

К. Райхаргт

РАСТВОРИТЕЛИ  
И  
ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ  
В  
ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“

Christian Reichardt  
Solvents and  
Solvent Effects in  
Organic Chemistry

Second, revised and enlarged edition

VCH

К. Раўхардт

Растворители  
и  
эффекты среды  
в  
органической  
химии

Перевод с английского

А. А. Кирюшкина

под редакцией

д-ра хим. наук, проф. В. С. Петросяна



Москва «Мир» 1991

ББК 24.2  
P18  
УДК 547:542.611

Райхардт К.

P18 Растворители и эффекты среды в органической химии:  
Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 763 с., ил.  
ISBN 5-03-001760-7

В монографии, написанной профессором Марбургского университета (ФРГ), дан исчерпывающий обзор проблем, связанных с влиянием растворителей на структурные параметры молекул растворенных веществ, а также на кинетику и механизмы различных типов реакций органических и элементоорганических соединений. В приложении приведены полезные сведения по свойствам и очистке растворителей.

Благодаря непоследовательности и стройности изложения книга может служить учебным пособием по физической и органической химии.

Предназначена для химиков-органиков, физикохимиков, преподавателей, студентов, аспирантов химических и химико-технологических вузов.

P  $\frac{1705000000-121}{041(01)-90}$  53—91

ББК 24.2

*Редакция литературы по химии*

ISBN 5-03-001760-7 (русск.)  
ISBN 3-527-26805-7 (англ.)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940  
Weinheim (Federal Republic of Germany),  
1988

© перевод на русский язык, Кирюшкин А. А., 1991

## Предисловие редактора перевода

Вышедшая в 1973 г. в русском переводе книга К. Райхардта «Эффекты растворителей в органической химии» сыграла важную роль в развитии представлений советских химиков в данной области. В том же году вышла и монография С. Энтелеса и Р. Тигера «Кинетика реакций в жидкой фазе», которая существенно отличалась от монографии К. Райхардта, главным образом стремлением учесть и прогнозировать влияние среды на скорость реакций не на качественном, а на количественном уровне. Обе книги вместе с вышедшим в 1968 г. русским переводом книги Э. Амиса «Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций» и составляли в течение ряда лет теоретическую и экспериментальную основу наших знаний в области эффектов среды в химии. Очевидно, однако, что этот материал со временем устаревал, а количество оригинальных работ в литературе росло так быстро, что требовалось их обобщение, и, как это теперь в основном бывает, не по всем областям химии сразу, а по каким-то наиболее важным из них. Вполне естественно, что профессор К. Райхардт, сам успешно работающий в физической органической химии, продолжал уделять много внимания эффектам растворителей в органической химии и в результате интенсивной работы создал новую монографию «Растворители и эффекты среды в органической химии», русский перевод которой и представляется советским специалистам.

Эту книгу трудно сравнивать с изданием 1973 г., так как она принципиально отличается от первой и по объему (в несколько раз!), и по уровню изложения. Нынешнее издание безусловно представляет собой выдающееся явление в монографической литературе по физической органической химии. В книге содержится детальное и критическое рассмотрение вопросов, возникающих при исследовании эффектов среды на структурные и спектральные параметры нереагирующих молекул, а также на кинетику и механизмы различных типов реакций органических и элементоорганических соединений. И конечно же, объем цитированной литературы (2500 ссылок!) существенно превосходит число ссылок в трех указанных выше монографиях вместе

взятых. При этом многократно цитируются работы русских и советских авторов (Меншуткина, Эмануэля, Кабачника, Кнуняца, Реутова, Зефирова, Белецкой, Бучаченко, Дюмаева, Минкина, Пальма, Энтеллиса и многих других).

Книга К. Райхардта является прекрасным учебным пособием для тех, кто изучает физическую органическую химию, поскольку в ней последовательно проанализировано влияние растворителей на строение и реакционную способность органических и элементоорганических соединений различных классов.

При работе над русским изданием мы не стремились делать большое число дополнений по тексту и литературе, желая донести до читателей авторский вариант этой прекрасной книги, которая, мы уверены, будет пользоваться заслуженной популярностью у советских химиков.

*В. Петросян*

## Предисловие автора

### к русскому изданию

Моя первая попытка описать влияние растворителей на химическую реакционную способность была осуществлена в 1969 г. в небольшой книжке под названием «Эффекты растворителей в органической химии», выпущенной издательством «Verlag Chemie» в Вайнхайме (ФРГ). Эта небольшая книжка переведена на русский язык Э. Р. Захсом и под названием «Растворители в органической химии» опубликована в 1979 г. издательством «Химия» в Ленинграде.

Предлагаемая вниманию читателя книга представляет собой перевод полностью переработанного и расширенного второго издания книги, заново написанной на английском языке и опубликованной издательством «VCH» в Вайнхайме под названием «Растворители и эффекты среды в органической химии».

Она представляет собой гибрид учебника и монографии и поэтому будет полезной как для аспирантов, так и для исследователей, работающих в академических и прикладных институтах. В частности, она поможет химику в его повседневной лабораторной работе при выборе подходящего растворителя для планируемой химической реакции. Возможно, он найдет в этой книге аналогичную реакцию, для которой зависимость от природы растворителя уже изучена и описана.

Мне очень приятно, что последнее английское издание моей книги будет теперь доступно советскому читателю. Я особенно признателен проф. Московского университета В. С. Петросяну, без энергичных усилий которого это издание вряд ли было бы возможным. Я благодарен также А. А. Кирюшкину за отличный перевод текста на русский язык; тем не менее за те фактические ошибки, которые неизбежно встретятся в тексте, вся ответственность лежит на мне. В заключение я выражаю глубокую признательность московскому издательству «Мир».

Марбург (на Лане)  
Июль 1990 года

*Кристиан Райхардт*

# Предисловие автора ко второму изданию

Отклики на первое английское издание этой книги, вышедшее в 1979 г., были доброжелательными и обнадеживающими. Очевидно, благодаря своему специфическому построению, представляющему нечто среднее между монографией и учебником, она оказалась полезной как для химиков, работающих в промышленности и академических институтах, так и для аспирантов и студентов старших курсов химических специальностей.

В течение последних восьми лет был достигнут значительный прогресс в изучении влияния растворителей на химические реакции и спектры поглощения органических соединений, а в литературе были описаны многочисленные интересные примеры влияния растворителей. В частности, ставшее возможным благодаря новым экспериментальным методам изучение ионных реакций в газовой фазе позволило непосредственно сравнивать реакции в газовой фазе и в растворе, что в свою очередь привело к лучшему пониманию механизмов реакций в растворах. По этой причине в главы 4 и 5 включено описание ряда газофазных реакций в сравнении с соответствующими реакциями в растворах.

Число тщательно изученных процессов, на которые оказывает влияние растворитель, в том числе реакций и процессов абсорбции, резко возросло по сравнению с 1979 г., поэтому во второе издание книги из недавних работ удалось включить только ограниченное число наиболее показательных примеров.

В последние годы интенсифицировались работы по поиску новых эмпирических параметров полярности растворителей и их применению в уравнениях с несколькими переменными. В связи с этим возникла необходимость в переработке большей части гл. 7.

Особое внимание в книге уделено химическим и физическим свойствам органических растворителей, используемых в повседневной лабораторной работе. По этой причине были переработаны все таблицы приложения, а некоторые из них полностью заменены на новые. Добавлена еще одна таблица, в которой систематизированы данные о высушивании растворителей (табл. А.3); ей придана обширная библиография. Увеличен



объем гл. 3, в частности, за счет включения материала, посвященного классификации растворителей с помощью многомерных статистических методов (разд. 3.5). Все эти новшества послужили причиной изменения заглавия книги, которая теперь называется «Растворители и эффекты среды в органической химии».

За счет включения ссылок на работы, опубликованные вплоть до начала 1987 г., расширена библиография. Новые ссылки добавлены в конце перечня литературы первого издания, соответствующего каждой главе.

В настоящем издании, кроме того, применялись номенклатура, символы, термины и единицы Международной системы СИ, рекомендованные соответствующими комиссиями IUPAC\*.

Я чрезвычайно признателен многим своим коллегам за правки, комментарии и ценные предложения. Особенно полезные советы дали проф. Х.-Д. Ферстерлинг (Марбург, ФРГ), проф. Дж. Шортер (Халл, Великобритания) и проф. Р. И. Залевский (Познань, ПНР), которым я выражаю особую благодарность. Мне еще раз хочется поблагодарить д-ра Эделину Вентруп-Бирн, которая в настоящее время живет в Брисбене (Австралия), за критический просмотр всей рукописи и корректуру моего английского текста. Д-р П.-В. Ринце и его сын Ларс помогли мне при составлении авторского указателя. Наконец, я хотел бы выразить признательность моей супруге Марии за ее дружескую помощь при подготовке этого издания и составлении указателей.

Марбург (на Лане)  
весна 1988 г.

*Кристиан Райхардт*

---

\* См. Pure Appl. Chem., 51, 1 (1979); 53, 753 (1981); 55, 1281 (1983); 57, 105 (1985).

## Предисловие автора к первому изданию

Химик-органик обычно работает со сравнительно нелетучими соединениями, имеющими лабильные ковалентные связи, поэтому проводить реакции в газовой фазе, как правило, не удастся. Из тысяч известных реакций, осуществляющихся в растворе, лишь немногие изучены в газовой фазе, несмотря на то что описание механизмов газофазных реакций намного проще. Часто возникает необходимость в проведении реакции в присутствии более или менее инертных растворителей, что связано с двумя основными затруднениями. Во-первых, реакция в растворе зависит от большего числа параметров, чем реакция в газовой фазе. Поэтому экспериментальные результаты обычно удается интерпретировать только на качественном уровне, так как особенности ассоциированных состояний в жидкой фазе пока что изучены недостаточно полно. Во-вторых, взаимодействия в растворе значительно сильнее и разнообразнее, чем в газовой фазе, и поэтому оказывают разностороннее влияние на свойства и реакционную способность растворенного вещества.

Таким образом, если химик хочет провести какую-либо химическую реакцию, он должен подобрать не только соответствующие реагенты, реакционные сосуды и температуру реакции: одно из важнейших условий, необходимых для успешного осуществления реакции, — это выбор подходящего растворителя. Поскольку сам факт влияния растворителей на химическую реакционную способность известен уже более столетия, подавляющее большинство современных химиков знает о влиянии растворителей на скорость реакции и положение равновесия. Сегодня в распоряжении химика имеется около трехсот растворителей, не говоря уже о практически бесконечном разнообразии их смесей. Очевидно, выбрать соответствующий растворитель из такого многообразия непросто, для чего химику необходимы не только интуиция, но и знание некоторых общих правил и принципов их подбора.

Основой для создания настоящей книги послужила опубликованная ранее монография «Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie» [1], которая была полностью переработана, значительно расширена и обогащена новыми данными, хотя прин-

цип ее построения остался прежним. Эта книга предназначена для химиков, работающих в промышленности и академических институтах, в первую очередь — для аспирантов и студентов старших курсов химических специальностей, которым, с одной стороны, необходим объективный критерий для правильного выбора растворителя, а с другой — по найденным эффектам растворителей желательно делать определенные выводы относительно механизмов реакций.

Для исследовательской работы необходимо знание физико-химических основ эффектов растворителей. Поэтому в настоящей книге сначала будут рассмотрены межмолекулярные взаимодействия между растворенными веществами и растворителем, а затем исходя из этих взаимодействий — различные классификации растворителей. После этого следуют разделы, в которых детально описано влияние растворителей на химическое равновесие, скорости реакций и спектры растворенных веществ. В заключительных разделах книги приведены эмпирические параметры полярности растворителей, а в приложениях в виде таблиц и графиков даны некоторые правила подбора растворителей в повседневной экспериментальной работе.

Число изученных систем растворителей и их эффектов настолько велико, что для полного описания всех аспектов проблемы потребовалось бы многотомное издание. Так, в журнале *Chemical Abstracts* за 1976 г. (том 85) еженедельно публиковалось около 11 рефератов статей, в заголовках которых встречалось выражение типа «влияние растворителей на...». В настоящую книгу включены только некоторые из самых важных и относительно хорошо изученных примеров наиболее общего характера. При написании книги автор стремился в первую очередь дать такие сведения, которые могли бы принести практическую пользу химику-органику, не ограничиваясь рассмотрением чисто теоретических проблем.

При подборе литературы прежде всего учитывались опубликованные сравнительно недавно обзорные статьи, а из оригинальных работ цитировались только наиболее поучительные, а не приоритетные или полные публикации. Поэтому настоящая книга является не только монографией, но в какой-то мере и учебником. Чтобы читатель мог легко ориентироваться в списке литературы, в него включены полные названия обзорных статей. В нем помещены литература, опубликованная до декабря 1977 г., а также несколько работ, появившихся в 1978 г. Применявшиеся условные обозначения и символы соответствуют рекомендациям комиссии по условным обозначениям Королевского общества (Лондон, 1971 г.) [2].

Я чрезвычайно признателен проф. Карлу Димроту (Марбург, ФРГ), пробудившему во мне интерес к изучению эффек-

тов растворителей в органической химии, а также проф. У. Г. Пирклу (Урбана, Иллинойс, США), проф. Д. Зеебаху (Цюрих, Швейцария), проф. Дж. Шортеру (Халл, Великобритания) и многим другим коллегам за полезные советы и ценную информацию. Я благодарен также авторам и издателям воспроизведенных в книге материалов, за которыми сохранено авторское право. Я признателен д-ру Эделин Вентруп-Бирн (Марбург) за добросовестный перевод и правку английского варианта рукописи. Наконец, эта книга никогда не была бы написана без помощи и настойчивости моей супруги Марин.

Марбург (на Лане)  
лето 1978 г.

*Кристиан Райхардт*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Reichardt C.*, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie. 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1973.  
*Reichardt C.*, Effets de solvant en chimie organique. Flammarion, Paris, 1971 (перевод указанного издания на французский язык И. Ткаченко).  
*Райхардт К.* Растворители в органической химии. — Л.: Химия, 1973 (перевод указанного издания на русский язык Э. Р. Зака).
2. Quantities, Units, and Symbols, issued by The Symbols Committee of the Royal Society, London, 1971.

# Символы, сокращения и обозначения

Обозначения и рекомендуемые величины некоторых фундаментальных постоянных и чисел<sup>а</sup>

$N_A$	число Авогадро	$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
$c$	скорость света в вакууме	$2,9979 \cdot 10^8$ м·с <sup>-1</sup>
$e$	заряд электрона	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл
$h$	постоянная Планка	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
$R$	газовая постоянная	$8,3144$ Дж·К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> (или $0,08206$ дм <sup>3</sup> ·атм·К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> )
$k_B$	постоянная Больцмана ( $R/N_A$ )	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж·К <sup>-1</sup>
$V_0$	стандартный молярный объем идеального газа (при 273,15 К и давлении 1 физическая атмосфе- ра)	$22,414$ дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$T_0$	абсолютный ноль по шкале Цель- сия	273,15 К
$\pi$	отношение длины окружности к диаметру круга	3,1416
$e$	трансцендентное число и основа- ние натуральных логарифмов	2,7183
$\ln 10$	натуральный логарифм 10 ( $\ln x =$ $= \ln 10 \cdot \lg x$ ; здесь $\lg$ — десятич- ный логарифм)	2,303

## Единицы измерения<sup>а</sup>

бар	бар ( $10^5$ Па)	давление
сг/г	сантиграмм/грамм	весовой процент
сл/л	сантিলитр/литр	объемный процент
см	сантиметр ( $10^{-2}$ м)	длина
см <sup>3</sup>	кубический сантиметр (миллилитр; $10^{-6}$ м <sup>3</sup> )	объем
Кл	кулон	электрический заряд (количество электри- чества)
°С	градус Цельсия	температура
дм <sup>3</sup>	кубический дециметр ( $10^{-3}$ м <sup>3</sup> )	объем

<sup>а</sup> Символы и термины, рекомендуемые для обозначения физико-химических параметров и единиц, а также фундаментальных постоянных приведены в работе: Pure and Applied Chemistry, 51, 3—41 (1979).

Дж	джоуль	энергия
кДж	килоджоуль ( $10^3$ Дж)	энергия
К	кельвин	температура
л	литр ( $1 \text{ дм}^3$ ; $10^{-3} \text{ м}^3$ )	объем
м	метр	длина
мин	минута	время
моль	моль	количество вещества
МПа	мегапаскаль ( $10^6$ Па)	давление
мТл	миллитесла ( $10^{-3}$ Тл)	магнитная индукция
нм	нанометр ( $10^{-9}$ м)	длина
Па	паскаль	давление
млн <sup>-1</sup>	миллионная доля	
с	секунда	время

### Сокращенные обозначения и символы<sup>6</sup>

$a_i$	активность растворенного вещества $i$	
КСТР ( $^1\text{H}$ )	константа сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР (расщепление, индуцированное $^1\text{H}$ )	мТл
$A_j$	способность растворителя к сольватации анионов (Суэйн)	
$AN$	акцепторное число (Гутманн)	
$\alpha$	электрическая поляризуемость молекулы	м <sup>3</sup>
$\alpha$	эмпирический параметр кислотности растворителя как донора водородных связей (Тафт и Камлет)	
$B$	эмпирический параметр lyonсовской основности растворителя (Коппель и Пальм)	
$B_{\text{MeOD}}$	эмпирический параметр lyonсовской основности растворителя, определяемый с помощью ИК-спектроскопии (Коппель и Пальм)	
$B_{\text{PHON}}$	эмпирический параметр lyonсовской основности растворителя, определяемый с помощью ИК-спектроскопии (Коппель и Пайю; Макигра)	
$B_j$	способность растворителя к сольватации катионов (Суэйн)	
$\beta$	эмпирический параметр основности растворителя как акцептора водородных связей (Тафт и Камлет)	
$c$	когезионное давление (плотность когезионной энергии) растворителя	МПа
$c_i$	молярная концентрация растворенного вещества $i$	моль·л <sup>-1</sup>

<sup>6</sup> Словарь терминов, применяемых в физической органической химии, приведен в работе: Pure and Applied Chemistry, 55, 1281—1371 (1983).

$C_A, C_B$	параметр льюисовой кислотности или льюисовой основности (Драго)	
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования	моль·л <sup>-1</sup>
$D_{HA}$	молярная энергия диссоциации связи между H и A	кДж·моль <sup>-1</sup>
$D_{\pi}$	эмпирический параметр льюисовой основности растворителя, определяемый с помощью реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения (Нагаи и др.)	
$DN$	донорное число (Гутмана)	ккал·моль <sup>-1</sup>
$DN^N$	нормализованное донорное число (Маркус)	
$\delta, \delta_H$	параметр растворимости Гильдебранда	МПа <sup>1/2</sup>
$\delta$	химический сдвиг сигнала ЯМР	мли <sup>-1</sup>
$\delta$	поправка к параметру поляризуемости растворителя (Гафт и Камлет)	
$E$	энергия, молярная энергия	кДж·моль <sup>-1</sup>
$E$	напряженность электрического поля	В·м <sup>-1</sup>
$E$	еюльная константа (К. Х. Мейер)	
$E$	эмпирический параметр льюисовой кислотности растворителя (Колпель и Пальм)	
$E_A$	энергия активации в уравнении Аррениуса	кДж·моль <sup>-1</sup>
$E_A, E_B$	параметры льюисовой кислотности и льюисовой основности (Драго)	
$E_A$	средство к электрону	кДж·моль <sup>-1</sup>
$E_B^N$	эмпирический параметр льюисовой основности растворителя, определяемый путем изучения поглощения аминоксильного радикала, отвечающего переходу $n \rightarrow \pi^*$ (Мукерджи, Врона)	
$E_K$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения поглощения молибденового комплекса, отвечающего переходу $d \rightarrow \pi^*$ (Уолтер)	ккал·моль <sup>-1</sup>
$E^*_{MLCT}$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения поглощения вольфраматного комплекса, отвечающего переходу $d \rightarrow \pi^*$ (Лис)	
$E_T$	энергия перехода, энергия возбуждения	ккал·моль <sup>-1</sup> или кДж·моль <sup>-1</sup>
$E_T(30)$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения связанного с внутримолекулярным переносом заряда поглощения бетанинового пиридиний-N-феноксидного красителя (Димрот и Райхардт)	ккал·моль <sup>-1</sup>

$E_T^N$	нормализованный параметр $E_T(30)$ (Райхардт)	
$E_T^{SO}$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения поглощения S-оксидов, отвечающего переходу $n \rightarrow \pi^*$ (Уолтер)	ккал·моль <sup>-1</sup>
АЭП	акцептор электронной пары	
НАЭП	соединение, не являющееся акцептором электронной пары	
ДЭП	донор электронной пары	
НДЭП	соединение, не являющееся донором электронной пары	
$\epsilon_0$	абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума	$8,8542 \cdot 10^{-12}$ Кл <sup>2</sup> ·Дж <sup>-2</sup> ·м <sup>-1</sup>
$\epsilon_r$	относительная диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая постоянная	
$\Phi$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения поглощения кетонов, отвечающего переходу $n \rightarrow \pi^*$ (Дюбуа)	
$G$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения ИК-спектров (Шлайер и Аллерханд)	
$\Delta G^\circ$	стандартное изменение молярной энергии Гиббса	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta G^{*a}$	стандартная молярная энергия Гиббса активации	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta G^{\circ}_{\text{сольв}}$	стандартная молярная энергия Гиббса сольватации	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta G^{\circ}_{\text{гидр}}$	стандартная молярная энергия Гиббса гидратации	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta G^{\circ}_t(X, O \rightarrow S_1)$	стандартная молярная энергия Гиббса переноса растворенного вещества X из стандартного растворителя (O) или воды (W) в другой растворитель (S)	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta G^{\circ}_t(X, W \rightarrow S)$		
$\gamma_i$	коэффициент активности растворенного вещества	
$\Delta H^\circ$	стандартное изменение молярной энтальпии	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta H^{*a}$	стандартная молярная энтальпия активации	кДж·моль <sup>-1</sup>
$\Delta H_v$	молярная энтальпия (теплота) испарения	кДж·моль <sup>-1</sup>
$H_0$	функция кислотности (Гаммет)	
АВС	акцептор водородной связи	
НАВС	соединение, не являющееся акцептором водородной связи	
ДВС	донор водородной связи	
НДВС	соединение, не являющееся донором водородной связи	
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь	



$I, IP$	потенциал ионизации	кДж·моль <sup>-1</sup>
$I$	индекс удерживания в газовой хроматографии (Ковач)	
$J$	константа спин-спинового взаимодействия в ЯМР	Гц
$k$	константа скорости реакции	с <sup>-1</sup> (мономолекулярные реакции); дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> (би-молекулярные реакции)
$k_0$	константа скорости реакции в стандартном растворителе или в газовой фазе	с <sup>-1</sup> (мономолекулярные реакции); дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> (би-молекулярные реакции)
$k_0$	константа скорости реакции незамещенного соединения в уравнении Гаммета	с <sup>-1</sup> (мономолекулярные реакции); дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> (би-молекулярные реакции)
$K$	константа равновесия	
$K_a, K_b$	константы ионизации кислоты и основания	дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> или моль·дм <sup>-3</sup>
$K_{авто}$	константа автоионизации, константа автопротолиза	моль <sup>2</sup> ·дм <sup>-6</sup>
$K_{асс}$	константа равновесия реакции ассоциации	
$K_{дисс}$	константа равновесия реакции диссоциации	
$K_{ион}$	константа равновесия реакции ионизации	
$K_T$	константа равновесия таутомерного превращения	
$K_{о/в}$	коэффициент распределения в системе октанол-1—вода (Ганч и Лео)	
$K_B$	каурн-бутаноловое число растворяющей способности	
$L$	десмотропная постоянная (К. Х. Мейер)	
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь	
$\lambda$	длина волны	нм (10 <sup>-9</sup> м)
$m$	масса частицы	г
$M_{отн}$	относительная масса молекулы вещества («молекулярная масса»)	
$M$	число смешиваемости (Годфри)	
$MH$	параметр микроскопической гидрофобности заместителей (Менгер)	
$\mu$	эмпирический параметр мягкости растворителя (Маркус)	
$\mu$	постоянный дипольный момент молекулы	Кл·м (или Д)
$\mu_{инд}$	индуцированный дипольный момент молекулы	Кл·м (или Д)
$\mu_i^0$	стандартный химический потенциал растворенного вещества $i$	кДж·моль <sup>-1</sup>

$\mu_i^\infty$	стандартный химический потенциал растворенного вещества $i$ при бесконечном разбавлении	кДж·моль <sup>-1</sup>
$n, n_D$	показатель преломления (при линии D натрия)	
$N$	эмпирический параметр нуклеофильности растворителя (Уинстейн и Грюнвальд)	
$N_+$	нуклеофильный параметр для систем (нуклеофил + растворитель) (Ритчи)	
$\nu$	частота	Гц, с <sup>-1</sup>
$\nu^0$	частота в газовой фазе или в стандартном растворителе	Гц, с <sup>-1</sup>
$\tilde{\nu}$	волновое число ( $1/\lambda$ )	см <sup>-1</sup>
$\Omega$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения реакции циклоприсоединения Дильса — Альдера (Берсон)	
$p$	давление	Па, бар
$P$	мера поляризуемости растворителя (Коппель и Пальм)	
$P$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый по данным спектроскопии ЯМР <sup>19</sup> F (Тафт)	
$P_A$	сродство к протону	кДж·моль <sup>-1</sup>
$P_y$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения $\pi^*$ → $\pi$ -эмиссии пирена (Виниик)	
$P_{o/w}$	коэффициент распределения в системе октанол-1 — вода (Ганч и Лео)	
$pH$	$-\lg[H_3O^+]$ , $-\lg c_{H_3O^+}$	
$pK$	$-\lg K$	
$\pi$	внутреннее давление растворителя	МПа
$\pi^*$	эмпирический параметр полярности и поляризуемости растворителя (Тафт и Камлет)	
$\pi_x$	параметр гидрофобности заместителя X в C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X (Ганч)	
$r$	радиус сферы, изображающей ион или структурную полость растворителя	см
$r$	расстояние между центрами ионов или молекул	см
$\rho$	плотность (частное от деления массы на объем)	г·см <sup>-3</sup>
$\rho$	константа реакции (Гаммет)	
$\rho_A$	константа абсорбции (Гаммет)	
$S$	растворитель	
$S$	эмпирический параметр полярности растворителя, связанный с параметром Z (Браунштейн)	

$\mathcal{R}$	lg $k_2$ для реакции Меншуткина между три- <i>n</i> -пропиламином и иодметаном (Другар и Декроок)	
$\Delta S^\circ$	стандартное изменение молярной энтропии	Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$\Delta S^\ddagger$	стандартная молярная энтропия активации	Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$S_p$	сольвофобная активность растворителя (Абрагам)	
$\sigma$	константа заместителя (Гаммет)	
$\sigma$	константа экранирования в спектроскопии ЯМР	
$t$	температура в градусах Цельсия	°C
$T$	абсолютная температура	К
т. пл.	температура плавления	°C
т. кип.	температура кипения	°C
$U$	потенциальная энергия взаимодействий в системе	кДж
$\Delta U_v$	молярная энергия испарения	кДж·моль <sup>-1</sup>
$V_i$	молярный объем $i$	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$V_m$	молярный объем	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$\Delta V^\ddagger$	молярный объем активации	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$x_i$	молярная доля $i$	моль·моль <sup>-1</sup>
$X$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения реакций $S_E2$ (Гилли и Насильски)	
$\chi_R, \chi_B$	эмпирические параметры полярности растворителя, найденные путем изучения поглощения мероцианиновых красителей, отвечающего переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ (Брукер)	ккал·моль <sup>-1</sup>
$o_{yx}^S, w_{yx}^S$	коэффициент активности переноса растворителя для вещества X при переходе от стандартного растворителя (O) или воды (W) к другому растворителю (S)	
$Y$	эмпирический параметр ионизирующей способности растворителя, определяемый путем изучения сольволиза <i>трет</i> -бутилхлорида (Уинстейн и Грюнвальд)	
$Y_{от\lambda}$	эмпирический параметр ионизирующей способности растворителя, определяемый путем изучения сольволиза 2-адамантилтозилата (Шлайер и Бенгли)	
$Y$	мера поляризуемости растворителя (Коппель и Пальм)	
$z_i$	заряд иона $i$	положительный для катионов, отрицательный для анионов
$Z$	эмпирический параметр полярности растворителя, определяемый путем изучения связанного с межмолекулярным переносом заряда поглощения пиридиинйодида (Косовер)	ккал·моль <sup>-1</sup>

«Теперь, дорогие мои слушатели, наконец-то перейдем к другой проблеме! Достаточно изучив таким образом четыре элемента науки и природы, с которыми нам теперь предстоит расстаться (т. е. огонь, воду, воздух и землю), мы должны рассмотреть и пятый элемент, который можно считать почти самой существенной частью всей химии, который химики гордо — и, разумеется, не без оснований — предпочитают всем другим, благодаря которому они празднуют свои победы и которому прежде всего приписывают чудесные эффекты своей науки. И этот элемент они называют растворителем (*menstruum*).»

Хемран Борхааве (1668—1738)  
*De menstruis dictis in chemia:*  
из работы: *Elementa Chemiae* (1733)  
[1, 2].

# I

## Введение

Развитие наших знаний о растворах в известной степени отражает прогресс всей химической науки [3]. Первым веществом, признанным в качестве растворителя, была вода. Уже в древней Греции философы размышляли о природе растворов и процесса растворения. Греческие алхимики объединяли все химически активные жидкости под одним названием «чудесная вода», причем «водой» они называли все жидкости или растворы.

Неустанные попытки алхимиков найти универсальный растворитель, так называемый «алкагест» или «*menstruum universale*» [этот термин ввел Парацельс (1493—1541)], свидетельствуют о том, что они придавали большое значение растворителям и процессу растворения. Хотя продолжавшиеся с XV по XVIII век поиски не привели к открытию какого-либо «алкагеста», в результате многочисленных экспериментов были открыты новые растворители, новые реакции и новые соединения\*. Из этих экспериментов, в частности, родилось одно из первых химических правил, гласящее, что «подобное растворяется в подобном» (*similia similibus solvuntur*). Однако в то время понятиями «раствор» и «растворение» обозначали любые жидкости и любые операции, приводящие к жидкостям; химикам предстояло еще пройти очень долгий путь, прежде чем им удалось понять принципиальное различие между физическим процессом растворения сахара или соли в воде и химическим из-

---

\* Известный в свое время ученый Я. Б. ван Гельмонт (1577—1644) заявил, что ему удалось получить «алкагест» в сосуде, однако современники высмеяли его и других приверженцев теории алкагеста, спросив, в каком сосуде он хранил этот универсальный растворитель.

менением вещества, сопровождающим его переход в раствор, например растворением металла в кислоте. В частности, в так называемый период иатрохимии (химиатрии) считалось, что любое вещество полностью исчезает при растворении. Впервые против такой точки зрения резко возразил ван Гельмонт (1577—1644), заявивший, что растворенное вещество не исчезает, а существует и в растворе, хотя в другой (водной) форме, и его можно выделить из раствора [4]. Такая точка зрения нашла свое завершение в теориях осмотического давления Вант-Гоффа (1852—1911) [5] и электролитической диссоциации Аррениуса (1859—1927) [6].

Влияние растворителей на скорости химических реакций [7, 8] впервые отмечали Бертло и Пеан де Сен-Жиль в 1862 г. в ходе работ по изучению этерификации уксусной кислоты этанолом: «...ход этерификации нарушается, а ее скорость снижается при добавлении нейтральных растворителей, не участвующих в реакции» [9]. После тщательного изучения реакции триалкиламинов с галогеналканами Меншуткин в 1890 г. пришел к выводу, что реакцию нельзя отделять от среды, в которой она проводится [10]. В 1890 г. в письме к профессору Луи Анри он писал: «Далее, эксперименты показывают, что растворители оказывают существенное влияние на скорости реакций. Если мы примем константу скорости изучаемой реакции в гексане ( $C_6H_{14}$ ), равной единице, тогда при прочих равных условиях константа скорости той же реакции в  $CH_3CO_2C_6H_5$  будет равна 847,7. Увеличение скорости огромно, но даже в этом случае скорость реакции еще не достигла максимума... Вы видите, что растворители, которые на первый взгляд не принимают никакого участия в реакции, ни в коей мере не являются инертными; напротив, они оказывают очень большое влияние на течение химических реакций. Этот вывод имеет большие последствия для химической теории растворения» [26]. Меншуткин также обнаружил, что в реакции между жидкими веществами один из реагентов может неблагоприятно влиять на ход реакции. Так, при получении ацетанилида существенно добавляется ли анилин к избытку уксусной кислоты или наоборот, поскольку анилин в данном случае является неблагоприятной реакционной средой. Меншуткин связывал влияние растворителей в первую очередь с их химическими, а не физическими свойствами.

Влияние растворителей на химическое равновесие впервые было обнаружено в 1896 г. одновременно с открытием кето-енольной таутомерии\* 1,3-дикарбонильных соединений (аце-

---

\* Впервые таутомерное равновесие наблюдал в 1884 г. Цинке в Марбурге [11]. К своему удивлению, он обнаружил, что реакция 1,4-нафтохинона с фенилгидразином приводят к тем же самым продуктам, что и взаимодействие нафтола-1 с солями фенилгидразония. Цинке назвал это явление (способ-

тилдибензоилметана и трибензоилметана Кляйзенем [14], метил- и этилформилфенилацетата Вислиценусом [15], этилдибензоилсукцината и этилдиацетилсукцината Кнорром [16]), а также таутомерии первичных и вторичных нитросоединений и соответствующих изонитросоединений (на примере фенилнитрометана; Ганч [17]). Так, Кляйзен писал: «Существуют соединения, которые способны находиться как в форме  $—C(OH)=$

$\begin{array}{c} | \\ =C-CO- \\ | \end{array}$ , так и в форме  $—CO—\begin{array}{c} | \\ C-H \\ | \end{array}-CO—$ ; какая из этих двух форм будет более устойчивой, зависит от природы заместителей, температуры, а в случае растворенных веществ — от природы растворителя» [14]. Изучение кето-енольного равновесия этилформилфенилацетата в восьми растворителях позволило Вислиценусу сделать вывод о том, что в спиртовых растворах преобладает кетоформа, а в хлороформе или бензоле — енольная форма. Он установил, что относительное содержание каждой из таутомерных форм в состоянии равновесия должно зависеть от природы растворителя и его диссоциирующей способности, причем он предположил, что мерой этой способности может служить диэлектрическая проницаемость растворителя. Впервые эти работы были обобщены в обзоре Штоббе [18], который разбил растворители на две группы в зависимости от их способности вызывать изомеризацию соединений, склонных к таутомерным превращениям. В известной степени его классификация соответствует современному делению растворителей на протонные и апротонные. Влияние растворителя на равновесие структурной и таутомерной изомеризации позднее детально изучал Димрот [19] (на примере производных триазола, например 5-амино-4-метоксикарбонил-1-фенил-1,2,3-триазола) и Мейер [20] (на примере ацетоуксусного эфира).

