

УДК 547.551.5547.74/79 : 543.241.5 : 541

РАВНОВЕСНАЯ NH-КИСЛОТНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Петров Э. С.

Рассмотрены литературные данные последнего десятилетия по кислотности связи N—H органических соединений в среде апротонных растворителей и в газовой фазе. На основе результатов исследований протолитических равновесий в среде диметилсульфоксида обсуждено влияние структурных факторов на равновесную NH-кислотность ариламинов, карбоксаминов, сульфонаминов, полифторарилсодержащих соединений, гетероциклов и ацидифицирующие эффекты электроноакцепторных заместителей при NH-кислотном центре. Рассмотрен также вопрос о влиянии факторов стабилизации N-анионов в растворе (специфической сольватации, ионной ассоциации) на относительную силу NH-кислот. Приведены данные исследований NH-кислотности в газовой фазе.

Библиография — 103 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1974
II. Равновесная NH-кислотность органических соединений в диметилсульфоксиде	1975
III. Влияние среды на силу NH-кислот	1985
IV. NH-кислотность в газовой фазе	1988

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения, связи N—H, которых участвуют в протолитическом равновесии, можно рассматривать как NH-кислоты. Они относятся к наиболее распространенным в органической химии типам брэнстедовских кислот, также как SH- и OH-кислоты. Однако в отличие от двух последних, ставших объектами многочисленных количественных исследований [1—5], NH-кислоты до недавнего времени были мало изучены [6]. Измерения NH-кислотности использовались главным образом для изучения катионных форм, т. е. для оценки основности азотсодержащих соединений. Расширение сферы препаративного применения анионов NH-кислот (N-анионов) [6] стимулировало интерес к структурным закономерностям, определяющим кислотность amino- или iminогруппы органических соединений. Во многом они были выявлены в ходе систематических исследований, которые были проведены в течение последнего десятилетия и которым посвящен настоящий обзор.

Как известно [1, 3], мерой кислотности соединений в растворе является величина pK . Обычно принято относить данные по кислотности к водной шкале pK (pK_a). Однако измерить величины pK большинства NH-кислот в водном растворе невозможно вследствие гидролиза N-анионов, поэтому первостепенное значение приобрели исследования равновесной NH-кислотности в неводных средах.

Значительные успехи в изучении NH-кислот связаны с применением метода функции H_- для таких сред как смеси воды с гидразином [7, 8], сульфоланом [9], диметилсульфоксидом [8—11], а также для спиртов [12, 13]. Равновесная NH-кислотность многих соединений была изучена индикаторным методом в жидком аммиаке [14, 15]. Результаты этих и других работ, опубликованных до 1972 г. вошли в обзор [6] и потому здесь не рассматриваются. Отметим лишь, что различия свойств применявшихся растворителей, их дифференцирующее влияние на относительную силу NH-кислот явились серьезным препятствием к установлению единой шкалы NH-кислотности. Она была установлена при изучении NH-кислот в среде апротонных полярных растворителей, в частности, в диметилсульфоксиде.

II. РАВНОВЕСНАЯ NH-КИСЛОТНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Первые данные о равновесной NH-кислотности органических соединений в диметилсульфоксиде (ДМСО) были получены еще во второй половине 60-х годов [10, 16, 17], систематические же исследования NH-кислот в ДМСО проводились, начиная с середины 70-х годов, Шатенштейном [18—30] и Бордвеллом [31—37] с сотр. Обе исследовательские группы использовали индикаторный метод, основанный на спектрофотометрическом определении константы равновесия (K_p) реакции перехода протона от NH-кислоты ($>NH$) к аниону индикаторной кислоты AH :



Значения K_p , pK индикатора (pK_{AH}) и исследуемой кислоты (pK_{NH}) связаны соотношением

$$\lg K_p = pK_{AH} - pK_{NH} \quad (2)$$

которое служит для вычисления величин pK_{NH} по известным значениям pK_{AH} .

В работах Шатенштейна с сотр. сила NH-кислот оценивалась по относительной шкале кислотности [38], в которой репером служило значение pK для 9-фенилфлуорена, установленное [9] в водном сульфолане (18,5), тогда как Бордвелл и сотр. в своих работах опирались на абсолютную шкалу [39], базирующуюся на потенциометрических данных [40, 41], и в ней 9-фенилфлуорену соответствует значение $pK = 17,9$. Сопоставление обеих шкал pK в ДМСО показало, что между ними имеются следующие расхождения [42]: в среднем 0,3 логарифмических единицы в области $pK > 20$; 0,6—в области $14 < pK < 20$ и ~1,1 — в области $pK < 14$. Это различие учитывалось нами при сопоставлении данных обеих групп авторов. В последующих таблицах величины pK приведены к шкале, по которой установлена кислотность большинства соединений данной серии; при этом наряду с пересчитанными значениями pK в скобках указываются и первоначальные величины.

Как известно, реакционный центр всех NH-кислот (имеются в виду нейтральные или анионные формы) содержит неподеленную пару электронов, способную к сопряжению с π -системой молекулы. Очевидно, чем выше степень сопряжения и делокализации электронов неподеленной пары, тем сильнее влияние резонансных эффектов заместителей при атоме азота на энергетическое состояние второй неподеленной пары, высвобождающейся при гетеролитическом разрыве связи $N-H$. Вместе с тем, их роль в стабилизации N-анионов, одна из неподеленных пар которых занимает σ -орбиталь, видимо, менее значительна по сравнению с ролью индуктивных эффектов и не столь велика, как в стабилизации карбанионов аналогичного строения. С учетом этого предварительного замечания рассмотрим влияние структурных факторов на равновесную NH-кислотность органических соединений. В случае ациклических NH-кислот типа $AgNHR$ будут обсуждены преимущественно эффекты заместителей в арильной группе Ar и группировок R , непосредственно связанных с кислотным центром. В случае гетероциклических NH-кислот основное внимание будет уделено влиянию строения гетероцикла, заместителей в нем или в аннелированном бензольном кольце.

1. Анилин, дифениламин и их замещенные

Замещенные анилина и дифениламина, особенно нитропроизводные, широко применяются в качестве индикаторов при изучении кислотно-основных равновесий, и потому целесообразно привести полную сводку их значений pK , определенных в ДМСО. Большинство данных (табл. 1) получено Бордвеллом и сотр., которые впервые непосредственно измерили pK анилина в ДМСО (соединение (II)). Кислотность не-

ТАБЛИЦА 1

Равновесная NH кислотность анилина, дифениламина
и их замещенных в ДМСО (абсолютная шкала рК [39])

Соединение	Заместитель	рК	Ссылки	Соединение	Заместитель	рК	Ссылки
Замещенные анилина							
(I)	3-CH ₃	31,0	[33]	(XI)	4-CN	25,3	[33]
(II)	H	30,7	[31]	(XII)	4-C ₆ H ₅ SO ₂	24,9	[33]
(III)	3-CH ₃ O	30,5	[33]	(XIII)	2,6-Cl ₂	24,8	[35]
(IV)	3-C	28,5	[33]	(XIV)	4-C ₆ H ₅ CO	24,4	[33]
(V)	3-B	28,4	[33]	(XV)	4-CF ₃ SO ₂	21,8	[33]
(VI)	3-CF ₃	28,2	[33]	(XVI)	4-NO ₂	20,9	[33]
(VII)	3-CN	27,5	[33]	(XVII)	4-Cl, 2-NO ₂	18,9	[36]
(VIII)	3,4-Cl ₂	27,1 (24,5)	[44]	(XVIII)	2,5-Cl ₂ , 4-NO ₂	17,5 (16,2)	[43]
(IX)	2,4-Cl ₂	26,2	[35]	(XIX)	2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	17,4	[35]
(X)	4-CH ₃ SO ₂	25,6	[33]	(XX)	2,4-(NO ₂) ₂	15,9	[35]
Замещенные дифениламина							
(XXI)	H	24,95	[36]	(XXIII)	4-NO ₂	19,2 (17,7)	[43]
(XXII)	3-Cl	23,5	[43]	(XXIV)	2,4-(NO ₂) ₂	12,4 (13,5)	[24]

которых других соединений ((VIII), (XVIII), (XXII), (XXIII)) была измерена в работах [43, 44] в буферной системе, содержащей фенолацетилен в качестве протондонорной добавки к ДМСО. Найденные при этом для NH-кислот (IV), (IX), (XIII), (XVI), (XX) значения рК на 1—3 логарифмических единицы меньше установленных Бордвеллом (по этому поводу см. [35]), но между теми и другими существует хорошая линейная зависимость ($r=0,999$), которой мы воспользовались для пересчета к абсолютной шкале величин рК, определенных в буферном растворе. Близкие к приведенным в табл. 1 значения рК получены для дифениламина (XXI) (24,8 в абсолютной шкале [19]) и соединений (XVI), (XVII), (XX), (XXIV) (потенциометрическое титрование гидроокисью тетрабутиламмония [45]). Вместе с тем для некоторых замещенных анилина (XVI), (XVII), (XX) Бордвелл и сотр. нашли значения рК, более высокие, чем в предшествовавших работах [10, 16, 17, 40], где, по-видимому, дана завышенная оценка силы указанных и ряда других NH-кислот в ДМСО.

