислоты НА при  $pK_d^{DMCO}=10$  на графике

\* Обозначения: с.— сильная, оч. сл.— очень слабая, оч. с.— очень сильная ВС.

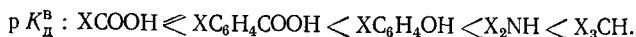
ТАБЛИЦА 6

Параметры зависимостей между  $pK_d$  кислот в нитрометане<sup>27-29, 65-68, 107-112</sup>  
и воде<sup>22, 73, 77, 113</sup>:  $pK_d^{HM} = R^B, HM pK_d^B + b$

Номер	Серия	$R^B, HM$	$b$	$r$	$s$	$n$	$pK_d^B$ при $pK_d^{HM} = 16$
Нейтральные кислоты							
1	$XC_6H_5OH^{107}$	$2,04 \pm 0,11$	$11,23$	$0,994$	$0,42$	6	2,3
2	$XC_6H_4COOH^{107}$	$2,61 \pm 0,11$	$8,44$	$0,993$	$0,20$	9	2,9
3	$XC_6H_4OH^{107}$	$1,94 \pm 0,09$	$6,24$	$0,997$	$0,24$	5	5,0
4	$X_2NH^a$	$1,1^b$	$7,4^b$	—	—	2	$8,1^b$
5	$X_3CH^a$	$1,2^b$	$4,8^b$	—	—	2	$7,8^b$
Катионные кислоты							
6	$X_3POH^+$	2,3	10,9	—	—	2	2,2
7	$X_3AsOH^{112}$	1,96	8,31	0,980	0,37	5	3,9
8	$X_2C=OH^d$	$1,85 \pm 0,06$	6,39	0,996	0,39	9	5,2
9	$XC_6H_4NOH^{107}$	$1,64 \pm 0,18$	7,61	0,982	0,45	5	5,1
10	$X(NH_2)_2C_3N_3H^{+e}$	$1,39 \pm 0,05$	5,67	0,995	0,14	9	7,4
11	$XC_6H_4NH^{107}$	$1,22 \pm 0,08$	5,77	0,996	0,25	13	8,4
12	$X_3PH^{107}$	$1,22 \pm 0,12$	4,76	0,991	0,53	4	9,2
13	$X_3NH^{жс}$	$1,35 \pm 0,04$	3,85	0,995	0,30	13	9,0
14	$X_2NH_2^{жс}$	$1,30 \pm 0,03$	3,56	0,997	0,27	12	9,6
15	$XNH_3^{жс}$	$1,26 \pm 0,01$	3,50	0,999	0,26	27	9,9

<sup>a</sup> Полинитроарилламины<sup>107</sup>; <sup>b</sup> приблизительные данные; <sup>c</sup> 9-замещенные флуорены<sup>107</sup>; <sup>d</sup>  $Et_3PO$  110, 113,  $PhCH=CHP(O)AlK_2$  111, 113, параметры прямой 6 близки к зависимости, вычисленной в<sup>107</sup>, исходя из корреляций  $pK_d^B$  (6) и  $pK_d^{HM}$  (6) с  $\Sigma \phi$ ; <sup>e</sup> пиридоны,  $(H_2N)_2CO$ , ДМФА,  $MeCONH_2$ , феноленон<sup>107</sup>; <sup>f</sup> 6-замещенные 2,4-диамино-симм-триазины<sup>109</sup>; <sup>жс</sup> алифатические и ароматические амины<sup>27, 65</sup>.

зависимости  $pK_d^{DMCO}$  от  $pK_d^B$  (рис. 3, табл. 7):



Такое поведение объясняется тем, что вода, в противоположность нитрометану и ДМСО, является сильным донором водорода при образовании Н-связей  $A^- \cdots NOH$ . Это приводит к дополнительной стабилизации в воде анионов с локализованным зарядом и к понижению  $pK_d$  в воде их сопряженных кислот. Так, наиболее низкие значения  $pK_d$  в воде имеют карбоновые кислоты, в сопряженных основаниях которых (карбоксилатах) заряд локализован на карбоксилатной группе; при переходе к фенолятам, где делокализация заряда увеличивается<sup>10, 29</sup>, Н-связь  $A^- \cdots NOH$  ослабляется и  $pK_d$  фенолов увеличивается. Еще менее прочна Н-связь  $A^- \cdots NOH$  в NH-кислотах (полонитроарилламины) и СН-кислотах (9-замещенные флуорены), где заряд в анионах еще сильнее делокализован в связи с меньшей электроотрицательностью атомов азота и углерода и «электрооттягивающим» действием нитрогрупп.

Известно, что усиление сольватации ионов с образованием ВС ослабляет влияние заместителей на  $pK_d$ <sup>3, 61</sup>, что должно приводить к по-

ТАБЛИЦА 7

Параметры зависимостей  $^{107}$  между  $pK_d$  кислот в ДМСО  $^{22, 26, 70, 72, 73, 100}$  и воде  $^{22, 73, 77}$ :  
 $pK_d^{ДМСО} = R^{в, ДМСО} pK_d^в + b$

Номер	Серия	$R^{в, ДМСО}$	$-b$	$r$	$s$	$n$	$pK_d^{в}$ при $pK_d^{ДМСО} = 10$
Нейтральные кислоты							
1	XCOOH	$1,94 \pm 0,07$	$-3,32$	0,999	0,09	3	3,4
2	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	$2,43 \pm 0,13$	$-0,61$	0,993	0,17	7	3,9
3	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	$2,14 \pm 0,10$	4,14	0,993	0,39	8	6,6
4	X <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> *	$1,55 \pm 0,15$	8,17	0,990	0,60	4	11,7
5	X <sub>3</sub> CH <sup>+</sup> *	$1,46 \pm 0,09$	8,52	0,997	0,67	4	12,7
Катионные кислоты							
13	X <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> *	$1,14 \pm 0,04$	3,03	0,999	0,21	3	11,4
14	X <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> *	$1,19 \pm 0,04$	2,94	0,997	0,30	7	10,9
15	XNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> *	$1,18 \pm 0,02$	1,67	0,999	0,14	6	9,9

\* См. а, в, жс в табл. 6.