Уже давно известно, что на спектры поглощения веществ в УФ и видимой областях большое влияние может оказывать характер фазы (газовая или жидкая) и что растворитель может изменять положение, интенсивность и форму полосы поглощения\*. Позднее Ганч назвал это явление сольватохромией [22]\*\*. Пытаясь найти взаимосвязь между влиянием растворителя и его свойствами, Кундт в 1878 г. предложил правило (позднее названное его именем), согласно которому увеличе-

---

ность вещества реагировать как фенилгидразон или гидроксизосоединение в зависимости от условий реакции) «ортсизомерией» [11]. Позднее Лаар ввел термин *таутомерия*, однако он вкладывал в него иной смысл, отличный от принятого в наше время [12]. Развитие учения о таутомерии описано Ингольдом в работе [13].

\* Обзор первых работ по изучению влияния растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимой областях опубликован Шеппардом [21].

\*\* Следует отметить, что в настоящее время в термин «сольватохромия» вкладывается не тот смысл, который имел в виду Ганч (см. разд. 6.2).

ние рассеяния (например, повышение показателя преломления) связано со сдвигом максимума поглощения в сторону длинных волн [23]. Это правило он вывел, изучая спектры поглощения в УФ- и видимой областях шести красителей — хлорофилла, фуксина, анилинового зеленого, цианина, хинizarина и яичного желтка в двенадцати различных растворителях. Правило Кундта хотя и не было универсальным, в ряде случаев оказалось справедливым, как, например, при изучении спектров 4-гидроксиазобензола [24] и ацетона [25]; оно позволило понять, что влияние растворителя на находящиеся в растворе молекулы есть результат воздействия электрических полей, возникновение которых в свою очередь обусловлено биполярными свойствами рассматриваемых молекул [25]. В основополагающей работе Шайбе и других подчеркнута связь между общей сольватирующей способностью растворителя, с одной стороны, и его влиянием на скорость реакции, положение равновесия и спектры поглощения — с другой [25].

# 2

## Взаимодействия между растворенным веществом и растворителем

### 2.1. Растворы

В ограниченном смысле этого слова *растворы* представляют собой гомогенные жидкие фазы, состоящие из нескольких веществ, в непостоянных отношениях; для удобства одно из веществ, которое называют *растворителем* и которое также может представлять собой смесь, рассматривают отдельно от других веществ, называемых *растворенными веществами* [1]. Обычно растворителем называют основной компонент, а растворенными веществами — минорные компоненты. Если сумма мольных долей растворенных веществ намного меньше единицы, то такой раствор называют *разбавленным\**. Раствор считают *идеальным разбавленным*, если коэффициенты активности растворенных веществ близки к единице ( $\gamma=1$ ) [1, 171].

Растворитель нельзя рассматривать как макроскопическую непрерывную фазу, которая характеризуется только физическими свойствами, например плотностью, диэлектрической проницаемостью, показателем преломления и т. п.; напротив, растворитель следует считать дискретной фазой, состоящей из множества индивидуальных, взаимодействующих друг с другом молекул. Степень этого взаимодействия может меняться в широких пределах; для одних растворителей (например, воды) характерна очень глубокая внутренняя структура, а для других (например, углеводородов) — незначительные межмолекулярные взаимодействия. Взаимодействия между молекулами в растворителях (и в растворах), с одной стороны, слишком сильны, чтобы их можно было оценить только с помощью законов кинетической теории газов, а с другой — слишком слабы, чтобы к ним можно было бы применить теорию физики твердого тела. Таким образом, растворитель — это не та инертная среда, в которой диффундирующие растворенные вещества диффундируют и распределяются равномерно и беспорядочно, но в то же время и не высокоупорядоченная структура типа кристаллической решетки. Тем не менее упорядоченность удаленных элементов структуры в кристалле отчасти напоминает локальную упоря-

---

\* Подстрочный индекс  $\infty$  под символом того или иного параметра указывает, что данное свойство относится к раствору при бесконечном разбавлении.



доченность в жидкости. Следовательно, ни модель газа, ни модель кристалла нельзя применять к растворам без существенных ограничений. Кроме того, состояниям, промежуточным между этими двумя моделями, отвечает такое множество теоретически возможных и экспериментально обнаруженных вариантов, что разработка общей модели, применимой к любым жидкостям, представляется крайне сложной задачей. В силу сложности взаимодействий структура жидкостей по сравнению со структурой газов и твердых тел изучена в наименьшей степени. Вообще экспериментальное и теоретическое изучение структуры жидкостей представляет собой одну из труднейших проблем физической химии [2—7, 172—174].

Любая теория жидкого состояния должна объяснять, в частности, следующие факты. За исключением воды, молярный объем любой жидкости приблизительно на 10% больше, чем у соответствующего твердого тела. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в упорядочении структуры жидкого состояния участвуют лишь близко расположенные молекулы растворителя, а расстояния между соседними молекулами почти такие же, как и в твердом состоянии. Молекулы растворителя движутся не свободно, как в газообразном состоянии, а в потенциальном поле соседних молекул. Потенциальная энергия жидкого состояния выше потенциальной энергии твердого состояния этого же вещества примерно на 10%. Поэтому теплота плавления составляет около 10% от теплоты возгонки. Окружение каждой молекулы растворителя очень напоминает окружение молекулы твердого тела, однако в первом случае вместо некоторых соседних молекул имеются пустоты. В жидкости в окружении молекулы в среднем вакантно каждое десятое место.

Детальное изучение внутренней структуры даже самого важного растворителя — воды все еще является предметом многих работ [8—15, 15а]\*. Для описания структуры воды разработано множество моделей, например так называемая модель «мерцающего кластера» Франка и Вена [16]. Все эти модели, однако, оказались непригодными для полного описания физико-химических свойств воды и интерпретации ее аномального поведения [11]. Сложность внутренней структуры растворителей становится очевидной, если взглянуть на изображенную на рис. 2.1 в качестве примера структуру воды.

---

\* Любопытная история о «полимерной воде», волновавшей ученых в конце 1960-х и начале 1970-х гг., изложена в обзоре Франка [175]. В конце концов выяснилось, что так называемая «полимерная вода» — это не новая, более устойчивая форма чистой воды, а попросту загрязненная вода. Необычные свойства «полимерной воды» обусловлены высокой концентрацией соединений кремния, выщелачиваемых из кварцевых капилляров, в которых и была получена такая вода.

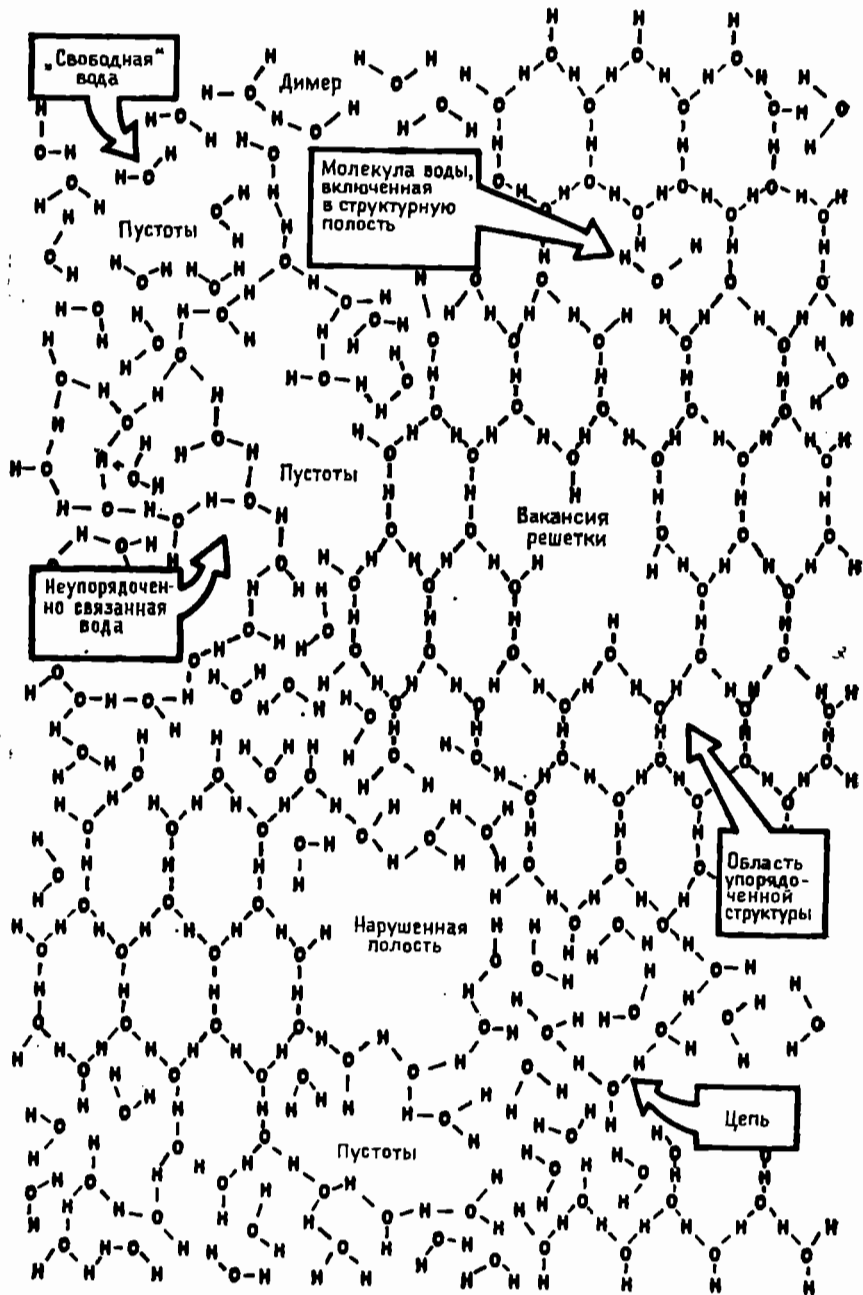


Рис. 2.1. Трехмерная структура жидкой воды, изображенная на плоскости [9].

Жидкая вода содержит как упорядоченные области с регулярной решеткой, так и области, в которых молекулы воды связаны друг с другом водородными связями случайным образом; во всех этих областях имеются, кроме того, несвязанные молекулы воды, а также расположенные случайным образом пустоты, вакансии решеток и полости. В ней есть полимерные цепи и сети, а также связанные, свободные и включенные молекулы воды [9, 176].

Некоторые органические растворители, например протонные, теоретически должны обладать сходной, столь же сложной структурой. В отличие от тщательно изученной структуры воды [17], однако, исследование внутренней структуры органических растворителей только начинается [172, 177—179].

Мысль о том, что растворитель представляет собой всего лишь инертную реакционную среду, положена в основу давно известного химикам-органикам принципа разбавления Руггли — Циглера. Согласно этому принципу, при проведении реакции циклизации в условиях сильного разбавления инертным растворителем будет преобладать необходимый внутримолекулярный процесс, а нежелательные межмолекулярные реакции будут подавляться [18].

С другой стороны, допущение о наличии сил взаимодействия между растворителем и растворенным веществом привело к известному уже в течение нескольких столетий принципу, гласящему, что «подобное растворяется в подобном» (*similia similibus solvantur*). В этом выражении слово «подобный» не следует интерпретировать слишком узко — во многих случаях достаточно наличия сходных функциональных групп в молекулах. При наличии химического сходства двухкомпонентный раствор обычно имеет структуру, близкую к структуре одного из чистых компонентов раствора (таковы, например, смеси спирт — вода [19]). Это эмпирическое правило имеет ограниченную применимость, так как известно много примеров, когда различные по своей химической природе соединения взаимно растворимы. Так, при комнатной температуре смешиваются в любых отношениях метанол и бензол, вода и N,N-диметилформамид, анлин и диэтиловый эфир, полистирол и хлороформ. С другой стороны, некоторые близкие по химической природе вещества не образуют растворы. Так, поливиниловый спирт не растворяется в этаноле, ацетилцеллюлоза — в этилацетате, а полиакрилонитрил — в акрилонитриле [20]. Возможны и различные промежуточные между этими двумя крайними ситуациями случаи, когда одно вещество ограничено растворимо в другом. Примером может служить система вода — диэтиловый эфир. Растворимость воды в чистом диэтиловом эфире при 25 °С составляет 15 мг/г, а диэтилового эфира в воде 60 мг/г. Если одно из этих

веществ берется в большом избытке, то образуется гомогенный раствор, а вне пределов растворимости возникает две жидкие фазы.

Взаимную растворимость двух веществ определяет не правило «подобное растворяется в подобном», а взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя. Соединение А растворяется в растворителе В только тогда, когда силы взаимодействия  $K_{AB}$  в растворе могут преодолеть межмолекулярные силы притяжения  $K_{AA}$  и  $K_{BB}$ , действующие в соответствующих чистых соединениях [21].

Таблица 2.1. Взаимосвязь между растворимостью и полярностью [22]

Растворенное вещество А	Растворитель В	Взаимодействие			Растворимость А в В
		А...А	В...В	А...В	
Неполярное	Неполярный	Слабое	Слабое	Слабое	Может быть высокой <sup>а</sup>
Неполярное	Полярный	Слабое	Сильное	Слабое	Вероятно, низкая <sup>б</sup>
Полярное	Неполярный	Сильное	Слабое	Слабое	Вероятно, низкая <sup>б</sup>
Полярное	Полярный	Сильное	Сильное	Сильное	Может быть высокой <sup>а</sup>

<sup>а</sup> То же относится и к растворимости В в А.  
<sup>б</sup> Трудно нарушить взаимодействия В с В.  
<sup>в</sup> Трудно нарушить взаимодействия А с А.

Суммарный эффект взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества можно связать с так называемой *полярностью*\* А и В. Назвав сильно взаимодействующие соединения А...А и В...В полярными, а слабо взаимодействующие — неполярными (или аполярными), можно различать четыре ситуации, позволяющие качественно предсказать взаимную растворимость веществ (табл. 2.1).

Приведенные в табл. 2.2 экспериментальные данные подтверждают это простое правило. Растворимость этана и метана в неполярном тетрахлорметане выше, чем в полярных хлорметане или диметилевоом эфире. Данные о взаимной растворимости некоторых органических растворителей суммированы на рис. 2.2.

Для оценки растворимости неэлектролитов в органических растворителях часто можно использовать *параметр раствори-*

\* Определение понятия «полярность» детальнее рассматривается в разд. 3.2 и 7.1.

мости Гильдебранда  $\delta$  [4, 24], который определяется по уравнению (2.1)

$$\delta = \left( \frac{\Delta U_v}{V_m} \right)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

В этом уравнении  $V_m$  — молярный объем растворителя, а  $\Delta U_v$  и  $\Delta H_v$  — молярная энергия и молярная энтальпия (теплота) испарения до газообразного состояния при нулевом давлении соответственно. Параметр  $\delta$  характеризует количество работы, затрачиваемой на отделение молекул растворителя друг от друга (т. е. на нарушение всех взаимодействий молекул растворителя), без чего невозможно создание полостей, способных вместить молекулы растворенного вещества. Соответственно для растворителей, склонных к самоассоциации и образованию высокоупорядоченных структур, характерны относительно большие значения  $\delta$ , а в газовой фазе  $\delta=0$ . Оказалось, что у хорошего растворителя для неэлектролита параметр  $\delta$ , как правило, близок  $\delta$  растворяемого вещества [20, 24, 25] (см. табл. 3.3, разд. 3.2).

Таблица 2.2. Растворимость метана, этана, хлорметана и диметилового эфира в тетрахлорметане (неполярном растворителе) и ацетоне (полярном растворителе) [22]

Растворенное вещество	Полярность растворенного вещества	Растворимость при 25 °С. моль·м <sup>-3</sup>	
		в CCl <sub>4</sub>	в CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	Неполярное	29	25
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Неполярное	220	130
CH <sub>3</sub> Cl	Полярное	1700	2800
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Полярное	1900	2200

Часто смесь двух растворителей, один из которых имеет более высокое, а другой более низкое значение параметра  $\delta$  по сравнению с растворенным веществом, является лучшим растворителем, чем любой из этих двух растворителей в чистом виде [24]; см. также разд. 3.2.

Гильдебранд описал любопытный эксперимент, демонстрирующий взаимную нерастворимость жидкостей с различными величинами  $\delta$  [180], который был впоследствии усовершенствован в работе [181]. В этом эксперименте используется система из восьми несмешивающихся друг с другом слоев жидкостей, расположенных в порядке повышения плотности: парафинового масла, силиконового масла, воды, анилина, перфтордиметилцик-

логексана, белого фосфора, галлия и ртути; такая система устойчива при температуре 45 °С, необходимой для плавления фосфора и галлия, неограниченно долгое время [181].

## 2.2. Межмолекулярные взаимодействия\*

Межмолекулярные взаимодействия осуществляются между молекулами с замкнутыми электронными оболочками [26, 27]. Силы межмолекулярных взаимодействий называют силами Ван-дер-Ваальса, поскольку именно Ван-дер-Ваальс впервые указал на них, как на причину отклонения поведения реальных газов от идеального. Межмолекулярные взаимодействия обычно относят к двум принципиально различным категориям. Первая категория включает взаимодействия, обусловленные так назы-

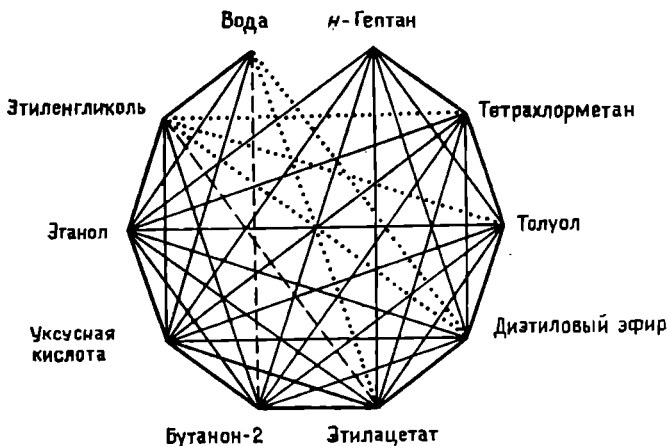


Рис. 2.2. Способность органических растворителей смешиваться друг с другом. Обозначения: — смешиваются в любых отношениях; - - - смешиваются только в определенных отношениях; . . . взаимно малорастворимы; не связанные линиями растворители не смешиваются ни в каких отношениях [23].

ваемыми ориентационными, индукционными и дисперсионными силами, которые характеризуются отсутствием специфичности и которые не могут быть полностью насыщены (точно так же, как не могут быть насыщены силы кулоновского взаимодействия между ионами). Вторая категория объединяет взаимодействия, обусловленные водородными связями, переносом заряда, а также переносом электронной пары. Взаимодействия второй категории специфичны, направлены, могут быть насыщены

\* См. также работы [26, 27, 182—184].

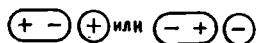
и приводить к образованию молекулярных соединений определенной стехиометрии. Для полноты картины прежде всего рассмотрим кулоновские взаимодействия между ионами и электрически нейтральными молекулами (обладающими постоянным дипольным моментом), хотя они и не являются межмолекулярными в строгом смысле этого слова.

### 2.2.1. Ион-дипольные взаимодействия\*

Электрически нейтральные молекулы с несимметричным распределением зарядов обладают постоянным дипольным моментом  $\mu$ . Если величину двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов этого молекулярного диполя обозначить символом  $q$ , а расстояние между зарядами  $l$ , то дипольный момент будет равен:  $\mu = ql$ . Диполь, находящийся в электрическом поле иона, ориентируется таким образом, что его часть, несущая заряд, противоположный по знаку заряду иона, будет направлена к этому иону, а другая часть — в обратную сторону. Потенциальная энергия ион-дипольного взаимодействия определяется выражением\*\*

$$U_{\text{ион-диполь}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze\mu \cos \theta}{r^2} \quad (2.2)$$

Здесь  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $ze$  — заряд иона,  $r$  — расстояние между ионом и центром диполя,  $\theta$  — угол диполя относительно линии  $r$ , соединяющей ион и центр диполя. При  $\theta = 0^\circ$   $\cos \theta = 1$ ; в этом случае как ион, так и разделенные заряды диполя лежат на одной прямой:



*Биполярными* следует называть только молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом. За исключением нескольких углеводородов (*n*-гексана, циклогексана и бензола), а также ряда симметричных соединений (дисульфида углерода, тетрахлорметана и тетрахлорэтилена) у всех обычных органических растворителей постоянный дипольный момент составляет от 0 до  $18 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (кулонов на метр). Из растворителей, перечисленных в приложении (табл. А.1), наибольшим диполь-

\* См. также работы [28, 185].

\*\* Следует подчеркнуть, что уравнения (2.2)—(2.6) достаточно точно описывают взаимодействия только в газах и в лучшем случае приближенно — в жидкой фазе; кроме того, они применимы только при  $r \gg l$ .

ным моментом обладает гексаметилфосфотриамид\* ( $\mu = 18,48 \cdot 10^{-30}$  Кл·м); лишь немного уступают ему пропиленкарбонат ( $\mu = 16,7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) и сульфолан ( $\mu = 16,05 \cdot 10^{-30}$  Кл·м).

Ион-дипольные взаимодействия играют большую роль при образовании сольватированных ионов, например  $\text{Na}(\text{OH}_2)_m^{\oplus}$  и  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n^{\ominus}$  (в случае растворов  $\text{NaCl}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ), в растворах ионных соединений в биполярных растворителях. Сольватированные ионы некоторых металлов настолько устойчивы, что их можно рассматривать как вполне определенные ионные соединения, например  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3\oplus}$  или  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2 \dots 4$ .

### 2.2.2. Диполь-дипольные взаимодействия\*\*

Между молекулами, обладающими (в силу несимметричного распределения зарядов) постоянными дипольными моментами  $\mu$ , возникает ориентационное взаимодействие. Если две биполярные молекулы ориентированы относительно друг друга одним из оптимальных способов, изображенным на рис. 2.3, а, то сила их притяжения пропорциональна  $1/r^3$ , где  $r$  — расстояние между центрами диполей. Другое оптимальное антипараллельное расположение диполей представлено на рис. 2.3, б.

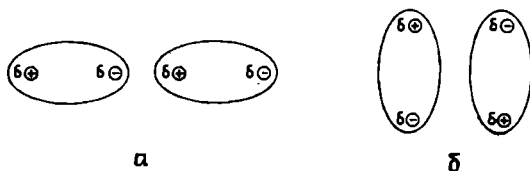


Рис. 2.3. Расположение двух биполярных молекул по типу «голова к хвосту» (а) и антипараллельное (б).

Если биполярные молекулы не слишком объемны, то второе расположение отличается большей устойчивостью. Биполярные молекулы располагаются двумя указанными способами только в том случае, если энергия электростатического притяжения выше энергии теплового движения. Обычно энергия теплового движения не позволяет биполярным молекулам ориентироваться наиболее выгодным образом. Если все возможные ориентации таких молекул равновероятны, то притяжение и отталкивание взаимно компенсируют друг друга. Статистически более вероятны ориентации диполей, приводящие к их взаимному при-

\* Этот растворитель правильнее называть гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, однако в дальнейшем мы будем употреблять более короткое и более распространенное название «гексаметилфосфотриамид». — *Прим. ред.*

\*\* См. также работу [29].



тяжению; этот факт отражает уравнение (2.3), учитывающее и большое влияние температуры на электростатическое взаимное притяжение биполярных молекул (здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура) [29].

$$U_{\text{диполь-диполь}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3k_B T r^6} \quad (2.3)$$

По мере повышения температуры абсолютная величина отрицательной энергии взаимодействия уменьшается и при достаточно высокой температуре, когда все ориентации диполей становятся равновероятными, потенциальная энергия диполь-дипольного взаимодействия приближается к нулю.

По сравнению с другими типами межмолекулярных взаимодействий именно диполь-дипольные взаимодействия в основном обуславливают ассоциацию молекул биполярных органических растворителей, в том числе диметилсульфоксида [30] и N,N-диметилформамида [31].

### 2.2.3. Взаимодействия типа диполь-индуцированный диполь\*

Постоянный дипольный момент  $\mu$  одной молекулы может индуцировать дипольный момент в соседней молекуле. Индуцированный дипольный момент всегда направлен в сторону индуцирующего диполя. Таким образом, между двумя молекулами возникает притяжение, сила которого не зависит от температуры. Индуцированный дипольный момент\*\* тем больше, чем выше поляризуемость  $\alpha$  неполярной молекулы, испытывающей влияние постоянного диполя. Энергия взаимодействия, усредненная по всем возможным ориентациям постоянного диполя, описывается уравнением [32]

$$U_{\text{диполь-индуцированный диполь}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6} \quad (2.4)$$

Точно так же заряженная частица (например, ион), находящаяся вблизи незаряженной неполярной молекулы, будет искажать электронное облако этой молекулы. Поляризация нейтральной молекулы зависит от ее поляризуемости  $\alpha$  и напряженности поляризирующего поля иона с зарядом  $ze$ . Энергию такого взаимодействия можно описать уравнением

$$U_{\text{ион-индуцированный диполь}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2 \alpha}{2r^4} \quad (2.5)$$

\* См. также работу [32].

\*\* Индуцированный дипольный момент  $\mu_{\text{инд}}$  определяется следующим образом:  $\mu_{\text{инд}} = 4\pi\epsilon_0 \alpha E$  (здесь  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\alpha$  — электрическая поляризуемость молекулы,  $E$  — напряженность электрического поля).

Оба эти взаимодействия играют важную роль только в растворах биполярных или ионных веществ в неполярных растворителях.

#### 2.2.4. Взаимодействия типа мгновенный диполь-индуцированный диполь\*

Даже если атом или молекула не обладает постоянным дипольным моментом, то в результате непрерывного движения электронов в любое время в данной молекуле или в данном атоме возникает небольшой дипольный момент  $\mu$ , который может вызывать изменяющуюся во времени поляризацию соседних атомов или молекул. Это приводит к синхронизации движения электронов таким образом, что взаимодействующие молекулы (или атомы) притягиваются друг к другу. Энергию этого так называемого дисперсионного взаимодействия можно описать уравнением

$$U_{\text{дисперс}} = - \frac{3\alpha_1\alpha_2}{2r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.6a)$$

Здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — поляризуемости, а  $I_1$  и  $I_2$  — потенциалы ионизации двух различных взаимодействующих частиц [33]. Если речь идет о взаимодействии между двумя одинаковыми молекулами, то уравнение (2.6a) упрощается:

$$U_{\text{дисперс}} = - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} \quad (2.6b)$$

Дисперсионные силы проявляются только на очень малых расстояниях и изменяются пропорционально  $1/r^6$ !

Дисперсионные силы универсальны и характерны для любых атомов и молекул; действительно, только этими силами обуславливается ассоциация молекул, не обладающих ни свободным зарядом, ни электрическим дипольным моментом. В силу высокой поляризуемости  $\pi$ -электронов особенно сильные дисперсионные взаимодействия возникают между молекулами, содержащими сопряженные  $\pi$ -электронные системы (например, между ароматическими углеводородами). Впрочем, ассоциация других легко поляризуемых биполярных молекул также в большой степени обусловлена дисперсионными взаимодействиями. Например, расчетная величина энергии когезии жидкого бутанола-2 при 40 °C складывается из ориентационной (8%), индукционной (14%) и в основном дисперсионной энергии (78%) [35]. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул с

\* См. также работы [33, 34, 186].

$\alpha = 3 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>,  $I = 20 \cdot 10^{-19}$  Дж и  $r = 3 \cdot 10^{-10}$  м равна  $-11,3$  кДж·моль<sup>-1</sup> ( $-2,7$  ккал·моль<sup>-1</sup>) [35а].

Указанные величины  $\alpha$ ,  $I$  и  $r$  (среднего межмолекулярного расстояния) соответствуют жидкому HCl. Интересно сравнить величины дисперсионных сил и сил диполь-дипольного взаимодействия. Энергия взаимодействия двух диполей с дипольными моментами  $3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (1,0 Д) и расстоянием между центрами диполей  $r = 3 \cdot 10^{-10}$  м, ориентированных так, как показано на рис. 2.3, а, составляет всего лишь  $-5,3$  кДж·моль<sup>-1</sup> ( $-1,1$  ккал·моль<sup>-1</sup>) [35а]. Следовательно, как в HCl, так и в большинстве других соединений, дисперсионные взаимодействия намного сильнее диполь-дипольных взаимодействий. Однако на больших расстояниях энергия дисперсионного взаимодействия резко снижается.

Член  $\alpha^2$  в уравнении (2.6б) свидетельствует о быстром усилении дисперсионного взаимодействия при увеличении объема молекулы и числа поляризуемых электронов. В соответствии с уравнением Лоренца — Лорентца поляризуемость  $\alpha$  связана с молекулярной рефракцией и с показателем преломления. Таким образом, растворители с большим показателем преломления и, следовательно, с большой оптической поляризуемостью должны проявлять особенно сильные дисперсионные взаимодействия. Как указано в табл. А.1 (см. приложение) все ароматические соединения обладают сравнительно высокими показателями преломления ( $n = 1,6273$ ,  $1,6200$ ,  $1,5863$  и  $1,5763$  для хинолина, иодбензола, анилина и дифенилового эфира соответственно), а из всех органических растворителей наибольший показатель преломления ( $n = 1,6280$ ) имеет дисульфид углерода.

Растворители с высокой поляризуемостью часто хорошо сольватируют анионы, если последние также обладают высокой поляризуемостью. Это обусловлено усилением дисперсионных взаимодействий между молекулами растворителя и большими поляризуемыми анионами типа  $I_3^\ominus$ ,  $I^\ominus$ ,  $SCN^\ominus$  или пикрата в отличие от меньших анионов, например  $F^\ominus$ ,  $HO^\ominus$  или  $R_2N^\ominus$  [36]. Необычно низкие температуры кипения фторуглеводородов обусловлены слабой поляризуемостью электронов, прочно удерживаемых ядром атома фтора.

### 2.2.5 Водородные связи\*

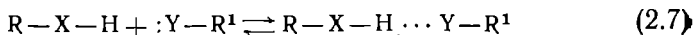
Жидкости, в молекулах которых имеются гидроксильные или другие группы, построенные из атома водорода и связанного с ним электроотрицательного атома X, сильно ассоциированы и имеют аномально высокие температуры кипения. Этот факт

\* См. также работы [37—46, 187—190].

свидетельствует о наличии межмолекулярных взаимодействий особого рода, получивших название водородных мостиков или водородных связей, где атом водорода имеет координационное число 2. В общем случае водородную связь определяют следующим образом: если ковалентно связанный атом водорода образует еще одну связь с другим атомом, то вторую связь называют *водородной* [44].

Понятие о водородной связи ввел в 1919 г. Хаггинс [41]. Первая важная работа по изучению водородных связей (в применении к ассоциации молекул воды) была опубликована в 1920 г. Латимером и Роудбушем [191]. Все три упомянутых исследователя тогда работали в лаборатории Дж. Н. Льюиса (Калифорнийский университет, Беркли, США).

Водородная связь образуется в результате взаимодействия молекул  $R-X-H$  и  $:Y-R^1$  в соответствии с уравнением



Здесь  $R-X-H$  — донор протонов, а  $:Y-R^1$  — источник электронной пары, необходимой для создания мостиковой связи. Таким образом, образование водородной связи можно рассматривать как стадию, предшествующую реакции между брэнстедовой кислотой и брэнстедовым основанием, в результате которой образовывался бы биполярный продукт типа  $R-X^{\ominus} \cdots H^{\oplus}-Y^{\ominus}-R^1$ . Атомы X и Y должны быть более электроотрицательными, чем атом водорода (например, C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I). Водородные связи могут быть как межмолекулярными, так и внутримолекулярными; в последнем случае X и Y принадлежат одной молекуле.

Наиболее важными донорами электронной пары (т. е. акцепторами водородной связи) являются атомы кислорода в спиртах, простых эфирах и карбонильных соединениях, а также атомы азота в аминах и азотистых гетероциклах. Наиболее важные доноры протонов — гидроксильные, аминные, карбоксильные и амидные группы. Прочные водородные связи создаются в парах  $O-H \cdots O$ ,  $O-H \cdots N$  и  $N-H \cdots O$ ; связи типа  $N-H \cdots N$  заметно слабее, а связи  $Cl_2C-H \cdots O$  и  $Cl_2C-H \cdots N$  относятся к наименее прочным. Функции слабых акцепторов водородной связи могут также выполнять  $\pi$ -электронные системы ароматических соединений, алкенов и алкинов.

При ассоциации двух или более одинаковых молекул образуются так называемые *гомомежмолекулярные* водородные связи (рис. 2.4). Ассоциация различных молекул (например,  $R-O-H \cdots NR_3$ ) приводит к *гетеромежмолекулярным* водородным связям. Применяются также термины *гомо-* и *гетеромолекулярные* [192], *гомо-* и *гетеросопряженные* водородные связи.

Как уже говорилось, водородные связи могут быть *межмолекулярными* или *внутримолекулярными*. В растворах 2-нитрофенола в зависимости от льюисовой основности растворителя существуют оба типа водородных связей [298]. Внутримолекулярные водородные связи возникают в растворителях, не способных участвовать в образовании водородных связей (например, в циклогексане и тетрахлорметане), а в растворителях,

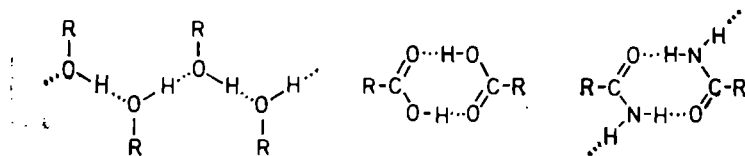


Рис. 2.4. Гомомежмолекулярные водородные связи в спиртах, карбоновых кислотах и амидах (водородные связи обозначены пунктиром).

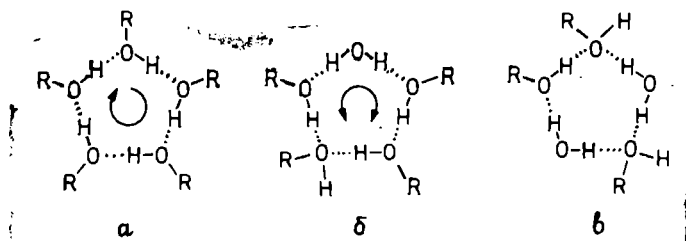
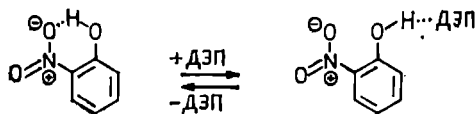


Рис. 2.4.а. Три типа кольцевых водородных связей: *а* — гомодромные; *б* — антидромные; *в* — гетеродромные [193].