Для анилина и его *мета*-замещенных (соединений (I)—(VII)) получена прекрасная корреляция рК с σ -константами Гаммета ($\rho=5,67$; $r=0,9996$ [33]), которой удовлетворяют и рК соединений (VIII), (X), (XI), (XV) (для трех последних следует взять значения σ^- , равные 1,05; 1,00 и 1,65 соответственно [46]). Однако значения рК для 4-бензоил- и 4-нитроанилина существенно отклоняются от линейной зависимости в сторону более высокой кислотности даже при использовании нуклеофильных констант.

Сведения о кислотности замещенных дифениламина в ДМСО пока крайне скудны. Ориентировочная оценка чувствительности NH-группы дифениламина к электронному влиянию заместителей в одном фенильном кольце по трем соединениям (XXI)—(XXIII) дает для гамметовской зависимости величину $\rho=4,60$ при использовании нуклеофильной константы для нитрогруппы.

В диметилформамиде методом потенциометрического титрования (титрант — гидроокись тетрабутиламмония в метаноле) измерена относительная кислотность большой серии полинитродифениламинов (17 соединений) [47]. Найденные значения рК меняются в диапазоне от 11,3 для 2,4,2'-тринитро-4'-метоксидифениламина до 1,28 для 2,4,6,2',4',6'-гексанитродифениламина. При этом посредством экстраполяции зависимости рК от $\Sigma\sigma$ для некоторых полинитродифениламинов оценена кислотность 2,4-динитродифениламина, для которого получено значение рК=12,65. Оно мало отличается от величины рК, измеренной в ДМСО

(ср. с соединением (XXIV) в табл. 1), что дает основания рассматривать данные [47] как хорошее приближение к абсолютной шкале pK для NH-кислот в ДМСО. В серии 4'-замещенных 2,4,2'-тринитродифениламина наблюдается хорошая корреляция pK с σ -константами Гаммета ($r=0,999$; $n=5$). Отмечается также специфичность эффектов *орто*-нитрогрупп: если первая из них несколько уступает по ацидифицирующему влиянию *пара*-нитрогруппе, то вторая в этом отношении заметно превосходит аналогичный *пара*-заместитель.

2. Аминоазины

Данные по кислотности аминоазинов в ДМСО (табл. 2) и анилина позволили надежно оценить ацидифицирующие эффекты азагрупп в различных положениях гетероцикла (положения обозначены цифрой в скобках): 3,1 (2); 2,4 (3) и 4,5 (4) логарифмических единиц (в пределах $\pm 0,2$ логарифмических единиц) [28]. Как правило, при наличии нескольких групп эффекты аддитивны, за исключением случаев двух азагрупп в *орто*-положении относительно аминогруппы в боковой цепи (соединения (XXIX), (XXXIV)); их совместный эффект на 0,8—1,0 логарифмических единиц меньше вычисленного по аддитивной схеме [28]. Предполагается, что отклонение от аддитивности обусловлено дестабилизирующим влиянием свободных электронных пар *орто*-атомов азота, которые не могут одновременно находиться в *транс*-положении относительно электронной пары иминного атома азота, высвобождающейся при отрыве протона связи N—H.

Для серии NH-кислот, включающей аминоазины (XXV)—(XXVIII), (XXX)—(XXXIII) и анилин, получено корреляционное уравнение ($r=0,998$), которое связывает величины pK с относительными значениями σ -констант азагрупп (σ_N), найденными по величинам ацидифицирующих эффектов [28]. С использованием отношения величины ρ для данной корреляции (4,16) к значению ρ для замещенных анилина (см. выше) относительные константы σ_N приведены к масштабу шкалы констант Гаммета: 0,55 (σ_{2N}), 0,44 (σ_{3N}), 0,78 (σ_{4N}) [48]. Они меньше соответствующих значений σ_N , установленных в воде [49, 50], поскольку в ДМСО отсутствует возможность специфической сольватации аминоазинов и их N-анионов (образования водородной связи с эндоциклическими атомами азота), которая способна усилить электроноакцепторные свойства азинового кольца в протонодонорной среде.

Довольно подробно изучено влияние заместителей в гетероцикле на NH-кислотность аминопиримидинов [23]. Установлено, что π -донорные группировки, как правило, выпадают из линейной зависимости между pK и константами Гаммета. Результаты двухпараметрового корреляционного анализа (с разделением σ на σ_I и σ_R) показывают, что когда эндоциклический атом азота находится между заместителем и аминогруппой (4-замещенные соединения (XXIX) или 2-замещенные

ТАБЛИЦА 2
Равновесная NH-кислотность аминоазинов в ДМСО [28]
(относительная шкала [38])

Соединение	Название	pK
(XXV)	3-Аминопиридин	28,9
(XXVI)	2-Аминопиридин	28,0
(XXVII)	4-Аминопиридин	26,7
(XXVIII)	5-Аминопиримидин	26,4
(XXIX)	2-Аминопиримидин	25,9
(XXX)	2-Аминопипразин	25,8
(XXXI)	3-Аминопипридазин	25,7
(XXXII)	4-Аминопипридазин	24,1
(XXXIII)	4-Аминопиримидин	23,9
(XXXIV)	2-Амино- <i>симм</i> -триазин	21,5

(XXXIII)), электронные эффекты передаются через пиримидиновое кольцо в большей степени, чем через бензольное. При *para*-расположении заместителя и аминогруппы возникают предпосылки для возникновения прямого полярного сопряжения (вместо σ_R в корреляции используется σ_R^-), однако, если при этом заместитель оказывается в *орто*-положении к обеим азатгруппам (2-замещенные соединения (XXVIII)), то наилучшая корреляция между pK и константами Гаммета достигается для значений резонансных составляющих, представленных суммой ($0,6 \sigma_R + 0,4 \sigma_R^-$).

В заключение отметим, что можно получить единое корреляционное уравнение для описания зависимости pK от суммы констант Гаммета (включая и приведенные выше значения σ_N), охватывающее 3- и 4-замещенные аналина ((I)–(VIII), (X), (XI), XV)), аминиазины ((XXV)–(XXVIII), (XXX)–(XXXIV)) и большинство замещенных (XXVIII), (XXXIII) [48]:

$$pK = 31,0 - 5,38\Sigma\sigma \quad (S = 0,36; r = 0,993; n = 44)$$

3. Карбонильные соединения

Данные о равновесной NH-кислотности в ДМСО карбонильных соединений вида $RCONHR'$ приведены в табл. 3. Из сравнения значений pK для карбоксамидов и ариламинов сходного строения видно, что СО-группа обладает значительным ацидифицирующим эффектом (ср., например, pK анилина (II) и соединений (XL)–(XLV) и заметно понижает чувствительность кислотного центра к электронному эффекту второго α -заместителя (R'). Так, если кислотности анилина и 4-аминопиридина превышают кислотность аммиака ($pK=41$ в ДМСО [34]) на 10 и 14 логарифмических единиц соответственно, то кислотности ацетамида (XXXVII) и его фенил- или 4-пиридилзамещенных (XL), (XLVIII) различаются всего на 4 и 6,5 логарифмических единиц соответственно. Влияние СО-группы проявляется и в ослаблении передачи эффектов заместителей через фенильное кольцо на связь N—H. Так, для трех серий NH-кислот вида $RCONH-C_6H_4-X$ в ДМСО получены следующие значения ρ для зависимостей pK от констант Гаммета заместителей X (в скобках указан номер соединения, соответствующего $X=H$; во всех сериях $r=0,995$): $-3,22$ ((XLIV) [26]; $-3,16$ (XLIII)

ТАБЛИЦА 3

Равновесная NH-кислотность карбонильных соединений $RCONHR'$ в ДМСО (относительная шкала)

Соединение	R	R'	pK	Ссылки
(XXXV)	NH ₂	H	26,6 (25,1) *	[17]
(XXXVI)	(CH ₃) ₃ C	H	26,0 (25,7)	[32]
(XXXVII)	CH ₃	H	25,8 (25,5)	[32]
(XXXVIII)	H	H	23,8 (23,5)	[32]
(XXXIX)	C ₆ H ₅	H	23,7 (23,4)	[31]
(XL)	CH ₃	C ₆ H ₅	21,8 (21,5)	[31]
(XLI)	C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅	20,9	[26]
(XLII)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O	C ₆ H ₅	20,7	[19]
(XLIII)	CH ₃ O	C ₆ H ₅	20,3	[19]
(XLIV)	C ₆ H ₅ NCH ₃	C ₆ H ₅	19,9	[26]
(XLV)	H	C ₆ H ₅	19,7	[27]
(XLVI)	C ₆ H ₅	NH ₂	19,5 (18,9)	[36]
(XLVII)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	19,3 **	[18]
(XLVIII)	CH ₃	C ₆ H ₄ N ***	19,2	[27]
(XLIX)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ S	C ₆ H ₅	17,4	[19]
(L)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ N ***	17,1	[27]
(LI)	CCl ₃	C ₆ H ₅	13,4	[27]
(LII)	CN	C ₆ H ₅	12,5	[26]

* Пересчет сделан с учетом разности значений pK мочевины (XXXV) и дифениламина в работе [17].

** 19,4 (18,8) [31].

*** 4-Пиридил.

[19]); $-2,96$ ((XLVII) [18]) — все они по абсолютной величине меньше ρ для замещенных анилина (см. выше).