ТАБЛИЦА 8

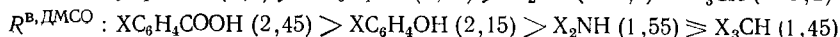
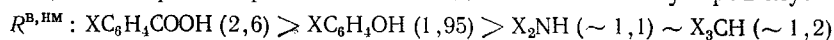
Параметры зависимостей  $^{107}$  между  $pK_d$  кислот в нитрометане  $^{28, 29, 65, 107}$  и ДМСО  $^{22, 26, 70, 72, 73, 100, 107}$ :  $pK_d^{НМ} = R^{ДМСО, НМ} pK_d^{ДМСО} + b$

Номер	Серия	$R^{ДМСО, НМ}$	$b$	$r$	$s$	$n$	$pK_d^{ДМСО}$ при $pK_d^{НМ} = 16$
Нейтральные кислоты							
1	XCOOH	$0,99 \pm 0,16$	8,30	0,987	0,43	3	7,8
2	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	$1,13 \pm 0,06$	7,23	0,994	0,18	7	7,8
3	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	$0,94 \pm 0,05$	9,54	0,997	0,26	4	6,9
4	X <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> *	0,8**	13,6**	—	—	2	3,0**
5	X <sub>3</sub> CH <sup>+</sup> *	1,0**	13,0**	—	—	2	3,3**
Катионные кислоты							
13	X <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> *	$1,08 \pm 0,05$	8,47	0,994	0,38	7	7,0
14	X <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> *	$1,08 \pm 0,01$	6,73	1,000	0,11	7	8,6
15	XNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> *	$1,12 \pm 0,01$	4,81	1,000	0,13	6	10,0

\* См. а, в, жс в табл. 6.

\*\* Приблизительные данные.

вышению наклона  $R$  зависимостей  $pK_d^{НМ}$  и  $pK_d^{ДМСО}$  от  $pK_d^в$ . Из данных табл. 6, 7 видно, что величины  $R^{в, НМ}$  и  $R^{в, ДМСО}$  для всех серий (кроме XCOOH)\* в первом приближении подчиняются этому правилу:



\* Причина уменьшения угла наклона для серии XCOOH по сравнению с XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH рассмотрена в гл. V.

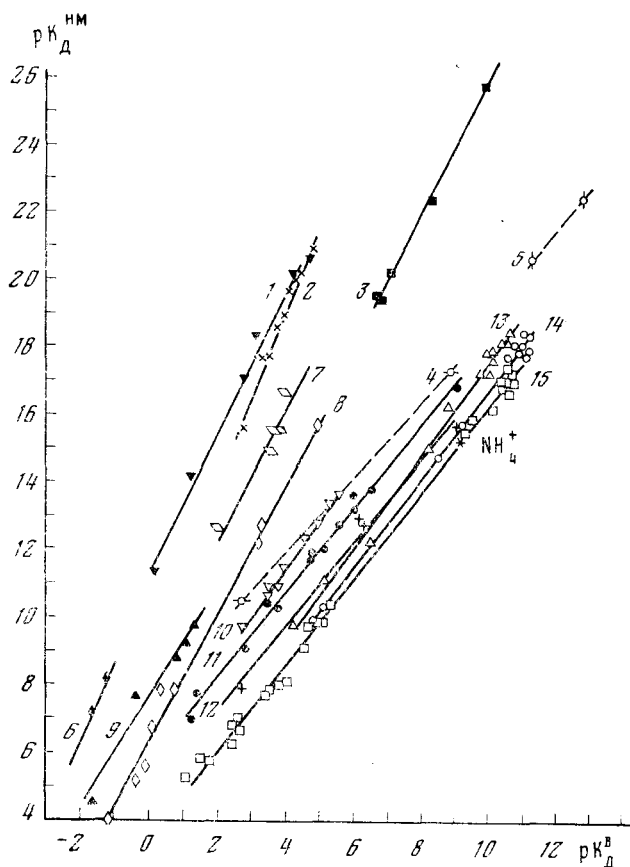


Рис. 2. Зависимость между  $pK_d$  в нитрометане и воде<sup>65, 107, 109, 112</sup>; 1—15 см. табл. 6