являющихся донорами электронных пар (ДЭП), например в анизоле, гексаметилфосфотриамиде, внутримолекулярные водородные связи 2-нитрофенола разрушаются и образуются межмолекулярные связи.



Кольцевые водородные связи обнаружены в гексагидрате  $\alpha$ -циклодекстрина (циклогексаамилозы) [193]. При этом молекулы воды гексагидрата и гидроксильные группы макроциклической молекулы создают сетчатую структуру с кольцевой системой водородных связей  $O-H \cdots O$ . Если последние имеют одинаковую ориентацию, то кольцо из водородных связей называют *гомодромным*. Кольцевую систему с двумя противоположными ориентациями водородных связей называют *антидромной*, а кольца с неупорядоченной ориентацией водородных связей —

гетеродромными [193] (рис. 2.4). Подобные кольцевые системы из водородных связей могут играть важную роль в формировании внутренней структуры воды и спиртов (см. также рис. 2.1).

Опубликован обзор, в котором обсуждается проблема точной геометрии водородных связей (межатомных расстояний, углов между атомами и связями, направленности неподеленной электронной пары) [194].

Энтальпия диссоциации обычной водородной связи составляет 13—42 кДж·моль<sup>-1</sup> (3—10 ккал·моль<sup>-1</sup>)\*. Для сравнения укажем, что энтальпия диссоциации одинарных ковалентных связей равна 210—420 кДж·моль<sup>-1</sup> (50—100 ккал·моль<sup>-1</sup>). Следовательно, водородные связи примерно в десять раз слабее одинарных ковалентных связей, но приблизительно в 10 раз сильнее неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

Для водородных связей характерны следующие структурные и спектроскопические особенности [189]: а) расстояния между соседними атомами, участвующими в водородной связи [X и Y в уравнении (2.7)], значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов; б) водородная связь увеличивает длину связи X—H, что приводит к смещению соответствующей полосы валентного колебания в ИК-спектре в сторону более низких частот; в) при образовании водородной связи полярность связи X—H возрастает, что приводит к повышению дипольного момента комплекса в сравнении с расчетными данными, полученными путем векторного сложения диполей R—X—H и Y—R<sup>1</sup>; г) протоны, участвующие в водородных связях, характеризуются более низкой электронной плотностью, поэтому они дезэкранируются, что приводит к существенному смещению соответствующих резонансных сигналов в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H в слабое поле; д) для гетеромолекулярных водородных связей обнаружено смещение бренстедевого кислотно-основного равновесия R—X—H...Y—R<sup>1</sup> ⇌ R—X<sup>⊖</sup>...H—Y<sup>⊕</sup>—R<sup>1</sup> вправо при повышении полярности растворителя (см. разд. 4.4.1 и соответствующий пример в недавно опубликованной работе [195]).

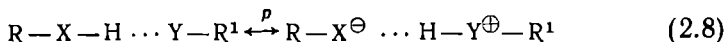
До настоящего времени не существует достаточно удовлетворительного общепринятого описания природы сил, обуславливающих образование водородных связей [42—46]. Водород-

---

\* Известны водородные связи, энтальпия диссоциации которых лежит вне этих пределов. В приведенных ниже парах соединений образуются слабые, нормальные и прочные водородные связи: фенол/бензол ( $\Delta H = -5$  кДж·моль<sup>-1</sup>) [47], фенол/триэтиламин ( $\Delta H = -37$  кДж·моль<sup>-1</sup>) [47], трихлоруксусная кислота/трифенилфосфиноксид ( $\Delta H = -67$  кДж·моль<sup>-1</sup>) [48]. Чрезвычайно прочная водородная связь обнаружена в соединении Me<sub>3</sub>N<sup>⊕</sup>HF<sub>2</sub><sup>⊖</sup> ( $\Delta H = -155$  кДж·моль<sup>-1</sup>) [44]. Существует корреляция между прочностью водородной связи, с одной стороны, и основностью акцептора протона и кислотностью донора протона — с другой. Опубликована обзорная статья, посвященная изучению особо прочных водородных связей [190].

ную связь можно описать как диполь-дипольное или резонансное взаимодействие. Поскольку водородная связь возникает только в том случае, если атом водорода связан с электроотрицательным атомом, то ранее предполагалось, что природа водородной связи сводится к диполь-дипольному взаимодействию типа  $R-X^{\ominus} \cdots H^{\oplus} \cdots Y^{\ominus} - R^1$ . Такое предположение подтверждается тем фактом, что наиболее прочные водородные связи образуются атомами водорода, связанными с наиболее электроотрицательными элементами (например, связь  $F-H \cdots F^{\ominus}$ ;  $\Delta \dot{H} = -155$  кДж·моль<sup>-1</sup>). При такой интерпретации более высокую прочность водородной связи по сравнению с неспецифическим диполь-дипольным взаимодействием можно объяснить значительно меньшим (относительно любого другого атома) размером атома водорода, благодаря чему он может ближе подойти к другому диполю. Эта простая дипольная модель объясняет также обычно линейную геометрию водородной связи, поскольку при линейном расположении атомов силы притяжения максимальны, а силы отталкивания минимальны [39].

Есть, однако, основания полагать, что водородная связь представляет собой не просто очень сильное диполь-дипольное взаимодействие. Небольшая длина водородных связей свидетельствует о существенном перекрывании вандерваальсовых радиусов, что должно сопровождаться появлением сил отталкивания, если только последние не будут тем или иным образом компенсироваться. Кроме того, в рамках дипольной модели не удается объяснить существование симметричных водородных связей типа  $F^{\ominus} \cdots H \cdots F^{\ominus}$ . Если расстояние между X и Y достаточно мало, то перекрывание орбиталей связи X—H и электронной пары :Y может привести к образованию ковалентной связи. Согласно уравнению (2.8), такую ситуацию можно описать с помощью двух «протомерных» структур, отличающихся друг от друга только положением протона\*:



Приближенное квантовомеханическое описание состояний протона с помощью линейного сочетания таких протомерных структур называют *протомерией* и обозначают символом  $p$  [38]. Вероятно, этот подход применим к описанию таких систем водородных связей, в которых перенос протона может осуществляться между двумя состояниями, характеризующимися минимумами потенциальной энергии равной глубины [38].

\* Очевидно, термин «протомерные структуры» введен по аналогии с хорошо известным термином «мезомерные структуры», который используется для описания основного электронного состояния ароматических соединений (например, бензола) как резонансного гибрида [38].

Растворители, в молекулах которых имеются протонодонорные группы, называют *протонными* растворителями [36] или *растворителями-ДВС* (hydrogen-bond donor; HBD-solvents) [196]; растворители, содержащие протонакцепторные группы, называются *растворителями-АВС* (hydrogen-bond acceptor; HBA-solvents) [196]. Здесь в сокращениях ДВС (донор водородной связи) и АВС (акцептор водородной связи) учитываются процессы отщепления и присоединения протона, а не электронной пары, также участвующей в создании водородной связи.

Растворители, не имеющие протонодонорных групп, называются *апротонными* [36]. Использование этого термина, однако, может приводить к недоразумениям, поскольку, например, растворители, обычно называемые *биполярными апротонными* (в том числе  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) на самом деле не являются апротонными. Их протонный характер проявляется в реакциях с участием сильных оснований. Поэтому вместо термина «апротонный растворитель» лучше употреблять термин «негидроксильный», или, еще лучше, *растворитель-НДВС* (не являющийся донором водородных связей) [197].

Типичными протонными, или растворителями-ДВС, являются вода, аммиак, спирты, карбоновые кислоты, первичные амины. К типичным растворителям-АВС относятся амины, простые эфиры, кетоны и сульфоксиды. *Амфипротонные* растворители могут проявлять свойства и донора, и акцептора водородных связей одновременно (например, вода, спирты, амиды; ср. рис. 2.4).

При образовании водородных связей типа А растворенное вещество выполняет роль основания-АВС, а растворитель — кислоты-ДВС; а при образовании водородных связей типа В растворенное вещество и растворитель выполняют обратные функции [196].

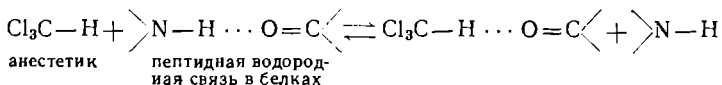
Образованием водородных связей обусловлена зависящая от температуры эффективная ассоциация молекул амфипротонных растворителей (например, воды, спиртов, амидов) и их смесей.

Водородные связи играют особенно важную роль во взаимодействиях между анионами и растворителями-ДВС; поэтому последние хорошо сольватируют анионы. Благодаря малым размерам атома водорода такие растворители лучше сольватируют небольшие анионы типа  $\text{F}^\ominus$ ,  $\text{Cl}^\ominus$  или  $\text{HO}^\ominus$ , чем большие анионы, например  $\text{I}_3^\ominus$ ,  $\text{I}^\ominus$ ,  $\text{SCN}^\ominus$  или пикрат [36]. Наряду с другими причинами именно этим обусловлено уменьшение энергии гидратации Гиббса ( $\Delta G_{\text{сольв}}$ ) в ряду  $\text{F}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{I}^\ominus$  [49].

Водородные связи являются одним из основных факторов, определяющих стабильность и форму биологических макромолекул живых организмов (в том числе целлюлозы, белков, нук-



лейновых кислот). Так, анестезирующий эффект некоторых галогенсодержащих растворителей, например хлороформа, галогана ( $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ ) и метоксифлурана ( $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CHCl}_2$ ), связан с их способностью затруднять образование биологически важных водородных связей. Этот процесс схематично отражает следующее уравнение [300]:



Галогенсодержащие растворители, содержащие кислотную связь  $\text{C}-\text{H}$ , сдвигают это равновесие вправо в сторону свободных или менее ассоциированных молекул, нарушая таким образом функционирование системы ионных каналов, которая обеспечивает транспорт ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  через нейронные мембраны нервной системы. Водородные связи играют определяющую роль в структуре и размере этих ионных каналов, от которых зависит процесс транспорта ионов [300].

## 2.2.6. Взаимодействия типа донор электронной пары/акцептор электронной пары (взаимодействия ДЭП/АЭП)\*

При смешении растворов желтого хлоранила и бесцветного гексаметилбензола в тетрахлорметане образуется раствор густого красного цвета ( $\lambda_{\text{max}}=517$  нм) [50]. Появление окраски обусловлено образованием комплекса между двумя указанными соединениями. Этот комплекс — только один пример из большого числа комплексов типа донор электронной пары/акцептор электронной пары (комплексов ДЭП/АЭП)\*\*. Принято считать, что характерное поглощение комплексов ДЭП/АЭП в длинноволновой области связано с переносом электронов от молекулы-донора к молекуле-акцептору. Малликен назвал такие особенности спектрального поведения «поглощением, связанным с переносом заряда» [51].

\* См. также работы [50—59, 59а, 59б].

\*\* Синонимами термина «комплекс ДЭП/АЭП» являются «электронный донорно-акцепторный (ЭДА) комплекс» [50], «молекулярный комплекс» [57, 58] и «комплекс с переносом заряда (ПЗ)» [51]. Здесь будет использоваться предложенное Гутманном [53] более общее выражение «комплекс ДЭП/АЭП», поскольку молекулярными комплексами обычно называют непрочные комплексные соединения нейтральных молекул, а обусловленное переносом заряда появление специфической полосы поглощения не доказывает существования устойчивого комплекса. Следовательно, к числу комплексов ДЭП/АЭП будут относиться все комплексные соединения, образующиеся при взаимодействии донора электронной пары (льиусова основания) и акцептора электронной пары (льиусовой кислоты) независимо от устойчивости комплексов и от зарядов его составляющих.

Необходимым условием для возникновения дополнительного связывающего взаимодействия между двумя молекулами с насыщенными валентностями является наличие в молекуле ДЭП занятой молекулярной орбитали достаточно высокой энергии и наличие в молекуле АЭП\* свободной орбитали достаточно низкой энергии. В зависимости от типа орбиталей, участвующих в связывающих взаимодействиях, все молекулы ДЭП можно разбить на три группы:  $n$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -ДЭП [51, 53]. В первой группе орбиталью с самой высокой энергией является неподеленная  $n$ -электронная пара гетероатомов ( $R_2O$ ,  $R_3N$ ,  $R_2SO$ ) во второй — электронная пара  $\sigma$ -связи ( $R-Hal$ , циклопропан), а в третьей — пара  $\pi$ -электронов ненасыщенных и ароматических соединений (алкены, алкилбензолы, полициклические ароматические соединения). Молекулы АЭП также можно разбить на три группы:  $v$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -АЭП [51, 53]. В первой группе орбиталью с lowest энергией является незанятая валентная орбиталь атома металла ( $Ag^0$ , некоторых металлоорганических соединений), во второй — несвязывающая  $\sigma$ -орбиталь ( $I_2$ ,  $Bg_2$ ,  $ICl$ ), а в третьей — система  $\pi$ -связей (ароматические и ненасыщенные соединения с электроноакцепторными заместителями типа ароматических полинитросоединений, галогенбензохинонов, тетрацианэтилена). Поскольку в принципе любой донор электронов способен образовывать комплексы с любым акцептором электронов, то существует девять различных типов комплексов ДЭП/АЭП. Наибольшее число работ посвящено изучению комплексов типа  $\pi$ -ДЭП/ $\pi$ -АЭП (например, упоминавшегося в начале этого раздела комплекса гексаметилбензола с хлоранилом) и  $\pi$ -ДЭП/ $\sigma$ -АЭП (например, комплекса ароматических углеводородов и алкенов с галогенами и интергалогенными соединениями).

Часто используемая в качестве меры энергии связи энтальпия  $\Delta H$  реакции образования прочных комплексов ДЭП/АЭП изменяется в пределах от  $-42$  до  $-188$  кДж·моль $^{-1}$  (от  $-10$  до  $-45$  ккал·моль $^{-1}$ ) [59]. Среди различных комплексов ДЭП/АЭП выделяются комплексы типа  $n$ -ДЭП/ $v$ -АЭП, например  $Et_2O-BF_3$  ( $\Delta H = -50$  кДж·моль $^{-1}$  или  $-11,9$  ккал·моль $^{-1}$ ) [60]. В случае непрочных комплексов  $\Delta H$  обычно выше энергии дисперсионного взаимодействия, но не превышает приблизительно  $42$  кДж·моль $^{-1}$  ( $10$  ккал·моль $^{-1}$ ) [59]; примерами могут служить комплексы  $\pi$ -ДЭП/ $\pi$ -АЭП между нейт-

---

\* Фундаментальное различие между связывающим взаимодействием типа ДЭП/АЭП и обычной химической связью заключается в том, что при образовании обычной химической связи каждый атом отдает один электрон, в то время как в комплексе ДЭП/АЭП одна молекула (донор) отдает электронную пару, а вторая молекула (акцептор) обеспечивает незанятую молекулярную орбиталь.



(в нашем случае ДЭП) и льюисовыми кислотами или электрофилами (в нашем случае АЭП) [53]. В этой модели межмолекулярное связывание рассматривается как результат совместного действия электростатических и ковалентных взаимодействий (а не сил, связанных с переносом заряда). Тогда взаимодействие акцептора А с электронной парой донора D обусловлено перекрыванием орбиталей двух молекул. Если это так, то между двумя взаимодействующими частицами должна возникнуть конечная электронная плотность:



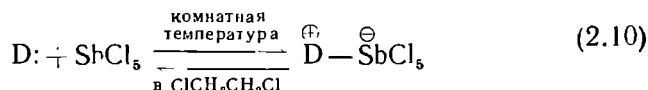
Таким образом, в структуре  $D^{\ominus} - A^{\ominus}$  имеется ковалентная связь, а взаимодействие типа ДЭП/АЭП между D и А описывается как вариант взаимодействия льюисовой кислоты с льюисовым основанием [65].

Что касается растворителей, то ароматические и олефиновые углеводороды служат донорами  $\pi$ -электронов ( $\pi$ -ДЭП); спирты, простые эфиры, амины, амиды карбоновых кислот, нитрилы, кетоны, сульфоксиды, N- и P-оксиды — донорами  $n$ -электронов ( $n$ -ДЭП), а галогеналканы — донорами  $\sigma$ -электронов ( $\sigma$ -ДЭП). Тригалогениды бора и сурьмы являются акцепторными растворителями ( $\nu$ -АЭП) точно так же, как галогены и интергалогенные соединения ( $\sigma$ -АЭП) и жидкий диоксид серы ( $\pi$ -АЭП). В принципе в этом отношении все растворители в той или иной степени амфотерны, т. е. они могут одновременно выполнять функции и донора (нуклеофила), и акцептора электронов (электрофила). Например, вода может быть как донором электронов (при участии атома кислорода), так и акцептором электронов (при образовании водородных связей). В этом заключается одна из причин исключительной важности воды как растворителя.

$n$ -Донорные растворители особенно хорошо сольватируют катионы. Примерами могут служить гексаметилфосфотриамид, пиридин, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, ацетон, метанол и вода. Их специфическая способность отдавать электронную пару позволяет им хорошо сольватировать катионы, и поэтому они являются хорошими растворителями для солей. Их называют также *координирующими растворителями* [66]. Большинство неорганических реакций осуществляют в координирующих растворителях.

По предложению Гутманна [53, 67], эмпирической полуколичественной мерой нуклеофильных свойств растворителей-ДЭП служит так называемое *донорное число*  $DN$  (см. также разд. 7.2). Донорное число принимается равным отрицательному значению  $\Delta H$  реакции образования эквимолекулярного аддукта (1:1) пентахлорида сурьмы и растворителя-ДЭП (D)

в разбавленном растворе в некоординирующем растворителе 1,2-дихлорэтано\*:



Донорное число растворителя  $DN = -\Delta H_{D-\text{SbCl}_5}$  ккал·моль<sup>-1</sup>

Линейная зависимость между  $-\Delta H_{D-\text{SbCl}_5}$  и логарифмом константы соответствующего равновесия ( $\lg K_{D-\text{SbCl}_5}$ ) показывает, что у всех изученных реакций между  $\text{SbCl}_5$  и донором-растворителем энтропийный вклад одинаков. Этот факт оправдывает использование донорных чисел как полуколичественной меры степени координационного взаимодействия между растворителями-ДЭП и пентахлоридом сурьмы. Считается, что последний по своим акцепторным свойствам занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими льюисовыми кислотами. В табл. 2.3 органические растворители расположены в порядке возрастания их донорных чисел. Из этих данных следует, например, что нитрометан и ацетонитрил являются слабыми донорами электронных пар, в то время как диметилсульфоксид и триэтиламин представляют собой очень эффективные доноры электронов. Чем выше донорное число растворителя, тем сильнее взаимодействие между этим растворителем и акцептором электронов.

К сожалению, донорные числа  $DN$  определены во внесистемных единицах (ккал·моль<sup>-1</sup>). Недавно Маркус предложил шкалу безразмерных (нормализованных) донорных чисел  $DN^N$ ; по определению  $DN^N = DN / (38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1})$  [200]. Для градуировки соответствующей шкалы использованы недонорный растворитель 1,2-дихлорэтан ( $DN = DN^N = 0,0$ ) и эффективный донор электронов гексаметилфосфотриамид ( $DN = 38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $DN^N = 1,0$ ). Известны и растворители с более высокими донорными числами, чем у гексаметилфосфотриаида (см. табл. 2.3); тем не менее в качестве второго стандарта удобнее пользоваться растворителем с самым высоким из измеренных непосредственно (а именно, калориметрически) значений  $DN$  [200]\*\*.

\* Впервые аналогичный подход применили Линдквист и Закриссон [67a]. Эти исследователи оценили относительные нуклеофильные свойства растворителей-ДЭП, измерив калориметрическим методом (в 1,2-дихлорэтано) их способность отдавать электроны стандартному акцептору электронов ( $\text{SbCl}_5$  или  $\text{SnCl}_4$ ).

\*\* Донорное число  $38,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  для гексаметилфосфотриаида определил Гутманн [67]. Следует отметить, однако, что недавно для этого же растворителя Боллинджер и др. [214] нашли значительно более высокое значение  $DN$  ( $50,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Очевидно, что определение льюисовой основности этого растворителя-ДЭП по отношению к  $\text{SbCl}_5$  сталкивается с серьезными проблемами.

Таблица 2.3. Донорные числа  $DN$  (см. работы [199, 200, 212, 241] и приведенную в них литературу) и нормализованные донорные числа  $DN^N$  [200] 36 органических растворителей-ДЭП<sup>а</sup>. Приведенные величины параметров определены калориметрически в разбавленных 1,2-дихлорэтановых растворах при комнатной температуре и характеризуют поведение изолированных молекул растворителей-ДЭП<sup>б</sup>

Растворитель	$DN^B$ , ккэл·моль <sup>-1</sup>	$DN^N$ <sup>Г</sup>
1,2-Дихлорэтан (стандартный растворитель)	0,0 <sup>1</sup>	0,0 <sup>1</sup>
Нитрометан	2,7	0,07
Нитробензол	8,1	0,21
Уксусный ангидрид	10,5	0,27
Бензонитрил (цианобензол)	11,9	0,31
Ацетонитрил	14,1	0,36
Тетраметилсульфон (сульфолан)	14,8	0,38
1,4-Диоксан	14,8	0,38
Пропиленкарбонат (4-метил-1,3-диоксолон-2)	15,1	0,39
Бензилцианид [(цианометил)бензол]	15,1	0,39
2-Метилпропаноитрил (изобутаноитрил)	15,4	0,40
Диэтилкарбонат	16,0	0,41
Пропаиноитрил	16,1	0,41
Этиленкарбонат (1,3-диоксолон-2)	16,4	0,42
Метилацетат	16,5	0,43
Бутаноитрил	16,6	0,43
3,3-Диметилбутанон-2 (трет-бутилметилкетон)	17,0	0,44
Ацетон	17,0	0,44
Этилацетат	17,1	0,44
3-Метилбутанон-2 (метилизопропилкетон)	17,1	0,44
Бутаион-2	17,4	0,45
Диэтиловый эфир	19,2	0,49
Тетрагидрофуран	20,0	0,52
Триметилфосфат	23,0	0,59
Три- <i>n</i> -бутилфосфат	23,7	0,61
N,N-Диметилформамид	26,6	0,69
1-Метилпирролидинон-2	27,3	0,70
N,N-Диметилацетамид	27,8	0,72
Тетраметилмочевина	29,6	0,76
Диметилсульфоксид	29,8	0,77
N,N-Диэтилформамид	31,0	0,80
Триэтиламин	31,7	0,82
N,N-Диэтилацетамид	32,1	0,83
Пиридин	33,1	0,85
Гексаметилфосфотриамид	38,8	1,00 <sup>ж</sup>
Трис(пирролидино)фосфиноксид	47,2	1,22

<sup>а</sup> В работе [200] собраны данные из различных источников о величинах  $DN$  примерно 170 растворителей. В работе [293] приведены 14 величины  $DN$  других растворителей, найденные косвенно путем изучения химических сдвигов протона в спектре ЯМР <sup>1</sup>H хлороформа.

<sup>б</sup> Поскольку основные донорные числа измеряли в среде инертного растворителя, они отражают донорные свойства изолированных молекул растворителей-ДЭП. В чистых ассоциированных растворителях-ДЭП донорное число должно быть более высоким [199]. Для таких высокоструктурированных растворителей (например, воды, спиртов, аминов) предложен особый параметр «донорное число чистого растворителя» [201], позволяющий учитывать отклонения зависимостей их обычных донорных чисел от химических

Продолжение

сдвигов резонансных сигналов  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  в спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  [202] и от ряда параметров ЭПР [203]. В опубликованных в литературе величинах  $DN$  чистых растворителей имеются большие расхождения, поэтому они не включены в таблицу. С донорными числами чистых растворителей читатель может ознакомиться в работе [200] (табл. II).

<sup>b</sup> Определение  $DN$  дано в уравнении (2.10). Для пересчета в единицы системы СИ можно воспользоваться соотношением  $1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = 4,184 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

<sup>r</sup>  $DN^N = DN / (38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1})$  [200]; величина  $38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  отвечает  $DN$  стандартного растворителя — гексаметилфосфотриамида.

<sup>a</sup> Нуль по определению.

<sup>e</sup> Taft R. W., Pienta N. J., Kamlet M. J., Arnett E. M., J. Org. Chem. 46, 661 (1981); приведены величины, полученные после введения поправок на температуру и растворитель [200].

<sup>ж</sup> Единица по определению [200].

<sup>a</sup> Ozari Y., Jagur-Grodzinsky J., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 295 (1974) (определено в инертном растворителе дихлорметане).

В табл. 2.3 включены также величины  $DN^N$ .

Приближенно донорные числа растворителей-ДЭП можно оценить визуально при помощи цветных реакций с комплексами меди (II), никеля (II) или ванадила (IV) в качестве акцепторов электронов [204].

Донорные числа оказались очень полезным параметром в химии координационных соединений, поскольку он коррелирует с другими физическими параметрами таких соединений, в том числе термодинамическими ( $\Delta G$  или  $K$ ), кинетическими (скорость реакций), электрохимическими (потенциал полярографической полуволны и окислительно-восстановительный потенциал), спектроскопическими (химические сдвиги сигналов ЯМР) [53, 67—69, 205—207].

Концепцию донорных чисел критиковали как с теоретической точки зрения [208], так и в связи с результатами ряда экспериментов [200, 209—212]. По этой, а также по ряду других причин были предприняты поиски других параметров льюисовой основности растворителей.

Гал и Мариа [211, 212] недавно предложили другую интересную шкалу льюисовой основности для 75 растворителей-НДВС. Основой для шкалы послужили очень точные результаты калориметрического определения стандартной молярной энтальпии образования 1:1-аддукта растворителя-ДЭП с газообразным трифторидом бора ( $\Delta H^\circ_{\text{D-BF}_3}$ ) в разбавленном дихлорметановом растворе при  $25^\circ\text{C}$ , протекающем согласно уравнению

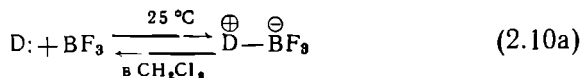


Таблица 2.4. Молярная энтальпия образования комплексов трифторида бора с некоторыми растворителями-НДВС в дихлорметане при 25 °С [см. уравнение (2.10а)] [211, 212]

Растворитель	$-\Delta H^{\circ}_{D-BF_3}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> а
Дихлорметан	10,0
Нитробензол	35,79
Нитрометан	37,63
Тетраметиленсульфон	51,32
Ацетонитрил	60,39
Пропиленкарбонат	64,19
Пентанон-3	72,28
1,4-Диоксан	74,09
Этилацетат	75,55
Ацетон	76,03
Диизопропиловый эфир	76,61
Диэтиловый эфир	78,77
Тетрагидрофуран	90,40
1,3-Диметилимидазолидинон-2	98,93
Диметилсульфоксид	105,34
N,N,N',N'-Тетраметилмочевина	108,62
N,N-Диметилформамид	110,49
3,4,5,6-Тетрагидро-1,3-диметил(1H)пиримидинон-2	112,13
1-Метилпирролидинон-2	112,56
Гексаметилфосфотриамид	117,53
Трис(пирролидино) фосфиноксид	122,52
Пиридин	128,08
Триэтиламин	135,87
1-Метилпирролидин	139,51

<sup>а</sup> Величины  $\Delta H^{\circ}_{D-BF_3}$  для 75 растворителей приведены в работе [212]. В настоящее время известны величины  $\Delta H^{\circ}_{D-BF_3}$  приблизительно для 350 органических соединений-ДЭП (Gal J.-F., Maria P.-C., частное сообщение).

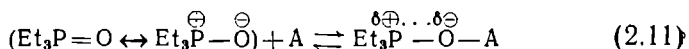
Величины  $\Delta H^{\circ}_{D-BF_3}$  для ряда растворителей приведены в табл. 2.4. Эта новая шкала льюисовой основности представляется более обоснованной и надежной, чем шкала донорных чисел. В недавней работе Перссона [301] сравниваются различные шкалы льюисовой основности растворителей.

Перссон, Сандстрём и Гоггин недавно предложили эмпирическую шкалу растворителей, названную  $D_5$ -шкалой и устанавливающую сравнительную донорную активность 64 растворителей-ДЭП по отношению к мягкому акцептору электронов типа бромида ртути(II) [303]. Значения  $D_5$  отвечают величине смещения симметричной полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующей валентному колебанию связи, при переходе от газовой фазы к раствору  $HgBr_2$ . Для 24 растворителей-ДЭП предложена дополнительная  $D_H$ -шкала донорной активности



растворителей по отношению к жестким акцепторам (например,  $\text{Na}^{\ominus}$ ) [303].

Аналогичный эмпирический параметр, характеризующий электрофильные свойства растворителей-АЭП, предложен Гутманом и сотрудниками; этот параметр получают путем измерения химических сдвигов сигнала в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  при электрофильной атаке растворителя-акцептора А на триэтилфосфин-оксид согласно уравнению реакции (2.11) (см. также разд. 7.4) [70, 199, 207, 213].



$$AN = \frac{\delta_{\text{испр}}(\text{A}) - \delta_{\text{испр}}(\text{н-С}_6\text{H}_{14})}{\delta_{\text{испр}}(\text{Et}_3\text{PO}-\text{SbCl}_5) - \delta_{\text{испр}}(\text{н-С}_6\text{H}_{14})} \cdot 100 = \Delta\delta_{\text{испр}} \cdot 2,348 \text{ (млн}^{-1}\text{)}$$

Этот параметр получил название *акцепторного числа AN*. Его определяют по индуцированным растворителем смещениям химических сдвигов резонансных сигналов ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\delta_{\text{испр}}$  в  $\text{Et}_3\text{PO}$  по отношению к стандартам — растворителю *n*-гексану и аддукту (1 : 1)  $\text{Et}_3\text{PO}-\text{SbCl}_5$  в 1,2-дихлорэтаноле, для которых приняты значения *AN* 0,00 и 100,00 соответственно. Акцепторное число — это безразмерная величина, характеризующая акцепторные свойства данного растворителя в сравнении со свойствами  $\text{SbCl}_5$ , который является стандартным веществом и при определении донорных чисел. В табл. 2.5 приведены некоторые органические растворители, расположенные в порядке увеличения акцепторных чисел.

Неполярные растворители-НДВС имеют акцепторные числа ниже 10, у биполярных растворителей-НДВС *AN* изменяются в пределах от 10 до 20, а у протонных растворителей — в широком диапазоне от 25 до приблизительно 105 (см. табл. 2.5). Несколько неожиданным оказалось то, что судя по этому параметру бензол и тетрахлорметан более электрофильны, чем диэтиловый эфир и тетрагидрофуран. Акцепторные числа известны и для некоторых бинарных смесей растворителей [70, 213].

Льюисову кислотность растворителей-АЭП легко оценить визуально, воспользовавшись изменением окраски нейтрального комплекса  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2]$ : растворы этого комплекса  $\text{Fe}(\text{II})$  в гексаметилфосфотриамиде имеют синюю окраску, в дихлорметане — фиолетовую, в этаноле — красную, а в трифторуксусной кислоте — желтую [204].

Другой подход к оценке эффективности взаимодействий типа ДЭП/АЭП между льюисовой кислотой А и льюисовым основанием В разработан Драго [71]. Для определения стандартной энтальпии реакции акцептора А с донором В в нейтральном растворителе (тетрахлорметане или *n*-гексане), в результате

Таблица 2.5. Акцепторные числа  $AN$  48 органических растворителей-АЭП, найденные методом спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  при 25 °С [70, 213]

Растворитель	$AN^a$
<i>n</i> -Гексан (стандартный растворитель)	0,0
Триэтиламин	1,4
Диэтиловый эфир	3,9
Тетрагидрофуран	8,0
Бензол	8,2
Тетрахлорметан	8,6
Этилацетат	9,3
Диэтиламин	9,4
Три- <i>n</i> -бутилфосфат	9,9
Диметиловый эфир диэтиленгликоля	9,9
1,2-Диметоксиэтан	10,2
Гексаметилфосфотриамид	10,6
Метилацетат	10,7
1,4-Диоксан	10,8
Ацетон	12,5
1-Метилпирролидин-2	13,3
<i>N,N</i> -Диметилацетамид	13,6
Пиридин	14,2
Нитробензол	14,8
Бензонитрил	15,5
<i>N,N</i> -Диметилформамид	16,0
Триметилфосфат	16,3
1,2-Дихлорэтан	16,7
4-Бутиролактон	17,3
Морфолин	17,5
4-Метил-1,3-диоксолон-2 (пропиленкарбонат)	18,3
<i>N,N</i> -Диметилтиоформамид	18,8
Ацетонитрил	18,9
Тетраметилеисульфои (сульфолан)	19,2
Диметилсульфоксид	19,3
Дихлорметан	20,4
Нитрометан	20,5
1,2-Диаминоэтан	20,9
Хлороформ	23,1
2-Метилпропанол-2 ( <i>терт</i> -бутанол)	27,1
<i>N</i> -Метилформамид	32,1
Пропанол-2	33,6
2-Аминоэтанол	33,7
Бутанол-1	36,8
Пропанол-1	37,3
Этанол	37,9
Формамид	39,8
Метанол	41,5
Уксусная кислота	52,9
2,2,2-Трифторэтанол	53,3
Вода	54,8
Муравьиная кислота	83,6
$Et_3PO-SbCl_5$ в 1,2-дихлорэтано (стандартное соединение)	100,0
Трифторуксусная кислота	105,3

<sup>a</sup> Определение  $AN$  дано в уравнении (2.11). Все величины  $\delta$  экстраполированы до нулевой концентрации и исправлены с учетом разницы в объемной магнитной восприимчивости.

которой образуется нейтральный 1:1-аддукт, Драго предложил использовать уравнение с четырьмя переменными:

$$-\Delta H^\circ_{AB} \text{ (кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)} = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B \quad (2.12)$$

Здесь  $E_A$  и  $C_A$  — эмпирические параметры акцептора, а  $E_B$  и  $C_B$  — эмпирические параметры донора электронов. Параметры  $E$  являются мерой участия кислоты или основания в электростатических взаимодействиях, а параметры  $C$  — мерой их способности к образованию ковалентной связи.

Таблица 2.6. Параметры  $E$  и  $C$  ряда растворителей, отражающие их относительную льюисову кислотность и основность, по данным Драго [217] [см. также уравнение (2.12)]<sup>a</sup>

Льюисова кислота	$E_A$	$C_A$	Льюисово основание	$E_B$	$C_B$
SbCl <sub>5</sub>	14,4 <sup>б</sup>	1,17 <sup>б</sup>	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO	1,52	3,55
BF <sub>3</sub> (г.)	9,88	1,62	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	1,34	2,85
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СНОН	5,93	0,62	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,32 <sup>в</sup>	2,58
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ОН	4,33	0,44	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1,17	6,40
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ОН	3,88	0,45	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,975	1,74
СНСl <sub>3</sub>	3,02	0,16	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0,94	2,33
(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> СОН	2,04	0,30	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	0,94	3,25
H <sub>2</sub> O	1,64	0,57	CH <sub>3</sub> CN	0,89	1,34
I <sub>2</sub>	1,00 <sup>в</sup>	1,00 <sup>в</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	0,34	7,40 <sup>в</sup>
SO <sub>2</sub>	0,92	0,81	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,28	0,59

<sup>a</sup> Расширенный перечень параметров  $E$  и  $C$  см. в работах [71, 215, 217].