В связи с рассмотрением эффектов заместителей в фенильном кольце укажем, что в ДМСО определены также pK для 4-фторзамещенных ацет- и форманилида (21,3 и 19,4 [27]), для ряда 2'-замещенных бензанилида [18]. Показано, в частности, что влияние 2'- и 4'-нитрогрупп на NH -кислотность бензанилида (XLVII) практически одинаково (значения pK замещенных равны 15,5 и 15,4 соответственно [18]); то же самое наблюдается для N -фенилкарбамата (XLIII).

Заметным образом влияет на силу карбонильных NH -кислот и природа заместителя R при атоме углерода CO -группы (ср., например, pK для соединений ((XL), (XLV), (XLVII), (XLIX), (LI), (LII)). Для хлоральамидов $CCl_3-CH(OH)NHCOR$, NH -кислотность которых измерена потенциометрически в смеси бензола с метанолом, получена корреляция между pK и σ^* -константами Тафта ($\rho^*=4,69$; $r=0,997$) для заместителей R , представленных главным образом алкильными и хлоралкильными группами [51]. Индуктивное влияние R — определяющий фактор в NH -кислотности и дихлорвиниламидов $CCl_2=CHNHCOR$ (R — алкил, хлоралкил, фенил и замещенный фенил; потенциометрия в диметилформамиде; $\rho^*=2,36$; $r=0,996$) [52]. Линейная зависимость подобного вида установлена и для карбоксаминов $R''CH_2CONH_2$ ($R''=H, F, C_6H_5O, CH_3O, C_6H_5, C_6H_5S$ и т. п., $\rho^*=2,8$; $r=0,908$ [32]), однако, для R'' — алкил корреляции pK с σ^* не наблюдается [32].

С другой стороны, и некоторые данные табл. 3 не могут быть интерпретированы с позиций преимущественно индуктивного влияния заместителя на кислотность R . В таком случае мочевины (XXXV) должна была бы быть более кислым соединением, чем ацетамид (XXXVII), а N -фенилкарбамат (XLVII) — более кислым, чем форманилид (XLV). Поскольку в действительности соотношение силы указанных NH -кислот противоположное, то напрашивается предположение, что заметную роль играет и π -донорная способность заместителей R (например, NH_2 —, CH_3O —). Подтверждением этому могут служить двухпараметровые корреляции

$$pK = 24,3 - 9,1\sigma_I - 4,7\sigma_R^- \quad (S = 0,4; r = 0,971)$$

$$pK = 20,1 - 9,7\sigma_I - 4,9\sigma_R^- \quad (S = 0,12; r = 0,999)$$

выведенные для серий $RCONH_2$ (соединения (XXXV)–(XXXIX)) и $RCONHC_6H_5$ (соединения (XL), (XLIII), (XLV), (XLVII), (LII)) соответственно, из которых следует, что помимо индуктивного вклада R в стабилизацию N -анионов необходимо учитывать и его резонансный эффект.

На примере бензанилидов изучалось влияние на NH -кислотность заместителей в фенильном кольце при CO -группе. Потенциометрическим методом в диметилформамиде, пиридине и других растворителях определены относительные значения pK соединений общей формулы $4-XC_6H_4CONHC_6H_4OCH=CH_2$ и установлены линейные зависимости pK от констант Гаммета заместителей X (значения ρ варьируют от $-6,18$ до $-7,85$ в зависимости от среды) [53].

Замена в CO -группе атома кислорода на серу сопровождается повышением NH -кислотности на 4–6 логарифмических единиц, как это следует из сравнения величин pK мочевины [15, 17] или N -фенилкарбамата [19] и тионалогов. Кислотность некоторых тиокарбонильных соединений изучали потенциометрически в диметиоформамиде, где были определены pK тиоамидов $4-XC_6H_4NHCSR$ (R содержит SH -группу, связанную с сильными электроноакцепторами — группами CN , $C_6H_5SO_2$ и др.) [54] и ацилтиомочевин $RCONHCSNHR'$ (R — 2-фурил, замещенный в пятом положении, или 4-замещенный фенил; R' — фенил или 4-замещенный фенил) [55, 56]. В случае тиоамидов ионизации связи $N-H$ отвечает вторая константа диссоциации (первая относится к связи $C-H$); диапазон изменения невелик: от 0,8 до 1,6 логарифмических единиц при переходе от $X=H$ до $X=NO_2$ при различных R .

В серии, где $R = \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})\text{CONH}_2$, величины pK коррелируют с σ^0 -константами заместителей X ($\rho = -1,95$). Для ацилтиомочевин отмечена только одна ступень диссоциации, приписываемая связи N—H , заключенной между CO- и CS- группами (концевая NH- группа образует водородную связь с атомом кислорода CO- группы [55]). Влияние природы заместителей в фурановом или бензольном кольце (при $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) на NH- кислотность ацилтиомочевин более ощутимо, чем в указанных выше тиамидах: значения ρ гамметовских зависимостей равны соответственно $-6,8$ и $-5,3$. В серии, где $R = 2\text{-фурил}$, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, чувствительность кислотного центра к эффектам заместителей X довольно низкая: величины pK меняются в интервале $8,9\text{—}11,3$ ($X = 2\text{-NO}_2$ и $4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ соответственно), причем для 3- и 4-замещенных не удалось выявить зависимость pK от констант Гаммета.

4. Сульфонамиды

Равновесная NH- кислотность сульфонамидов (табл. 4) на 6—7 логарифмических единиц выше, чем у карбонильных аналогов (ср. с табл. 3). Столь большое различие обусловлено тем, что по величине отрицательного индуктивного эффекта ($-I$), играющего важнейшую роль в стабилизации N-анионов , SO_2 -группа существенно превосходит CO- группу. Соответственно и ацидифицирующее влияние заместителей R при атоме серы в группе RSO_2 на связь N—H , по-видимому, в еще большей мере является индуктивным по своей природе, чем влияние аналогичных заместителей на связь N—H карбоксамидов. Укажем, в частности, что величины pK сульфонамидов вида RSO_2NH_2 (соединения (LIV), (LVII), (LXI)) линейно зависят от констант Тафта заместителей R , включая и фенильную группу:

$$pK = 18,3 - 2,86\sigma^* \quad (r = 0,998)$$

Алкильные заместители при атоме азота бензолсульфонамида понижают NH- кислотность в соответствии с их индуктивным эффектом [27] (см. соединения (LIII), (LV)—(LVIII)).

Кислотность бензолсульфонанилидов, замещенных в фенильном кольце при атоме азота, описывается линейными корреляциями между pK и константами Гаммета ($\rho = -2,7$; $r = 0,990$ — для *мета*- и *пара*-заместителей; $\rho = -2,53$; $r = 0,998$ — для *орто*-заместителей [27]).

5. Полифторарилсодержащие соединения

Полное замещение атомов водорода на фтор в арильных группах ариламинов или карбоксамидов сопровождается повышением равновесной NH- кислотности на 6—8 логарифмических единиц (ср. значения pK соединений (LXIII)—(LXVII) в табл. 5 и соединений (II), (XXVII), (XXI), (XL), (XLVII) в табл. 1—3 и (LXV), (LXVIII) в табл. 5. Высокая электроноакцепторная способность полифторарильных групп обусловлена отрицательным индуктивным эффектом атомов фтора [57]. Поэтому, так же как и сульфонильная группа, они активируют связь N—H сильнее, чем карбонильная и превосходят в этом отношении также *пара*-нитрофенильную группу [24].

Равновесная NH- кислотность соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHAgr}$ удовлетворительно описывается двухпараметровым корреляционным уравнением, где в качестве меры резонансного влияния арильной группы Ag предложено использовать величину химического сдвига сигнала *пара*-атома фтора группы C_6F_5 в спектрах ЯМР ^{19}F (δ_F) [24]:

$$pK = 20,0 - 3,88\sigma^* + 0,36\delta_F \quad (r = 0,988)$$

Для четырех серий NH- кислот вида $4\text{-XC}_6\text{F}_4\text{NHR}$ получены хорошие линейные зависимости ($r = 0,988 \div 0,998$) величин pK от констант Гаммета заместителей X (в корреляции не включали диалкиламиногруппы, которые в указанных сериях проявляют крайне слабый электронодонорный эффект). Величины ρ изменяются следующим образом (за-

ТАБЛИЦА 4

Равновесная NH-кислотность сульфонамидов $\text{RSO}_2\text{NHR}'$ в ДМСО
(относительная шкала)

Соединение	R	R'	pK	Ссылки
(LIII)	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	18,2	[27]
(LIV)	CH_3	H	18,1 (17,5)	[31]
(LV)	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	17,9	[27]
(LVI)	C_6H_5	C_2H_5	17,7	[27]
(LVII)	C_6H_5	CH_3	17,5	[27]
(LVIII) *	C_6H_5	H	16,8	[27]
(LIX)	C_6H_5	C_6H_5	12,6	[27]
(LX)	C_6H_5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{**}$	11,3	[27]
(LXI)	CF_3	H	10,8 (9,7)	[31]
(LXII)	CF_3	C_6H_5	6,8 (5,7)	[36]

* Для (LVIII) в [37] приведено значение $pK = 16,7$ (16,1).