Учитывая очень слабую способность нитрометана и ДМСО быть донорами водорода при образовании ВС, можно ожидать, что на графике зависимости  $pK_d$  в этих растворителях (рис. 4) точки для всех нейтральных кислот должны ложиться на одну прямую с тангенсом угла наклона, близким к 1. Рассмотрение рис. 4 показывает, что это предсказание выполняется только для кислородных кислот: сери  $\text{ХСООН}$ ,  $\text{ХС}_6\text{Н}_4\text{СООН}$ ,  $\text{ХС}_6\text{Н}_4\text{ОН}$  дают близко расположенные прямые с наклоном  $\sim 1$ . Что же касается  $\text{NH}$ - и  $\text{СН}$ -кислот, то их  $pK_d$  в ДМСО значительно понижены в сравнении с  $\text{ОН}$ -кислотами. По-видимому, исследованные  $\text{NH}$ - и  $\text{СН}$ -кислоты, образующие анионы с сильно делокализованным зарядом, дополнительно стабилизированы в ДМСО за счет дисперсионного взаимодействия<sup>3</sup>, которое обусловлено повышенной поляризуемостью ДМСО по сравнению с нитрометаном<sup>2</sup>. Такое предположение согласуется с известными данными о том, что дисперсионная стабилизация карбанионов в ДМСО может привести к понижению  $pK_d$  в ДМСО  $\text{СН}$ -кислот на несколько ед.  $pK$ <sup>61</sup>. Этот фактор должен действовать и в корреляции между  $pK_d$  в ДМСО и воде (рис. 3), где он вместе с фактором образования  $\text{Н}$ -связи  $\text{А}^-\cdots\text{НОН}$  приводит к понижению  $pK_d$  в ДМСО  $\text{NH}$ - и  $\text{СН}$ -кислот до 12 ед.  $pK$  по сравнению с  $\text{ОН}$ -кислотами.

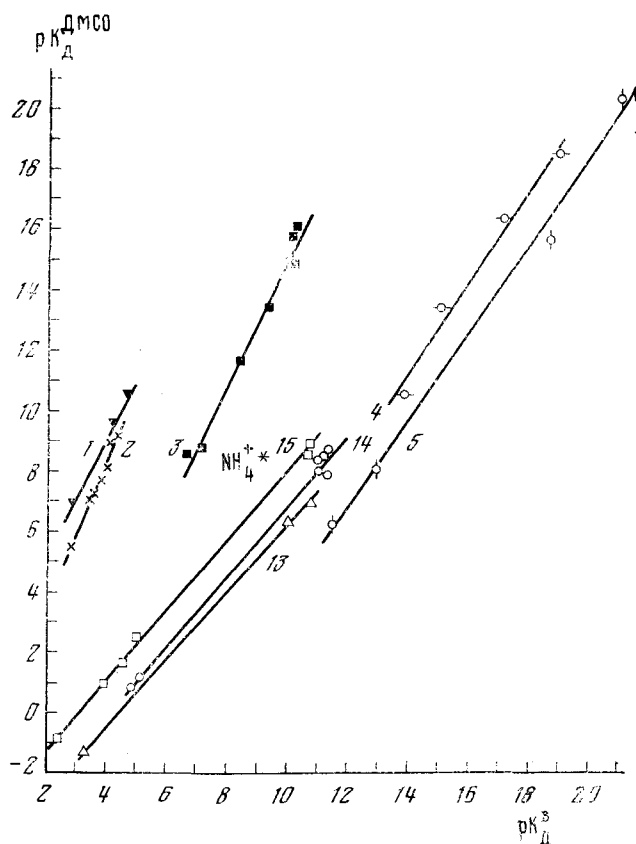


Рис. 3. Зависимость между  $pK_d$  в диметилсульфоксиде и воде<sup>65, 107</sup>; 1—5, 13—15 см. табл. 7

Переходя к рассмотрению катионных кислот  $\text{ВН}^+$ , отметим, что, согласно результатам предыдущей главы, Н-связи  $\text{NH}\cdots\text{ОН}_2$  не должны играть большой роли в увеличении значений  $pK_d^{\text{в}}$  в ряду  $\text{X}_2\text{NH}^+ < \text{X}_2\text{NH}_2^+ < \text{XNH}_3^+ < \text{NH}_4^+$ . Рассмотрение зависимости  $pK_d^{\text{нм}}$  от  $pK_d^{\text{в}}$  для  $\text{NH}$ -кислот (рис. 2, серии 13—15) подтверждает этот вывод, так как первичные, вторичные и третичные амины образуют сравнительно близко лежащие прямые (расстояние между ними составляет 0,3—0,5 ед.  $pK$ , в то время как между прямыми  $pK_d^{\text{н}} - \Sigma\sigma^+$  расстояние равно 1,1—2,5 ед.  $pK$ ). Для ДМСО, который является более сильным, чем вода, акцептором водорода при образовании ВС, влияние числа Н-связей  $\text{NH}\cdots\text{OSMe}_2$  более заметно: при построении зависимостей  $pK_d^{\text{нм}}$  от  $pK_d^{\text{ДМСО}}$  и  $pK_d^{\text{ДМСО}}$  от  $pK_d^{\text{в}}$  прямые для аминов сдвинуты по оси  $pK_d^{\text{ДМСО}}$ , так что величины  $pK_d^{\text{ДМСО}}$  убывают в ряду:  $\text{NH}_4^+ > \text{XNH}_3^+ > \text{X}_2\text{NH}_2^+ > \text{X}_3\text{NH}^+$  (рис. 3, 4).