<sup>б</sup> Исправленные величины; см. работу [217].

<sup>в</sup> Стандартные величины, используемые для градуировки шкалы параметров  $E$  и  $C$ .

Первоначально значения  $E$  и  $C$  для ряда растворителей определяли главным образом путем измерения энтальпии образования аддуктов иода и фенола (в качестве акцепторов электронов) с алкиламинами (в качестве доноров электронов). Позднее уточненные величины  $E$  и  $C$  вычисляли с помощью ЭВМ путем оптимизации обширной базы данных, включающей величины энтальпии указанных процессов и четырех произвольно выбранных фиксированных стандартных значений параметров, в том числе  $E_A = C_A = 1$  для иода,  $E_B = 1,32$  для N,N-диметилацетамида и  $C_B = 7,40$  для диэтилсульфида [71, 215].

В табл. 2.6 приведены параметры  $E$  и  $C$  для некоторых льюисовых кислот и оснований, обычно используемых в качестве растворителей.

На основании этих параметров можно с удивительной точностью предсказывать энтальпии реакций между кислотой и основанием Льюиса ( $\pm 0,8$  кДж·моль<sup>-1</sup>) даже в тех случаях,

когда соответствующие реакции невозможно осуществить экспериментально [216].

Опубликованы результаты сравнения свойств растворителей, оцененные методом Драго на основе параметров  $E$  и  $C$  и методом Гутманна [53, 67], на базе донорных чисел [200, 217, 218]. Предложено модифицированное уравнение типа уравнения (2.12), учитывающее специфические и неспецифические взаимодействия между растворенными веществами и полярными растворителями [219].

В заключение следует отметить, что предпринимались попытки оценить электронодонорные и электроноакцепторные свойства органических растворителей с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  [73] и ИК-спектроскопии [72, 73]. Другие эмпирические параметры lyoncовой кислотности и основности обсуждены в разд. 7.2—7.5.

### 2.2.7. Сольвофобные взаимодействия\*

Растворимость углеводородов в воде чрезвычайно низка. Поэтому растворение углеводорода в воде обычно сопровождается повышением энергии Гиббса  $G$  системы ( $\Delta G > 0$ ). Экспериментально установлено, что растворение углеводородов в воде представляет собой экзотермический процесс ( $\Delta H < 0$ ); поскольку  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , отсюда следует, что энтропия системы долж-

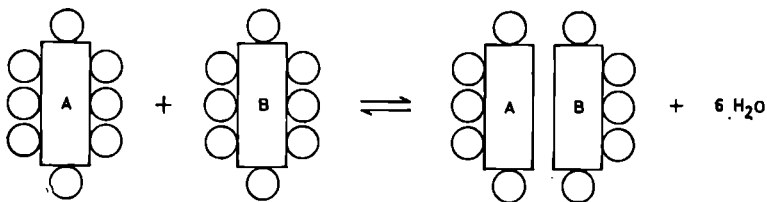


Рис. 2.6. Гидрофобные взаимодействия между двумя углеводородными молекулами А и В (кружочками обозначены молекулы воды) [78].

на уменьшаться. Этот факт можно интерпретировать как следствие высокоупорядоченного расположения молекул воды вокруг растворенных углеводородных молекул. Другими словами, вблизи от растворенных молекул углеводородов молекулы воды упакованы плотнее, чем в чистой воде. Такой эффект называют также *совершенствованием структуры*. При смешении водных растворов двух углеводородов последние могут образовывать ассоциат с одновременным переходом части молекул воды в первоначальное менее упорядоченное состояние. Этот процесс схематично представлен на рис. 2.6.

\* См. также работы [74—77, 220—224, 305].

Очевидно, что благодаря взаимодействию между А и В в непосредственном контакте с углеводородными молекулами остается меньше молекул воды. В результате степень упорядочения системы гидрофобными молекулами снизится, а энтропия системы возрастет ( $\Delta S > 0$ ). Хотя нарушение структуры гидратных оболочек вокруг А и В требует затраты некоторого количества тепловой энергии ( $\Delta H > 0$ ), при ассоциации А с В свободная энергия уменьшается ( $\Delta G < 0$ ). Следовательно, ассоциация аполярных молекул или аполярных групп больших молекул в воде, сопровождающаяся уменьшением числа молекул воды в гидратных оболочках, энергетически выгодна. Описанное явление известно под названием *гидрофобного взаимодействия*.

Таблица 2.7. Термодинамические параметры процессов растворения газообразного метана в циклогексане и в воде при 25 °С [225]

Растворитель	$\Delta G_s^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_s^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_s^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Вода	26,4	-13,8	-134
Циклогексан	14,2	-2,5	-54

ствия. В этом выражении отражена термодинамическая невыгодность непосредственного контакта между гидрофобными и гидрофильными группами (например, между алкильными боковыми цепями в молекулах белков и молекулами воды). Такие взаимодействия в системе сводятся к минимуму, если гидрофобные группы объединяются в ассоциаты\*.

Для иллюстрации эффективности гидрофобных взаимодействий можно сравнить термодинамические параметры растворения типичного аполярного углеводорода метана в циклогексане (аполярном неассоциированном растворителе) и в воде (полярном, сильно самоассоциированном растворителе); см. табл. 2.7 [225].

Неблагоприятное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_s^\circ \gg 0$ ) в процессе растворения метана в воде обусловлено большим отрицательным изменением энтропии ( $\Delta S_s^\circ \ll 0$ ), которое намно-

\* Гидрофобные взаимодействия можно продемонстрировать экспериментально с помощью стеклянных бусин. Покрытые слоем дихлордиметилсилана бусины можно рассматривать как модель твердых углеводородных частиц. Следовательно, между ними возможны только гидрофобные взаимодействия. В структурированном растворителе, например в воде или в формамиде, такие бусины группируются в ассоциаты. При добавлении спиртов, снижающих полярность растворителя, эти ассоциаты разрушаются [79].

го превосходит выгодный вклад изменения энтальпии ( $\Delta H^\circ_s < < 0$ ). Отрицательные энтальпию и энтропию переноса метана из циклогексановой среды в водную можно интерпретировать как результат увеличения числа водородных связей типа  $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$  в сольватной оболочке, окружающей находящуюся в растворе аполярную молекулу. Это явление также называют *гидрофобным эффектом* [220].

Существование гидрофобного эффекта впервые постулировали Франк и Эванс в 1945 г. Они писали: «Обнаруженные аномалии в поведении растворенных в воде неполярных веществ наводят на мысль о том, что вокруг молекул таких веществ вода образует как бы замороженные оболочки или микроскопические айсберги. Здесь под выражением «айсберг» имеется в виду микроскопическая область вокруг молекулы растворенного вещества, в которой молекулы воды связаны друг с другом, образуя некую квазитвердую структуру» [226].

В принципе такие взаимодействия должны проявляться и в других подобных воде растворителях, поэтому позднее был предложен более общий термин *сольвофобные взаимодействия* [80]. Действительно, аналогичное поведение было обнаружено и в случае таких напоминающих воду и способных к самоассоциации растворителей, как этанол [81], глицерин [82], нитрат этиламмония [227] и некоторые полярные растворители-НДВС [228].

Ранее считалось, что движущей силой гидрофобных взаимодействий является изменение энтропии, однако эту точку зрения пришлось пересмотреть в свете некоторых новых данных [79а, 227, 229—231]. В отличие от прежней гипотезы оказалось, что основной вклад в гидрофобное взаимодействие между метиленовыми группами и *n*-алканами вносит не энтропийный, а энтальпийный фактор [230]. Следовательно, низкая растворимость неполярных веществ в воде должна быть обусловлена неблагоприятным изменением энтальпии, а не энтропии [227, 231].

Сольвофобные взаимодействия играют важную роль в ассоциации полиметиновых красителей [81] и в стабилизации определенных конформаций полипептидов и белков в водных растворах [222, 223]. Они участвуют и в образовании фермент-субстратных комплексов [77, 78, 83, 84].

Параметры гидрофобности органических заместителей разработаны Ганчем и другими на основе параметров их распределения [296], а также Менгером и другими путем измерения кинетических параметров реакций (гидролиза длинноцепочечных сложных эфиров) [297] (см. также разд. 7.2). Другие эффекты, связанные с сольвофобными взаимодействиями в растворах, обсуждаются в разд. 2.5 и 5.4.8.

### 2.3. Сольватация\*

Под *сольватацией* понимают образование вокруг каждой находящейся в растворе молекулы или иона оболочки из более или менее прочно связанных молекул растворителя. Движущей силой этого процесса являются межмолекулярные взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. Если растворителем служит вода, то такой процесс называют *гидратацией*. Межмолекулярные взаимодействия между молекулами растворителя и ионами играют особенно важную роль в растворах электролитов, поскольку ионы чрезвычайно сильно влияют на молекулы растворителя. Приближенные расчеты показы-

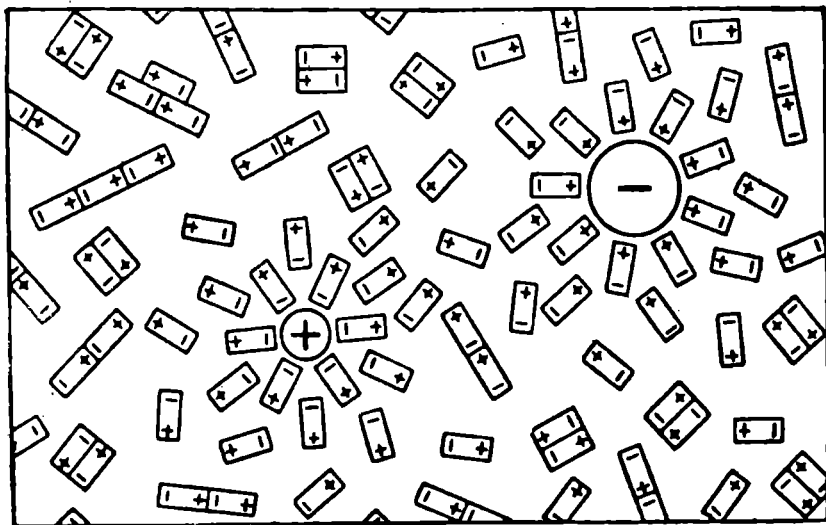


Рис. 2.7. Сольватация ионов в растворителе, состоящем из биполярных молекул [99]. На самом деле биполярные молекулы несут частичные заряды  $\delta\oplus$  и  $\delta\ominus$ .

вают, что на ближайшие к ионам молекулы растворителя воздействует электростатическое поле порядка  $10^6$ — $10^7$  В/см. На рис. 2.7 в очень упрощенном виде представлена картина взаимодействия между ионами и полярными молекулами растворителя.

Под *энергией сольватации* понимают изменение энергии Гиббса при переходе иона или молекулы из вакуума (или из газовой фазы) в растворитель. Энергия Гиббса сольватации  $\Delta G^\circ_{\text{сольв}}$ , являющаяся мерой сольватирующей способности дан-

\* См. также работы [49, 85—98, 98а, 233—241, 304].

ного растворителя, обусловлена совместным действием четырех основных факторов различной природы [100]:

а) кавитационной энергии, связанной с образованием растворенной молекулой или ионом пустот в растворителе;

б) ориентационной энергии, связанной с частичной ориентацией молекул полярного растворителя под влиянием сольватированной молекулы или иона (рис. 2.7);

в) энергии изотропного взаимодействия, включающей энергию неспецифического межмолекулярного взаимодействия, которое проявляется и на сравнительно больших расстояниях

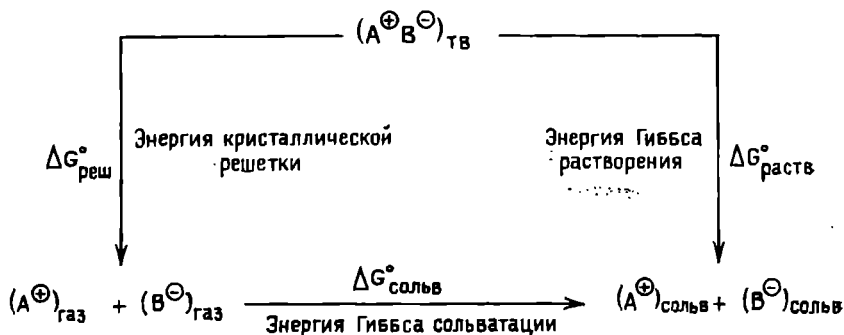


Рис. 2.8. Взаимосвязь между стандартными молярными энергиями Гиббса сольватации и растворения и энергией кристаллической решетки истинного электролита  $A^{\oplus}B^{\ominus}$ :  $\Delta G^{\circ}_{сольв} = \Delta G^{\circ}_{раств} - \Delta G^{\circ}_{реш}$ .

(в том числе электростатического, поляризационного и дисперсионного);

г) энергии анизотропного взаимодействия, связанной со специфическим образованием водородных связей или связей типа ДЭП/АЭП в строго локализованных центрах молекул растворенных веществ.

Растворение вещества требует преодоления сил взаимодействия не только между его молекулами (энергии решетки в случае кристаллов\*), но и между молекулами растворителя. Соответствующие затраты энергии компенсируются выигрышем энергии Гиббса при сольватации  $\Delta G^{\circ}_{сольв}$ . Как показано на

\* Энергия решетки — это работа, затрачиваемая на удаление на бесконечно большое расстояние элементов кристаллической решетки от их равновесного положения при 0 К. Для ионных решеток галогенидов щелочных металлов величина энергии решетки составляет 628—837 кДж·моль<sup>-1</sup> (150—200 ккал·моль<sup>-1</sup>) [49], а для молекулярных решеток органических соединений (например, бензола, нафталина и антрацена) — порядка 42—105 кДж·моль<sup>-1</sup> (10—25 ккал·моль<sup>-1</sup>) [101]. Экспериментально измеренная теплота возгонки бензола равна 44,6 кДж·моль<sup>-1</sup> (10,7 ккал·моль<sup>-1</sup>) [102].



рис. 2.8 при помощи обычного цикла Борна — Габера, стандартную молярную энергию Гиббса сольватации  $\Delta G^\circ_{\text{сольв}}$  можно определить как разность между энергией Гиббса раствора  $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$  и энергией кристаллической решетки  $\Delta G^\circ_{\text{реш}}$ .

Если высвобождающаяся энергия сольватации превышает энергию кристаллической решетки, то процесс растворения экзотермичен. В противоположном случае система поглощает энергию и процесс растворения эндотермичен. Это подтверждается соответствующими параметрами для NaCl: энергия кристаллической решетки  $+766$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энергия гидрата-

Таблица 2.8. Стандартная молярная энергия Гиббса гидратации  $\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$  некоторых распространенных простых ионов при 25 °C [241, 242]<sup>a</sup>

Катионы	$\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Анионы	$\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	—1056	F <sup>-</sup>	—472
Li <sup>+</sup>	—481	Cl <sup>-</sup>	—347
Na <sup>+</sup>	—375	Br <sup>-</sup>	—321
K <sup>+</sup>	—304	I <sup>-</sup>	—283
Mg <sup>2+</sup>	—1838	NO <sup>-</sup>	—439
Al <sup>3+</sup>	—4531	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—1090

<sup>a</sup> Наиболее полные данные о величинах энергии Гиббса сольватации приведены в работе: *Criss C. M., Salomon M., Thermodynamic Measurements — Interpretation of Thermodynamic Data*, p. 253 in *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Covington A. K., Dickinson T. (eds.), Plenum Press, London, New York, 1973. См. также работу: *Smith D. W., Ionic Hydration Enthalpies*, J. Chem. Educ., 54, 540 (1977). Величины стандартной молярной теплоемкости гидратации  $\Delta_{\text{гидр}}C_p$  (Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>) простых ионов приведены в работе: *Abraham M. H., Marcus Y., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 182, 3255 (1986)*.

ции  $-761$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энергия раствора  $+3,8$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Энергия раствора обычно невелика, поскольку сила взаимодействия в кристаллической решетке близка силе взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

Энергию Гиббса сольватации индивидуальных ионов нельзя измерить непосредственно, но ее можно рассчитать [49]. В табл. 2.8 приведены энергии Гиббса гидратации некоторых распространенных ионов. Из приведенных данных очевидно, что величина этого параметра может быть равна энергии химической связи (209—628 кДж·моль<sup>-1</sup> или 50—150 ккал·моль<sup>-1</sup>) или даже превышать ее. Именно по этой причине растворитель часто рассматривают как агент, принимающий непосредственное участие в реакции; по сути дела, растворитель следует включать и в уравнение реакции. В пользу такого предположения говорит выделение множества индивидуальных сольватов,

в том числе гидратов, алкоголятов, эфиратов и аммиакатов, особенно неорганических и металлоорганических соединений. На практике могут реализоваться любые варианты, отвечающие промежуточным состояниям между простой сольватацией в результате слабых межмолекулярных взаимодействий и настоящей химической модификацией субстрата растворителем.

Непосредственной мерой энергии сольватации иона, несомненно, является стандартная молярная энергия Гиббса сольватации, т. е. переноса этого иона из газовой фазы в раствор (рис. 2.8). Этот параметр, однако, обычно неизвестен, особенно если речь идет о неводных растворителях. Поэтому вместо  $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв}}$  обычно с немалым успехом применяют другой параметр — стандартную молярную энергию Гиббса переноса иона X из воды W (стандартного растворителя) в другой растворитель S; этот параметр, обозначаемый  $\Delta G_i^{\circ}(X, W \rightarrow S)$ , определяется следующим уравнением:

$$\Delta G_i^{\circ}(X, W \rightarrow S) = \mu_{X^{\infty}}(в S) - \mu_{X^{\infty}}(в W) = RT \ln^w y_{X^{\infty}} \quad (2.12a)$$

Здесь  $\mu_{X^{\infty}}$  — стандартный (т. е. относящийся к бесконечному разбавлению) химический потенциал X, а  $^w y_{X^{\infty}}$  — так называемый коэффициент активности переноса X из W в S. Для того чтобы вычислить  $\Delta G_i^{\circ}(X, W \rightarrow S)$  индивидуальных ионов по экспериментальным данным, относящимся к истинным электролитам, было принято допущение, что  $\Delta G_i^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^{\oplus}, W \rightarrow S) = \Delta G_i^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^{\ominus}, W \rightarrow S)$  для всех растворителей, если в качестве стандартного электролита использовать  $\text{Ph}_4\text{As}^{\oplus}\text{Ph}_4\text{B}^{\ominus}$  ( $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Это допущение представляется достаточно обоснованным, поскольку большие симметричные ионы тетрафенилбората и тетрафениларсония имеют сравнимые размеры, структуры и заряды и, следовательно, сольватируются примерно одинаково при переходе от одного растворителя к другому. Опубликованы обзоры, в которых обсуждены доводы за и против такого допущения [235, 241, 243, 244]\*.

Экспериментально молярную энергию Гиббса переноса аниона  $X^{\ominus}$  рассчитывают по результатам четырех экспериментов оп-

---

\* Для оценки процессов переноса из воды в любой растворитель при любой температуре широко используются и другие аналогичные допущения о «стандартном электролите» [244]:

$$\Delta H_i^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^{\oplus}, W \rightarrow S) = \Delta H_i^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^{\ominus}, W \rightarrow S)$$

а также

$$\Delta S_i^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^{\oplus}, W \rightarrow S) = \Delta S_i^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^{\ominus}, W \rightarrow S)$$

Это эквивалентно допущению о том, что молярная энергия Гиббса переноса  $\Delta G_i^{\circ}(X, W \rightarrow S)$  при данной стандартной температуре (обычно 298,15 K) не изменяется и при любой другой температуре [244].

ределения растворимости солей  $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{Ph}_4\text{B}^-$  и  $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{X}^-$  в воде (W) и в растворителе (S). Тогда энергия Гиббса переноса равна

$$\begin{aligned} \Delta G_i^\circ (\text{X}^-, \text{W} \rightarrow \text{S}) = & RT[2 \cdot \ln s(\text{Ph}_4\text{AsX}, \text{W}) - \\ & - 2 \cdot \ln s(\text{Ph}_4\text{AsX}, \text{S}) + \ln s(\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}, \text{S}) - \\ & - \ln s(\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}, \text{W})] \end{aligned} \quad (2.126)$$

Здесь  $s$  — растворимость, выраженная в молях на литр (моль · л<sup>-1</sup>).

В табл. 2.9 приведен ряд величин  $\Delta G_i^\circ(\text{X}, \text{W} \rightarrow \text{S})$ , найденных описанным путем; эти данные заимствованы из подробного критического обзора Маркуса [244]. В работе Перссона [301] представлены графики зависимостей изменения  $\Delta G_i^\circ$ ,  $\Delta H_i^\circ$  и  $\Delta S_i^\circ$  при переносе однозарядных простых ионов из воды в другие растворители. Далее эта проблема обсуждается в разд. 5.5.3.

В процессах сольватации важно принимать во внимание стехиометрию сольватных комплексов (которая обычно описывается координационным числом или числом сольватации), лабильность сольватных комплексов (обычно описываемую как скорость обмена сольватированных молекул с несольватированными), а также тонкую структуру сольватной оболочки (которая в случае воды часто хорошо описывается простой моделью сольватации иона, предложенной Франком и Веном [16]).

Координационное число и число сольватации отражают то простое предположение, в соответствии с которым сольватация молекул или ионов сводится к координационному связыванию молекул растворенного вещества и растворителя. *Координационное число* — это не что иное, как число молекул растворителя в первой координационной сфере иона в растворе [103]. Первая координационная сфера состоит только из молекул растворителя, находящихся в непосредственном контакте с ионом или на таком расстоянии от него, что другие молекулы растворителя не могут располагаться между ними и ионом. Иногда такой тип сольватации называют *первичной* или *химической сольватацией*. Координационные числа, определяемые различными экспериментальными методами [103], в случае воды изменяются приблизительно от 4 для  $\text{Be}^{2+}$  до 9 для  $\text{Tl}^{4+}$ , хотя для большинства ионов координационное число близко 6 (например, для  $\text{Al}^{3+}$ ).

*Сольватное* число определяют как число молекул растворителя, приходящееся на один ион, которые остаются связанными с данным ионом настолько долго, что могут испытывать на себе воздействие поступательного движения иона [94, 97, 104]. Сольватное число зависит от выбранного стандартного иона и принятого для него сольватного числа, а также от метода изме-

Таблица 2.9. Стандартная молярная энергия Гиббса переноса простых ионов X из воды (W) в семь неводных растворителей (S) [ $\Delta G_i^\circ(X, W \rightarrow S)$ , кДж·моль<sup>-1</sup>] при 25 °С (молярная шкала)<sup>a</sup>; данные заимствованы из работы Маркуса [244]

X	S						
	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> PO
H <sup>⊕</sup>	10,4	11,1		-18	46,4	-19,4	
Li <sup>⊕</sup>	4,4	11		-10	25	-15	
Na <sup>⊕</sup>	8,2	14		-9,6	15,1	-13,4	
K <sup>⊕</sup>	9,6	16,4	4	-10,3	8,1	-13,0	-16
Ag <sup>⊕</sup>	6,6	4,9	9	-20,8	-23,2	-34,8	-44
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	6	10,9	3	-5,3	3	-2	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>⊕</sup> <sup>⊖</sup>	-24,1	-21,2	-32	-38,5	-32,8	-37,4	-39
F <sup>⊖</sup>	16			51	71		
Cl <sup>⊖</sup>	13,2	20,2	57	48,3	42,1	40,3	58
Br <sup>⊖</sup>	11,1	18,2	42	36,2	31,3	27,4	46
I <sup>⊖</sup>	7,3	12,9	25	20,4	16,8	10,4	30
CN <sup>⊖</sup>	8,6	7	48	40	35	35	
ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	6,1	10		4	2		-7
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>⊖</sup> <sup>⊖</sup>	-24,1	-21,2	-32	-38,5	-32,8	-37,4	-39 <sup>1</sup>

<sup>a</sup> Положительная величина  $\Delta G_i^\circ(X, W \rightarrow S)$  означает, что данный ион лучше сольватируется водой, чем растворителем S; отрицательная величина этого параметра означает, что ион сильнее сольватируется после переноса из воды в растворитель S.

<sup>⊖</sup> См. соответствующие разделы текста, посвященные использованию тетрафенилбората тетрафениларсония в качестве стандартного электролита.

рения. В зависимости от последнего в той или иной степени могут учитываться непрочно связанные ионом молекулы растворителя, находящиеся во второй или более удаленных сферах. Частичное упорядочение молекул растворителя, расположенных вне первичной сольватной оболочки, называют *вторичной* или *физической сольватацией*. Например, измерение подвижности ионов дает число молекул растворителя, движущихся вместе с ионом, а измерение диэлектрической проницаемости — только число молекул растворителя в первой сфере. В зависимости от методики измерения параметров электролитического переноса иона  $\text{Li}^{\oplus}$  в воде экспериментально определенные сольватные числа изменялись от 5 до 23. Определение указанным методом сольватных чисел катионов щелочных металлов показало, что гидратные числа уменьшаются в ряду  $\text{Li}^{\oplus} > \text{Na}^{\oplus} > \text{K}^{\oplus} > \text{Rb}^{\oplus} > \text{Cs}^{\oplus}$ . Катионы щелочных металлов сольватируются водой менее эффективно, чем катионы щелочноземельных элементов, гидратные числа которых уменьшаются в ряду  $\text{Mg}^{2\oplus} > \text{Ca}^{2\oplus} > \text{Sr}^{2\oplus} > \text{Ba}^{2\oplus}$ . Степень сольватации иона возрастает при разбавлении раствора. Эффективность гидратации анионов галогенов изменяется в ряду  $\text{F}^{\ominus} > \text{Cl}^{\ominus} > \text{Br}^{\ominus} > \text{I}^{\ominus}$ . Из приведенных выше данных вытекает следующее правило: чем меньше ион и чем больше его заряд, тем сильнее он сольватируется [94, 97, 104]. Результаты изучения методом электропроводности показывают, что сольватное число любого иона в очень большой степени зависит от природы растворителя. Так, сольватное число  $\text{Li}^{\oplus}$  равно 1,4 в сульфолане, 7 в метаноле, 9 в ацетонитриле и 21 в воде. Методом электропроводности показано также, что во всех исследованных органических растворителях степень сольватации катионов щелочных металлов уменьшается в ряду  $\text{Li}^{\oplus} > \text{Na}^{\oplus} > \text{K}^{\oplus} > \text{Rb}^{\oplus} > \text{Cs}^{\oplus}$ . В изученных органических растворителях степень сольватации анионов галогенов, как правило, уменьшается в ряду  $\text{Cl}^{\ominus} > \text{Br}^{\ominus} > \text{I}^{\ominus}$  [94, 97, 104].

Даже при наличии сильных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом время жизни каждой сольватата мало, так как составляющие сольватную оболочку молекулы постоянно обмениваются с растворителем. Время жизни молекулы воды в гидратной оболочке иона в среднем составляет  $10^{-10}$ — $10^{-11}$  с при  $25^{\circ}\text{C}$  [91]. Если скорость обмена между несвязанными с ионами молекулами растворителя и молекулами внутренней сольватной оболочки иона мала по сравнению со шкалой времени эксперимента ЯМР, то в таких случаях удается наблюдать два различных резонансных сигнала, отвечающие свободному и связанному растворителю. Так, с помощью спектроскопии ЯМР  $^{17}\text{O}$  было показано, что скорость обмена молекул воды из гидратных оболочек  $\text{Al}^{3\oplus}$  и  $\text{Cr}^{3\oplus}$ , состоящих из 6 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{Be}^{2\oplus}$ , состоящей из 4 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,

меньше  $10^4 \text{ с}^{-1}$ , а скорость обмена молекул воды из гидратных оболочек катионов щелочных металлов превышает  $10^4 \text{ с}^{-1}$  [96, 105].

В общем случае спектроскопия ЯМР является эффективным методом изучения сольватных оболочек и процессов сольватации, поскольку химические сдвиги молекул растворителя, непосредственно связанных с ионом, отличаются от химических сдвигов свободных молекул [106—111]. Однако если скорость обмена слишком высока, то сигналы ЯМР сливаются в один усредненный по времени резонансный сигнал. Обычно принимается, что молекулы растворителя, находящиеся в окружении иона, но не входящие в первую координационную сферу, обмениваются со скоростью, контролируемой диффузией, и поэтому их усредненные резонансные сигналы не отличаются от сигналов свободных молекул растворителя. Для изучения сольватных оболочек предлагалось использовать спектроскопию ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{31}\text{P}$ . В качестве примера укажем, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  2,1 М водного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  при  $-40^\circ\text{C}$  имеются два резонансных сигнала [112]. Смещенный в слабое поле сигнал отвечает координационно-связанному растворителю, а смещенный в сильное поле — свободным молекулам растворителя. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $\text{AlCl}_3$  в водном диметилсульфоксиде при  $30^\circ\text{C}$  также наблюдаются два сигнала, один из которых отвечает свободному, а другой (смещенный в сильное поле на  $1,94 \text{ млн}^{-1}$ ) — связанному растворителю [113].

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  в водном  $[\text{}^2\text{H}_6]$ -ацетоне даже при комнатной температуре зарегистрированы два сигнала, отвечающие свободной воде и воде из внутренней гидратной оболочки  $\text{Al}^{3+}$  [245]. Добавление ацетона замедляет протонный обмен. Таким путем было установлено, что первичное гидратное число  $\text{Al}^{3+}$  равно 6 [245].

Другой подход к изучению взаимодействий между молекулами растворителя и ионами заключается в исследовании влияния растворителя на резонансную частоту находящегося в растворе иона; для этой цели можно воспользоваться любым ионом, спин ядра которого не равен 0 ( $I \neq 0$ ), в том числе  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  [106—111, 111а, 246, 247, 294]. Исключительно чувствительным ионом является  $^{205}\text{Tl}^{\oplus}$  [294]: при переходе от воды к пиридину его резонансная частота смещается приблизительно на  $782 \text{ млн}^{-1}$  (!) [114]. Для сравнения можно указать, что химический сдвиг  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  в этих двух растворителях различается только примерно на  $1,3 \text{ млн}^{-1}$  [115]. Следовательно,  $^{205}\text{Tl}^{\oplus}$  и некоторые другие ионы очень полезны при изучении сольватации и структуры растворителя. Чем выше льюисова основность растворителя, тем больше резонансная частота иона  $^{205}\text{Tl}^{\oplus}$ . Повышение резонансной частоты

ты при увеличении льюисовой основности растворителя можно рассматривать как меру эффективности взаимодействия между находящимся в растворе ионом и молекулами растворителя [294].

Для описания тонкой структуры сольватных оболочек ионов и молекул разработан ряд моделей. Хотя они более или менее удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, это соответствие в большинстве случаев носит только качественный характер (соответствующие обзоры см. в работах [85, 91, 94, 95, 98]). В зависимости от влияния растворенного

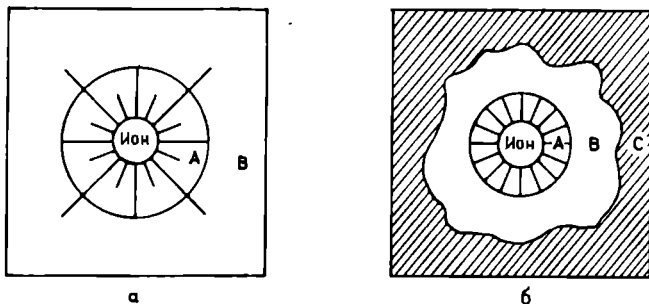


Рис. 2.9. Схематическое изображение моделей сольватации иона с образованием нескольких характерных областей: *а* — растворители с низкой структурной упорядоченностью (например, углеводороды), в которых образуется только сольватная оболочка *А* и имеется неупорядоченный свободный растворитель *В* [98]; *б* — высокоупорядоченные растворители (например, вода), в которых создается сольватная оболочка *А* с иммобилизованными молекулами растворителя, окруженная областью *В* с нарушенной структурой растворителя, а затем упорядоченным свободным растворителем *С* (Франк и Вен [16]).

вещества на структуру растворителя последние можно разделить на два типа (рис. 2.9) [98]. Для растворителей первого типа в чистом состоянии характерна невысокая степень упорядоченности структуры. В таком случае упорядочивающий эффект иона в растворе проявляется в довольно обширной зоне вокруг иона и по мере удаления от последнего постепенно снижается. Такие растворы состоят из упорядоченных сфер (иона и первичной сольватной оболочки *А*) и неупорядоченного свободного растворителя *В* (рис. 2.9, *а*) [98].

Растворители второго типа, например вода, обладают высокоупорядоченной структурой. Согласно гипотезе Франка и Вена [16], в окружающем ион растворителе можно выделить три различные области. В первой области — координационной сфере *А* — молекулы растворителя прочно связаны с ионом и поэтому менее подвижны, чем свободные молекулы растворителя. На некотором расстоянии от иона существует область *С*

с обычной упорядоченной структурой чистого растворителя. Согласно Франку и Вену [16], между А и С располагается промежуточная область В с неупорядоченными, подвижными молекулами растворителя. Эта гипотеза призвана объяснить тот факт, что в водных растворах различные по величине и заряду ионы могут как воссоздавать, так и нарушать структуру воды. Гипотеза о существовании вокруг растворенного иона различных областей развита Герни [116], который, в частности, для расположенной вокруг сферического иона особой зоны, где следует ожидать значительного изменения структуры и свойств растворителя, предложил термин *косфера\**. В отличие от обычной эффективной *положительной сольватации* небольших сферических ионов, оказывающей упорядочивающее воздействие на растворитель (рис. 2.9, а), в ряде случаев молекулы воды, окружающие растворенный ион, даже более подвижны, чем в чистой воде. Другими словами, частота обмена молекулы воды вблизи ионов выше, чем в чистой воде (см. область В на рис. 2.9, б). Именно этим явлением объясняется тот известный экспериментальный факт, что водные растворы некоторых солей, например иодида калия, обладают большей текучестью, чем чистая вода при той же температуре. Соответствующий эффект, получивший название *отрицательной гидратации* [85], связан с нарушением структуры растворителя под влиянием больших однозарядных сферических ионов [91, 117]. Большие ионы могут нарушать структуру не только воды, но и других растворителей. Так, некоторые соли, проявляющие деструктурирующий эффект в водных растворах, точно так же действуют на этиленгликоль и глицерин [117]. Вместе с тем корректность многозональной модели сольватации иона, предложенной Франком и Веном [16], а также другими исследователями, до настоящего времени экспериментально не подтверждена [117]. По этой причине, а также в силу отсутствия данных о детальной структуре растворителей и удовлетворительных молекулярных теорий ассоциированных жидкостей все попытки детального описания сольватных оболочек пока еще далеки от совершенства.