** 4-Пиридил.

ТАБЛИЦА 5

Равновесная NH-кислотность полифторарилсодержащих соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHR}$
в ДМСО [24] (относительная шкала)

Соединение	R	pK
(LXIII)	H	23,1
(LXIV) *	H	19,2
(LXV)	C_6H_5	19,2
(LXVI)	CH_3CO	15,5
(LXVII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	13,0
(LXVIII)	C_6F_5	12,6
(LXIX)	$\text{C}_{10}\text{F}_7^{**}$	11,8
(LXX)	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}$	10,8
(LXXI)	$2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	10,2 ***
(LXXII)	$\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$	9,4

* Вместо группы C_6F_5 в соединении (LXIV) находится группа $\text{C}_6\text{F}_4\text{N}$ (2,3,5,6-тетрафторпиридил).

** Гептафторнафтил-2.

*** Из работы [29].

ТАБЛИЦА 6

Ацидифицирующие эффекты (ΔpK) заместителей (R) в NH-кислотах

R	I	II	III
C_6H_5	10,3	5,8	3,9
CH_3CO	15,5	9,2	7,6
HCO	17,5	11,6	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	17,6	11,9	10,1
C_6F_5	18,2	11,8	10,5
CN	24,0	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	24,9	19,2	—
$2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$	25,1	18,3	12,9
CF_3SO_2	31,3	25,0	—

Примечание. Величины ΔpK найдены по разности между значениями pK аммиака (—41 [34], серия I) анилина (30,7 [31], серия II), пентафторанилина (22,8 [24], серия III) и значениями pK соответствующих их N-замещенных в абсолютной шкале; помимо данных табл. 1—5 использовано значение pK цианамида 17,0 [37].

меститель R указан в скобках) [29]: —6,43 (H); —3,93 (C_6F_5); —3,23 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$); —3,01 ($2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$). Отличия их от значений ρ в корреляциях для аналогичных серий нефторированных соединений (см. выше) незначительны, т. е. степень передачи электронных эффектов пара-заместителей через фенильное кольцо на NH-кислотный центр изменяется мало при замене орто- и мета-атомов водорода на фтор [29].

В пользу этого свидетельствуют и результаты квантовохимического расчета (метод ППДП/2) параметров верхней заполненной молекулярной орбитали в N-анионах, содержащих фенильную или пентафторфенильную группу при атоме азота [29].

6. Ацидифицирующие эффекты заместителей в ациклических NH-кислотах

Заканчивая рассмотрение данных о равновесной NH-кислотности ациклических соединений в ДМСО, целесообразно сопоставить ацидифицирующие эффекты α -заместителей, дающие наглядное представление об относительной силе NH-кислот различных типов. В табл. 6 представлены величины ΔpK , характеризующие ацидифицирующее влияние ряда группировок на связи N—H аммиака, анилина и пентафторанилина.

Последовательность изменения величин ΔpK практически одинакова во всех трех сериях, причем между значениями ΔpK серий I и II существует линейная зависимость:

$$\Delta pK_I = 1,06\Delta pK_{II} + 5,1 \quad (S = 0,6; r = 0,996)$$

В то же время абсолютная величина ацидифицирующего эффекта данного заместителя понижается от серии I к серии II и далее к серии III. Отчасти это может быть обусловлено возрастанием стерических затруднений для сопряжения заместителей R с атомом азота при замене одного атома водорода в аммиаке на фенильную (серия II) и пентафторфенильную группу (серия III). Но это не единственная и, по-видимому, не главная причина отмеченного непостоянства величин ΔpK . Так, например, пространственное окружение кислотного центра в анилине и 4-аминопиридине одинаково, тем не менее ацидифицирующие эффекты CH_3CO -, C_6H_5CO - и $C_6H_5SO_2$ -групп в анилине на 1—3 порядка больше, чем в аминопирidine (ср. разности pK соединения (XXVII) и соединений (XLVIII), (L), (LX) с соответствующими ΔpK в серии II). Кроме того, стерические затруднения не должны отражаться на стабилизации N-анионов по индукционному механизму, однако тенденция к понижению величин ΔpK отчетливо прослеживается и для тех заместителей, которые оказывают преимущественно индуктивное влияние на связь N—H (C_6F_5 , $C_6H_5SO_2$, CF_3SO_2).

Аналогичная ситуация наблюдается для СН-кислотности [58, 59], и ее интерпретируют как следствие взаимного ослабления электронных эффектов заместителей при кислотном центре [34, 42]. Как видно, данное явление имеет более общий характер, и его необходимо учитывать и при рассмотрении NH-кислотности¹.

7. Азотсодержащие гетероциклы

Основные данные о кислотности в ДМСО гетероциклов, содержащих в кольце иминогруппу, приведены в табл. 7. Большинство NH-кислот этого вида составляют азолы и их производные. Равновесная NH-кислотность азолов возрастает с увеличением числа азатрупп в цикле, причем влияние их на связь N—H из β -положения сильнее, чем из α -положения (ср. значения pK для соединений (LXXIX) и (LXXXII), (LXXXIV) или последних двух и (LXXXIX), табл. 7).

Влияние заместителей в кольце на кислотность азолов носит преимущественно индуктивный характер. Так, для 2- и 2,3-замещенных пиррола получена линейная зависимость pK от суммы индукционных констант заместителей σ_I ($\rho = -17,4$; $r = 0,994$), при этом передача эффекта заместителя из 3-положения вдвое слабее, чем из 2-положения [22]. Кис-

¹ Недавно были предложены новые значения констант σ^- , позволившие учесть взаимное влияние заместителей в СН-кислотах [60], однако не удается получить хотя бы удовлетворительную линейную зависимость между этими константами и pK для NH-кислот, измеренными в ДМСО.

Равновесная NH-кислотность азотсодержащих гетероциклов в ДМСО
(относительная шкала)

Соединение	Название	pK	Ссылки
(LXXIII)	1,2,3,4-тетрагидрохинолин	32,1	[20]
(LXXIV)	1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин	32,1	[20]
(LXXV)	индолин	30,5	[20]
(LXXVI)	2,2-пентаметиленбензимидазолин	29,3	[20]
(LXXVII)	3,4-дигидро-2Н-бензо-1,4-тиазин	28,8	[20]
(LXXVIII)	акридан	25,2	[30]
(LXXIX)	пиррол	23,3	[21]
(LXXX)	фенотиазин	22,8	[21]
(LXXXI)	индол	21,3	[21]
(LXXXII)	пиразол	20,4	[21]
(LXXXIII)	карбазол	19,6	[21]
(LXXXIV)	имидазол	18,9	[21]
(LXXXV)	индазол	18,8	[21]
(LXXXVI)	фенантридон	18,3	[30]
(LXXXVII)	бензимидазол	18,1	[21]
(LXXXVIII)	9-акридон	16,4	[30]
(LXXXIX)	1,2,4-триазол	15,4	[21]
(XC)	бензтриазол	12,6	[21]
(XCI)	тетразол	9,3 (8,2)	[36]

Примечания. Для соединений (LXXIV) и (LXXVI) введена статистическая поправка на две NH-группы. Для соединений (LXXXIX), (LXXXI) Бэрдвелл [37] получил близкие значения pK, равные 23,35 (23,05) и 21,25 (20,95) соответственно, для (LXXXIII) — более высокое 20,5 (19,9).

лотность замещенных пиразола и имидазола может быть описана корреляциями между pK и суммой констант σ_m независимо от количества заместителей и их положения в цикле ($\rho = -8,8$ и $-9,5$; $r = 0,987$ и $0,999$ соответственно) [21].

При аннелировании азольного цикла с бензольным кольцом NH-кислотность повышается в среднем на 2 логарифмических единицы. Между значениями pK соединений (LXXIX), (LXXXI), (LXXXII), (LXXXIV), 2-фенилимидазола и их бензопроизводных установлена хорошая линейная зависимость ($r = 0,995$), с использованием которой по величине pK бензтриазола оценена кислотность 1,2,3-триазола ($pK = 14,7$) [21]. По-видимому, влияние бензогруппы следует связать с усилением делокализации неподеленной пары электронов «пиррольного» атома азота в π -системе молекулы, хотя не исключено, что заметную роль играет и индуктивный эффект sp^2 -гибридизованных атомов углерода бензогруппы. В этой связи можно отметить, что индуктивный эффект фенильной группы в 2-положении пиррола обуславливает повышение NH-кислотности на 1,7 логарифмических единиц [22].

Однако, по-видимому, роль сопряжения в стабилизации N-анионов некоторых гетероциклов все же значительней, чем в случае ациклических NH-кислот. Структурные изменения, нарушающие систему p, π -сопряжения в молекулах азолов, способны привести к заметному ослаблению NH-кислотности. Так, разрыв o, o' -связи C—C между фенильными кольцами карбазола (LXXXIII) или замена ее метиленовым мостиком сопровождаются понижением кислотности более чем на 5 логарифмических единиц (ср. с дифениламином (XXI) в табл. 1, или с акриданом (LXXVIII)). Еще более ощутимы (10–12 логарифмических единиц) последствия сокращения размеров π -системы бензгетероциклов и «деароматизации» гетероциклического ядра при частичном гидрировании его по связям C=C или C=N (ср. значения pK соединений (LXXV) и (LXXXI), (LXXVI) и (LXXXVII)). Напротив, аннелирование бензгетероциклов (LXXIII), (LXXVII) со вторым бензольным кольцом при одновременной замене алифатической связи C—C на ароматическую ведет практически к удвоению размеров π -системы и, как следствие этого, к повышению NH-кислотности на 6–7 логарифмических единиц (ср. с сое-

динениями (LXXVIII) и (LXXX)). В случае пятичленного гетероцикла аналогичное структурное изменение сопровождается повышением NH -кислотности на 11 логарифмических единиц (ср. соединения (LXXV) и (LXXXIII)).