В противоположность  $\text{ОН}$ -кислотам, где при переходе от воды, образующей Н-связи  $\text{А}\cdots\text{НОН}$ , к АПР, неспособным к такой сольватации, наблюдается существенное увеличение чувствительности к влиянию заместителей ( $R^{\text{в,с}} = 2,0\text{—}2,6$ , если S — нитрометан, ДМСО, ацетонитрил, ДМФА (табл. 4, <sup>72, 160</sup>), для  $\text{NH}$ -кислот различие между водой

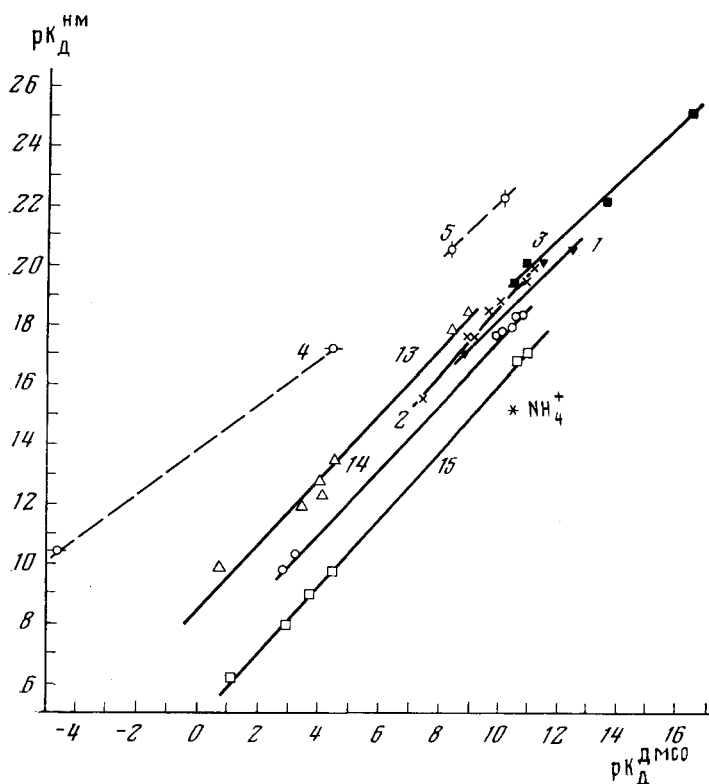


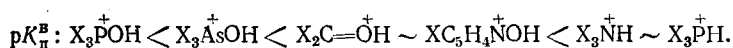
Рис. 4. Зависимость между  $pK_d$  в нитрометане и диметилсульфоксиде <sup>65, 107</sup>; 1—5, 13—15 см. табл. 8

и нитрометаном, очень сильно отличающимися по способности к образованию Н-связи  $\overset{+}{N}H \cdots S$ , невелико ( $R^{в, нм}$  1,3—1,4 (табл. 3)). Кроме того, уменьшение  $R^{в, с}$  для  $\overset{+}{N}H$ -кислот в ряду ацетонитрил (1,3 — вычислено из данных <sup>65</sup>)  $\sim$  нитрометан (1,3)  $>$  ДМСО (1,17)  $>$  вода (1,0) хорошо согласуется с небольшим ростом диэлектрической постоянной растворителей в этой последовательности (табл. 1). Полученные данные подтверждают вывод об очень незначительной роли Н-связей  $\overset{+}{N}H \cdots OH_2$  в уменьшении  $\delta pK_d$   $\overset{+}{N}H$ -кислот в водной среде. Повышенная энергия ВС анионов ОН-кислот ( $XO^- \cdots \overset{+}{N}OH$ ,  $XCOO^- \cdots \overset{+}{N}OH$ ) по сравнению с энергией Н-связи  $\overset{+}{N}H \cdots OH_2$ , по-видимому, объясняется значительной локализацией отрицательного заряда на одном или двух электроотрицательных атомах кислорода в этих анионах, тогда как в  $\overset{+}{N}H$ -кислотах положительный заряд либо распределен между четырьмя атомами водорода в  $\overset{+}{N}H_4$ , либо делокализован за счет заместителя в  $X_n\overset{+}{N}H_{4-n}$  (например, для  $Me_3\overset{+}{N}H$  заряд на группе  $\overset{+}{N}H$  равен всего 0,3 <sup>114</sup>). То, что относительные величины  $pK_d$  в воде для катионов пиридиния на 0,6—1,0 ед.  $pK$  ниже, чем для третичных аммоний-катионов (рис. 2, серии 11, 13), вероятно, обусловлено различием в способности оснований к образованию ВС: связь  $\geq N \cdots \overset{+}{N}OH$  более выгодна, чем  $X_3N \cdots \overset{+}{N}OH$ . Этот вывод согласуется с результатами <sup>115</sup> изучения образования комплексов пиридинов и третичных аминов с *n*-фторфенолом.



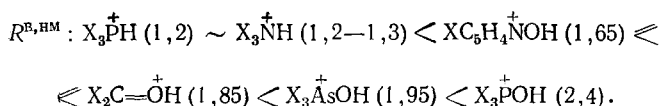
Основность в воде замещенных 2,4-диамино-*симм.*-триазинов (рис. 2, серия 10, протон присоединяется по ядерному атому азота <sup>109</sup>) еще на 0,4—0,7 *ед.* *pK* ниже, что, по-видимому, объясняется повышенной стабилизацией оснований в воде за счет образования связей N...НОН с несколькими атомами азота гетероцикла и аминогрупп; энергия этих ВС после протонирования должна сильно уменьшиться. Полученные результаты показывают, что в пределах одного и того же типа кислот положение прямых для кислот различающегося строения может определяться различием в сольватации частиц, не имеющих формального заряда.