Растворимость неэлектролитов снижается при добавлении солей. Этот эффект, известный под названием *высаливания*, используется на практике для выделения органических веществ

---

\* Явление образования в жидкости нестабильных зон, в которых растворитель имеет упорядоченную структуру, было названо Стюартом *циботаксисом* (от греческого *κρυβειν* — игра в кости и *ταξις* — расположение) [116а]; см. также работу [116б]. Тогда *циботактической областью* можно назвать область вокруг молекулы растворенного вещества, которая оказывает влияние на упорядочение молекул растворителя, т. е. как первичную сольватную оболочку, так и переходную область; ср. работу [129].



из растворов. В присутствии растворенных диссоциированных солей часть молекул растворителя вовлекается в сольватационное взаимодействие с ионами электролита, что приводит к снижению активности молекул растворителя и к высаливанию растворенного неэлектролита. Другими словами, высаливание можно рассматривать как проявление различной растворимости неэлектролита в двух растворителях — не содержащем ионы и содержащем ионы [248].

#### 2.4. Избирательная сольватация\*

Еще большие трудности связаны с описанием сольватации ионов и молекул в смесях растворителей. В этом случае помимо взаимодействий между растворителями и растворенным веществом большую роль играет и взаимодействие между молекулами различных растворителей. Взаимодействием последнего типа обусловлено, в частности, существенное отклонение реального давления пара бинарных смесей растворителей от давления пара идеальной жидкости, описываемого законом Рауля. Весьма трудной задачей является даже анализ очень сложной структуры бинарных смесей спирт — вода [19].

Изучение сольватации ионов и биполярных молекул в бинарных смесях растворителей показало, что отношение содержания индивидуальных растворителей в сольватной оболочке может отличаться от их отношения в смеси растворителей. Как и можно было ожидать, в окружении частиц растворенного вещества преимущественно концентрируется компонент смеси, обуславливающий более отрицательную энергию Гиббса сольватации  $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв}}$ . Тот факт, что состав сольватной оболочки отличается от состава раствора в целом, получил название *селективной* или *избирательной сольватации* (рис. 2.10). Обычно этими терминами пользуются для описания индуцированной растворенным веществом молекулярно-микроскопической негомогенности многокомпонентной смеси растворителей. Избирательная сольватация включает как неспецифическую ассоциацию молекул растворенного вещества и растворителя, обусловленную электростатическими взаимодействиями молекул сольватной оболочки с ионами или биполярными молекулами, находящимися в растворе, так и специфические взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества, например образование водородных связей или комплексов типа ДЭП/АЭП.

Если оба иона бинарной соли, находящейся в смеси двух растворителей, преимущественно сольватируются одним и тем же растворителем, то такое явление называют *гомоселективной*

\* См. также работы [89, 94, 96, 118—120, 241, 249, 250].

сольватацией (рис. 2.10, а). Предпочтительная сольватация катиона одним растворителем, а аниона — другим ведет к *гетероселективной сольватации* (рис. 2.10, б) [119]. Так, в растворе нитрата серебра в бинарной смеси ацетонитрил — вода наблюдается преимущественная сольватация  $\text{Ag}^{\oplus}$  ацетонитрилом и  $\text{NO}_3^{\ominus}$  водой (гетероселективная сольватация) [121]\*. Напротив, в растворах хлорида кальция в водном метаноле как  $\text{Ca}^{2\oplus}$ , так и  $\text{Cl}^{\ominus}$  сольватируются преимущественно молекулами воды (го-

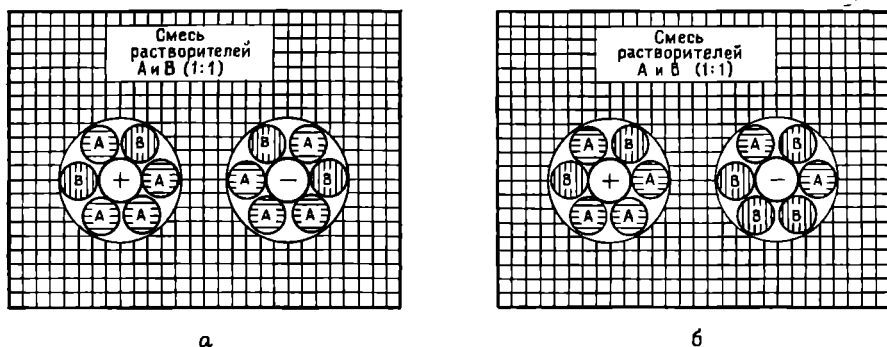


Рис. 2.10. Схематическое изображение модели избирательной сольватации ионов одним компонентом бинарной смеси (1:1) растворителей А и В [119]. а — гомоселективная сольватация (оба иона преимущественно сольватируются одним и тем же растворителем А); б — гетероселективная сольватация (катион преимущественно сольватруется растворителем А, а анион — растворителем В).

моселективная сольватация) [122]. Катион  $\text{Zn}^{2\oplus}$  (из  $\text{ZnCl}_2$ ) в водном гидразине сольватируется преимущественно гидразином, а в водном ацетонитриле — главным образом водой [123]. Гетероселективная сольватация характерна для  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в смесях метанол — диметилсульфоксид; в этом случае ион серебра преимущественно сольватируется диметилсульфоксидом, а сульфат-ион — метанолом. Соль  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  плохо растворяется в метаноле и диметилсульфоксиде, но в смесях этих растворителей ее растворимость повышается за счет того, что и катион, и анион могут сольватироваться тем растворителем, к которому они имеют большее родство [123а]\*\*. Ион  $\text{Cu}^{\oplus}$  (из  $\text{CuClO}_4$ )

\* В недавно опубликованной работе [251] обсуждены причины преимущественной сольватации ионов  $\text{Ag}^{\oplus}$  ацетонитрилом в смесях ацетонитрил — вода, а также структура сольватной оболочки ионов серебра.

\*\* В работе Гордона [96] (с. 256) приведены в виде таблицы данные о селективной сольватации многих ионов в ряде бинарных смесей растворителей.

в смесях ацетонитрил — ацетон сольватируется практически только ацетонитрилом, что в принципе может представлять интерес для очистки меди в гидрометаллургии [252]. В смешанных кластерах вода — аминный ион, изучавшихся в газовой фазе, даже протоны преимущественно сольватируются аминами [253].

В бинарной смеси растворителей  $S_1$  и  $S_2$  катион  $M^{z+}$  с координационным числом  $k$  и зарядом  $z$  образует  $(k+1)$  катионов типа  $[M(S_1)_i(S_2)_{k-i}]^{z+}$  (здесь  $i=0, \dots, k$ ), различающихся структурой первой сольватной оболочки. Эти различным образом сольватированные катионы называют *сольватомерами* [254]. Например, октаэдрический сольват катиона с шестью координационными связями ( $k=6$ ) должен существовать в виде  $k+1+3=10$  сольватомеров (включая три изомерных *цис*- и *транс*-сольватомера с  $i=2, 3$  или 4). В благоприятных случаях концентрации всех сольватомеров в зависимости от мольной доли растворителя можно определить методом ЯМР [254].

Избирательная сольватация наблюдается не только для растворов электролитов в многокомпонентных смесях растворителей. На примере  $\beta$ -дисульфонов [255] и *N*-метилтиомочевины [256] показано, что даже для биполярных неэлектролитов состав сольватной оболочки может отличаться от состава растворителя.

Для изучения избирательной сольватации применяются различные методы [118, 120], основанные на определении электропроводности и вольтамперометрических характеристик (метод Хитторфа) [119], спектроскопия ЯМР (в первую очередь изучение влияния состава растворителя на химические сдвиги резонансных сигналов растворенного вещества) [106—109], оптическая спектроскопия, в том числе изучение смещения полос поглощения в ИК-спектрах [111], а также в УФ- и видимой областях в растворах сольватохромных красителей в бинарных смесях растворителей [124, 249].

Для оценки степени избирательности сольватации нужно найти такой состав бинарной смеси растворителей, при котором оба растворителя в равной мере участвуют в создании первой сольватной оболочки. При таком составе растворителя резонансные сигналы ЯМР располагаются точно в центре интервала, ограниченного сигналами, соответствующими чистым растворителям. Такой состав растворителя называют *точкой эквисольватации* или *изосольватации* и обычно выражают в мольных долях одного из растворителей [125]. Как показано на рис. 2.10, точке изосольватации отвечает такой состав бинарной смеси растворителей А и В, при котором А и В вносят одинаковый вклад в сольватную оболочку катиона или аниона.

Удобным приемом при изучении непосредственного химического окружения находящихся в растворе ионов является хими-

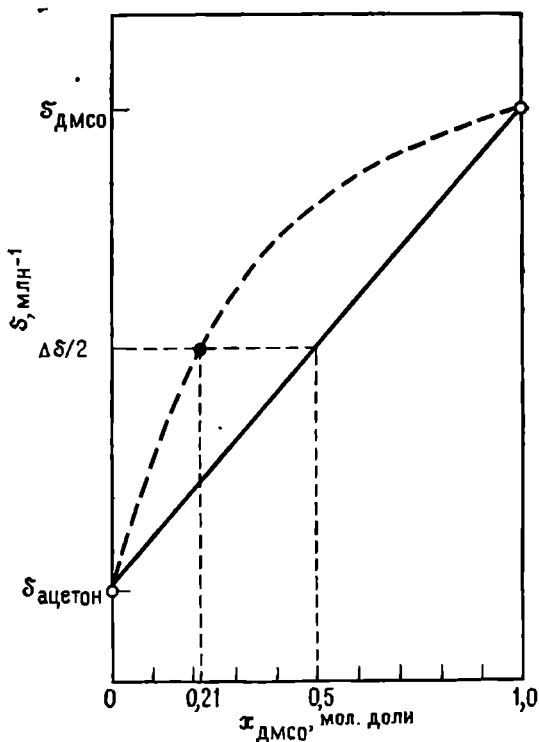


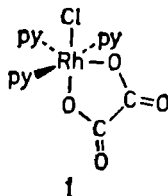
Рис. 2.11. Зависимость химического сдвига  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  от мольной доли диметилсульфоксида (ДМСО) в бинарной смеси ДМСО — ацетон (данные из работы [295]). Прямая линия соответствует теоретически возможной ситуации, когда избирательная сольватация не осуществляется и первичная сольватная оболочка имеет тот же состав, что и смесь растворителей. Кривая отражает экспериментальные данные, т. е. избирательную сольватацию  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  ДМСО с точкой изосольватации при  $x_{\text{ДМСО}} \approx 0,21$ , в которой мольная доля ДМСО такова, что химический сдвиг сольватированного иона равен среднему из химических сдвигов этого иона в чистых растворителях ( $\Delta\delta = \delta_{\text{ДМСО}} - \delta_{\text{ацетон}}$ ).

ческий сдвиг иона щелочного металла в бинарной смеси растворителей [111, 126, 295]. Этот метод изучения основан на том допущении, что влияние молекул растворителя, составляющих первую сольватную оболочку, на химический сдвиг находящегося в растворе катиона носит аддитивный характер. Например, точка изосольватации  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  в смесях диметилсульфоксид — ацетон наблюдается при  $x \approx 0,21$  мольных долей диметилсульфоксида, что свидетельствует о преимущественной сольватации этого катиона диметилсульфоксидом (рис. 2.11). Как показано на этом рисунке, предпочтительная сольватация  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  диметилсульфоксидом приводит к смещению его химического сдвига в

сторону  $\delta_{\text{ДМСО}}$  (химического сдвига в чистом ДМСО) и к отклонению соответствующей графической зависимости от прямой линии.

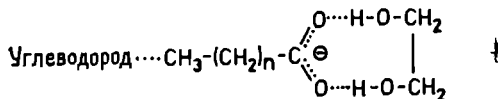
Определение точек изосольватации по химическим сдвигам  $^{23}\text{Na}^{\circ}$  тетрафенилбората натрия в различных бинарных смесях растворителей показало, что по своей относительной способности сольватировать катион  $\text{Na}^{\circ}$  органические растворители располагаются в следующем порядке:  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 \gg \text{CH}_3\text{NO}_2$ ; пиридин  $> \text{CH}_3\text{NO}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 > \text{CH}_3\text{CN}$ ; пиридин  $> \text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} > \text{CH}_3\text{NO}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 > \text{пиридин}$  [126].

Термин «селективная сольватация» применяют и в тех случаях, когда два центра одной и той же молекулы биполярного характера преимущественно сольватируются разными растворителями. Примером может служить хлорооксалатотрипиридин-



родий(III) (1), который растворим в смеси пиридин—вода (1:1), но не растворяется ни в чистой воде, ни в чистом пиридине [127]. Вероятно, достаточная для разрыва связей в кристаллической решетке энергия сольватации достигается только при селективной сольватации трех пиридиновых лигандов пиридином и оксалатного лиганда водой.

Многие макромолекулярные соединения лучше растворяются в смесях растворителей, чем в соответствующих чистых растворителях [20]. Так, поливинилхлорид нерастворим ни в ацетоне, ни в дисульфиде углерода, но растворяется в их смеси. Известны и противоположные эффекты. Например, полиакрилонитрил растворяется как в малодинитриле, так и в N,N-диметилформамиде, но не в их смеси [20]. При комнатной температуре мыла не растворяются ни в этиленгликоле, ни в углеводородах, но растворяются в смеси этих веществ, в которой этиленгликоль сольватирует ионный центр молекулы, а углеводород неполярную цепь жирной кислоты [128].



Предпринималось несколько попыток создать модели, удовлетворительно описывающие избирательную сольватацию ионов

и нейтральных молекул на количественном уровне [120, 257—261]. Одна из них, названная теорией конкурентной предпочтительной сольватации (COPS-теория; от английского *competitive preferential solvation theory*), успешно применялась для описания многих физико-химических свойств веществ в смесях растворителей [258].

## 2.5. Мицеллярная сольватация (солюбилизация)\*

В растворах больших катионов и анионов с длинными неразветвленными углеводородными цепями, например  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO}_2^\ominus \text{M}^\oplus$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3^\ominus \text{M}^\oplus$  или  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{N}(\text{CH}_3)_3^\oplus \text{X}^\ominus$  ( $n > 7$ ), создаются специфические условия. Такие соединения называют *амфифильными*, подразумевая, что в их молекулах

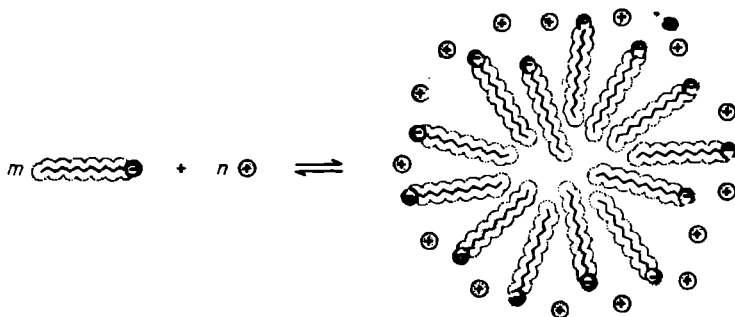


Рис. 2.12. Схематическое изображение на плоскости сферической мицеллы амфифильного аниона, например  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2^\ominus \text{M}^\oplus$  в воде. Здесь показаны относительные положения ионизированной группы ( $\ominus$ ), противоиона ( $\oplus$ ) и углеводородной цепи [96, 132]. Несущая высокий заряд поверхность раздела (ионные группы и связанные противоионы) между гидрофобным ядром мицеллы и раствором называется слоем Стерна.

имеются как полярные, так и неполярные группировки. В разбавленных водных растворах соли таких больших органических ионов часто образуют ассоциаты. Ассоциаты указанного типа, обладающие упорядоченным строением, вместе с ионами, локализующимися на их периферии за счет сил электростатического притяжения, называют *мицеллами*\*\*.

\* См. также работы [96, 128, 130—132, 220, 262—267, 306, 307].

\*\* Термин *мицелла* (от латинского слова *misa*, что означает частица или крошка) предложен в 1877 г. Негели для описания молекулярного органического ассоциата ограниченной величины, не обладающего стехиометрически точным составом [270]. Существование ассоциатов поверхностно-активных веществ в водных растворах мыл установлено Крафтом в 1896 г. [271], а мицелла поверхностно-активного вещества впервые описана Рейхлером в 1913 г. [272].

изображен процесс образования сферической мицеллы из амфифильных анионов.

Гидрофобные группировки ассоциированных молекул образуют ядро мицеллы, а ионизированные группы располагаются на границе раздела мицеллы с водой и контактируют с молекулами воды. В воде такие мицеллы обычно имеют средний радиус 2—4 нм и состоят из 50—100 мономерных молекул [132]. Их форма обычно близка к сферической или эллипсоидной. В неводных неполярных растворителях мицеллы обычно имеют обратную структуру, т. е. ионные группы образуют ядро мицеллы, и углеводородные цепи ионов контактируют с неполярным растворителем [132].

В очень разбавленных растворах амфифильные ионы ведут себя как обычные сильные электролиты, но если их концентрация превышает так называемую критическую концентрацию мицеллообразования (*ккм*), обычно равную  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>, то образуются сферические ассоциаты. Принято считать, что движущей силой образования мицелл являются три типа межмолекулярных взаимодействий: гидрофобное отталкивание между углеводородными цепями и водным окружением (см. разд. 2.2.7), отталкивание одноименно заряженных ионных групп и вандерваальсово притяжение между алкильными цепями (обычно неразветвленными цепями, содержащими от 8 до 18 атомов углерода).

Некоторые поверхностно-активные вещества перечислены в табл. 2.10, где указаны также соответствующие критические концентрации мицеллообразования и число ассоциированных в мицелле молекул [268].

В действительности строение мицелл намного сложнее упрощенной статической структуры, представленной на рис. 2.12 и известной под названием модели Хартли. Точнее строение мицелл описывается моделью Менгера, называемой также моделью «пористого пучка» или «рифа» [269]. Согласно этой модели, для мицелл характерны неровные поверхности (характер которых постоянно меняется во времени), заполненные водой полости, нерадиально расположенные цепи и неупорядоченно распределенные концевые метильные группы. Мицелла представляет собой подвижный молекулярный ассоциат, существующий в равновесии с соответствующим мономером, причем молекулы мономера постоянно присоединяются к мицелле и отщепляются от нее. В среднем молекула поверхностно-активного вещества остается в мицелле в течение  $10^{-8}$ — $10^{-3}$  с, причем это время зависит от длины цепи молекулы. Другую модель мицеллы, так называемую модель блока поверхностно-активного вещества, предложил Фромгерц [273].

Существование мицелл в растворах больших ионов с угле-

водородными цепями объясняет известное резкое повышение растворимости некоторых веществ, обычно совершенно нерастворимых или малорастворимых в данном растворителе, в присутствии поверхностно-активных веществ. Явление образования термодинамически устойчивого изотропного раствора обычно малорастворимого вещества (*солюбилизата*) при добавлении поверхностно-активного вещества (*солюбилизатора*) называют *солюбилизацией* [128, 130—132]. Неионные, неполярные солю-

Таблица 2.10. Некоторые типичные поверхностно-активные вещества, их критические концентрации мицеллообразования и число ассоциированных в мицелле молекул в водных растворах при 25 °С [268]

Поверхностно-активные вещества	Критическая концентрация мицеллообразования, моль·л <sup>-1</sup>	Число ассоциированных в мицелле молекул
<b>Анионные</b>		
<i>n</i> -Додецилсульфат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0,0081	62
<b>Катионные</b>		
<i>n</i> -Цетилтриметиламмонийбромид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	0,0013	78
<b>Неионные</b>		
Гексаоксиэтилендодекаиол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	0,00009	400
<b>Цвиттерионные</b>		
3-( <i>N</i> - <i>n</i> -Додецил- <i>N,N</i> -диметил)-ам- мониопропаисульфонат-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	0,003	55

билизаты, например углеводороды, могут захватываться углеводородным ядром мицеллы. Другие амфифильные вещества включаются в мицеллу параллельно молекулам основного амфифила и, следовательно, располагаются радиально, а небольшие ионы могут сорбироваться поверхностью мицеллы. Эти два типа солюбилизации схематично изображены на рис. 2.13.

Поскольку мицелла не обладает жестко закрепленной структурой, солюбилизированные молекулы относительно подвижны. Как и образование мицеллы, солюбилизация представляет собой динамический равновесный процесс. Здесь мы ограничимся только одним примером солюбилизации. Пропионат додециламмония солюбилизует в бензоле такие большие молекулы, как витамин В<sub>12а</sub> (аквокобаламин), в котором последний в отсутствие поверхностно-активных веществ совершенно нерастворим [133]. Добавление поверхностно-активных веществ к реакционной среде может изменять не только растворимость



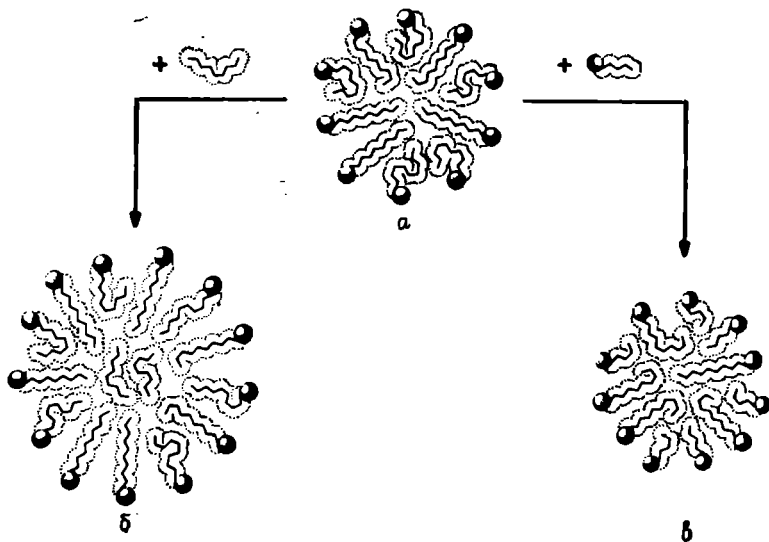


Рис. 2.13. Схематическое изображение на плоскости процессов солюбилизации сферической ионной мицеллой соли *n*-декановой кислоты в воде (а) неполярного субстрата, например *n*-нонана (б) и другого амфифильного соединения, например пентанола-1 (в) [130, 132].

реагентов, но и скорость и направление реакций. В последние годы большое внимание уделяется изучению возможности управления химическими реакциями путем включения молекул реагента в упорядоченные образования и структуры, в том числе в мицеллы [132, 263, 266, 274—277] (см. также разд. 5.4.8).

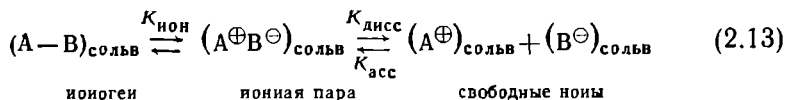
## 2.6. Ионизация и диссоциация\*

Растворы неэлектролитов содержат нейтральные молекулы или атомы\*\* и неэлектропроводны. Напротив, растворы электролитов хорошо проводят электрический ток в силу наличия заряженных частиц — катионов и анионов. Изучение растворов электролитов показало, что электролиты можно подразделить на истинные электролиты и ионогены [134]. В кристаллическом состоянии истинные электролиты (например, галогениды щелочных металлов) имеют ионную природу, а в расплавах и разбавленных растворах существуют только в виде ионов. Ионогены

\* См. также работы [49, 96, 134—139, 278, 279].

\*\* Примером раствора неионизированного моноатомного вещества может служить раствор ртути в свободной от воздуха воде, содержащей атомы ртути нулевой валентности [140].

(например, галогеноводороды) — это вещества с молекулярной кристаллической решеткой; в растворе они образуют ионы только в том случае, если в результате их взаимодействия с растворителем происходит соответствующая реакция. Таким образом, в соответствии с уравнением (2.13), следует четко различать стадию *ионизации*, в результате которой за счет гетеролиза ковалентной связи в ионогене образуются ионные пары, и процесс *диссоциации*, при котором свободные ионы образуются из ассоциированных ионов [137].



$$K_{\text{ион}} = [A^{\oplus}B^{\ominus}] / [A-B] \quad (2.14)$$

$$K_{\text{дисс}} = [A^{\oplus}][B^{\ominus}] / [A^{\oplus}B^{\ominus}] \quad (2.15)$$

Подстрочный индекс «солев» указывает, что частицы, заключенные в квадратные скобки, находятся в одной клетке растворителя.

Истинные электролиты могут существовать в растворе в виде равновесной смеси ионных пар и свободных ионов. *Ионной парой* называют два разноименнозаряженных иона с общей сольватной оболочкой, время жизни которой настолько велико, что при изучении кинетики процессов в растворе она ведет себя как единая структура, стабилизированная, предположительно, только силами электростатического притяжения [135]. В растворах электролитов существование ионных пар как индивидуальных структурных образований можно обнаружить экспериментально путем изучения электропроводности, кинетики некоторых процессов и ряда термодинамических параметров (например, коэффициента активности, осмотического давления). Во внешнем электрическом поле ионные пары не разделяются на составляющие их ионы, а реориентируются как электрические диполи. Понятие о ионных парах ввел в 1926 г. Бьеррум [280] для объяснения поведения истинных электролитов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

Измерением электропроводности можно отличить свободные ионы от ассоциированных ионов и ковалентных молекул, поскольку только свободные ионы обеспечивают электропроводность растворов [136]. Спектрофотометрия позволяет отличить свободные ионы и ионные пары от ковалентно связанных молекул, поскольку в первом приближении спектроскопические характеристики ионов не зависят от степени их ассоциации с противоионами [141]. Затем, воспользовавшись уравнением (2.16), можно выразить найденную путем измерения электро-

проводности константу равновесия  $K_{\text{эксп}}$  через константы ионизации и диссоциации.

$$K_{\text{эксп}} = \frac{[A^{\oplus}][B^{\ominus}]}{[A-B] + [A^{\oplus}B^{\ominus}]} = \frac{K_{\text{ион}}K_{\text{дисс}}}{1 + K_{\text{ион}}} \quad (2.16)$$

Если степень ионизации мала, то  $K_{\text{эксп}} = K_{\text{ион}}K_{\text{дисс}}$  (при  $K_{\text{ион}} \ll 1$  или  $[A^{\oplus}B^{\ominus}] \approx 0$ ). В случае сильных электролитов, у которых  $K_{\text{ион}} \gg 1$ , уравнение (2.16) упрощается до выражения  $K_{\text{эксп}} = K_{\text{дисс}}$ .

Растворители влияют на обе стадии, описываемые уравнением (2.13), ионизацию и диссоциацию, но различными путями. Согласно уравнению (2.17), сила электростатического притяжения между двумя противоположно заряженными ионами обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя. Следовательно, только растворители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью способны снизить сильное электростатическое взаимодействие между ионами с разноименными зарядами до такой степени, чтобы ионные пары смогли диссоциировать на свободные сольватированные ионы. Такие растворители обычно называют *диссоциирующими* растворите-

$$U_{\text{ион-ион}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^{\oplus}z^{\ominus}e^2}{\epsilon_r r} \quad (2.17)$$

(Здесь  $U_{\text{ион-ион}}$  — потенциальная энергия ион-ионного взаимодействия,  $ze$  — заряд иона,  $r$  — расстояние между ионами,  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость вакуума и среды соответственно.)

лями\*. Электростатическое взаимодействие между ионами с разноименными зарядами может быть преодолено только при достаточно высокой стандартной молярной энергии Гиббса сольватации  $\Delta G_{\text{сольв}}$ .

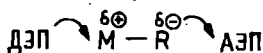
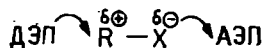
В водных растворах в силу чрезвычайно высокой диэлектрической проницаемости воды ( $\epsilon_r = 78,3$ ) ассоциация ионов наблюдается только при очень высоких концентрациях. Напротив,

---

\* Способность растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью индуцировать диссоциацию растворенных ионных веществ впервые была продемонстрирована Нернстом [141a] и Томсоном [141б]. Термин «диссоциирующий растворитель» впервые применил Бекманн [141в] в связи со своими работами по збулиоскопическому определению молекулярных масс растворенных веществ. Впоследствии для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью, способствующих образованию ионных пар, Фуосс предложил термин «сменогенный растворитель», а для растворителей с диэлектрической проницаемостью достаточно высокой, чтобы предотвратить ассоциацию ионов, — «сменолитический растворитель» [134]. Последние два термина, однако, нашли лишь ограниченное применение.

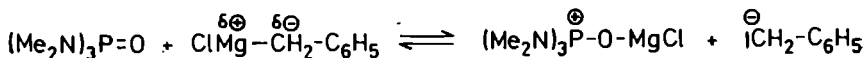
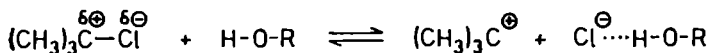
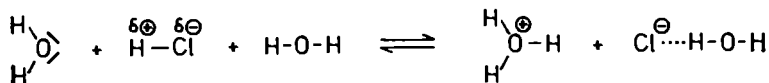
в растворителях с диэлектрической проницаемостью менее 10—15 свободные ионы практически не обнаружены (например, в углеводородах, хлороформе, 1,4-диоксане, уксусной кислоте). Если же диэлектрическая проницаемость растворителя превышает 40, то в таких растворителях ионы практически не ассоциированы (например, в воде, муравьиной кислоте, формамиде). В растворителях с умеренной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon_r = 15—20$ ; например, в этаноле, нитробензоле, ацетонитриле, ацетоне, N,N-диметилформамиде) соотношение свободных и ассоциированных ионов зависит от природы как растворителя, так и электролита, в том числе от величины иона, степени делокализации заряда, наличия связанных водородными связями ионных пар, специфической сольватации ионов и т. п. [96]. Так, галогениды лития в ацетоне ( $\epsilon_r = 20,7$ ) являются очень слабыми электролитами, в то время как галогениды тетраалкилламмония в том же растворителе сильно диссоциированы [142—144]. Определение констант ассоциации в растворителях с очень низкой диэлектрической проницаемостью типа бензола ( $\epsilon_r = 2,3$ ) обычно приводит к очень большим величинам. Это свидетельствует о том, что в таких растворителях большинство ионных пар группируется в еще более сложные структуры [96].

Способность растворителя превращать ковалентную связь ионогена в ионную связь, т. е. его *ионизирующая способность*, определяется не столько его диэлектрической проницаемостью, сколько способностью выполнять функции донора или акцептора электронной пары [53, 137]. Диссоциирующий растворитель не обязательно является ионизирующим и, наоборот, ионизирующий растворитель может не индуцировать диссоциацию. Как это в схематическом виде показано ниже, в большинстве случаев ионизации связей типа  $H^{\delta+}-X^{\delta-}$  (например, в галогеноводородах),  $R^{\delta+}-X^{\delta-}$  (например, в реакциях типа  $S_N1$  галогеналканов) или  $M^{\delta+}-R^{\delta-}$  (например, в металлоорганических соединениях) в очень большой степени содействуют растворители, являющиеся донорами (ДЭП) или акцепторами электронных пар (АЭП) ( $R=H$  или алкил) (см. также разд. 2.2.6):



Следовательно, ионизацию ионогена можно рассматривать как координационное взаимодействие между растворенным веществом и растворителем [281]. Поляризация ионизированной ковалентной связи может осуществляться путем нуклеофильной атаки растворителя-ДЭП на электроположительную группу или

путем электрофильной атаки растворителя-АЭП на электроотрицательную группу соединения. Конечно, обе атаки могут происходить и одновременно. Ниже приведены типичные примеры таких взаимодействий.



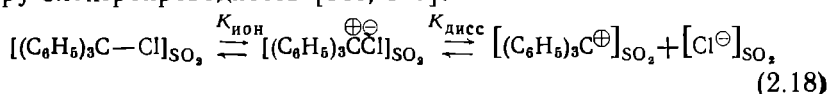
Ионизации в растворителях-ДЭП способствует стабилизация катиона посредством его участия в образовании координационных связей, а в некоторых других растворителях и сольватация аниона. В растворителях-АЭП анион стабилизируется путем создания координационных связей, а в меньшей степени посредством дополнительной сольватации катиона.

Для оценки ионизирующей способности растворителя необходимо учитывать не только его способность образовывать координационные связи, но и диэлектрическую проницаемость. Согласно уравнению (2.13), растворители с высокой диэлектрической проницаемостью индуцируют диссоциацию ионных пар. Сопровождающее этот процесс снижение концентрации ионных пар смещает равновесие ионизации, так что из исходного реагента образуются новые ионные пары. Таким образом, хороший ионизирующий растворитель должен быть не только эффективным донором или акцептором электронных пар, но и обладать высокой диэлектрической проницаемостью. Донорные и акцепторные свойства ионизирующих растворителей можно описать количественно с помощью эмпирических параметров — донорных [67] или акцепторных [70] чисел (см. разд. 2.2.6).

Чрезвычайно высокая ионизирующая способность воды в первую очередь обусловлена тем фактом, что она может быть и донором, и акцептором электронных пар. Поэтому вода является как ионизирующим, так и диссоциирующим растворителем, в то время как нитрометан, нитробензол, ацетонитрил и сульфолан представляют собой главным образом диссоциирующие растворители. Напротив, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин — это умеренно диссоциирующие, но эффективно ионизирующие растворители. Гексаметилфосфотриамид прекрасная ионизирующая среда, особенно по отношению к

связям металл — углерод [145, 146]. Спирты и карбоновые кислоты выполняют функции доноров водородных связей и электронных пар и поэтому служат хорошими ионизирующими растворителями для соответствующих веществ.

Классическим реагентом для определения ионизирующей и диссоциирующей способности растворителей является фенилтрихлорметан. С помощью этого реагента Вальден в 1902 г. впервые доказал существование карбениевых ионов в жидком диоксиде серы [147]. Бесцветный трифенилхлорметан, растворяясь в жидком диоксиде серы ( $\epsilon_r = 15,6$  при  $0^\circ\text{C}$ ), образует раствор густого желтого цвета ( $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм). Причина этого заключается в частичном образовании ионных пар, не проводящих электрический ток. В низких концентрациях ионные пары частично диссоциируют на свободные ионы, сообщающие раствору электропроводность [148, 149].



$$K_{\text{ион}} = 1,46 \cdot 10^{-2} (0^\circ\text{C}); \quad K_{\text{дисс}} = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} (0^\circ\text{C}); \\ K_{\text{эксц}} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} (0^\circ\text{C}) \quad [148]$$

Диоксид серы является акцептором  $\pi$ -электронных пар. До настоящего времени высокую ионизирующую способность  $\text{SO}_2$  принято объяснять образованием комплекса типа ДЭП—АЭП между анионом галогена и молекулами диоксида серы [148]. В табл. 2.11 суммированы некоторые из имеющихся данных о сравнительной способности различных растворителей ионизировать трифенилхлорметан [150].