При замене метиленовой группы акрида (LXXVIII) на карбонильную NH -кислотность возрастает на ~ 9 логарифмических единиц (ср. с 9-акридоном (LXXXVIII)), что близко к ацидифицирующему эффекту ацильных групп в анилине (9–12 логарифмических единиц, см. табл. 6, серия II). Ввиду значительной удаленности кислотного центра 9-акридона от CO -группы можно полагать, что вклад ее индуктивного эффекта в стабилизацию данного N -аниона меньше, чем в ациклических карбонилсодержащих N -анионах. Видимо, плоская конформация молекулы 9-акридона благоприятствует максимально возможному для NH -кислот проявлению резонансного эффекта CO -группы. Предполагается, что именно по указанной причине ослаблена чувствительность кислотного центра 9-акридона к резонансному влиянию заместителей, находящихся в 2-положении (*пара*-положение по отношению к атому азота) [30].

Бензгетероциклические соединения (LXXIII)–(LXXVII) с частично восстановленным гетероциклическим кольцом можно условно представить как соответствующие *орто*-замещенные N -алкиланилинов. Неудивительно поэтому, что по кислотности они близки к анилину. Примечательно, что кислотность соединений с пятичленным гетероциклом заметно выше, чем у шестичленных аналогов (ср. соединения (LXXIII) и (LXXV), (LXXIV) и (LXXVI)). Это различие сохраняется и для их *пара*-нитрозамещенных (при введении нитрогруппы кислотность повышается на 10–12 единиц) [20]. Данная закономерность впервые была обнаружена при потенциометрическом определении NH -кислотности антрахинонов, содержащих иминогруппу в аннелированном пяти- или шестичленном гетероцикле (интервал значений изученных соединений — от 11,4 до 20,7) [61]. Повышение кислотности при сокращении размеров гетероцикла объяснено увеличением s -характера орбитали связи N—N вследствие стремления атома азота к регибридизации, обусловленного тенденцией пятичленного цикла, аннелированного с бензольным кольцом, к ослаблению напряжения.

Приведенными выше данными исчерпываются современные сведения о влиянии строения органических соединений на кислотность связи N—N в среде ДМСО. Измерения pK для NH -кислот в других апротонных полярных растворителях (главным образом, в диметилформамиде [47, 52–54], нитрометане [62, 63] и в ряде других охватывают гораздо меньшее число объектов и не дают принципиально новой информации о влиянии структуры соединений на их равновесную NH -кислотность по сравнению с данными в ДМСО [64]. В то же время относительная сила NH -кислот нередко существенно изменяется при переходе к протонодонорным или малополярным растворителям, что обусловлено прежде всего действием таких факторов стабилизации N -анионов как специфическая сольватация или ассоциация с противоионом [42, 65].

Исследования NH -кислот с применением протонодонорных сред (воды, спиртов, смесей ДМСО с гидроксилсодержащими компонентами и т. п.) ведутся и в настоящее время. Так, в последние 5–7 лет опубликован ряд работ по NH -кислотности ариламинов [50, 66, 67], производных гуанина [68] и барбитуровой кислоты [69], некоторых азолов [70, 71] в указанных растворителях. Равновесная NH -кислотность некоторых гетероциклов и карбонильных соединений была измерена и в малополярном апротонном растворителе — 1,2-диметоксигетане [18, 19, 21, 72]. В этой связи интересно рассмотреть, в какой мере различия в протонодонорной способности или полярности растворителей отражаются на силе NH -кислот.

III. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СИЛУ NH-КИСЛОТ

Общая картина изменения равновесной NH-кислотности органических соединений при замене ДМСО на воду представлена на рис. 1, где сопоставлены величины pK для NH-кислот различных структурных типов, установленные относительно соответствующих стандартных состояний в обоих растворителях. Используемые здесь значения pK_a (индекс a указывает на отнесение величины pK к шкале кислотности в водных растворах [3]) либо непосредственно измерены в воде, либо получены авторами [50, 73] путем пересчета значений для смешанных растворителей с использованием методов, учитывающих активность партнеров протолитического равновесия. Как показано на примере большого количества СН- и NH-кислот, результаты пересчета по двум таким методам [78, 79] хорошо согласуются между собой [80].

Анализируя соотношение между величинами pK для NH-кислот в обоих растворителях, нетрудно заметить, что равновесная NH-кислотность большинства соединений в ДМСО ниже, чем в воде — на рис. 1 точки располагаются преимущественно выше пунктирной прямой, проходящей через начало координат под углом 45° . Отмеченное различие принято объяснять тем, что в силу специфического характера сольватации в воде (образование водородных связей) N-анионы стабилизированы в этом растворителе сильнее, чем в ДМСО. Частично, но, по-видимому, в меньшей степени, понижение равновесной NH-кислотности в

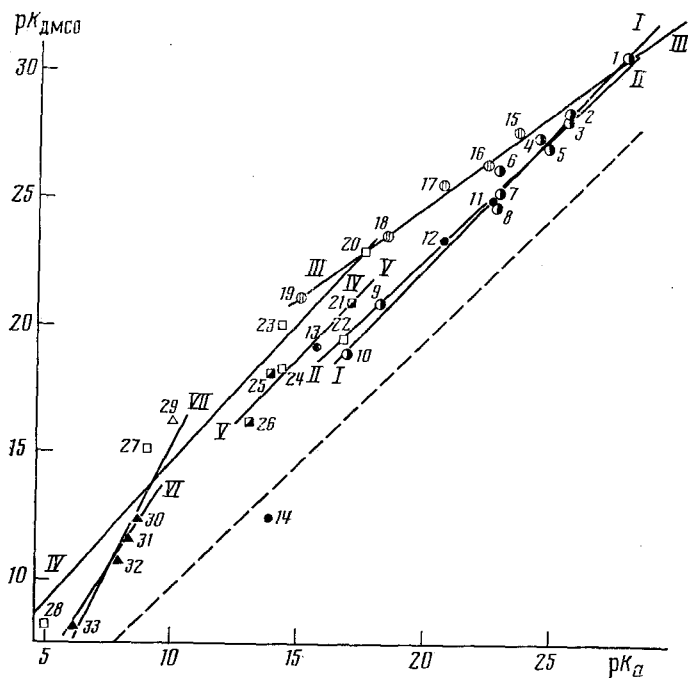


Рис. 1. Равновесная NH-кислотность органических соединений в диметилсульфоксиде ($pK_{\text{ДМСО}}$) и в воде (pK_a) (ссылки для значений pK_a , приведенных в скобках); анилин и его замещенные [73] (указаны заместители): 1 — Н (27,8); 2 — 3-Cl (25,5); 3 — 3- CF_3 (25,4); 4 — 3-CN (24,3); 5 — 3,4- Cl_2 (24,6); 6 — 2,4- Cl_2 (22,6); 7 — 4-CN (22,7); 8 — 2,6- Cl_2 (22,6); 9 — 4- NO_2 (18,1); 10 — 4-Cl, 2- NO_2 (16,8); дифениламин и его замещенные [73]: 11 — Н (22,4); 12 — 3-Cl (20,6); 13 — 4- NO_2 (15,5); 14 — 2,4-(NO_2)₂ (13,8); аминазины [50]: 15 — 2-аминопиридин (23,5); 16 — 4-аминопиридин (22,3); 17 — 2-аминопиримидин (20,5); 18 — 4-аминопиримидин (18,4); 19 — 2-амино-симм-триазин (14,9); азолы: 20 — пиррол (17,5) [74]; 21 — индол (17,0) [75]; 22 — карбазол (16,7) [76]; 23 — пиразол (14,2) [74]; 24 — имидазол (14,2) [74]; 25 — индазол (13,8) [75]; 26 — бензимидазол (12,9) [75]; 27 — 1,2,4-триазол (8,9) [70]; 28 — тетразол (5,0) [70, 71]; 29 — бензолсульфон-амид (10,0) [77] и бензолсульфонанилиды [77] (указан заместитель в 4-положении): 30 — CH_3 (8,7), 31 — Н (8,3), 32 — Cl (7,9), 33 — NO_2 (6,2)

Корреляционные соотношения вида $pK_{\text{ДМСО}} = a + bpK_a$ для NH-кислот различных структурных серий

Серия	Соединение	a	b	S	r	n
I	Анилины (№№ 1—10)	$1,5 \pm 1,3$	$1,05 \pm 0,06$	0,4	0,994	10
II	Анилины и дифениламины (№№ 1—13)	$3,0 \pm 0,9$	$0,99 \pm 0,04$	0,5	0,991	13
III	Аминоазины (№№ 1, 15—19)	$10,1 \pm 0,4$	$0,74 \pm 0,02$	0,2	0,998	6
IV	Азолы (№№ 20, 23, 24, 27, 28)	$3,6 \pm 1,7$	$1,12 \pm 0,13$	1,3	0,979	5
V	Бензазолы (№№ 21, 25, 26)	$2,6 \pm 3,5$	$1,09 \pm 0,24$	0,7	0,976	3
VI	Бензолсульфонанилиды (№№ 30—33)	$-2,2 \pm 0,8$	$1,65 \pm 0,1$	0,2	0,996	4
VII	Бензолсульфонамиды (№№ 29—33)	$-5,3 \pm 0,7$	$2,07 \pm 0,08$	0,7	0,979	5

Примечание. Шифры серий соответствуют обозначениям прямых, а номера соединений — номерам точек на рис. 1.