Рассмотрение зависимостей  $pK_{\text{д}}^{\text{нм}}$  от  $pK_{\text{д}}^{\text{в}}$  для катионных кислот  $\text{ВН}^+$  различных типов (рис. 2, серии 6—13) показывает, что они сдвинуты вдоль оси  $pK_{\text{д}}^{\text{в}}$ , образуя ряд:



Следует отметить, что, в отличие от  $\text{N}^+\text{Н}$ - и  $\text{P}^+\text{Н}$ -кислот, сопряженные основания  $\text{OH}^+$ -кислот ( $\text{Э}=\text{O} \leftrightarrow \text{Э}^+-\text{O}^-$ , где  $\text{Э} = \text{P}, \text{As}, \text{N}, \text{C}$ ) несут значительный частичный отрицательный заряд, локализованный на электроотрицательном атоме кислорода, который не может быть стабилизирован за счет образования ВС с нитрометаном, а в воде очень хорошо сольватируется с образованием связи  $\text{Э}^+-\text{O}^-\cdots\text{НОН}$ . В результате этого  $\text{OH}^+$ -кислоты имеют в воде дополнительно повышенную кислотность по сравнению с  $\text{N}^+\text{Н}$ - и  $\text{P}^+\text{Н}$ -кислотами. Увеличение кислотности в воде в ряду  $\text{OH}^+$ -кислот:  $\text{N}^+\text{ОН} \sim \text{C}^+\text{ОН} < \text{As}^+\text{ОН} < \text{P}^+\text{ОН}$ , очевидно, объясняется усилением стремления к образованию Н-связей  $\text{Э}^+-\text{O}^-\cdots\text{НОН}$  в ряду оснований:  $\text{N}^+-\text{O}^- \sim \text{C}=\text{O} < \text{As}=\text{O} < \text{P}=\text{O}$ . Этот ряд согласуется с относительным увеличением прочности ВС рассматриваемых оснований с *n*-фторфенолом; например, при  $pK_{\text{д}}^{\text{в}} \sim 0$  величины энтальпии образования комплексов с *n*-фторфенолом составляют:  $\text{N}^+-\text{O}^-$  (6,7)  $\ll$   $\text{C}=\text{O}$  (7,0—7,1)  $<$   $\text{P}=\text{O}$  (8,7 ккал/моль) <sup>116</sup>.

Наклон зависимостей  $pK_{\text{д}}^{\text{нм}}$  от  $pK_{\text{д}}^{\text{в}}$  катионных кислот  $\text{ВН}^+$ , как и следовало ожидать, растет по мере усиления гидратации сопряженных оснований с помощью Н-связей  $\text{В}\cdots\text{НОН}$  (табл. 6):



Таким образом, из сравнения силы органических кислот  $\text{НА}$ ,  $\text{ВН}^+$  различного строения в воде, ДМСО и нитрометане видно, что Н-связи  $\text{А}\cdots\text{НОН}$ ,  $\text{В}\cdots\text{НОН}$  оказывают заметное влияние на значения их  $pK_{\text{д}}$ , увеличивая кислотность и ослабляя чувствительность к эффектам заместителей по мере усиления ВС, которое связано с ростом локализации отрицательного заряда в сопряженных основаниях  $\text{А}^-$  и  $\text{В}$ ; влияние, оказываемое Н-связью  $\text{ВН}^+\cdots\text{ОН}_2$ , намного меньше. Повышенная кислотность СН- и NH-кислот в ДМСО согласуется с дополнительной дисперсионной стабилизацией анионов с делокализованным зарядом в этом растворителе.

### V. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПЕРЕДАЧУ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ МОСТИКОВЫЕ ГРУППЫ

В табл. 3, 4 приведены значения  $R^{b, r}$ , характеризующие ослабление передачи электронных эффектов заместителей на реакционный центр при переходе от газовой фазы к воде, а также величины  $R^{nm, r}$  и  $R^{b, nm}$ . Эти данные<sup>65</sup> показывают, что значения  $R^{b, r}$  растут по мере увеличения размеров мостиковой группы  $M$  в сериях 1, 2, 3; 4, 5; 6, 7 (табл. 3, 4). Особенно сильно увеличиваются значения  $R$  в нейтральных кислотах НА: введение фениленовой мостиковой группы приводит к росту  $R^{b, r}$  в 2,6—3,5 раза ( $R^{nm, r}$  в 2—3 раза). Если карбоновые кислоты рассматривать как ОН-кислоты с мостиковой группой СО, то, несмотря на различающиеся реакционные центры, в ряду серий Х—М—ОН, где  $M = \text{—}, \text{CO}, \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$  величины  $R^{b, r}$  монотонно возрастают (табл. 4). Увеличение значений  $\delta rK_d^r / \delta rK_d^b$  с ростом  $n$  обнаружено также для соединений  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $n = 1, 2, 3$ <sup>14</sup>.

Приведенные данные показывают, что обсуждаемый эффект носит, вероятно, общий характер. Он может быть качественно объяснен<sup>14</sup> на основании теории Кирквуда — Вестхаймера<sup>21</sup>, учитывающей эффективную диэлектрическую постоянную среды, находящейся между заместителем и заряженным реакционным центром: чем дальше полярный заместитель отстоит от заряженного центра, тем большая часть его взаимодействия с зарядом будет осуществляться через растворитель, причем эффективная диэлектрическая постоянная пространства, передающего влияние заместителя, будет приближаться к диэлектрической постоянной растворителя. С позиции данной теории понятно более сильное увеличение значений  $R^{b, r}$ , чем  $R^{nm, r}$  в сериях 4, 5 и 6, 7 в табл. 4, а также сравнительно небольшое, но заметное повышение (в  $\sim 1,2$  раза) величин  $R^{b, nm}$  в тех же сериях.