В зависимости от природы растворителя величина  $K_{\text{ион}}$  трифенилхлорметана может изменяться в  $10^5$  раз. В протонных растворителях *m*-крезоле и муравьиной кислоте, диэлектрическая проницаемость которых равна 11,8 и 58,5 соответственно, трифенилхлорметан сильно ионизируется, но в первом из них только слегка диссоциирует. Высокая ионизирующая способность фенолов и карбоновых кислот приписывалась их возможности присоединять электронные пары, т. е. образовывать водородные связи между гидроксильной группой и ионом галогена. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, но не обладающие свойствами АЭП, например ацетонитрил и нитробензол, почти не ионизируют трифенилхлорметан. В растворителе-АЭП, диоксиде серы, при  $0^\circ\text{C}$   $K_{\text{ион}}$  три(4-анизил)хлорметана примерно в  $5 \cdot 10^{10}$  раз выше, чем в нитробензоле при  $25^\circ\text{C}$  [151].

С другой стороны, ионизации трифенилхлорметана способствуют и растворители-ДЭП. Поскольку образующийся в результате ионизации карбениевый ион представляет собой элект-

Таблица 2.11. Константы равновесия ионизации  $K_{\text{ион}}$  трифенилхлорметана в различных растворителях при 0—25 °С [150] (см. также работу [282])

Растворитель	$\epsilon, \text{a}$	$K_{\text{ион}} \cdot 10^4$	Литература
Нитробензол	34,8 (25 °С)	Неизмеримо мала (25 °С) <sup>а</sup>	[151]
Ацетонитрил	35,9 (25 °С)	Неизмеримо мала (25 °С)	[152]
Дихлорметан	8,9 (25 °С)	0,07	[153]
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	8,2 (20 °С)	0,48 (18,5 °С)	[154]
1,2-Дихлорэтан	10,4 (25 °С)	0,56 (20 °С)	[154]
Нитрометан	35,9 (25 °С)	2,7 (25 °С)	[155]
Диоксид серы	15,6 (0 °С) <sup>б</sup>	146 (0 °С)	[148]
Муравьиная кислота	58,5 (16 °С)	3100 (20,5 °С)	[156]
<i>m</i> -Крезол	11,8 (25 °С)	5600 <sup>г</sup> (18 °С)	[157]

<sup>а</sup> Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K., Organic Solvents, in Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.), 4th ed., Vol. II. Wiley-Interscience, New York, 1986.

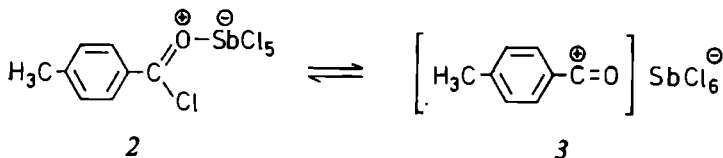
<sup>б</sup> Margott A. A., Smith E. R., Table of Dielectric Constants of Pure Liquids. NBS Circular 514, Washington, 1951.

<sup>в</sup> Поскольку нитробензол сильно поглощает при длине волны максимума поглощения карбениевого иона (образующегося из трифенилхлорметана), указанные данные относятся к дифенил-4-толилхлорметану.

<sup>г</sup> Величина  $K_{\text{ион}}$  соответствует 36 ± 4%-ной ионизации трифенилхлорметана в *m*-крезоле [157].

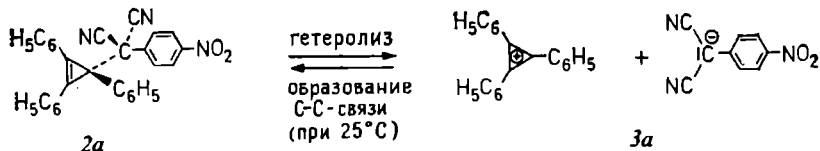
рофильный агент, он легко взаимодействует с нуклеофильными растворителями. Так степень ионизации трифенилхлорметана в нитробензоле в присутствии апротонных растворителей-ДЭП непосредственно связана с донорным числом этих растворителей [158]. Об изучении равновесной диссоциации и ионизации других трифенилгалогенметанов ( $\text{Ph}_3\text{C}-\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) в растворах см. работу [299].

Другим интересным реагентом для изучения влияния растворителей на ионизацию ионогенов является промежуточное соединение, образующееся в ходе реакции Фриделя — Крафта при взаимодействии пентахлорида сурьмы с 4-толуоилхлоридом. В зависимости от природы растворителя, из которого это вещество перекристаллизовано, оно образуется в виде двух хорошо идентифицированных форм — донорно-акцепторного комплекса (2) или ионной соли (3) [159].



Донорно-акцепторный комплекс (2) кристаллизуется из тетрахлорметана ( $\epsilon_r=2,2$ ), а ионное соединение (3) — из хлороформа ( $\epsilon_r=4,8$ ). Из раствора донорно-акцепторного комплекса (2) в хлороформе кристаллизуется ионное соединение (3). Аналогично при растворении последнего в тетрахлорметане оно превращается в донорно-акцепторный комплекс (2). Эти результаты говорят о том, что в растворе две формы находятся в равновесии, причем природа растворителя определяет, какая из форм будет кристаллизоваться. Такие же результаты получены при изучении аддукта ацетилхлорида с трихлоридом алюминия, который полностью ионизируется в нитробензоле, но не ионизируется в хлороформе [160].

Другими интересными примерами влияния растворителя на равновесие ионизации ионогенов могут служить хорошо изученные взаимопревращения соединений азициклопропенилтриен  $\rightleftharpoons$  азид тропилия [282, 283] и (трифенилциклопропенил-1) (4-нитрофенил)малононитрил (2a)  $\rightleftharpoons$  трифенилциклопропенилдициан(4-нитрофенил)метид (3a). Последняя реакция явилась одним из первых экспериментальных доказательств возможности непосредственного гетеролиза непрочной углерод-углеродной связи в растворе с образованием соответствующих карбокатиона и карбаниона [284].



В неполярных растворителях, например в бензоле или диэтиловом эфире, бесцветное вещество (2a) образует бесцветный раствор. В более полярных растворителях (например, в ацетоне, ацетонитриле) появляется темно-красная окраска ( $\lambda=475-490$  нм), обусловленная стабилизированным резонансом карбанионом (3a), причем интенсивность окраски возрастает при повышении полярности растворителя. Углерод-углеродную связь в соединении (2a) можно разорвать путем простой замены менее полярного растворителя на более полярный. Движущей силой такого гетеролитического расщепления связи является сольватация катиона и аниона, а для осуществления обратной реакции достаточно заменить растворитель на менее полярный. В соответствии с уравнением Борна для электростатического взаимодействия [285] энергия Гиббса гетеролиза (2a) хорошо коррелирует с обратной диэлектрической проницаемостью растворителя; отклонения в сторону более высоких значений  $\Delta G_{\text{гет}}^\circ$  наблюдаются в растворителях-ДЭП, например в диметилсульфоксиде [284].

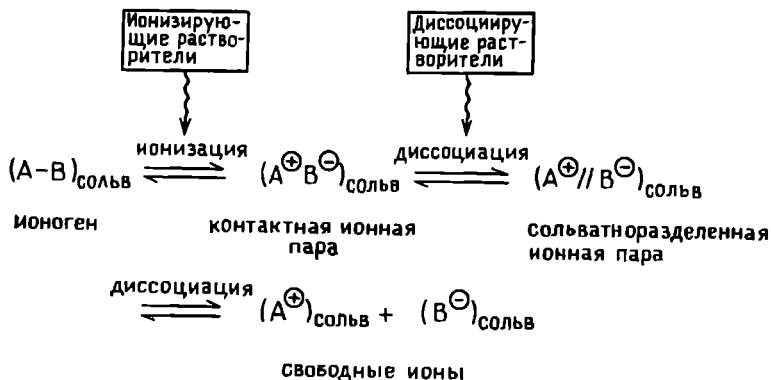


Аналогичный индуцированный растворителем гетеролиз углерод-углеродной связи наблюдался и в случае олигомеров 1-циклогептатриенилиден-4-(дицианметилен) - 2,5-циклогексадиена [291].

Недавно при смешении перхлората *трис*-1-(5-изопропил-3,8-диметилазуленил)циклопропенили с калиевой солью *трис*-(7*H*-добензо-[с,г]флуоренилиденметил)метида в тетрагидрофуране получена первая органическая соль  $C_{48}H_{51}C_{67}H_{39}$ , состоящая только из атомов углерода и водорода и полностью ионизированная в кристаллическом состоянии и в растворе [292].

Следует отметить, что стадия ионизации в реакции (2.13) аналогична соответствующим стадиям в  $S_N1$ - и  $S_N2$ -реакциях с участием алифатических соединений. Например, процесс перехода от начального ковалентно-связанного состояния к биполярному или ионному активированному комплексу (переходному состоянию) в реакциях сольволиза галогеналканов аналогичен стадии ионизации в реакции (2.13). Следовательно, определяющие ионизацию свойства растворителей важны и при изучении влияния растворителей на реакции нуклеофильного замещения [161] (см. разд. 5.4.1).

В процессе ионизации ионогена и его последующей диссоциации, в соответствии с реакцией (2.13), можно обнаружить еще несколько промежуточных состояний. В общем случае существует несколько стадий постепенного ослабления прочности ионной пары в результате проникновения молекул растворителя между ионами; эти стадии отвечают состояниям, промежуточным между ионной парой, возникающей сразу после гетеролиза ковалентной связи, и независимыми сольватированными свободными ионами. Постулировалось существование по меньшей мере четырех типов ион-ионных взаимодействий, отвечающих различным стадиям диссоциации [96, 134, 138, 141]; см. уравнение (2.19) и рис. 2.14.



В зависимости от взаимного пространственного расположения двух ионов и молекул растворителя даны следующие определения ионных пар (рис. 2.14).

Во-первых, сразу же после ионизации образуются так называемые *контактные ионные пары\**, в которых между тесно контактирующими ионами нет молекул растворителя. Контактные ионные пары имеют единую первичную сольватную оболочку и

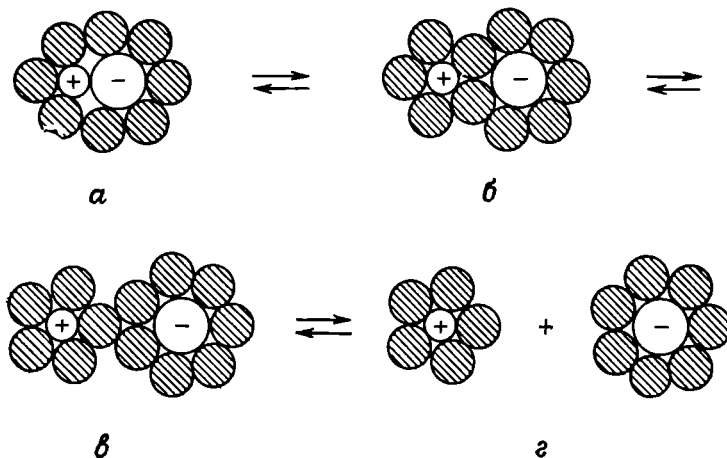


Рис. 2.14. Равновесие между сольватированной контактной ионной парой (а), ионной парой с участием растворителя (б), сольватразделенной ионной парой (в) и свободными сольватированными ионами истинного электролита (1:1) [241]. Заштрихованными кружками обозначены молекулы растворителя, составляющие первичную сольватную оболочку.

по сути дела представляют собой электрический диполь. Ионная пара, в которой ионы разделены только одной молекулой растворителя, называется *ионной парой с участием растворителя\**. В ионных парах с участием растворителя два иона уже обладают собственными первичными сольватными оболоч-

\* Некоторые авторы вместо термина *контактная ионная пара* применяют термины *тесная* или *внутренняя ионная пара* (intimate ion pair, internal ion pair; Уинстейн [162]), *клеточная ионная пара* (cage ion pair; Косовер [129]) или *ионная пара с внутренней сферой* (inner-sphere ion pair; Маркус [241]), а вместо терминов *ионная пара с участием растворителя* и *сольватразделенная ионная пара* — термины *внешняя ионная пара* (external ion pair; Уинстейн [162]) или *ионная пара с внешней сферой* (outer-sphere ion pair; Маркус [241]). Использование более общих названий *прочные* и *непрочные ионные пары* (tight and loose ion pairs; Сворц [138]) предполагает, что в принципе в растворе может существовать и гораздо большее число типов ионных пар. Согласно недавним рекомендациям ИУРАС, следует применять термины *прочная ионная пара* (или *контактная, или внутренняя, ионная пара*) и *непрочная ионная пара* [286].

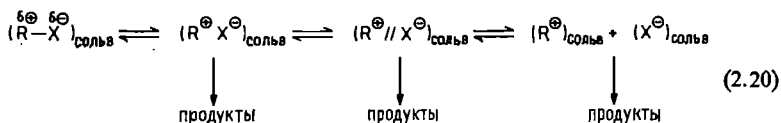
ками, однако эти оболочки частично перекрываются. Контактные ионные пары и ионные пары с участием растворителя разделяет энергетический барьер, который необходим, чтобы удалить ионы на расстояние, достаточное для проникновения молекулы растворителя. Дальнейшая диссоциация приводит к *сольватноразделенным ионным парам*. В последних первичные сольватные оболочки ионов контактируют друг с другом, а вторичные и последующие оболочки частично перекрываются. Повышение ион-сольватирующей активности и диэлектрической проницаемости растворителя способствует образованию ионных пар с участием растворителя и сольватноразделенных ионных пар. Следует подчеркнуть, что между ионными парами с участием растворителя и сольватноразделенными ионными парами найти различия экспериментальным путем далеко не просто. Поэтому термины ионные пары с участием растворителя и сольватноразделенные ионные пары иногда используют в одном и том же смысле. В конце концов дальнейшая диссоциация ионных пар приводит к *свободным*, т. е. неспаренным сольватированным *ионам* с независимыми первичными и вторичными сольватными оболочками. С условиями, в которых контактные ионные пары и ионные пары с участием растворителя, а также сольватноразделенные ионные пары могут существовать как термодинамически устойчивые структуры, можно ознакомиться в обзорах Сворца [138] и Маркуса [241] соответственно.

Интересно, что опубликованные недавно результаты теоретической оценки профилей энергии Гиббса для разделения *трет-бутил-катиона* и *хлорид-аниона* в процессе гидролиза 2-хлор-2-метилпропана подтверждают существование контактных ионных пар, а сольватноразделенные ионные пары и свободные неспаренные ионы как энергетически индивидуальные структуры не обнаружены [302]. Предварительные результаты моделирования методом Монте-Карло свидетельствуют о существовании контактных ионных пар, если атомы C и Cl удалены друг от друга на 29 пм, и о появлении сольватноразделенных ионных пар, если указанное расстояние составляет около 55 пм. Вычислено, что контактные ионные пары и ионные пары с участием растворителя разделяет заметный энергетический барьер (около  $8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  или  $2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [302].

Гипотеза о существовании нескольких типов ионных пар впервые была высказана Уинстейном [162] и Фуоссом [163] в 1954 г., однако контактные и сольватноразделенные ионные пары непосредственно были обнаружены намного позже при изучении растворов флуоренида натрия в тетрагидрофуране с помощью спектроскопии в УФ- и видимой областях [141, 164]. Другие доказательства наличия динамического равновесия между контактными и сольватноразделенными ионными парами

(в том числе сверхтонкое расщепление сигналов ЭПР анион-радикалов под влиянием ядер катионов, электронные спектры мезомерных анионов и т. п.) суммированы в обзорах Гордона [96], Сворца [138] и Маркуса [241]. Ассоциация ионов оказывает большое влияние на их химические свойства в растворах. Известно множество примеров, когда ионные пары, очевидно, оказывали влияние на скорость, механизм и стереохимию реакций, особенно с участием ионных пар, содержащих карбениевые ионы [161, 165] или карбанионы [166, 168, 168a].

Тот факт, что скорость потери оптической активности при сольволизе некоторых хиральных соединений типа  $R^{\delta\ominus}-X^{\delta\ominus}$  выше скорости образования кислоты, а также существование специфического солевого эффекта привели к предположению о наличии двух промежуточных соединений, имеющих строение ионных пар [162]. Согласно основной схеме сольволиза по Уинштейну



продукты сольволиза образуются не только свободными неспаренными ионами, но и двумя различными типами (в зависимости от степени диссоциации, определяемой растворителем) ионных пар.

С помощью аналогичной схемы можно описать и сольволиз некоторых биполярных металлоорганических соединений  $R^{\delta\ominus}-M^{\delta\oplus}$  [138, 167, 168, 168a]:



В то время как спектральные характеристики сольватно-разделенных ионных пар и свободных ионов очень близки между собой, контактные и сольватноразделенные ионные пары в УФ- и видимой областях имеют разные спектры поглощения, как это было показано на примере флуоренида натрия [141, 164]. Благодаря проникновению молекул растворителя между составляющими ионную пару ионами катиона металла уже не может непосредственно влиять на  $\pi$ -электронную систему карбаниона. По мере повышения степени диссоциа-

ции максимум поглощения флуоренида натрия в тетрагидрофуране претерпевает bathochromный сдвиг в сторону максимума поглощения свободного флуоренид-иона:  $\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ нм} \rightarrow 373 \text{ нм} \rightarrow 374 \text{ нм}$ ; указанные длины волн отвечают максимумам поглощения контактных ионных пар, сольватноразделенных ионных пар и свободных флуоренид-ионов соответственно [164]. Равновесие между контактными и сольватноразделенными ионными парами смещается в сторону большей диссоциации при добавлении агентов, сольватирующих катионы, например растворителей-ДЭП. Так, в случае флуоренида натрия доля сольватноразделенных ионных пар составляет 0,05 в тетрагидрофуране при 25°C, а в 1,2-диметоксиэтаноле, более эффективно сольватирующем катионы, — 0,95. В растворителях, являющихся мощными донорами электронных пар, например в диметилсульфоксиде, гексаметилфосфотриамиде или диметилловых эфирах полиэтиленгликолей, флуорениды существуют только в виде сольватноразделенных ионных пар. При добавлении небольшого количества диметилсульфоксида к раствору флуоренида натрия в 1,4-диоксане контактные ионные пары превращаются в разделенные диметилсульфоксидом ионные пары [141, 164].

При замене тетрагидрофурана на 1,2-диметоксиэтан аналогично ведет себя и нафталенид натрия. О превращении контактных пар в сольватноразделенные ионные пары свидетельствует резкое упрощение спектра ЭПР, в котором 100 резонансных линий спектра контактной ионной пары, обусловленных спин-спиновым взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными ядрами водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях и с ядром натрия ( $I = 3/2$ ), превращаются в 25 линий после прекращения взаимодействия с ионом натрия [169, 170].

Другие показательные примеры диссоциации и формирования карбанионных ионных пар включают трифенилметиллитий, существующий в виде контактной ионной пары в диэтиловом эфире и в виде сольватноразделенной ионной пары в тетрагидрофуране, о чем свидетельствуют данные спектрофотометрических измерений в УФ- и видимой областях [287], а также литий-10-фенилнафтафульвенон-10, образующий контактные ионные пары (26) в тетрагидрофурановом растворе и сольватноразделенные ионные пары (36) в присутствии гексаметилфосфотриамида или диметилсульфоксида (данные получены методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) [288].



Второй пример представляет особый интерес, поскольку здесь добавление растворителя-ДЭП связано с превращением олефинового наофульвеноксидного аниона (26) в ароматический бензоил[9]аннуленовый анион (36). В отсутствие непосредственной связи катиона лития с енольным атомом кислорода отрицательный заряд в основном делокализуется в [9]аннуленовом кольце. Следовательно, ароматический характер этого истинного электролита зависит от природы ионной пары [288].

Степень ассоциации литийорганических соединений (алкил-, арил- и алкиниллитиевых соединений, а также енолятов лития) в разбавленных тетрагидрофурановых растворах при  $-108^{\circ}\text{C}$  недавно определяли с помощью криоскопии [289] и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  в сильном поле [290].

# 3

## Классификация растворителей

В силу различий в физических и химических свойствах между множеством органических и неорганических растворителей задача классификации растворителей очень сложна. Здесь будут представлены несколько из предлагавшихся классификаций растворителей, которые могут оказаться полезными для химиков. Эти классификации отчасти перекрывают друг друга, поскольку в их основе лежат очень широкие определения. Как и в предыдущих главах, особое внимание будет уделено неводным органическим растворителям [1—15, 103—108, 172].

### 3.1. Классификация растворителей в соответствии с их химическим строением

В соответствии с типом химических связей растворители можно разбить на три группы: а) молекулярные жидкости (молекулярные расплавы; только ковалентные связи); б) ионные жидкости (расплавы солей; только ионные связи); в) атомные жидкости (низкоплавкие металлы, например жидкая ртуть или жидкий натрий; металлические связи) [16]. Путем смешения растворителей разных групп можно получить разнообразные растворители с промежуточными характеристиками (рис. 3.1). Работы в этой области, однако, еще далеки от завершения.

Обычные неводные органические растворители относятся к молекулярным жидкостям и в зависимости от их химического строения принадлежат к одному из следующих классов органических соединений: алифатические и ароматические углеводороды и их галоген- и нитропроизводные, спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры карбоновых кислот, простые эфиры, кетоны, альдегиды, амины, нитрилы, незамещенные и замещенные амиды, сульфоксиды и сульфоны (см. приложение, табл. А.1). Классификация растворителей в соответствии с их химическим строением позволяет сделать некоторые выводы качественного характера, в общем случае сводящиеся к старому правилу «подобное растворяется в подобном». Обычно соединения легко растворяются в растворителе, имеющем такие же или

родственные функциональные группы, и плохо растворяется в растворителе, который по своей химической природе резко отличается от данного соединения. Кроме того, выбор растворителя на основании данных о его химических свойствах помогает избежать взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Очевидно, например, что реакции конденсации нельзя проводить в растворителях, содержащих карбонильные группы (в том числе в кетонах), а реакции гидролиза — в гидролизующихся сложных эфирах, амидах или нитрилах.

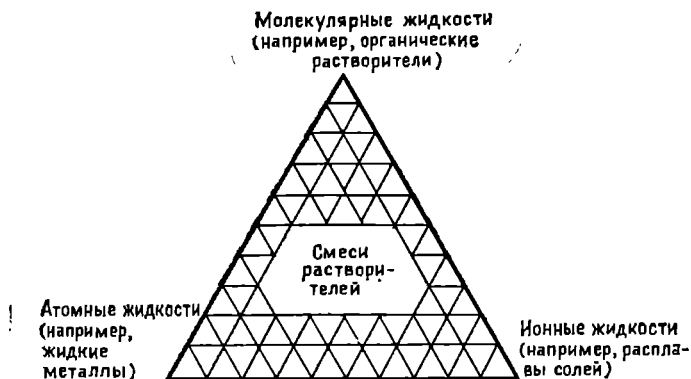
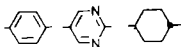
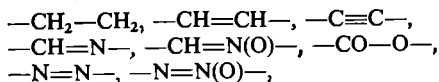


Рис. 3.1. Классификация растворителей по их химическому составу [16].

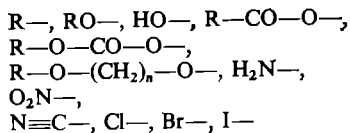
Особое положение занимают жидкокристаллические мезоморфные вещества [17—22, 22а, 109, 110]. Соединения, способные существовать в жидкокристаллическом состоянии, как правило, имеют длинные, плоские и довольно жесткие (относительно их осей) молекулы. Большинство известных в настоящее время мезоморфных растворителей имеет указанную ниже общую структуру с поляризуемыми ароматическими ядрами, удерживаемыми в плоском скелете:



Центральные мостики



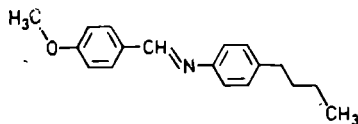
Концевые заместители



В отличие от нормальных изотропных жидкостей с совершенно неупорядоченным расположением молекул молекулы жидких кристаллов в существенной степени упорядочены. По степени



упорядоченности структуры жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между изотропными жидкостями и кристаллами. В зависимости от способа образования мезоморфной фазы жидкие кристаллы подразделяют на лиотропные и термотропные. *Лиотропные* жидкокристаллические растворители образуются при добавлении определенного количества полярных растворителей к амфифильным соединениям. *Термотропные* жидкокристаллические растворители, существующие в определенном интервале температур, в зависимости от характера структурного упорядочения молекул подразделяют далее на нематические, смектические и холестерические. В *нематических* мезофазах молекулы располагаются в среднем таким образом, что длинные оси молекул оказываются параллельными друг другу. Более высокая степень упорядоченности молекул в таких жидких кристаллах не достигается, поэтому нематические жидкости наиболее подвижны из всех жидкокристаллических растворителей. *Холестерические* мезофазы—это оптически активные нематические фазы, характеризующиеся, кроме того, постепенным изменением ориентации (поворотом) молекул по мере их удаления друг от друга, так что в конечном итоге образуется спиральная макроструктура. В *смектических* мезофазах входящие в их состав молекулы располагаются слоями, причем длинные оси молекул не только параллельны друг другу, но и перпендикулярны плоскости слоев. По этой причине смектические растворители считаются наиболее упорядоченными и являются наименее текучими из жидкокристаллических растворителей. Типичным примером жидкокристаллического нематического растворителя, существующего при комнатной температуре, может служить N-(4-метоксибензиден)-4-н-бутиланилин [23], который плавится при 21 °С, образуя жидкость с упорядоченной структурой, устойчивой приблизительно до 48 °С (диапазон нематической фазы 21—48 °С).



Твердая фаза  $\xrightleftharpoons{21\text{ }^{\circ}\text{C}}$  нематическая фаза  $\xrightleftharpoons{48\text{ }^{\circ}\text{C}}$  изотропная фаза

Обычно жидкие кристаллы великолепно растворяют другие органические соединения. В жидкокристаллические растворители могут включаться немезоморфные растворенные молекулы, не вызывая разрушения преобладающей в матрице жидкокристаллической структуры. В таком случае анизотропные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом

приводят к заметному упорядочению пространственного расположения молекул-гостей относительно оси, вокруг которой предпочтительно расположены молекулы растворителя. Этот эффект можно использовать, например, применив жидкие кристаллы как анизотропные растворители для спектроскопического изучения анизотропии молекул [166]. Растворители с упорядоченной структурой, в том числе и жидкие кристаллы, использовались также как реакционная среда, особенно в фотохимических реакциях (см., например, работы [111, 155, 163] и разд. 5.5.9).

Второй угол изображенного на рис. 3.1 треугольника занимают ионные жидкости. К числу последних относятся расплавленные соли, все чаще применяющиеся как растворители для осуществления как неорганических, так и органических реакций [3, 24—30, 112—114]. Высокая термическая устойчивость, хорошая электропроводность\*, низкая вязкость, широкий температурный диапазон существования жидкой фазы, низкое давление паров и связанная с этим возможность работы при высоких температурах, а также высокая растворяющая способность по отношению к солям и металлам делают расплавы солей чрезвычайно полезной реакционной средой. По изложенным выше причинам такие растворители все чаще применяют и в промышленности. Еще одно преимущество расплавов солей связано с их высокой теплопроводностью, позволяющей очень быстро рассеивать тепло, выделяющееся в результате реакции.

Расплавы солей часто являются единственными системами, способными растворять солеподобные гидриды типа  $\text{NaNH}$  и  $\text{CaH}_2$ , карбиды, нитриды, различные оксиды, сульфиды и цианамиды. Многие металлы, будучи диспергированными в расплавах их галогенидов, образуют атомные растворы, являющиеся чрезвычайно сильными восстановителями. Диапазон рабочих температур расплавов оксидов и силикатов обычно превышает  $1500^\circ\text{C}$ , в случае обычных солей составляет  $100\text{—}1000^\circ\text{C}$ , а эвтектические смеси позволяют работать и при более низких температурах. Некоторые органические соли, например бензоат тетра-*n*-гексиламмония, являются жидкостями даже при комнатной температуре. В табл. 3.1 перечислены некоторые полезные неорганические и органические соли, а также смеси солей и их физические свойства [27, 28].

Хотя диэлектрическая проницаемость расплавов солей обычно довольно низка ( $\epsilon_r = 2\text{—}3$ ), они ведут себя как сильно диссоциирующие растворители! Причина этого явления заключается в способности ионов растворителя обмениваться с одноименно заряженными ионами растворенных веществ.

---

\* Электропроводность расплавов ионных веществ приблизительно в 10 раз выше электропроводности концентрированных водных растворов истинных электролитов.

Таблица 3.1. Температуры плавления (т. пл.), температуры кипения (т. кп.) и диапазоны существования жидкой фазы ( $\Delta t$ ) некоторых неорганических и органических солей и их смесей [27, 28]<sup>a</sup>

Соли <sup>б</sup>	Т. пл., °С	Т. кп., °С	$\Delta t$ , °С
NaCl	808	1465	657
KCl	772	1407	635
LiCl	610	1382	772
KOH	360	—	—
NaOH	318	1390	1072
NaNO <sub>3</sub>	310	380	70
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> K <sup>⊕</sup>	295	—	—
ZnCl <sub>2</sub>	283	732	449
NaNH <sub>2</sub>	208	—	—
ZnCl <sub>2</sub> (60)—NaCl(20)—KCl(20)	203	—	—
KCl(33)—AlCl <sub>3</sub> (67)	128	—	—
( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> I <sup>⊖</sup>	105	—	—
AlBr <sub>3</sub>	97,5	257	159,5
LiNO <sub>3</sub> (25,8)—NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (66,7)—NH <sub>4</sub> Cl(7,5)	86	—	—
AgNO <sub>3</sub> (52)—TiNO <sub>3</sub> (48)	82,5	—	—
SbCl <sub>3</sub>	73,2	221	147,8
( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> NO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	69	—	—
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>⊕</sup> NO <sub>3</sub> <sup>⊖в</sup>	21,5	119 <sup>г</sup>	—
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> SCN <sup>⊖в</sup>	20,5	130 <sup>г</sup>	—
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> NO <sub>3</sub> <sup>⊖ д</sup>	12,5 <sup>а</sup>	170 <sup>г</sup>	—
( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>⊖ е</sup>	—50 <sup>г</sup>	—	—
( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>⊕</sup> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B <sup>⊖ ж</sup>	>—75 <sup>г</sup>	87 <sup>а</sup>	—

<sup>a</sup> Свойства солей описаны также в работе: *Gordon A. J., Ford R. A., The Chemist's Companion*, p. 40ff. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972.

<sup>б</sup> Для бинарных и трехкомпонентных эвтектик в скобках указаны доли компонентов в мольных процентах.

<sup>в</sup> *Poole C. F., Kersten B. R., Ho S. S. J., Coddens M. E., Furton K. G., J. Chromatogr.*, **352**, 407 (1986).

<sup>г</sup> Приведена температура разложения; см. работу, указанную в предыдущей сноске.

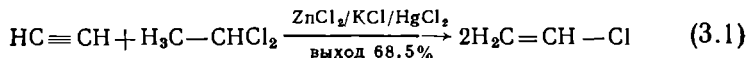
<sup>а</sup> *Mirejowsky D., Arnett E. M., J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1112 (1983).

<sup>е</sup> *Swain C. G., Ohno A., Roe D. K., Brown R., Maugh T., J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2648 (1967); *Coker T. G., Ambrose J., Janz G. J., ibid.*, **92**, 5293 (1970).

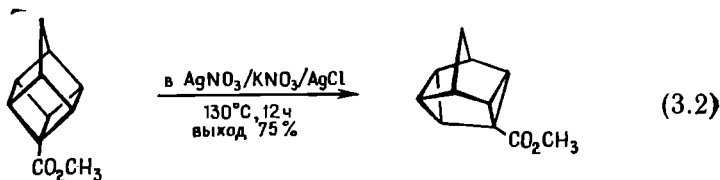
<sup>ж</sup> Данные о других жидких тетраалкилборидах тетраалкиламмония см. в работе: *Ford W. T., Hauri R. J., Hart D. J., J. Org. Chem.*, **38**, 3916 (1973).

Здесь будут приведены только четыре примера из множества реакций, которые можно успешно осуществить в расплавах солей. Если через расплав смеси ZnCl<sub>2</sub> и KCl при 330 °С пропускать 1,1-дихлорэтан, то последний теряет HCl и с выходом 97% превращается в винилхлорид. В таком же солевом расплаве хлороводород присоединяется к ацетилену с выходом 89%.

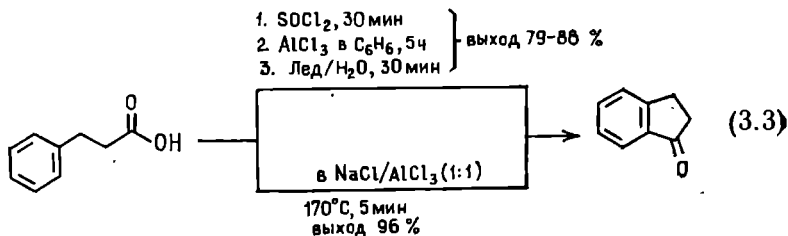
Сочетание этих двух реакций представляет собой удобный метод синтеза промышленно важного винилхлорида из ацетилена и 1,1-дихлорэтана в соответствии со следующим уравнением [25, 31]:



Ионные жидкости типа эвтектической смеси  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AgCl}$  (т. пл.  $113^\circ\text{C}$ ) представляют собой наилучший растворитель для осуществления катализируемых ионами серебра реакций изомеризации органических молекул, имеющих форму клетки, например для превращения баскетана в сноутан [31a]:



Расплавленный тетраалюминат натрия (1:1-смесь  $\text{NaCl}$  и  $\text{AlCl}_3$ ) — хорошая среда для ацилирования по Фриделю — Крафтсу [см. реакцию (3.3)] [115]. Превращение 3-фенилпропионовой кислоты в инданон-1 традиционным путем в 3 стадии в общей сложности занимает 6 ч, тогда как солевая среда позволяет завершить ту же реакцию за 5 мин с лучшим выходом [115].



Смесь 1-метил-3-этилимидазолийхлорида и трихлорида алюминия (1:2), которая представляет собой ионную жидкость, плавящуюся при температуре ниже комнатной, недавно была предложена в качестве растворителя и катализатора для алкилирования и ацилирования ароматических соединений по Фриделю — Крафтсу [162], а также в качестве растворителя для изучения спектров комплексов галогенидов переходных металлов в УФ-, ИК- и видимой областях [167]. Соответствующий тетрахлорборат 1-метил-3-этилимидазолия (как и тетрахлорборат *n*-бутилпиридиния) представляет собой новый устойчивый раст-

воритель солевого типа, жидкий при комнатной температуре [169].