ДМСО обусловлено образованием более прочных водородных связей между молекулами NH-кислот и растворителя (см. об этом [22, 81]), основность которого выше основности воды [39]. В случае N-анионов с сильно делокализованным зарядом степень специфической сольватации в воде понижается, тогда как сольватация аниона в ДМСО по механизму дисперсионного взаимодействия, напротив, усиливается [40, 41]. Вероятно, поэтому NH-кислотность соответствующих соединений, например, 2,4-динитродифениламина (см. точку 14 на рис. 1) в ДМСО выше, чем в воде.

Из представленных на рис. 1 данных видно также, что при замене растворителя сила NH-кислот изменяется неодинаковым образом: различия между значениями $pK_{\text{ДМСО}}$ и pK_a варьируют от 2,5 до 6 логарифмических единиц, т. е. наблюдается дифференцирующее воздействие среды на равновесную NH-кислотность. Наряду с этим для структурно-подобных NH-кислот можно выявить линейные зависимости между обоими параметрами (см. прямые на рис. 1 и данные табл. 8).

Наилучшим образом коррелируют между собой величины $pK_{\text{ДМСО}}$ и pK_a анилинов и незамещенных аминоазинов (табл. 8, серии I и III), причем вид линейной зависимости I почти не изменяется при объединении анилинов и дифениламинов в одну серию (ср. серию I и II). Значительный разброс точек в случае азолов (см. точки 21—28 рис. 1) не позволяет сделать вывод о наличии четкой линейной зависимости между $pK_{\text{ДМСО}}$ и pK_a , можно говорить только о симбатном изменении указанных величин. Раздельно для моноциклических азолов (серия IV) и бензазолов (серия V) удастся получить зависимости с удовлетворительным значением коэффициента корреляции и стандартными отклонениями, намного превышающими точность определения pK , которая равна $\pm 0,1$. Превосходная линейная корреляция, полученная для бензолсульфонанилидов (серия VI), заметно ухудшается при включении в эту серию бензолсульфонамида (серия VII). На основании изложенного можно заключить, что сольватационные эффекты, обуславливающие смещение протолитического равновесия при замене апротонного растворителя протонодонорным, специфическим образом зависят от строения NH-кислоты. Вместе с тем их вклады в энергетику процесса кислотной диссоциации изменяются пропорционально в ряду NH-кислот данного структурного типа.

Интересно также отметить следующее. Коэффициент регрессии b в уравнении корреляции (табл. 8) показывает, как при замене растворителя изменяется чувствительность кислотного центра соединений данного структурного типа к электронным эффектам заместителей. В частности, применительно, к фенилзамещенным NH-кислотам (серии I, II, VI) коэффициент b определяется отношением величин ρ гамметовских зависимостей pK от σ в ДМСО и в воде (предполагается, что значения

σ -констант Гаммета для обоих растворителей одинаковы). В большинстве рассматриваемых серий NH-кислот величина b превышает единицу, что свидетельствует о меньшей чувствительности NH-кислотности к структурным факторам в водном растворе (ср., например, значения ρ для замещенных анилинов — в воде $\rho=5,20$ [50] и в ДМСО $\rho=5,67$ [34]). Вследствие этого при замене ДМСО на воду наблюдается некоторое сглаживание различий в силе NH-кислот внутри данной серии.

Такого рода нивелирование кислотности в гидроксилсодержащем растворителе объясняется специфической сольватацией N-анионов. Чем выше основность N-аниона (т. е. чем больше pK сопряженной NH-кислоты), тем прочнее водородные связи между ним и сольватирующими молекулами гидроксилсодержащего растворителя и тем больше понижается значение pK при переходе от ДМСО к протонодонорной среде. Таким образом, коэффициент b можно рассматривать и как меру чувствительности N-анионов к стабилизирующему эффекту специфической сольватации. Судя по данным табл. 8, она наибольшая у сульфонамидов (серии VI, VII), что, вероятно, обусловлено участием в образовании водородных связей атомов кислорода SO_2 -группы.

В связи с этим обращает на себя внимание серия III, коэффициент регрессии для которой существенно меньше единицы. Это означает, что для незамещенных аминоазинов наблюдается «аномальная» тенденция — к нивелированию кислотности при переходе от воды к апротонной среде. Наиболее вероятная причина указанной аномалии — специфическая сольватация анионов аминоазинов по эндоциклическим атомам азота, которая способствует усилению электроакцепторного влияния последних на кислотный центр (действительно, как отмечалось ранее, значения констант Гаммета для азагрупп в воде больше, чем в ДМСО [48]). По-видимому, данное обстоятельство имеет более важное значение, чем понижение чувствительности анионного центра к эффектам азагрупп в воде (уменьшение величины ρ), и потому различие между $pK_{\text{ДМСО}}$ и pK_a возрастает с повышением кислотности аминоазинов, в противоположность наблюдаемому для других NH-кислот.

Аналогичное явление, вероятно, может иметь место и в случае азолов. Например, разность $pK_{\text{ДМСО}}$ и pK_a (т. е. ΔpK) увеличивается с повышением кислотности в ряду: пиррол (5,5) < пиразол (5,8) < триазол (6,2) (см. рис. 1). Но, несомненно, картина здесь более сложная, поскольку в анионах пиразола и триазола имеются по два равноценных атома азота, которые выступают в роли и анионного центра, и заместителя одновременно.

Рассмотрим теперь, как отражается на относительной силе NH-кислот переход из полярной среды в малополярную. В последней протолитическое равновесие включает не свободные анионы (уравнение (1)), а их ассоциаты с противоионом (M^+), в частности, ионные пары [42, 82]:



Величина pK_{NH} , вычисляемая согласно уравнению (2) по константе равновесия (3), характеризует так называемую «ион-парную» кислотность ($pK_{\text{п}}$), и связана со «свободно-ионным» ($pK_{\text{и}}$) значением pK_{NH} , определяемым из равновесия (1) соотношением

$$pK_{\text{п}} = pK_{\text{и}} - \lg (K_{\text{AM}}/K_{\text{NM}}) \quad (4)$$

где K_{AM} и K_{NM} — константы диссоциации ионных пар A^-M^+ и >N^-M^+ на свободные ионы. Очевидно, чем сильнее ассоциация N-аниона с противоионом (при прочих равных условиях), тем больше сдвинуто равновесие (3), тем больше различие между $pK_{\text{п}}$ и $pK_{\text{и}}$ и тем выше относительная сила сопряженной NH-кислоты.

Эффекты ионной ассоциации были подробно изучены для СН-кислот [83—86], для которых во многих случаях установлены заметные различия между величинами $pK_{\text{и}}$, измеренными в ДМСО, и $pK_{\text{п}}$, определенными относительно того же стандарта в 1,2-диметоксэтано (ДМЭ).

Особенно велико различие (до 8 логарифмических единиц), если в молекуле СН-кислоты содержится гетероатом (азот, кислород), на который при ионизации связи С—Н частично переходит заряд аниона. Координация противоионов с такими «жесткими» нуклеофильными центрами приводит к образованию в ДМЭ очень прочных контактных ионных пар (о разновидностях последних см. [87]).

Аналогичное исследование выполнено и для NH-кислот: в ДМЭ для ~20 соединений, включающих противоионы Li^+ или Cs^+ , определены относительно 9-фенилфлуорена (pK 18,5) значения pK_{π} [72]. Показано, что они заметно меньше соответствующих величин pK_{π} , измеренных в ДМСО, причем для Li^+ различие значений pK больше, чем для Cs^+ , так как в контактной ионной паре анион сильнее стабилизируется катионом меньшего радиуса. Поскольку в N-анионах уже имеется «жесткий» нуклеофильный центр (атом азота), то введение в них других гетероатомов не сопровождается столь значительным дифференцированием равновесной «ион-парной» кислотности, как в случае СН-кислот аналогичного строения. Более того, для всей совокупности исследованных NH-кислот в ДМЭ получаются удовлетворительные линейные зависимости:

$$pK_{\pi}(\text{Li}^+) = 0,89 pK_{\pi} - 2,6 \quad (S = 1,0; r = 0,971)$$

$$pK_{\pi}(\text{Cs}^+) = 1,01 pK_{\pi} - 1,5 \quad (S = 0,6; r = 0,992)$$

В первой из них коэффициент регрессии меньше единицы, что указывает на усиление стабилизирующего эффекта катиона лития по мере повышения собственной основности N-анионов. В случае более слабого межионного взаимодействия (с катионом цезия) стабилизирующий эффект противоиона почти не изменяется в исследованном интервале кислотности (18 логарифмических единиц).