Приведенные данные имеют непосредственное отношение к вопросу о зависимости трансмиссионного коэффициента  $\pi'$  (характеризующего электронную проводимость мостиковой группировки  $M$ <sup>117</sup>) от среды. Согласно исходному предположению, величина  $\pi'$  определяется строением мостика  $M$  и не должна зависеть от среды<sup>118–120</sup>, ряд экспериментальных данных согласуется с этой гипотезой<sup>117, 121</sup>, другие — противоречат ей<sup>35, 122</sup>. Приведенные выше результаты\* показывают, что в общем случае электронная проводимость группы  $M$  не может быть независимой от среды, в которой она определяется; она должна оставаться неизменной лишь в средах со сравнительно близкими диэлектрическими постоянными.

\* \* \*

Представленные в настоящем обзоре данные показывают, что сравнение  $rK_d$  замещенных органических кислот в газовой фазе и воде с  $rK_d$  в апротонных полярных растворителях (в частности, в нитрометане) позволяет получить важные сведения об особенностях сольватации этих соединений. Так, из приведенных результатов видна решающая роль неспецифической электростатической гидратации ионов  $A^-$  и  $\text{ВН}^+$  в ослаблении действия заместителей на  $rK_d$  аммоний-, анилий-, пи-

\* Исходя из соотношения  $r_I = 6,23 \rho^*$  (вытекающего из  $\sigma^* = 6,23 \sigma_I$ <sup>117</sup>), можно числить значения  $r_I$  серий 1, 4, 6; с учетом того, что величины  $\rho_I$  серий 5, 7<sup>9</sup> (и, вероятно, 3) близки к значениям  $\rho$  табл. 3, 4, это позволяет найти трансмиссионный коэффициент  $\pi'$ , характеризующий передачу индукционного эффекта через фениленовую группу; например,  $\pi'(\text{C}_6\text{H}_4) = \rho_I(7)/\rho_I(6) \sim \rho(7)/6,23 \rho^*(6)$ . Отсюда следует, что отношение значений  $\pi'$  в двух средах равно отношению величин  $R$  рассматриваемых серий в тех же средах.

ридиний-катионов, бензойных кислот, фенолов при переходе от газовой фазы к воде и в дифференцировании основности первичных, вторичных и третичных аминов в воде. Выяснено влияние ВС на кислотно-основные свойства в воде органических соединений различных типов; найдено, что при одинаковых константах протонирования склонность заряженных и дипольных частиц А<sup>-</sup> и В к образованию Н-связей А...  
...НОН, В...НОН растет с локализацией заряда:  $X_3C^- \ll X_2N^- < < X_3C_6H_4O^- < X_3C_6H_4COO^-$  и  $X_3P \sim X_3N < X_3C_5H_4N^+O^- \sim X_2C=O < X_3As=O < X_3P=O$ . Показана роль дисперсионной сольватации анионов с делокализованным зарядом ( $X_3C^-$ ,  $X_2N^-$ ) в таком растворителе как ДМСО. Для различных НН- и ОН-кислот обнаружено значительное возрастание отношения  $\rho^+/ \rho^0$  с увеличением размеров мостиковой группы, что качественно согласуется с теорией Кирквуда — Вестхаймера и указывает на зависимость электронной проводимости мостиковых групп от среды.

Нет сомнений в том, что развивающееся высокими темпами изучение кислотно-основных свойств в газовой фазе и неводных растворителях позволит в будущем выяснить новые закономерности сольватации органических молекул, имеющие большое значение для объяснения и прогнозирования реакций, которые представляют интерес не только в теоретическом плане, но и играют важную роль в промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Успехи химии, 48, 1523 (1979).
2. А. J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969).
3. Л. М. Эпштейн, Успехи химии, 48, 1600 (1979).
4. Дж. Гордон, Органическая химия растворов электролитов, «Мир», М., 1979, стр. 379.
5. М. И. Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
6. J. B. Cumming, P. Kebarle, Canad. J. Chem., 56, 1 (1978).
7. К. Hiraoka, R. Yamdagni, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 95, 6833 (1973).
8. R. Yamdagni, T. B. McMagon, P. Kebarle, Там же, 96, 4035 (1974).
9. И. А. Конпель, М. М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., 11, 985 (1975).
10. Т. В. McMagon, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 99, 2222 (1977).
11. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, 98, 318 (1976).
12. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Ch. L. Liotta, C. J. Alexander, H. P. Hopkins, Там же, 98, 854 (1976).
13. K. D. Summerhaus, S. K. Pollack, R. W. Taft, W. J. Hehre, Там же, 99, 4585 (1977).
14. R. W. Taft, in Proton-Transfer Reactions, ed. E. Caldin, V. Gold, Chapman, London, 1975, p. 31.
15. А. Ф. Попов, Ж. П. Пискунова, в сб. Проблемы физико-органической химии, «Наукова думка», Киев, 1978, стр. 3.
16. A. J. Parker, Electrochim. Acta, 21, 671 (1976).
17. E. M. Arnett, B. Chawla, L. Bell, M. Taagepera, W. J. Hehre, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 99, 5729 (1977); 101, 7141 (1979).
18. R. W. Taft, J. F. Wolf, J. L. Beauchamp, G. Scorrano, E. M. Arnett, Там же, 100, 1240 (1978).
19. E. M. Arnett, in Proton-Transfer Reactions, ed. E. Caldin, V. Gold, Chapman, London, 1975, p. 79.
20. E. M. Arnett, G. Scorrano, Adv. Phys. Org. Chem., 13, 83 (1976).
21. J. Hine, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, Wiley, N. Y., 1975, p. 35, 94, 204.
22. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, ред. В. А. Пальм, т. 1(1), М., 1975.
23. М. К. Chantooni, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 79, 1176 (1975).
24. М. Пейнс, Ю. Б. Конпель, В. О. Пухл, Н. А. Конпель, Реакц. способн. орг. соед., 12, 207 (1976).
25. C. D. Ritchie, in Solute-Solvent Interactions, ed. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, Dekker, N. Y., 1976, p. 229.
26. Б. А. Королев, Т. В. Левандовская, М. В. Горелик, Ж. общ. химии, 48, 157 (1978).