Расплавы органических солей, например галогениды трис(*n*-бутил)додецилфосфония (т. пл. ниже 40 °С), использовали в качестве среды при проведении реакций нуклеофильного ароматического замещения между арилтозилатами и ионами галогенов [156].

В третьем углу треугольника (рис. 3.1) расположены жидкие металлы, например ртуть или жидкий натрий, которые до настоящего времени редко использовались в качестве среды для проведения реакций. Недавно опубликован обзор, посвященный химическим реакциям в среде жидких щелочных металлов [164].

### 3.2. Классификация растворителей в соответствии с их физическими свойствами

Для описания свойств растворителей можно использовать следующие физические константы: температуры плавления и кипения, давление паров, теплоту испарения, показатель преломления, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, дипольный момент, диэлектрическую проницаемость, удельную электропроводность и т. п. Физические свойства распространенных органических растворителей суммированы в табл. А.1 (см. приложение).

По температуре кипения растворители можно подразделить на низкокипящие (т. кип. < 100 °С), высококипящие (т. кип. > 150 °С) и растворители с промежуточной температурой кипения (от 100 до 150 °С при давлении 1 бар). Аналогично жидкости можно классифицировать в соответствии с их *числами испарения*, используя в качестве стандарта диэтиловый эфир (число испарения которого при 20 °С и относительной влажности воздуха 65% принято равным 1). Тогда к низколетучим будут относиться жидкости с числами испарения менее 10, к высоколетучим — более 35, а к веществам с промежуточной летучестью — от 10 до 35 [32]. Если в качестве критерия классификации использовать вязкость, то растворители можно подразделить на низковязкие (с динамической вязкостью менее 2 мПа·с при 20 °С), средневязкие (2—10 мПа·с) и высоковязкие (более 10 мПа·с) [32].

Степень ассоциации молекул в жидкости можно оценить с помощью константы Грутона [117]. При температуре кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) испарение жидкости сопровождается стандартным молярным изменением энтальпии ( $\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ );

отсюда вытекает так называемое «правило Трутона», описываемое следующим уравнением\*:

$$\Delta S_{\text{кип}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}}{T_{\text{кип}}} \approx 21 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad \text{или} \quad (3.4)^* \\ 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Это правило лучше всего выполняется в случае неполярных молекул, форма которых приближается к сферической. Значительные отклонения наблюдаются тогда, когда молекулы жидкости ассоциированы химически (например, карбоновые кислоты), обладают полярностью (например, диметилсульфоксид) или формой, резко отличающейся от сферической (например, при переходе от неопентана к *n*-пентану). Константы Трутона сильно ассоциированных растворителей (например, HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, спиртов, карбоновых кислот) превышают среднее значение 88 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, характерное для неассоциированных растворителей типа диэтилового эфира и бензола.

В этой связи важны два других физических параметра растворителей, а именно *когезионное давление с* (называемое также *плотностью энергии когезии*) и *внутреннее давление π* [98—100].

*Когезионное давление с* является мерой общей молекулярной когезии, отнесенной к единице объема, и описывается уравнением

$$c = \frac{\Delta U_v}{V_m} = \frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \quad (3.5)$$

Здесь  $\Delta U_v$  и  $\Delta H_v$  — энергия и энтальпия (теплота) испарения растворителя (до газа при нулевом давлении) соответственно, а  $V_m$  — молярный объем растворителя. В газе при ничтожно малом давлении никакие межмолекулярные взаимодействия невозможны. Следовательно, *c* — это мера силы всех межмолекулярных взаимодействий в растворителе. Высокополярные растворители характеризуются очень большим когезионным давлением, а неполярные, например углеводороды, обладающие слабым межмолекулярным взаимодействием, — небольшим когезионным давлением. Наличие в растворителе межмолекулярных водородных связей повышает когезионное давление (табл. 3.2). Когезионное давление связано с работой, затрачиваемой на создание в жидкости полостей, которые необходимы для размещения в них молекул других веществ в процессе растворения.

\* Правило Трутона можно выразить и в безразмерной форме:  $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}/R = \Delta H_{\text{кип}}^{\circ}/(RT_{\text{кип}}) \approx 11$ .

Таблица 3.2. Когезионное давление ( $c$ ), внутреннее давление ( $\pi$ ) и отношение  $n=\pi/c$  двадцати шести органических растворителей при 20 °C [99, 154]

Растворитель	$c$ , МПа <sup>а</sup>	$\pi$ , МПа <sup>а</sup>	$n=\pi/c$
<i>n</i> -Перфторгептан	136	220	1,62
Перфтор (метилциклогексан)	147	231	1,58
1,4-Диоксан	402	499	1,24
2,2,4-Триметилпентан	200	236	1,18
Метилциклогексан	260	297	1,14
Циклогексан	285	326	1,14
Циклогексанон	364	413	1,13
Тетрахлорметан	312	345	1,10
<i>n</i> -Гексан	225	239	1,06
Бензол	357	379	1,06
Толуол	337	355	1,05
Диэтиловый эфир	251	264	1,05
1,2-Дихлорэтан	416	427	1,03
Этилацетат	347	354	1,02
Хлороформ	362	370	1,02
Ацетофенон	456	457	1,00
Дихлорметан	414	408	0,98
Дисульфид углерода	410	377	0,92
Ацетон	398	337	0,85
<i>грет</i> -Бутанол	473	339	0,72
Ацетонитрил	590	379	0,64
Бутанол-1	485	300	0,62
Этандиол-1,2	887	502	0,57
Этанол	703	291	0,41
Метанол	887	285	0,32
Вода <sup>б</sup>	2302	151	0,07

<sup>а</sup> 1 МПа=1 Дж·см<sup>-3</sup>=0,2390 кал·см<sup>-3</sup>.

<sup>б</sup> При 25 °C; данные из работы [100].

С другой стороны, *внутреннее давление*  $\pi$  определяют как изменение внутренней энергии растворителя при очень малом изотермическом расширении:

$$\pi = \left( \frac{\partial U}{\partial V_m} \right)_T \quad (3.6)$$

Здесь  $U$  — молярная внутренняя энергия,  $V_m$  — молярный объем,  $T$  — абсолютная температура. При малом расширении не обязательно нарушатся все взаимодействия между молекулами растворителя. Внутреннее давление возникает вследствие того, что силы взаимодействия между молекулами превышают силы отталкивания, т. е. обусловлено главным образом дисперсионным и диполь-дипольным взаимодействиями (табл. 3.2).

Хотя между когезионным и внутренним давлением, очевидно, существует тесная связь, они не эквивалентны, о чем свидетельствуют приведенные в табл. 3.2 величины  $c$  и  $\pi$  некоторых органических растворителей [99, 100, 154]. Высказывалось предположение, что величина  $\pi$  отражает главным образом дисперсионные и диполь-дипольные взаимодействия в растворителе, а величина  $c$  включает, кроме того, и специфические взаимодействия между молекулами растворителя типа водородных связей. Возникновение водородных связей в растворителе повышает когезионное давление, в то время как внутреннее давление при этом не меняется. Следовательно, давление, обусловленное водородными связями, или соответствующий вклад в когезионную энергию можно оценить по разности  $(c - \pi)$  [99—100]. Близкие к  $c$  величины  $\pi$  характерны только для неполярных (или слабополярных) растворителей с дипольным моментом менее  $7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (около 2 Д), для которых специфические межмолекулярные взаимодействия нетипичны. Как показывают приведенные в табл. 3.2 данные, отношение  $n = \pi/c$  близко к единице в случае неполярных растворителей (например, углеводородов), но у других растворителей может быть как меньше, так и больше единицы. Так, большие значения  $n$  типичны для лишенных межмолекулярных взаимодействий фторуглеводородов, а очень низкие значения  $n$  — для растворителей, являющихся донорами водородных связей.

Гильдебранд и Скотт назвали квадратный корень из когезионного давления  $c$  [уравнение (3.5)] *параметром растворимости*  $\delta$  [98]. Полезность этого параметра обусловлена тем обстоятельством, что между его величиной и способностью растворителя растворять неэлектролиты существует определенная связь; следовательно, параметр  $\delta$  позволяет предсказывать растворяющую способность жидкостей [см. уравнения (2.1) и (5.77) в разд. 2.1 и 5.4.2 соответственно]. [118]. Параметры  $\delta$  некоторых растворителей приведены в табл. 3.3.

Растворяющая способность данного растворителя тем выше, чем ближе величина его параметра  $\delta$  к  $\delta$  растворяемого вещества. Две жидкости смешиваются в любых отношениях, если их параметры растворимости различаются не более чем на 3 единицы.

Поскольку сам термин *параметр растворимости* не раскрывает всех его возможностей, которые можно использовать для установления корреляции между многими физическими и химическими свойствами веществ (см., например, разд. 5.4.2), то Бартон предложил более общий термин *параметр когезии* [99]. Уже само определение параметра растворимости предполагает тесную взаимосвязь между такими явлениями, как «растворимость» или «смешиваемость» и «когезия» или «испарение».



Такая взаимосвязь представляется достаточно обоснованной, если учесть, что при смешении (растворении), как и при испарении, молекулы каждого компонента смеси (раствора) удаляются друг от друга на бесконечно большое расстояние. Недавно опубликован подробный обзор Бартона, посвященный методам определения и применению параметров растворимости [99].

Другой подход к предсказанию способности растворителей смешиваться друг с другом предложил Годфри, который в ка-

Таблица 3.3. Параметры растворимости Гильдебранда  $\delta$  30 органических растворителей при 25 °С (данные заимствованы из работы [99], гл. 8, табл. 2)

Растворитель	$\delta$ , МПа <sup>1/2</sup> <sup>a</sup>	Растворитель	$\delta$ , МПа <sup>1/2</sup> <sup>a</sup>
Вода	47,9	Уксусная кислота	20,7
Формамид	39,3	1,4-Диоксан	20,5
N-Метилформамид	32,9	Дисульфид углерода	20,4
Этандиол-1,2	29,9	Циклогексанон	20,3
Метанол	29,6	Ацетон	20,2
Тетрагидропиофендиоксид-1,1	27,4	1,2-Дихлорэтан	20,0
Этанол	26,0	Хлорбензол	19,4
N,N-Диметилформамид	24,8	Хлороформ	19,0
Диметилсульфоксид	24,5	Бензол	18,8
Ацетонитрил	24,3	Этилацетат	18,6
Бутанол-1	23,3	Тетрагидрофуран	18,6
Циклогексанол	23,3	Тетрахлорметан	17,6
Пиридин	21,9	Циклогексан	16,8
трет-Бутанол	21,7	n-Гексан	14,9
Анилин	21,1	n-Перфторгептан	11,9

$$^a \quad 1 \text{ МПа}^{1/2} = 1 \text{ Дж}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2} = 0,4889 \text{ кал}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2}.$$

честве меры липофильности (т. е. сродства к веществам типа масел и жиров) ввел так называемые *числа смешиваемости* (*M*-числа, изменяющиеся от 1 до 31) [119] (см. также приложение, разд. А.1). Соответствующее число *M* приписывается данному органическому растворителю по результатам простого теста на смешиваемость и измерения критической температуры раствора. Между числами *M* и параметрами  $\delta$  Гильдебранда существует тесная корреляция [99].

Растворяющую способность углеводородов, применяемых в лакокрасочной промышленности, можно оценить эмпирически по их *каури-бутаноловым числам* (*KB*-числам), которые представляют собой объем растворителя в миллилитрах при 25 °С, обеспечивающий заданную степень помутнения при его добавлении к 20 г стандартного раствора смолы каури в бутаноле-1

[120]. В качестве стандартных растворителей для определения чисел  $KV$  приняты толуол и смесь  $n$ -гептан — толуол (75 : 25 по объему), числа  $KV$  которых равны 105 и 40 соответственно. Большие числа  $KV$  соответствуют большей растворяющей способности. Для углеводородов с  $KV > 35$  обнаружена примерно линейная зависимость между параметрами Гильдебранда  $\delta$  и числами  $KV$  [99].

Молекулы растворителя, обладающие постоянным дипольным моментом, называют полярными (биполярными), а не имеющие дипольного момента молекулы — неполярными или аполлярными. К сожалению, в литературе термины «полярный» и «аполлярный» (или «неполярный») используют для описания свойств растворителей, зависящих не только от наличия или отсутствия дипольного момента, но и от их диэлектрической проницаемости, хотя между дипольным моментом и диэлектрической проницаемостью нет непосредственной взаимосвязи. Если все возможные конформации данной молекулы имеют центр симметрии, несколько осей симметрии порядка  $n$  или плоскость симметрии, перпендикулярную оси симметрии порядка  $n$ , то по соображениям симметрии эта молекула не может иметь постоянного дипольного момента. Следовательно, постоянным дипольным моментом могут обладать только молекулы, принадлежащие к точечным группам  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_n$  или  $C_{nv}$ . Постоянный дипольный момент молекул органических растворителей изменяется от 0 до  $18,5 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (0—5,5 Д) (см. приложение, табл. А.1). У растворителей, содержащих биполярные группы, в том числе  $S^{6\ominus} \cdots O^{6\ominus}$ ,  $C^{6\oplus} \cdots N^{6\ominus}$ ,  $N^{6\oplus} \cdots O^{6\ominus}$ ,  $S^{6\oplus} \cdots O^{6\ominus}$ ,  $P^{6\oplus} \cdots O^{6\ominus}$ , дипольные моменты больше, чем у углеводородов. В отсутствие специфических взаимодействий растворенного вещества с растворителем ориентация полярных молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества определяется главным образом дипольным моментом.

Не следует забывать, что дипольный момент молекулы в растворе ( $\mu_p$ ) отличается от дипольного момента той же молекулы в газовой фазе ( $\mu_g$ ) и зависит от природы растворителя. Теоретические подходы к выяснению связи между разностью ( $\mu_p - \mu_g$ ) и различными физическими параметрами растворителя (например,  $\epsilon_r$ ,  $n_D$  и т. п.) рассмотрены в работе [122].

Во взаимодействиях между многополярными молекулами растворителя и растворенного вещества подчеркивалась важность электрических моментов более высоких порядков (квадруполей и даже октуполей) [121]. В зависимости от распределения зарядов мультиполи ( $2^n$ -поли) подразделяют на монополи ( $n=0$ ; например,  $Na^{\oplus}$ ,  $Cl^{\ominus}$ ), диполи ( $n=1$ ; например,  $HF$ ,  $H_2O$ ), квадруполи ( $n=2$ ; например,  $CO_2$ ,  $C_6H_6$ ), октуполи ( $n=3$ ; например,  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ) и гексадекаполи ( $n=4$ ; например,  $SF_6$ ).

Рейссе рекомендовал называть *аполярными* только нейтральные частицы со сферическим распределением заряда (например, атомы благородных газов), а все другие частицы с несферическим распределением заряда — *полярными*, точнее, биполярными, квадрупольными, октополярными и т. д. в зависимости от величины первого ненулевого электрического момента [121]. Согласно этим рекомендациям, молекулы метана и тетрахлорметана являются полярными точно так же, как и молекулы *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтана (би- и квадрупольные соответственно), 1,3-диоксана (биполярные) и 1,4-диоксана (квадрупольные). Показано, что во многих случаях нельзя пренебрегать  $2^n$ -полярностью ( $n > 1$ ) при анализе взаимодействий между растворителем и растворенным веществом [121].

Особое место в характеристике растворителей занимает *диэлектрическая проницаемость*. Преимущества последней по сравнению с другими критериями связаны с простотой электростатических моделей сольватации, и поэтому диэлектрическая проницаемость стала полезной мерой полярности растворителей. В этой связи важно четко представлять себе, что именно отражает макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя (называемая также относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, т. е. постоянная величина). Диэлектрическую проницаемость определяют, помещая растворитель между двумя заряженными пластинами конденсатора. В присутствии растворителя напряженность электрического поля между пластинами  $E$  снижается по сравнению с напряженностью  $E_0$ , измеренной в вакууме, и отношение  $E_0/E$  представляет собой диэлектрическую проницаемость растворителя. Если молекулы растворителя не обладают собственным постоянным дипольным моментом, то под влиянием внешнего поля внутримолекулярные заряды разделяются, индуцируя диполь. В электрическом поле молекулы с постоянным или индуцированным диполем ориентируются определенным образом; это явление называют *поляризацией*. Чем выше степень поляризации, тем сильнее падение напряженности электрического поля. Следовательно, диэлектрическая проницаемость непосредственно связана со способностью растворителя к разделению зарядов и ориентации собственных диполей. Диэлектрическая проницаемость органических растворителей изменяется приблизительно от 2 (в случае, например, углеводородов) до примерно 180 (например, у вторичных амидов) (см. приложение, табл. А.1). Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью способны к диссоциации (см. разд. 2.6), и поэтому их называют *полярными* — в отличие от *неполярных* (или *аполярных*) растворителей с невысокой диэлектрической проницаемостью. Диэлектрическая проницае-

мость часто пропорциональна диссоциирующей способности растворителя, поскольку высокая диэлектрическая проницаемость облегчает растворение ионных веществ (истинных электролитов) путем их разделения на ионы.

Так как и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$ , и дипольный момент  $\mu$  являются важными взаимодополняющими характеристиками растворителей, рекомендовалось классифицировать последние в соответствии с их *электростатическими коэффициентами*  $EF$  (определяемыми как произведение  $\epsilon_r$  на  $\mu$ ), которые учитывают влияние и того и другого параметра [101]. С учетом величин  $EF$  и структуры органических растворителей предлагалось подразделять их на 4 группы: углеводородные растворители ( $EF=0-7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м), электронодонорные растворители ( $EF=(7-70) \cdot 10^{-30}$  Кл·м), гидроксильные растворители ( $EF=(50-170) \cdot 10^{-30}$  Кл·м) и биполярные растворители, не являющиеся донорами водородных связей (растворители-НДВС) ( $EF \geq 170 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) [99, 101].

Как упоминалось выше, диэлектрическую проницаемость и дипольные моменты часто используют для количественного описания *полярности растворителей*. Следует отметить, однако, что охарактеризовать растворитель по его «полярности» пока что невозможно, потому что до сегодняшнего дня отсутствует четкое определение термина «полярность». Под полярностью можно понимать, во-первых, постоянный дипольный момент соединения, во-вторых, его диэлектрическую проницаемость и, в-третьих, сумму всех свойств молекул, ответственных за любые взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (в том числе кулоновское, ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия, образование водородных связей и взаимодействия типа ДЭП/АЭП) [33]. С так называемой полярностью растворителя связан другой важный параметр — его *общая сольватирующая способность*. Последняя в свою очередь зависит от всех специфических и неспецифических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Поэтому в настоящей книге термин «полярность растворителя» будет отвечать третьему из указанных выше определений. Следует подчеркнуть, что это определение исключает все взаимодействия, приводящие к химическому изменению растворенного вещества (в том числе протонированию, окислению, восстановлению и комплексообразованию).

Очевидно, что определяемую таким образом «полярность растворителя» нельзя описать даже качественно с помощью какой-либо одной физической константы, например диэлектрической проницаемости, дипольного момента или какой бы то ни было другой. В этой связи неудивительно, что макроскопическая диэлектрическая проницаемость не подходит для измерения

микроскопических молекулярных взаимодействий. Об этом часто свидетельствуют и результаты экспериментов. Дело в том, что на молекулярном уровне диэлектрическая проницаемость растворителя вблизи молекул растворенного вещества заметно ниже, чем в чистом растворителе, поскольку полярные молекулы растворителя, входящие в состав сольватной оболочки, труднее переориентируются в направлении, определяемом электрическим полем конденсатора. В предельном случае молекулы растворителя, окружающие ион растворенного вещества, могут оказаться полностью диэлектрически насыщенными.

Невозможность описания взаимодействий между растворителем и растворенным веществом с помощью диэлектрической проницаемости растворителя явилась причиной многочисленных попыток выразить полярность растворителя через те или иные эмпирические параметры. Попытки найти такие параметры полярности растворителя путем подбора зависящей от растворителя стандартной системы и контроля изменений параметров этой системы при переходе от одного растворителя к другому (например, констант зависящих от растворителя скоростей реакций или смещений в спектрах сольватохромных красителей) рассматриваются в гл. 7.

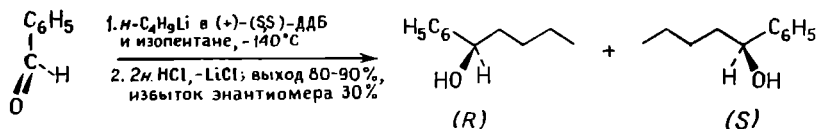
Кир [137] предложил неэмпирический параметр полярности растворителей, учитывающий только химическую структуру их молекул; этот параметр был назван индексом валентной молекулярной связности первого порядка и обозначен символом  ${}^1\chi^v/f$ . В этом параметре выражение  ${}^1\chi^v$  рассчитывают по индексам молекулярной связности, приписываемым каждому атому молекулы растворителя и зависящим от числа  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $n$ -электронов и связанных атомов водорода;  $f$  — это число изолированных функциональных групп в молекуле растворителя. Для воды и циклогексана параметр  ${}^1\chi^v/f$  равен 0,0 и 3,0 соответственно. Часто эти чисто теоретические неэмпирические параметры полярности растворителей хорошо коррелируют с их некоторыми физическими свойствами [137].

В последние годы все большее внимание уделяется оптически активным органическим растворителям (их молекулы хиральны\*, поэтому и растворители называют хиральными), которые вращают плоскость линейно поляризованного света [35]. В общем случае при растворении смеси энантиомеров в оптически активном растворителе образуются диастереомерные сольваты. Следовательно, по своим физическим и химическим свойствам такие сольваты должны несколько отличаться друг от друга. Действительно, оптически активные растворители уже

\* Молекула является хиральной и, следовательно, оптически активной, если она не имеет ни плоскости, ни центра, ни чередующихся осей (порядка выше 2) симметрии [34].

нашли применение в стереоселективном синтезе [36—38, 123], в спектроскопии ЯМР в качестве сдвигающих реагентов [39, 124] и агентов для оценки оптической чистоты энантиомеров [40], а также при разделении энантиомеров методом газожидкостной хроматографии на хиральных неподвижных фазах [41, 124, 125]. Некоторые оптически активные растворители перечислены в табл. А.2 (см. приложение).

Укажем ряд опубликованных недавно примеров стереоселективного синтеза в хиральных растворителях: перегруппировка Вагнера — Меервейна рацемического производного оксирана в (—)-(2*S*,3*S*)-диэтилтарtrat при высоком давлении ( $10^4$  бар) (энантиомерный избыток 6,7%) [42]; хлорирование замещенных азиридинов трет-бутилгипохлоритом до *N*-хлоразидинов в присутствии хиральных трифторметилкарбинолов (достигнут наивысший энантиомерный избыток, равный 28,7%) [126]; реакция Гриньяра между 2,2-диметилпропаналем и фенилмагнибромидом в среде метилового эфира (—)-ментола (энантиомерный избыток 19,4%) [127]; присоединение *n*-бутиллития к бензальдегиду в присутствии (+)-(S,S)-1,4-бис(диметиламино)-2,3-диметоксибутана (ДДБ) (энантиомерный избыток 30%) [128] согласно следующему уравнению реакции:



Изучались и реакции альдольного присоединения между *ахиральными* реагентами в *хиральных* растворителях [157—159], в которых была достигнута лишь невысокая степень индуцированной асимметрии (энантиомерный избыток 2—22%) [158]. При альдольной конденсации *хиральных* реагентов в *хиральных* растворителях наблюдалось двукратное повышение стереоселективности [159]. Обычно, однако, индуцированная хиральными растворителями (или сорастворителями) стереоселективность невысока [157].

### 3.3. Классификация растворителей в соответствии с их кислотно-основными свойствами

#### 3.3.1. Теория кислот и оснований Бренстеда — Лоури\*

Согласно предложенному Бренстедом и Лоури определению, кислоты и основания — это доноры и акцепторы протонов соот-

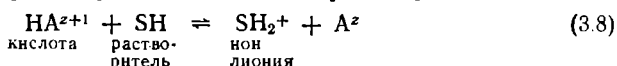
\* См. также работы [43—50, 107, 168, 173].

ответственно, т. е.



Здесь  $z=0, \pm 1$  и т. д. [51, 52]. Поскольку в растворах изолированные протоны существовать не могут [129], кислотно-основная реакция идет только в присутствии основания, обладающего бóльшим сродством к протону, чем сопряженное основание  $\text{A}^z$ . Так как большинство растворителей обладает кислотными или основными свойствами, сила кислот и оснований зависит от среды, в которой они растворены.

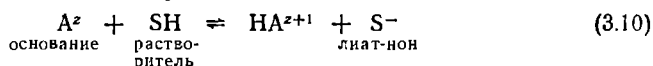
Описываемое уравнением (3.8) равновесие устанавливается, если кислота  $\text{HA}$  растворена в основном растворителе  $\text{SH}$ :



В соответствии с уравнением (3.9) сила кислоты  $\text{HA}$  в растворителе  $\text{SH}$  определяется константой кислотности  $K_a$  [53]\*:

$$K_a = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{A}^z]}{[\text{HA}^{z+1}]} \quad (3.9)$$

В кислом растворителе  $\text{SH}$  установится кислотно-основное равновесие, описываемое уравнением



Повышение основности или кислотности растворителя смещает равновесия (3.8) и (3.10) соответственно вправо. Сложив эти два уравнения, получим выражение, описывающее равновесие самоионизации (автопротолиза) растворителя:



Уравнение (3.11) отражает как кислотные, так и основные свойства растворителя, количественной мерой которых является константа автопротолиза  $K_{\text{авто}}^*$ :

$$K_{\text{авто}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] \quad (3.12)$$

Константы автопротолиза ряда растворителей приведены в табл. А.12 (см. приложение). Чем ниже константа автопротоли-

\* Поскольку в общем случае растворитель  $\text{SH}$  находится в большом избытке, его концентрация  $[\text{SH}]$  остается практически постоянной и поэтому учитывается в константе  $K_a$ .

\*\* Поскольку концентрация  $[\text{SH}]$  остается практически постоянной в силу наличия большого избытка неонизированного растворителя, этот параметр учитывается в константе  $K_{\text{авто}}$ .

за растворителя, тем более сильные кислоты и основания могут существовать в этом растворителе\*.

Самоионизирующиеся растворители, обладающие свойствами как кислот, так и оснований (например, вода), называют *амфипротонными*. В отличие от них растворители, не способные в заметной степени к самоионизации, называют *апротонными* (сюда относятся, например, алифатические углеводороды, тетрахлорметан) [47, 53—55].

Между амфипротонными и апротонными растворителями нет четкой границы, поскольку обычно амфипротонные растворители с очень низкими величинами  $K_{авт0}$  ведут себя как апротонные. Растворители с  $pK_{авт0}$  более 20 предлагалось называть апротонными, а не амфипротонными [14].

Описанная выше классификация растворителей впервые была предложена Бренстедом, разбившим растворители на 4 класса в соответствии с их кислотно-основными свойствами [54]. Эта классификация была несколько уточнена Дэйвисом, который учитывал еще диэлектрическую проницаемость растворителей (больше 20 и меньше 20) и получал таким путем 8 классов растворителей [47]. В слегка упрощенном Кольтгофом виде эта классификация приведена в табл. 3.4 [56].

Вода представляет собой прототип амфипротонных растворителей, а все другие растворители с близкими кислотно-основными характеристиками называют *нейтральными*. Растворители, представляющие собой по сравнению с водой значительно более сильные кислоты и гораздо более слабые основания, называют *протогенными*; если же растворитель является более сильным основанием и более слабой кислотой, чем вода, то его называют *протофильным*. Такое разделение растворителей в известной мере искусственно, поскольку стандартный растворитель — вода — нейтрален по определению.

Из уравнения (3.8) следует, что степень ионизации кислоты зависит от основности растворителя. Другими словами, эффективная сила кислоты тем выше, чем выше сродство среды к протону. Однако ионизация кислоты определяется не только основностью растворителя, но и его диэлектрической проницаемостью и способностью сольватировать ионы. Зависимость констант кислотности и основности соединений от основности и кислотности растворителя соответственно позволяет разделить растворители на *выравнивающие* и *дифференцирующие* [49, 57, 58].

---

\* Отсюда следует, что величина  $K_{авт0}$  представляет собой важный параметр при подборе среды для нитрования в неводных растворителях; см. разд. А.8 (приложение).



Все неорганические кислоты в водных растворах ионизируются в одинаковой степени; точнее, в силу практически количественно протекающей реакции с водой как с основанием они ионизируются практически полностью. Однако было бы довольно странным, если бы сила всех этих кислот была одинаковой независимо от их химической природы. Этот факт можно объяснить выравнивающим влиянием воды на силу кислот.

Таблица 3.4. Классификация органических растворителей по Бренстеду в соответствии с их кислотно-основными свойствами [56]

Тип растворителя		Относительная кислотность <sup>а</sup>	Относительная основность <sup>а</sup>	Примеры
Амфипротонные	Нейтральные	+	+	H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH, HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
	Протогенные	+	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH
	Протофильные	—	+	NH <sub>3</sub> , HCONH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Апротонные	Биполярные, протофильные	—	+	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> , пиридин, 1,4-диоксан, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O, тетрагидрофуран
	Биполярные, протофобные	—	—	CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> , сульфолан
	Инертные	—	—	Алифатические углеводороды, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CCl <sub>4</sub> , ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl

<sup>а</sup> Знаками — и + обозначены кислотные или основные свойства, выраженные слабее и сильнее, чем у воды, соответственно.

На рис. 3.2 приведены данные, показывающие, что в воде сила любой кислоты не превосходит силу H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Обладающие такими свойствами растворители называют *выравнивающими*\*. Для того чтобы оценить относительную силу минеральных кислот, необходимо производить измерения в растворителях с очень низкими основностью и ионизирующей способностью. По понятной причине такие растворители назвали *дифференцирующими*. Приведенная на рис. 3.2 диаграмма показывает, что в раствори-

\* Термин «выравнивающие растворители» («chemisch nivellierende Lösungsmittel») предложен Ганчем [Hantzsch A., Z. Elektrochem., 29, 221 (1923)].

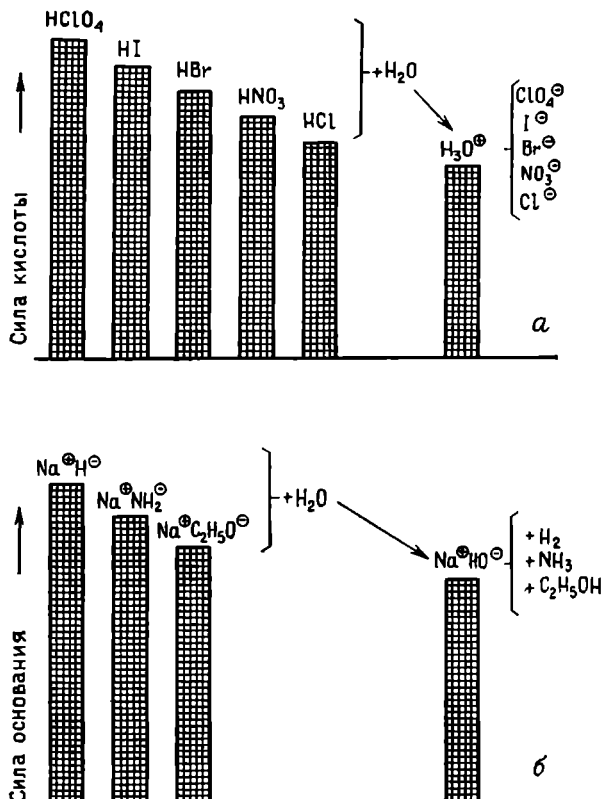


Рис. 3.2. Схема выравнивающего эффекта воды для кислот (а) и оснований (б) в водных растворах [2]. Относительные кислотность и основность в общем случае зависят от растворителя и сопряженного основания или кислоты соответственно.

теле SH сильнейшими кислотой и основанием являются ион лиония SH<sub>2</sub><sup>+</sup> (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в случае воды) и лиат-ион S<sup>-</sup> (HO<sup>-</sup> в случае воды) соответственно. Так, в метаноле хлороводород полностью ионизирован, а азотная кислота только частично. В менее основной муравьиной кислоте хлороводород также ионизирован только частично, тогда как первый протон молекулы серной кислоты все еще ионизирован полностью. Ацетонитрил представляет собой очень слабое основание и чрезвычайно слабую кислоту, и поэтому в нем наблюдается лишь небольшое выравнивание силы кислот и оснований, т. е. он — хороший дифференцирующий растворитель. Действительно, в ацетонитриле HClO<sub>4</sub> является сильной кислотой, а сила других кислот убы-

вает в ряду  $\text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl} >$  пикриновая кислота [59]. Если растворитель более сильное основание, чем вода, то он будет оказывать выравнивающее влияние и по отношению к более слабым кислотам. Так, в жидком аммиаке даже карбоновые кислоты практически полностью ионизированы.

Точно так же сильные основания имеют близкие основности в достаточно кислых растворителях. Как показано на рис. 3.2, б, основность любых веществ в водной среде не может превышать основность иона  $\text{HO}^\ominus$ . Следовательно, эффективные основности гуанидинов и карбанионов можно измерять только в менее кислых, чем вода, дифференцирующих растворителях типа жидкого аммиака или диэтилового эфира.

Очевидно, в данном растворе более ионизированные кислота или основание являются и наиболее сильными. Если же одну и ту же кислоту изучать в разных растворителях, то довольно неожиданно можно обнаружить, что наиболее кислым будет тот раствор, в котором кислота ионизирована в наименьшей степени. Например, раствор хлороводорода в бензоле оказывается более сильной кислотой, чем в воде, хотя в бензоле хлороводород ионизирован в очень небольшой степени, а в воде — практически полностью. Здесь дело в том, что в водном растворе индикатор, присоединяя протоны, должен конкурировать с  $\text{H}_2\text{O}$ , а в бензольном растворе индикатор конкурирует с гораздо более слабым основанием  $\text{Cl}^\ominus$ . Следовательно, в бензоле в соответствующую сопряженную кислоту превратится большая часть индикатора, чем в воде, иными словами, бензольный раствор  $\text{HCl}$  является лучшим донором протонов.

Для воды и других растворителей разработано много шкал кислотности и основности, однако не существует единой шкалы, которая в одинаковой мере пригодна для любых растворителей как в стационарном, так и в неустановившемся состояниях. Бойд [60] и Бейтс [50] опубликовали великолепные обзоры, в которых обсуждаются различные функции кислотности.

Кислотность разбавленных водных растворов можно определять, измеряя значение рН. Этот способ, однако, бесполезен при определении кислотности концентрированных растворов кислот и неводных растворителей. Для оценки кислотности таких сред применяют функцию кислотности Гаммета  $H_0$  [130]. В этих средах протонодонорную способность кислоты определяют, изучая спектры поглощения в УФ- и видимой областях окрашенных индикаторов (некоторых нитроанилинов), различающихся на один протон.