Кондуктометрическим методом в ДМЭ определены величины K_{NM} ($M=\text{Cs}$) для ряда соединений (дифениламин, карбазол, нитрофенилсодержащие NH-кислоты и некоторые другие), и по уравнению (4) вычислены значения pK_{π} в ДМЭ [72]. Большинство из них несущественно (на 0,3—0,5 логарифмических единицы) меньше соответствующих величин pK_{π} в ДМСО, однако для нитропроизводных различия достигают 1,4—1,9 логарифмических единиц. Столь заметное различие может быть следствием как более сильной стабилизации нитрофенильных NH-кислот в более основном ДМСО, так и относительно худшей сольватацией в нем соответствующих N-анионов. Во всяком случае, эти результаты свидетельствуют о том, что в протонных растворителях наблюдается эффект дифференцирования силы NH-кислот, тогда как в случае аналогичных СН-кислот он отсутствует [42, 82].

Таким образом, проведенное нами сопоставление количественных данных по равновесной NH-кислотности органических соединений в средах, различающихся полярными и протонодонорными свойствами, показывает, что специфическая сольватация и ионная ассоциация дифференцирующим образом воздействуют на стабильность N-анионов в растворе. Вследствие этого сведения о силе NH-кислот в гидроксилсодержащем или малополярном растворителе могут дать искаженное представление о действительных структурных закономерностях в равновесной NH-кислотности. Для выявления закономерностей следует пользоваться шкалой NH-кислотности в ДМСО или близкой к ней шкалой pK_{π} , установленной в малополярном растворителе (например, в ДМЭ) с противоионом большого радиуса (Cs^+). Наиболее же достоверную информацию о влиянии строения соединений на их кислотность дают результаты исследований протолитических равновесий в газовой фазе.

IV. NH-КИСЛОТНОСТЬ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В последнее десятилетие довольно интенсивно ведутся исследования равновесий перехода протона в газовой фазе. Перспективность данного направления несомненна, ибо оно открывает возможность отделить чисто структурные эффекты в кислотности от сольватационных [88]. Одна-

ко, как и в случае конденсированной фазы, основными объектами исследований были ОН- и СН-кислоты. Сведения о газовой фазе NH-кислотности органических соединений пока немногочисленны, причем изучались преимущественно катионные формы NH-кислот: алкиламинов [89—92], замещенных пиридина [93] и анилина [94]. Результаты указанных работ довольно подробно проанализированы в обзорах [88, 95], дополнением к которым служит обширная статья Тафта с соавт. [96].

Относительную силу нейтральных форм NH-кислот в газовой фазе впервые сравнили авторы работы [97], которые установили следующий порядок изменения кислотности в ряду первичных и вторичных алифатических аминов: $\text{Et}_2\text{NH} > \text{трет-BuCH}_2\text{NH}_2 \geq \text{трет-BuNH}_2 \geq \text{Me}_2\text{NH} \geq \text{изо-PrNH}_2 > \text{PrNH}_2 > \text{EtNH}_2 > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$. Позднее автор работы [98] определил свободные энергии (ΔG) отрыва протона связи N—H для некоторых аминов (табл. 9) и также показал, что амины по кислотности превосходят аммиак. Таким образом, из приведенных данных следует, что алкильные группы, рассматриваемые обычно как электронодоноры, в газовой фазе проявляют электроноакцепторные свойства, стабилизируя амид-анионы. По мнению авторов работ [97, 98], стабилизация обусловлена взаимодействием между отрицательно заряженным атомом азота и поляризуемой алкильной группой.

Величины ΔG для ряда других NH-кислот были найдены в работах Кебарле [100, 101]. Обнаружив, что диацетамид уступает по кислотности своему СН-аналогу — ацетилацетону, автор этих работ предположил, что значение ΔG , найденное для барбитуровой кислоты (327,3 ккал/моль) [100], характеризует кислотность СН₂-группы, а энергия депротонизации связи N—H должна быть несколько выше (на ~ 2 ккал/моль). Мак-Ивер с сотр. [99, 102] установили в газовой фазе разности величин ΔG ($\delta\Delta G$) между *n*-ксилолом, принятым за стандартную кислоту, и пирролом, анилином и фенилзамещенными последним. Согласно их оценке, разность $\delta\Delta G$ для пары NH-кислот — метиламин и анилин — составляет 35,9 ккал/моль, что позволяет вычислить величину ΔG , указанную для анилина в табл. 9 (отметим, что аналогичным способом для пиррола получается значение $\Delta G = 353$ ккал/моль, ср. с табл. 9).

Как показали авторы работы [99], величины $\delta\Delta G$ для *мета*- и *пара*-замещенных анилинов удовлетворительно коррелируют с σ -константами Гаммета ($\rho = 10,4$), но при этом точки для заместителей: 3-F, 4-MeO, 4-CF₃ — существенно отклоняются от прямой ($r = 0,948$). С другой стороны, двухпараметровые зависимости, полученные для обеих серий замещенных анилинов с привлечением констант σ_i и σ_R^- , характеризуются высоким значением коэффициента корреляции (0,991). Авторы [99], отмечают, что в газовой фазе эффекты заместителей больше по величине, чем в растворах. Например, в жидком аммиаке и ДМСО величины ρ гамметовских зависимостей (5,3 и 5,7 соответственно) почти вдвое меньше, чем в газовой фазе (10,4). Кроме того, отношение ρ_R^-/ρ_i для *мета*-замещенных соединений уменьшается, а для *пара*-замещенных возрастает при переходе от газовой фазы к конденсированной.

Для замещенных анилинов наблюдается хорошее соответствие между кислотностью в газовой фазе и в ДМСО [99], тогда как в других случаях имеет место обращение порядка кислотности (ср., например, ацетанилид и пиррол на рис. 2). Следовательно, заметное наложение сольватационных эффектов на структурные не исключено и в случае

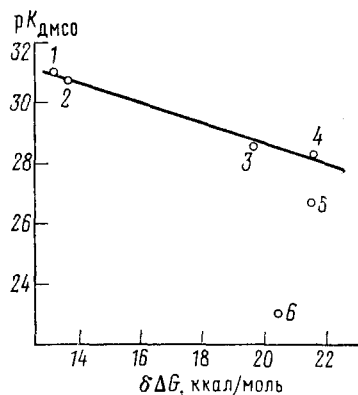


Рис. 2 Равновесная NH-кислотность соединений в газовой фазе (относительная энергия депротонизации $\delta\Delta G$) и в ДМСО ($pK_{\text{ДМСО}}$): 1 — 3-метиланилин, 2 — анилин, 3 — 3-хлоранилин, 4 — 3-трифторметиланилин, 5 — ацетанилид, 6 — пиррол (по данным таблиц 1, 3, 7, 9).

ТАБЛИЦА 9

Свободные энергии депротонизации (ΔG) некоторых NH-кислот в газовой фазе

Соединение	ΔG , ккал/моль	T, K	Ссылка
Аммиак	396,1	298	[98]
Метиламин	395,7	298	[98]
Этиламин	391,7	298	[98]
Диметиламин	389,2	298	[98]
Анилин	359,8	320	[99]
Пиррол	351,8	300	[100]
Ацетанилид	345,8	300	[100]
Ацетилмочевина	341,1	300	[100]
Диацетамид	339,8	300	[100]
Сукцинимид	338,0	300	[100]

апротонного полярного растворителя. Поэтому, видимо, вполне справедлива точка зрения, согласно которой установить закономерности изменения «собственной» (т. е. определяемой только строением молекул) кислотности соединений можно лишь с помощью методов исследования газофазных процессов перехода протона [88].

* *
*

В заключение отметим, что перспективным, на наш взгляд, является расширение исследований протолитических равновесий в газовой фазе и в апротонной среде. Результаты таких исследований позволяют не только составить правильное представление о связи NH-кислотности со структурой соединения, но и решить важную в практическом отношении задачу количественной оценки эффектов сольватации, в том числе и специфической, в кислотно-основных взаимодействиях. Интересными в теоретическом и практическом отношениях представляются также исследования процессов перехода протона связи N—H в возбужденном состоянии молекул кислот и сопряженных оснований [103].

ЛИТЕРАТУРА

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л.: Химия, 1964, с. 116.
2. Ritchie C. D. In: Solute-Solvent Interactions/Ed. by J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, New York.: M. Dekker, 1969, p. 219.
3. Ebel H. F. Die Acidität der CH-Säuren. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1969.
4. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977, с. 110.
5. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. CH-Кислоты. М.: Наука, 1980.
6. Пожарский А. Ф., Звездина Э. А. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 65.
7. Shaal R., Fauser R. Bull. Soc. chim. France, 1959, p. 2011.
8. Stewart R., O'Donnel J. P. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 495.
9. Langford C. H., Burwell R. L. Ibid., 1960, v. 82, p. 1503.
10. Steiner E. C., Gilbert J. M. Ibid., 1965, v. 87, p. 382.
11. Dolman D., Stewart R. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 911.
12. More O'Ferrall R. A., Ridd J. H. J. Chem. Soc., 1963, p. 5030.
13. Kundu K. K., Aigar L. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 40.
14. Cutrell R. E., Fohn E. C., Lagowski J. J. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 111.
15. Herlem M., Thiebault A. Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 719.
16. Ritchie C. D., Uschold R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1721.
17. Courtot-Coupez J., Demezet M. Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1033.
18. Петров Э. С., Телешов Э. Н., Тадевосян С. Г., Шелганова Н. Н., Праведников А. Н., Шатеништейн А. И. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 568.
19. Лебедева Т. И., Колесова В. А., Герасимович Л. Л., Кефчиян Г. А., Петров Э. С., Стрепихеев Ю. А., Шатеништейн А. И. Там же, 1977, т. 13, с. 1137.
20. Горелик М. В., Левандовская Т. В., Королев Б. А., Терехова М. И., Петров Э. С., Шатеништейн А. И. Там же, 1978, т. 14, с. 2202.
21. Терехова М. И., Петров Э. С., Рохлина Е. М., Кравцов Д. Н., Шатеништейн А. И. Химия гетероцикл. соед., 1979, с. 1104.
22. Трофимов Б. А., Шатеништейн А. И., Петров Э. С., Терехова М. И., Голованова Н. И., Михалева А. И., Коростова С. Е., Васильев А. Н. Там же, 1980, с. 632.