27. Б. А. Корольев, М. А. Мальцева, А. И. Тарасов, В. А. Васнев, Там же, 44, 864 (1974).
28. Б. А. Корольев, Е. И. Кашковская, Там же, 49, 909 (1979).
29. Б. А. Корольев, Е. И. Кашковская, Там же, 49, 2360 (1979).
30. С. М. Criss, М. Salomon, in *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, ed. A. K. Covington, T. Dickinson, Plenum Press, N. Y., 1973, p. 253.
31. Т. В. McMagon, Р. Kebab, J. Am. Chem. Soc., 98, 3399 (1976).
32. J. Badoz-Lambling J. C. Bardin, *Electrochim. Acta*, 19, 715 (1974).
33. I. M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, 46, 1992 (1974).
34. Р. Белл, Протон в химии, «Мир», М., 1977, стр. 81.
35. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1977, стр. 106, 133, 258, 332.
36. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», М., 1971, стр. 30.
37. U. Mayer, *Coord. Chem. Rev.*, 21, 159 (1976).
38. R. H. Erlich, A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc., 93, 5620 (1971).
39. T. Ogata, T. Fujisawa, N. Tanaka, H. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 2759 (1976).
40. И. А. Конпель, А. И. Паю, Реакц. способн. орг. соед., 11, 121 (1974).
41. A. G. Burden, G. Collier, J. Shorter, J. Chem. Soc., *Perkin Trans. II*, 1976, 1627.
42. L. I. Bellamy, H. E. Hallam, R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1120 (1958).
43. E. Greinacher, W. Luttkie, R. Mecke, *Z. Elektrochem.*, 59, 23 (1955).
44. Р. J. Krueger, H. D. Mettee, *Canad. J. Chem.*, 42, 288 (1964).
45. R. S. Drago, B. Wayland, R. L. Carlson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3125 (1963).
46. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Phys. Chem., 76, 2024 (1972).
47. D. Bauer, A. Foucquilt, *J. Electroanal. Chem.*, 67, 19 (1976).
48. R. L. Benoit, C. Louis, in *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, ed. J. J. Lagowski, v. VA, N. Y., 1978, p. 64.
49. W. J. De Witte, L. Liu, E. Mei, J. L. Dye, A. I. Popov, J. *Solution Chem.*, 6, 337 (1977); *Spectrochim. Acta*, 31A, 697 (1975).
50. A. A. Orr, J. *Paint. Technol.*, 47, 45 (1975).
51. Е. А. Каневский, В. Б. Ренгевич, Г. Р. Павловская, ДАН СССР, 238, 619 (1978).
52. Л. Н. Балятинская, Т. В. Курченко, Ж. общ. химии, 46, 1113 (1976).
53. А. В. Иогансен, Теор. экс. химия, 7, 302, 312 (1971).
54. M.-L. Josien, N. Fuson, J. Chem. Phys., 22, 1169 (1954).
55. M. D. Joesten, L. J. Shaad, *Hydrogen Bonding*, Dekker, N. Y., 1974, p. 197.
56. H. E. Hallam, T. C. Ray, *Nature*, 189, 915 (1961).
57. M. A. Coplan, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 68, 1181 (1964).
58. P. Walden, E. J. Birr, *Z. Phys. Chem.*, A163, 321 (1933).
59. W. F. Baitinger, P. von R. Schleyer, T. S. S. R. Murty, L. Robinson, *Tetrahedron*, 20, 1635 (1964).
60. Л. А. Яновская, Современные теоретические основы органической химии, «Химия», М., 1978, стр. 207.
61. C. D. Ritchie, in *Solute-Solvent Interactions*, ed. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, Dekker, N. Y., 1969, p. 219.
62. J. B. Cumming, M. A. French, P. Kebab, J. Am. Chem. Soc., 99, 6999 (1977).
63. C. Agami, *Bull. soc. chim. France*, 1974, 869.
64. D. H. Aue, L. D. Betowski, W. R. Davidson, M. T. Bowers, P. Beak, J. Lee, J. Am. Chem. Soc., 101, 1361 (1979).
65. Б. А. Корольев, Ж. общ. химии, 49, 2366 (1979).
66. Б. А. Корольев, Л. А. Осмоловская, К. М. Дюмаев, Там же, 48, 2358 (1978).
67. Б. А. Корольев, Б. И. Степанов, Изв. вузов, химия и хим. технол., 11, 1193 (1968).
68. Б. А. Корольев, Л. А. Осмоловская, К. М. Дюмаев, Ж. общ. химии, 49, 898 (1979).
69. J. F. Coetzee, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 4, 45 (1967).
70. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, S. Bhowmik, J. Am. Chem. Soc., 90, 23 (1968).
71. М. К. Chantooni, I. M. Kolthoff, Там же, 92, 7025 (1970).
72. М. К. Chantooni, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 80, 1306 (1976).
73. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, ред. В. А. Пальм, т. 2(1), М., 1976.
74. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, H. Smagowski, *Anal. Chem.*, 42, 1622 (1970).
75. J.-J. Delrieux, D. Nicole, J. Chem. Research (M.), 1978, 2762.
76. F. M. Jones, E. M. Arnett, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 11, 263 (1974).
77. А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», М., 1964.
78. E. M. Arnett, L. E. Small, J. Am. Chem. Soc., 99, 808 (1977).
79. H. K. Hall, Там же, 79, 5441 (1957).
80. E. Folkers, O. Runquist, J. Org. Chem., 29, 830 (1964).
81. F. E. Condon, J. Am. Chem. Soc., 87, 4485 (1965).