23. Шкурко О. П., Терехова М. И., Петров Э. С., Мамаев В. П., Шатеништейн А. И. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 312.
24. Власов В. М., Терехова М. И., Петров Э. С., Шатеништейн А. И., Якобсон Г. Г. Там же, 1981, т. 17, с. 2025.
25. Vlasov V. M., Yakobson G. G., Terekhova M. I., Petrov E. S., Shatenshtein A. I. J. Fluorine Chem., 1980, v. 16, p. 561.
26. Терехова М. И., Васильева И. В., Петров Э. С., Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Шатеништейн А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 232.
27. Кравцов Д. Н., Перегудов А. С., Петров Э. С., Терехова М. И., Шатеништейн А. И. Там же, 1981, с. 1259.
28. Терехова М. И., Петров Э. С., Михалева М. А., Шкурко О. П., Мамаев В. П., Шатеништейн А. И. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 9.
29. Власов В. М., Терехова М. И., Петров Э. С., Сутула В. Д., Шатеништейн А. И. Там же, 1982, т. 18, с. 1672.
30. Войновская Н. Н., Терехова М. И., Сахно Т. В., Валькова Г. А., Рыбакова Л. Ф., Петров Э. С., Шатеништейн А. И. Химия гетероцикл. соед., 1982, с. 1241.
31. Bordwell F. G., Algrim D. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2507.
32. Bordwell F. G., Fried H. E. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1121.
33. Bordwell F. G., Algrim D., Vanier N. R. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1817.
34. Algrim D., Bares J. E., Branca J. C., Bordwell F. G. Ibid., 1978, v. 43, p. 5024.
35. Bordwell F. G., Algrim D., Fried H. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1979, p. 726.
36. Bordwell F. G., Branca J. C., Hughes D. L., Olmstead W. N. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 3305.
37. Bordwell F. G., Drucker G. E., Fried H. E. Ibid., 1981, v. 46, p. 632.
38. Терехова М. И., Петров Э. С., Месяц С. П., Шатеништейн А. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1529.
39. Matthews W. C., Bares J. E., Bartmess J. E., Bordwell F. G., Cornforth F. J., Drucker G. E., Margolin Z., McCallum R. J., McCollum G. J., Vanier N. R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7006.
40. Ritchie C. D., Uschold R. E. Ibid., 1968, v. 90, p. 2821.
41. Ritchie C. D. Ibid., 1969, v. 91, p. 6749.
42. Петров Э. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1978.
43. Christen J., Delrieux J. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 407.
44. Christen J., Delrieux J. J. J. Chem. Res., M, 1978, p. 3701.
45. Королев Б. А., Левандовская Т. В., Горелик М. В. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 157.
46. Tseng Kuang-Chih. Acta Chimica Sinica, 1966, v. 32, p. 107.
47. Шаркин Г. П., Барабанов В. П., Центовский В. М., Левинсон Ф. С., Акимова С. А., Шанин М. И., Гумашева Н. А. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1564.
48. Шкурко О. П., Петров Э. С., Мамаев В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 227.
49. Deady L. W., Shanks R. A. Austral. J. Chem., 1972, v. 25, p. 431.
50. Harris M. G., Stewart R. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3800.
51. Кашик Т. В., Прокопьев Б. В., Атавин А. С., Мирскова А. Н., Альперт М. Л., Пилькевич С. Г., Пономарева С. М. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1582.
52. Кашик Т. В., Мирскова А. Н., Зорина Э. Ф., Пономарева С. М., Прокопьев Б. В., Атавин А. С. Там же, 1972, т. 8, с. 2127.
53. Кашик Т. В., Рассолова Г. В., Пономарева С. М. Там же, 1976, т. 12, с. 584.
54. Неплюев В. М., Кухарь В. П., Дубенко Р. Г., Конышева В. Д., Золотарева Л. А., Лекерь М. Г., Горбенко Е. Ф., Пелькис П. С. Там же, 1974, т. 10, с. 765.
55. Масиас А., Отасо Э., Белецкая И. П. Там же, 1982, т. 18, с. 681.
56. Масиас А., Отасо Э., Пуга Т., Гра Р., Белецкая И. П. Там же, 1982, т. 18, с. 905.
57. Власов В. М., Якобсон Г. Г. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1642.
58. Bordwell F. G., Van der Ryu M., Vanier N. R. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1883, 1885.
59. Петров Э. С., Цветков Е. Н., Месяц С. П., Шатеништейн А. И., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 782.
60. Кабачник М. И., Матрюкова Т. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 893.
61. Горелик М. В., Хан Ир Гвон, Левандовская Т. В., Королев Б. А. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 423.
62. Королев Б. А. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2366.
63. Королев Б. А. Там же, 1980, т. 50, с. 841.
64. Дюмаев К. М., Королев Б. А. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2066.
65. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976, с. 302.
66. Earls D. W., Jones J. R., Rumney T. G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 54.
67. Stewart R., Harris M. G. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3123.
68. Stewart R., Harris M. G. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3807.
69. McKeon R. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1980, p. 504.
70. Evidge J. A., Jones J. R., Salih R., Shandala M., Taylor S. E. J. Chem. Res. S, 1980, p. 172.
71. Колдобский Г. И., Островский В. А., Гидаспов Б. В. Химия гетероцикл. соед., 1980, с. 867.
72. Петров Э. С., Терехова М. И., Басманова В. М., Шатеништейн А. И. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2457.
73. Cox R. A., Stewart A. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 488.

74. Jagil G. *Tetrahedron*, 1967, v. 23, p. 2855.
75. Jagil G. J. *Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 1034.
76. Gaboriand R., Halle J. C., Letellin P. *Bull. Soc. chim. France*, 1976, p. 1093.
77. Will A. V. *Helv. Chim. Acta*, 1956, v. 39, p. 46.
78. Burnett J. F., Olsen F. P. *Canad. J. Chem.*, 1960, v. 44, p. 1899.
79. Mazziano N. C., Cimino G. M., Passerini R. C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1973, p. 1915.
80. Cox R. A., Stewart R., Cook M. J., Katritzky A. R., Tack R. D. *Canad. J. Chem.*, 1976, v. 54, p. 900.
81. Karjalainen J., Ruostesno P. *Acta Chem. Scand.*, 1980, A, v. 34, p. 573.
82. Streitwieser A., Inaristi E., Nebenzahl L. L. In: *Comprehensive Carbanion Chemistry. Part A. Structure and Reactivity*/Ed. E. Bunzel, T. Drust. Amsterdam — New York, Elsevier, 1980, p. 323.
83. Лебедева Т. И., Петров Э. С., Шатеништейн А. И. *Ж. орг. химии*, 1977, т. 13, с. 905.
84. Петров Э. С., Кругляк Л. И., Шатеништейн А. И. В кн.: *Элементоорганическая химия*. Л.: Химия, 1976, с. 6.
85. Месяц С. П., Цветков Е. Н., Петров Э. С., Терехова М. И., Шатеништейн А. И., Кабачник М. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 2489.
86. Петров Э. С., Терехова М. И., Лебедева Т. И., Басманова В. М., Шатеништейн А. И. *Ж. общ. химии*, 1978, т. 48, с. 616.
87. Шварц М. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975, с. 13.
88. Кабачник М. И. *Успехи химии*, 1979, т. 48, с. 1523.
89. Bowers M. T., Aue D. H., Webb H. M., McIver R. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 4314.
90. Briggs J. P., Jamdagni P., Kebarle P. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 5128.
91. Aue D. H., Webb H. M., Bowers M. T. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 4726.
92. Aue D. H., Webb H. M., Bowers M. T. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 311.
93. Taagepera M., Henderson W. G., Brownlee R. T., Beauchamp J. L., Holz D., Taft R. W. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 1369.
94. Summerhays K. D., Pollack S. K., Taft R. W., Hehre W. J. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 4585.
95. Agami C. *Bull. Soc. chim. France*, 1974, p. 869.
96. Taagepera M., Summerhays K. D., Hehre W. J., Topsom R. D., Pross A., Radom L., Taft R. W. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 891.
97. Brauman J. J., Blair L. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 95, p. 3911.
98. Mackay G. J., Hemsworth R. S., Bohme D. K. *Canad. J. Chem.*, 1976, v. 54, p. 1624.
99. Bartmess J. E., Scott J. A., McIver R. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 6056.
100. Cumming J. B., Kebarle P. *Canad. J. Chem.*, 1978, v. 56, p. 1.
101. McMahon T. B., Kebarle P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 3399.
102. Bartmess J. J., Scott J. A., McIver R. T. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 6046.
103. Мартынов И. Ю., Демяшкевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. *Успехи химии*, 1977, т. 46, с. 3.

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