82. A. Fisher, W. J. Galloway, J. Vaughan, J. Chem. Soc., 1964, 3591.  
83. A. I. Biggs, R. A. Robinson, Там же, 1961, 388.  
84. J. F. Wolf, R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. McIver, J. C. Beauchamp, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 99, 5417 (1977).  
85. R. W. Taft, M. Taagepera, J. L. M. Abboud, J. F. Wolf, D. J. De Frees, W. J. Hehre, J. E. Bartmess, R. T. McIver, Там же, 100, 7765 (1978).  
86. А. П. Греков, В. В. Шевченко, Реакц. способн. орг. соедин., 5, 47 (1968).  
87. А. Э. Пухл, В. О. Пухл, А. И. Тальвик, Там же, 2, 173 (1965).  
88. Б. А. Трофимов, И. С. Емельянов, Там же, 7, 564 (1970).  
89. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 99, 5687 (1977).  
90. F. G. Bordwell, J. E. Bartmess, J. A. Hautala, J. Org. Chem., 43, 3095 (1978).  
91. F. G. Bordwell, H. E. Fried, Tetrahedron Letters, 13, 1121 (1977).  
92. C. A. Grob, M. G. Schlegeler, Helv. Chim. Acta, 59, 264 (1976).  
93. C. D. Ritchie, J. Phys. Chem., 65, 2091 (1961).  
94. C. D. Ritchie, W. F. Sager, Progr. Phys. Org. Chem., 2, 323 (1964).  
95. J. I. Brauman, L. K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 92, 5986 (1970).  
96. И. М. Кошкина, в сб. Современные проблемы органической химии, вып. 2, Изд. ЛГУ, Л., 1971, стр. 92.  
97. Н. Г. Корженевская, Г. Д. Тицкий, Е. В. Титов, Укр. хим. ж., 45, 350 (1979).  
98. И. А. Конпель, Л. А. Марецкая, Ю. Б. Конпель, В. О. Пухл, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 86 (1977).  
99. И. А. Конпель, М. М. Карельсон, В. А. Пальм, Там же, 10, 497 (1973).  
100. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Am. Chem. Soc., 93, 3843 (1971).  
101. W. R. Davidson, J. Sunner, P. Kebarle, Там же, 101, 1675 (1979).  
102. E. M. Arnett, L. E. Small, D. Oancea, D. Johnston, Там же, 98, 7346 (1976).  
103. E. M. Arnett, D. E. Johnston, L. E. Small, D. Oancea, Faraday Symp. Chem. Soc., 1975, № 10, 20.  
104. E. M. Arnett, L. E. Small, R. T. McIver, J. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 96, 5638 (1974).  
105. P. Kebarle, in Environmental Effects on Molecular Structure and Properties, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1976, p. 81.  
106. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Phys. Chem., 77, 527 (1973).  
107. Б. А. Королев, Ж. общ. химии, 50, 841 (1980).  
108. Б. А. Королев, М. А. Мальцева, Там же, 46, 1605 (1976).  
109. Б. А. Королев, М. А. Мальцева, Там же, 43, 1556 (1973).  
110. Б. И. Степанов, Б. А. Королев, А. И. Боканов, Там же, 39, 316 (1969).  
111. В. В. Якишин, М. И. Тымонюк, Л. И. Сокальская, Б. Н. Ласкорин, ДАН СССР, 247, 128 (1979).  
112. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Н. А. Любосветова, Б. Д. Чернокальский, Ж. общ. химии, 47, 1118 (1977).  
113. Н. К. Скворцов, Г. Ф. Терещенко, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, 43, 981 (1973).  
114. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 98, 311 (1976).  
115. H. B. Yang, R. W. Taft, Там же, 93, 1310 (1971).  
116. E. M. Arnett, E. Mitchell, T. Murthy, Там же, 96, 3875 (1974).  
117. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. РГУ, Ростов, 1966, стр. 56, 185.  
118. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 21, 415 (1953).  
119. Si-Jung Yeh, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 81, 3287 (1959).  
120. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069 (1961).  
121. Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Б. Н. Беспалый, Укр. хим. ж., 39, 1020 (1973).  
122. Р. С. Чешко, Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Нгуен-Тхи-Тхань, Там же, 39, 184 (1973).

Научно-исследовательский институт органических  
полупродуктов и красителей (НИОПик), Москва