Бренстедовы кислоты, превосходящие по силе чистую (100%-ную) серную кислоту ( $H_0 = -11,9$ ), называют *суперкислотами* [131, 132]. К суперкислотам относят хлорную ( $\text{HClO}_4$ ), фторсульфоновую ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ) и трифторметансульфоновую

( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) кислоты. Суперкислоты способны протонировать даже чрезвычайно слабоосновные растворители (например, карбонильные соединения, ароматические, олефиновые и насыщенные углеводороды) до соответствующих карбокатионов [131].

Стрейтвизер и др. [160], а также Бордуэлл и др. [161] для определения кислотности С—Н-групп слабых органических кислот использовали лиат-ионы органических растворителей типа циклогексиламина и диметилсульфоксида. С помощью таких супероснований, как соли щелочных металлов с циклогексиламином (например, циклогексиламида лития и цезия) [160] или с диметилсульфоксидом (димсилатрия) [161], в присутствии избытка этих растворителей-НДВС была установлена шкала относительной кислотности слабых органических кислот. Таким путем определили  $pK_a^{\text{DMCO}}$  ионизации более тысячи брентстедовых кислот в диметилсульфоксиде, располагающиеся в диапазоне около 35 единиц  $pK_a$  [161]. Верхний предел измерений в циклогексиламине и диметилсульфоксиде определяется кислотностью этих двух растворителей и отвечает максимальным величинам  $pK_a^{\text{ЦГА}}$  и  $pK_a^{\text{DMCO}}$  около 39 и 32 соответственно.

Кислотность и основность растворителей можно определять различными методами [49]. Помимо обычных экспериментальных методов измерения констант кислотно-основного равновесия, основность и кислотность растворителей можно определять, контролируя изменение какого-либо физического параметра (например, поглощения в ИК-, УФ- или видимой областях или химических сдвигов в спектрах ЯМР) молекул стандартного соединения при переходе от стандартного к изучаемому растворителю. Например, определив смещение волнового числа полосы валентного колебания  $\equiv\text{C—H}$  в фенилацетилене при переходе от тетрахлорметана к 19 другим растворителям, удалось оценить относительную основность последних — от самой низкой в случае тетрахлорметана до самой высокой в случае гексаметилфосфотриамида [61]. В качестве критерия основности растворителей использовали также разность химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  протона хлороформа  $\Delta\delta_\infty(\text{CHCl}_3)$ , определяемых путем экстраполяции до бесконечного разбавления в изучаемом растворителе и в инертном стандартном растворителе (циклогексане). Приведенные в табл. 3.5 данные позволили выяснить порядок изменения основности растворителей относительно стандартного растворителя — хлороформа [62].

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  изучали также равновесие протонирования некоторых полярных растворителей-НДВС в водной серной кислоте [174]. В соответствии с результатами этих исследований, относительная основность таких растворителей в водной

серной кислоте уменьшается в ряду амиды (например, диметилформамид) > диметилсульфоксид > ацетон  $\geq$  ацетонитрил > сульфоны > нитрометан [174].

Недавно опубликованные результаты изучения реакций переноса протона в газовой фазе со ступенчатой сольватацией реагентов (т. е. с последовательным присоединением молекул растворителя, приводящим к образованию надмолекулярных кластерных соединений) показали, что по своим кислотно-основ-

Таблица 3.5. Относительная основность растворителей, полученная путем измерения смещения химического сдвига  $^1\text{H}$  в спектре ЯМР хлороформа в изучаемом растворителе (с экстраполяцией до бесконечного разбавления) относительно раствора  $\text{CHCl}_3$  в циклогексане в качестве стандартного растворителя [62]

Растворитель	$\Delta\delta_{\infty}^a (\text{CHCl}_3)$ , млн $^{-1}$	Растворитель	$\Delta\delta_{\infty}^a (\text{CHCl}_3)$ , млн $^{-1}$
Циклогексан	0,00	Ацетон	0,92
Тетрахлорметан	0,18	Циклогексанон	0,97
Хлороформ	0,20	Триэтиламин	1,22
Нитрометан	0,47	N,N-Диметилформамид	1,30
Ацетонитрил	0,56	Диметилсульфоксид	1,32
1,4-Диоксан	0,63	Пиридин	1,56
Диэтиловый эфир	0,74	Гексаметилфосфотри-	2,06
Тетрагидрофуран	0,79	амид	

$^a \Delta\delta_{\infty} (\text{CHCl}_3) = \delta_{\infty} (\text{CHCl}_3, \text{растворитель}) - \delta_{\infty} (\text{CHCl}_3, \text{циклогексан})$ .

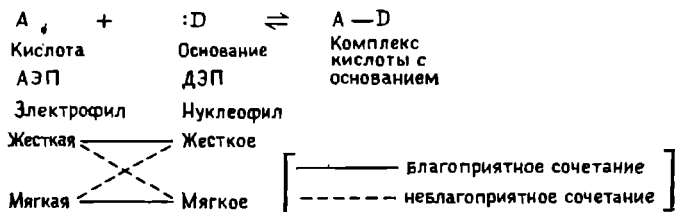
ным характеристикам изолированные молекулы могут резко отличаться от таких же молекул в жидкой фазе. Примером может служить вода — классический амфипротонный растворитель.

В отличие от кислотно-основных свойств «полимерной» жидкой воды существующая в газовой фазе «мономерная» вода является более слабой кислотой и более слабым основанием, чем ее замещенные производные ( $\text{R-OH}$ ,  $\text{R-O-R}$  и т. п.), сопряженные кислотные или основные ионы которых стабилизированы за счет поляризации алкильных групп. Основность воды в газовой фазе приблизительно на 138 кДж·моль $^{-1}$  (33 ккал·моль $^{-1}$ ) ниже основности аммиака. Кислотность воды в газовой фазе сравнима с кислотностью пропилена и ниже кислотности фенола примерно на 167 кДж·моль $^{-1}$  (40 ккал·моль $^{-1}$ ). Если учесть хорошо известные кислотно-основные свойства воды, аммиака и фенола в водных растворах, нетрудно прийти к выводу, что различие между жидкой водой и изолированными

газофазными молекулами воды должно быть связано с огромной энергией сольватации. Более подробно эта проблема рассматривается в разд. 4.2.2 и в приведенной там литературе.

### 3.3.2. Теория кислот и оснований Льюиса\*

В соответствии с теорией Льюиса кислотами являются акцепторы электронных пар (АЭП), а основаниями — доноры электронных пар (ДЭП), связанные следующим уравнением [63, 65а]:



Комплекс кислота Льюиса — основание Льюиса образуется за счет перекрывания занятой электронной парой орбитали донора D и вакантной орбитали акцептора A (см. также разд. 2.2.6). Такой подход к определению понятий кислота и основание был расширен Пирсоном, который разбил льюисовы кислоты и основания на две группы — жесткие и мягкие в зависимости от их электроотрицательности и поляризуемости (принцип жестких и мягких кислот и оснований; концепция ЖМКО) [66, 67]. Жесткие кислоты (например,  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ , доноры водородных связей  $HX$ ) и жесткие основания (например,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HO^-$ ,  $RO^-$ ,  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $R_2O$ ,  $NH_3$ ) обычно построены из сильно электроотрицательных и обычно слабополяризуемых небольших атомов. Мягкие кислоты (например,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $I_2$ , 1,3,5-тринитробензол, тетрацианэтилен) и мягкие основания (например,  $H^+$ ,  $I^-$ ,  $R^+$ ,  $RS^+$ ,  $RSH$ , алкены,  $C_6H_6$ ) обычно содержат большие атомы, обладают слабой электроотрицательностью и, как правило, легко поляризуются. Такое разделение позволяет прийти к простому правилу, устанавливающему устойчивость комплексов кислота Льюиса — основание Льюиса: *жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями* [66, 67]. Это правило (концепция ЖМКО) качественно хорошо описывает большое число химических явлений и широко используется в органической химии [66—70] (критику концепции ЖМКО см. в работах [71, 72]). Недавно Пирсон опубликовал

\* См. также работы [43—65, 65а].

обзор, посвященный успехам концепции ЖМКО и ее теоретическому подтверждению [170]. Основываясь на величинах потенциала ионизации и сродства к электрону, различным кислотам и основаниям Льюиса сейчас можно даже приписать определенные численные значения абсолютной жесткости, т. е. устойчивости к деформации или изменению электронного облака частицы.

Растворители можно разбить на доноры электронной пары (ДЭП) и акцепторы электронной пары (АЭП) в зависимости от их химического строения и химических свойств [65]. К сожалению, некоторые растворители нельзя отнести ни к той, ни к другой категории; например, алифатические углеводороды не обладают свойствами ни ДЭП, ни АЭП. Растворители-ДЭП преимущественно сольватируют молекулы или ионы, являющиеся акцепторами электронной пары. Обратное справедливо для растворителей-АЭП. В этом отношении большинство взаимодействий растворенного вещества с растворителем можно рассматривать как обобщенную реакцию льюисовой кислоты с льюисовым основанием. Полярные молекулы растворенного вещества всегда имеют основной центр с повышенной электронной плотностью и кислотный центр с пониженной электронной плотностью. Для количественной оценки донорной и акцепторной эффективности растворителей Гутманн предложил так называемые донорные числа  $DN$  и акцепторные числа  $AN$  [65]; см. разд. 2.2.6 и табл. 2.3 и 2.4. Благодаря способности образовывать координационные связи растворители-ДЭП и растворители-АЭП в общем случае хорошо ионизируют растворенные вещества (разд. 2.6).

В применении к растворам концепцию ЖМКО можно выразить в виде правила, гласящего, что жесткие вещества должны растворяться в жестких растворителях, а мягкие вещества — в мягких растворителях [66]. Это правило можно рассматривать как современный вариант правила «подобное растворяется в подобном». Например, бензол следует рассматривать как очень мягкий растворитель, поскольку для него характерна только основная функция. Напротив, вода является очень жестким растворителем в отношении ее основных и кислотных свойств. Она служит идеальным растворителем для жестких оснований и жестких кислот. Если в молекуле воды один из атомов водорода замещен на алкильную группу, то жесткость растворителя существенно снижается примерно пропорционально объему алкильной группы. Поэтому спирты растворяют и более мягкие вещества. Так, в метаноле оксалаты металлов практически нерастворимы, а соответствующие более мягкие бистиооксалаты растворяются хорошо.

Поскольку образование водородных связей представляет со-

бой взаимодействие между жесткой кислотой и жестким основанием, небольшие основные анионы предпочтительно и специфично сольватируются протонными растворителями. По этой причине реакционная способность  $F^{\ominus}$ ,  $NO_2^{\ominus}$  или  $CH_3O^{\ominus}$  снижается при переходе от полярных растворителей-НДВС типа диметилсульфоксида к протонным растворителям типа метанола. Полярные растворители-НДВС считаются довольно мягкими по сравнению с водой и спиртами [66].

Аналогичные выводы можно сделать и в отношении сольватации катионов. Небольшие жесткие катионы, находящиеся в сильноокисленном состоянии, преимущественно будут сольватироваться жесткими растворителями-ДЭП, например  $H_2O$  или  $RON$ . В сравнении с газовой фазой в принципе любые ионы в растворе в результате сольватации становятся более мягкими [66].

Недавно Маркус предложил способ количественной оценки мягкости растворителей [171]. Введенная им единица мягкости растворителя  $\mu$  (от греческого *malakos*, что означает «мягкий») определяется как разность между средней стандартной энергией Гиббса переноса ионов натрия и калия из воды ( $W$ ) в изучаемый растворитель ( $S$ ) [ $\Delta G_i^{\circ}(Me^{\oplus}, W \rightarrow S)$ , кДж·моль $^{-1}$ ] и соответствующей энергией Гиббса переноса ионов серебра, деленной на 100. Поскольку вода является жестким растворителем, зависимости энергии Гиббса переноса жестких и мягких ионов из воды (стандартного растворителя) в другие растворители от мягкости последних должны быть разными. Если заряд и размер этих ионов одинаковы, то жесткие ионы должны предпочтительно концентрироваться в воде, а мягкие ионы — в более мягких растворителях. В определении  $\mu$  использовали ион  $Ag^{\oplus}$ , поскольку по размеру он занимает промежуточное положение между ионами  $Na^{\oplus}$  и  $K^{\oplus}$ . Мягкость растворителей с донорными атомами кислорода, азота и серы увеличивается в ряду  $O$ -доноры (спирты, кетоны, амиды)  $<$   $N$ -доноры (нитрилы, пиридины, амины)  $<$   $S$ -доноры (тиоэфиры, тиоамиды) [171].

Понятие о бренстедовых суперкислотах было распространено и на кислоты Льюиса [131]. Предлагалось называть суперкислотами все кислоты Льюиса, превосходящие по своей силе безводный трихлорид алюминия (самый распространенный катализатор в реакции Фриделя — Крафтса). К суперкислотам Льюиса относятся такие галогениды многовалентных элементов, как пентафториды сурьмы, мышьяка, тантала и ниобия. К часто применяемым сопряженным суперкислотам Бренстеда — Льюиса относятся  $FSO_3H-SbF_5$  (магическая кислота) и  $HF-SbF_5$  (фторсурьмяная кислота) [131]. Считается, что эти системы примерно в  $10^{16}$  раз сильнее 100%-ной серной кислоты [131].



### 3.4. Классификация растворителей на основе специфических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом

В соответствии со специфическими взаимодействиями с катионами и анионами Паркер предложил разбить растворители на две категории — *полярные апротонные растворители* и *протонные растворители* [73]. Эти две категории растворителей различаются главным образом степенью полярности их молекул и способностью последних образовывать водородные связи. В основу такой классификации растворителей положен тот известный экспериментальный факт, что некоторые реакции  $S_N2$  при насыщенных атомах углерода значительно быстрее осуществляются в так называемых полярных апротонных, чем в протонных растворителях. Причина этого явления заключается в том, что в полярных апротонных растворителях большинство анионов сольватированы в гораздо меньшей степени, чем в протонных растворителях [74]. Представляется целесообразным дополнить рассматриваемую классификацию растворителей третьей категорией, а именно *аполярными апротонными растворителями* (рис. 3.3).

Аполярные апротонные растворители характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon_r < 15$ ), слабым дипольным моментом ( $\mu < 8,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 2,5 Д), малой величиной  $E_T^N$  (от 0 до 0,3) (см. приложение, табл. А.1) и не могут выполнять функции донора водородной связи. Такие растворители очень слабо взаимодействуют с растворенным веществом, поскольку в них могут проявляться только неспецифические ориентационные, индукционные и дисперсионные взаимодействия. К ним относятся алифатические и ароматические углеводороды, их галогензамещенные, третичные амины и дисульфид углерода.

Напротив, для полярных апротонных растворителей\* характерны большая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_r > 15$ ), заметный дипольный момент ( $\mu > 8,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 2,5 Д) и сред-

\* Широко применяющийся термин *полярные апротонные* растворители фактически не вполне корректен. Дело в том, что такие растворители на самом деле *не являются* апротонными. Их протонный характер проявляется в реакциях с участием сильных оснований. В диметилсульфоксиде величины  $r_{K_2}$  нитрометана, ацетонитрила, ДМСО, 1-метилпирролидона-2 и ГМФТ равны соответственно 17,2, 31,3, 35, около 35, около 45 или более [135]. Поэтому Бордуэлл и др. [135] рекомендовали называть такие растворители не полярными апротонными, а *полярными негидроксильными* или лучше *полярными растворителями-НДВС*. Сокращения ДВС (донор водородной связи) и АВС (акцептор водородной связи) обозначают доноры и акцепторы протонов, а не электронной пары, участвующей в образовании водородной связи (см. разд. 2.2.5).



Рис. 3.3. Расширенная классификация органических растворителей по Паркеру [73] (определение параметра  $E_T^N$  см. в разд. 7.4).

ние величины  $E_T^N$  (от 0,3 до 0,5). Эти растворители не могут выполнять функции доноров водородных связей, поскольку их С—Н-связи не поляризованы в достаточной мере. Однако обычно они являются хорошими донорами электронных пар и поэтому хорошо сольватируют катионы. К числу наиболее важных полярных апротонных растворителей относятся ацетон, ацетонитрил [75], бензонитрил, N,N-диметилацетамид [76, 77], N,N-диметилформаид [76—78], диметилсульфон [79], диметилсульфоксид [80—84], гексаметилфосфотриамид [85], 1-метилпирролидинон-2 [86], нитробензол, нитрометан [87], циклические карбонаты, например пропиленкарбонат (4-метил-1,3-диоксолон-2) [88], сульфолан (тетрагидротиофендиоксид-1,1) [89, 90, 90a], 1,1,3,3-тетраметилмочевина [91, 91a] и тетразамещенные циклические производные мочевины, например 3,4,5,6-тетрагидро-1,3-диметилпиримидин(1H)он-2 (диметилпропиленмочевина) [133]. Последний растворитель можно с успехом использовать вместо канцерогенного гексаметилфосфотриамида (см. табл. А.13) [134].

Протонные растворители содержат атомы водорода, связанные с атомами электроотрицательных элементов (F—H, —O—H, —N—H и т. д.), и поэтому являются донорами водородных связей, т. е. растворителями-ДВС (см. разд. 2.2.5). За исключением уксусной кислоты и ее гомологов, для этих растворителей характерны высокая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_r > 15$ ) и большие величины  $E_T^N$  (от 0,5 до 1,0), что говорит о сильной полярности протонных растворителей. К этой категории растворителей относятся вода, аммиак, спирты, карбоновые кислоты и первичные амиды.

Подчеркивалось, что рассматриваемая классификация не является строгой. Существует ряд растворителей, которые нельзя однозначно отнести ни к одной из указанных трех групп, как, например, простые эфиры, сложные эфиры карбоновых кислот, первичные и вторичные амины, N-монозамещенные амиды, например N-метилацетамид [91b]. Выбор в качестве граничной величины  $\epsilon_r = 15$  произволен, но оправдан, так как в растворителях с меньшей диэлектрической проницаемостью ионы ассоциируют и свободные сольватированные ионы наблюдать уже не удастся (ср. разд. 2.6). Такое деление растворителей на три группы имеет главным образом эвристическое значение. Полезность этой системы классификации растворителей определяется тем, что в ней особо выделены полярные апротонные растворители, обладающие чрезвычайно специфической особенностью сольватировать ионы [73, 92—96].

Протонные растворители в силу их способности образовывать водородные связи особенно хорошо сольватируют анионы [136]. Способность сольватировать анионы тем выше, чем боль-

ше плотность заряда (т. е. отношение заряда к объему) сольватируемого аниона и, следовательно, чем выше его жесткость в соответствии с концепцией ЖМКО. Следует подчеркнуть, что усиление сольватации сопровождается снижением реакционно-способности анионов как нуклеофильных агентов. Поэтому в протонных растворителях наиболее мощными нуклеофильными агентами будут анионы с пониженной плотностью заряда, т. е. «мягкие» анионы (ср. разд. 5.4.1).

Напротив, в полярных апротонных растворителях сольватация анионов обусловлена главным образом взаимодействием типа ион — диполь и ион — индуцированный диполь. Такие взаимодействия особенно важны при наличии больших поляризуемых мягких анионов с низкой плотностью заряда, находящихся в среде мягких полярных апротонных растворителей. Следовательно, хотя в общем случае такие растворители плохо сольватируют анионы, сольватация обычно улучшается в случае больших и более мягких анионов. С этим связана чрезвычайно высокая реакционная способность анионов в полярных апротонных растворителях; в частности, при переходе от протонного к полярному апротонному растворителю константа скорости  $S_N2$ -реакций может возрасти на несколько порядков (см. разд. 5.4.2).

Тот факт, что протонные растворители сольватируют анионы более эффективно, чем полярные апротонные растворители, а в отношении сольватации катионов справедливо обратное правило, позволил разработать несколько чрезвычайно полезных правил подбора растворителей для конкретных реакций [73, 92—97].

### 3.5. Классификация растворителей с помощью многомерного статистического анализа

Опыт экспериментальных исследований в химии свидетельствует о том, что для классификации взаимодействий растворенных веществ с самыми разнообразными органическими растворителями может оказаться необходимым разделить их не на три группы, как предлагал Паркер [73] (см. разд. 3.4 и рис. 3.3), а на большее число групп. В связи с этим для классификации и подбора органических растворителей недавно применили методы многомерного статистического анализа [102, 138—143] с использованием в качестве базы данных множества физико-химических параметров (например, температур кипения, молярных объемов, теплот испарения, дипольных моментов, диэлектрических проницаемостей, молярной рефракции и т. п.), а в некоторых случаях также эмпирические параметры полярности растворителя (см. гл. 7). Извлечь содержащуюся в таком наборо-

ре данных химическую информацию, т. е. оценить относительную важность индивидуальных переменных при определении структуры данных, можно двумя статистическими методами — многомерным регрессионным анализом (МРА) [144], а также факторным анализом (ФА) [или анализом главных компонентов (АГК)] [145]. Такие методы стали составной частью относительно новой области исследований, называемой *хеометрией*\* [146, 147].

В МРА зависимая переменная  $Y$  описывается с помощью ряда вспомогательных переменных  $X_1, \dots, X_n$ , как в следующем уравнении:

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + b \quad (3.14)$$

Принимается, что все вспомогательные переменные независимы друг от друга и полностью аддитивны, а кроме того, имеют непосредственное отношение к решаемой задаче [144]. МРА широко применяли для выяснения линейных зависимостей между энергиями Гиббса [144, 149, 150]. Примером простейшей формы МРА, т. е. двумерного статистического анализа, является уравнение Гаммета. Применение МРА к решению проблем влияния растворителей на химические реакции описано в разд. 7.7.

Другой статистический метод поиска закономерностей в наборе физико-химических данных, ФА, впервые был разработан и применен в психометрии [145]. ФА можно определить как математический метод поиска простейших линейных структур, существующих в данном наборе многомерных данных. Начиная с матрицы таких экспериментальных данных (дескрипторов), с помощью сложных статистических методов в принципе можно найти минимальное число основных не измеряемых непосредственно переменных (факторов или главных компонентов), необходимых для описания всего набора данных в многомерных регрессионных уравнениях. После нахождения ряда факторов (компонентов) и определения их величин для ряда конкретных растворителей часто удается приписать этим факторам определенный физический или химический смысл. Хотя они являются чисто математическими построениями и не обязательно должны иметь непосредственный физический смысл, с помощью

---

\* *Хеометрией* называют применение математических и статистических методов к химическим измерениям, в особенности с целью получения максимума химической информации путем анализа химических данных. Методы хеометрии впервые нашли широкое применение в аналитической химии вследствие резкого возрастания количества аналитических данных [148]. Термин *хеометрия* впервые упомянут в статье Волда, опубликованной в 1972 г. [Wold S., Kem. Tidskr., 84, 34 (1972)].

ФА удается выявить не обнаруживаемую другими путями физическую или химическую информацию. Методы ФА и АГК совпадают, если АГК используется после нормализации данных. Применение математических методов ФА и АГК к матрицам химических данных подробно описано в литературе [145, 151]; кроме того, опубликована обзорная статья, в которой обсуждаются различные возможности применения АГК в области распознавания образов [152].

Чисто математическую классификацию растворителей с помощью ФА и АГК можно провести следующим образом. Общими дескрипторами для классификации растворителей являются их физико-химические постоянные и эмпирические параметры полярности (см. гл. 7). Каждый дескриптор определяет координатную ось в системе координат. Если в качестве набора основных данных использовать  $m$  дескрипторов, то они будут определять  $m$ -мерное пространство, в котором каждый растворитель можно описать точкой с координатами, число которых равно числу  $m$  дескрипторов. Все изучаемые растворители будут определять некоторую совокупность точек в  $m$ -мерном пространстве дескрипторов. При использовании только трех дескрипторов, например температуры кипения, дипольного момента и диэлектрической проницаемости, создается простая прямоугольная трехмерная система координат типа изображенной на рис. 3.4, в которой температуры кипения,  $\mu$  и  $\epsilon_r$  отложены по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно.

В ФА (АГК) эта совокупность точек проецируется на пространство низшего порядка таким образом, что вектор первого компонента (фактор  $F_1$ ) через совокупность точек описывает направление, характеризующееся наибольшим разбросом данных. Второй компонент (фактор  $F_2$ ) описывает направление вторым по степени разброса набором данных и т. д. Допущение о том, что компоненты (факторы) должны быть независимыми друг от друга, означает, что они должны располагаться под прямым углом друг к другу, т. е. взаимно ортогонально. Если отвечающая данному растворителю точка (рис. 3.4) находится на плоскости, образуемой  $F_1$  и  $F_2$ , то ее положение теперь полностью описывается только двумя координатами, а не тремя, как было в наборе исходных данных. Следовательно, размерность данных, характеризующих свойства растворителя, снижается с трех до двух.

Координатами каждой точки, отвечающей конкретному растворителю, являются, во-первых, набор факторов (или главных компонентов)  $F$  и, во-вторых, нагрузка этих факторов (или нагрузка главных компонентов)  $L$ . Такие координаты несут в себе всю информацию, необходимую для решения обратной задачи — нахождения исходных данных, т. е. физических

свойств  $D$  любого растворителя с помощью следующего уравнения:

$$D = F_1 L_1 + F_2 L_2 + \dots + F_n L_n \quad (3.15)$$

Собственные векторы и собственные значения являются произведениями указанных величин. Они характеризуют свойства квадратной матрицы (корреляцию и ковариацию), зависящие от матрицы исходных данных, и позволяют рассчитать набор факторов  $F$  и их нагрузку  $L$  соответственно.

Основное достоинство этой эмпирической модели связано с тем обстоятельством, что с ее помощью систематические изменения свойств растворителей могут быть описаны меньшим числом переменных, чем в исходном наборе данных. На этой осно-

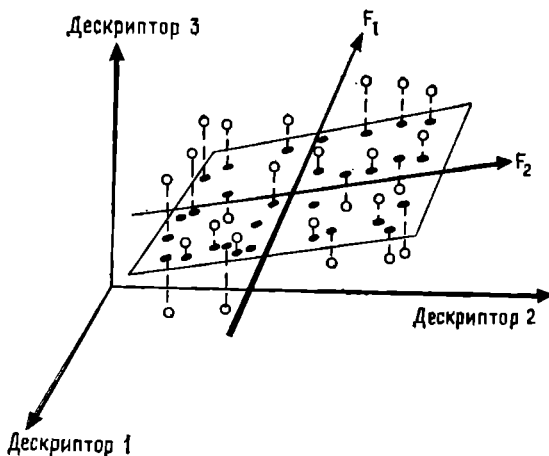


Рис. 3.4. Схематичное представление принципов факторного анализа (ФА). Трехмерное пространство свойств, определяемое тремя дескрипторами растворителей (например,  $t$ , кип.,  $\mu$  и  $\epsilon_r$ ) заполнено точками, соответствующими 30 конкретным растворителям. Некоторые из этих точек уже лежат в плоскости, определяемой только двумя факторами  $F_1$  и  $F_2$  (по данным, приведенным в работах [139] и [142]).

ве предпринимались попытки объяснить факторы  $F_1$  и  $F_2$  (определяющие новую систему координат) путем анализа лежащих в их основе физических или химических явлений (например, полярности, поляризуемости, льюисовой основности или кислотности молекул растворителя) и таким образом создать новую систему классификации растворителей.

Для классификации растворителей ФА впервые применили Мартин и др. [102]. Факторный анализ 18 физико-химических параметров 18 органических растворителей привел к классификации, аналогичной схеме Паркера [73], хотя последняя строи-

лась не столько на строгих химических принципах, сколько на интуиции (рис. 3.3).

Используя методы АГК, Крамер показал, что при помощи только двух характеризующих молекулу растворителя параметров можно объяснить более 95% диапазона изменения шести физических свойств (коэффициента активности, коэффициента распределения,  $T_{\text{кип}}$ , молярной рефракции, молярного объема и молярной энтальпии испарения) 114 чистых жидкостей [139]. Эти два параметра связаны с объемом и когезионной способностью отдельных молекул растворителя, между которыми осуществляются лишь слабые неспецифические межмолекулярные взаимодействия. В свою очередь последние близки к взаимодействиям растворителя и растворенного вещества в отсутствие специфических сильных взаимодействий. С помощью предложенных параметров удалось с поразительной точностью предсказать 18 стандартных физических параметров 139 других жидкостей различной химической природы [139].

Свобода и др. [140] выполнили факторный анализ матриц данных, содержащих 35 физико-химических констант и эмпирических параметров полярности (см. гл. 7) 85 растворителей. На этой базе был получен ортогональный набор четырех параметров, которые можно связать с полярностью растворителя, выраженной в виде функции Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ , полярностью растворителя, выраженной в виде функции показателя преломления  $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ , а также с льюисовой кислотностью и основностью растворителя. Отсюда следует, что для количественного эмпирического описания влияния растворителя на химические реакции и поглощение света в общем случае необходимы четыре параметра: два для описания неспецифической сольватации, обусловленной полярностью и дисперсионными взаимодействиями, а два других — для описания специфической сольватации, связанной с электрофильной и нуклеофильной активностью растворителя. Для корреляции эффектов растворителей с помощью только одного эмпирического параметра лучше всего пользоваться параметром  $E_T(30)$ , значения которого определяют, изучая поглощение сольватохромного красителя в УФ- и видимой областях (см. разд. 6.2.1 и 7.4).

Эльгуеро и др. [141] упростили аналогичную рассмотренной выше модель Пальма с четырьмя параметрами, предназначенную для многомерной корреляции эффектов растворителей [см. уравнение (7.48) в разд. 7.7], до модели с тремя параметрами, два из которых объясняют 94% дисперсии данных, содержащихся в исходном наборе четырех дескрипторов  $[Y, P, E \text{ и } B]$  в уравнении (7.48); см. разд. 7.7] для 51 растворителя.

Карлсон и др. [142] с помощью АГК анализировали матрицу



данных с восемью обычными дескрипторами свойств 82 растворителей. Роль этих 8 дескрипторов выполняли температура плавления, температура кипения, плотность, диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, показатель преломления,  $E_T(30)$  [см. уравнение (7.27) в разд. 7.4] и  $\lg P$  (логарифм коэффициента равновесного распределения растворителя между октанолом-1 и водой при 25°C [153]). На базе двухкомпонентной модели всего набора данных [один компонент этой модели связан главным образом с  $\epsilon_r$ ,  $\mu$  и  $E_T(30)$ , а другой хорошо коррелирует с показателем преломления] предложены различные подходы к систематическому подбору растворителей для конкретных химических реакций. Такие подходы применяли, в частности, для выяснения влияния различных растворителей на оптимальные условия реакции Вильгеродта — Киндлера между ацетофеноном и серой в присутствии морфолина (другие переносные реакции: отношения сера/кетон и морфолин/кетон, а также температура реакционной среды) [165].

Мариа и др. [143] методом АГК изучали набор из пяти связанных с основностью термодинамических и спектроскопических параметров (влияющих на образование водородных связей, перенос протонов и взаимодействие с жесткими и мягкими льюисовыми кислотами) 22 органических растворителей-НДВС и получили интересные результаты. Оказалось, что для учета 95% общей дисперсии данных о растворителях достаточно всего лишь двух факторов, физический смысл которых был выяснен после того, как удалось найти корреляцию между ними и собственным средоточием молекул растворителя по отношению к протону и катиону калия в газовой фазе. Первый фактор  $F_1$  можно рассматривать как результат совместного воздействия электростатического эффекта и переноса заряда (или делокализации электрона). Второй фактор  $F_2$  соответствует результату воздействия практически одного лишь электростатического эффекта. Влияние третьего фактора  $F_3$  крайне мало; отчасти оно связано с пространственными затруднениями при образовании комплекса кислота — основание. Таким путем удалось понизить до двух основную размерность параметра основности в конденсированной фазе органических молекул-НДВС, обычно применяющейся в качестве растворителей [143].

Наиболее общий подход к классификации растворителей с помощью методов АГК предложили Шастрет и др. [138]. В основу этого подхода положено восьмимерное пространство свойств 83 растворителей, в котором дескрипторами растворителей являются функция Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ , молярная рефракция  $V_m(n^2 - 1)/(n^2 - 2)$ , параметр  $\delta$  Гильдебранда [см. уравнение (2.1) в разд. 2.1], показатель преломления, температура кипения, дипольный момент, энергии высшей занятой

молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО). Пять дескрипторов описывают макроскопические свойства жидких растворителей, а последние три ( $\mu$ , энергии ВЗМО, НСМО) — свойства их молекул. Вычисленные энергии ВЗМО и НСМО растворителей включены в набор основных переменных для того, чтобы учесть взаимодействия между растворенным веществом и растворителем типа кислота Льюиса — основание Льюиса. Поскольку между некоторыми из восьми дескрипторов существует линейная корреляция, то классифицировать растворители, очевидно, можно и с помощью пространства низшей размерности.

Действительно, методами АГК удалось исключить пять главных компонентов и свести начальное восьмимерное пространство до легко изображаемого на плоскости трехмерного подпространства свойств растворителей с потерей всего лишь 18% информации. Трехмерное подпространство определяется главными компонентами (факторами)  $F_1$  (хорошо коррелирует с молярной рефракцией, показателем преломления и энергией ВЗМО),  $F_2$  (связан с функцией Кирквуда, дипольным моментом и температурой кипения) и  $F_3$  (хорошо коррелирует с энергией НСМО). Следовательно,  $F_1$  можно интерпретировать как меру поляризуемости растворителя,  $F_2$  — как меру полярности растворителя, а  $F_3$  — как меру его сродства к электрону и льюисовой кислотности. Льюисова основность растворителя, по-видимому, учитывается фактором  $F_1$ .

Используя методы многомерной неиерархической таксономии и дискриминирующую способность восьми дескрипторов, удалось разбить 83 органических растворителя на 9 групп, характеризующихся близостью главных компонентов (рис. 3.5).

Группы 1—3 охватывают полярные апротонные\* растворители. При этом к первой группе относятся обычные апротонные растворители относительно низкой полярности ( $\mu \leq 12 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Более полярные апротонные растворители ( $\mu \geq 12 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) включены во вторую группу. Третья группа включает только два растворителя, отличающихся от растворителей второй группы более высокой поляризуемостью.

Группы 4—6 охватывают аполярные апротонные растворители. При этом группы 4 и 5 включают ароматические аполяр-

---

\* Бордуэлл и др. [135] отмечали, что растворители, называемые *полярными апротонными*, на самом деле не являются апротонными. Действительно, в реакциях с участием сильных оснований можно наблюдать протонный характер таких растворителей. По этой причине вместо термина *полярный апротонный* настоятельно рекомендовалось употреблять термины *полярный негидроксильный* или лучше *полярный растворитель-НДВС*. См. также разд. 2.2.5 и 3.5 (подстрочное примечание). Однако во избежание недоразумений на рис. 3.5 сохранена терминология, предложенная Шастретом и др. [138].

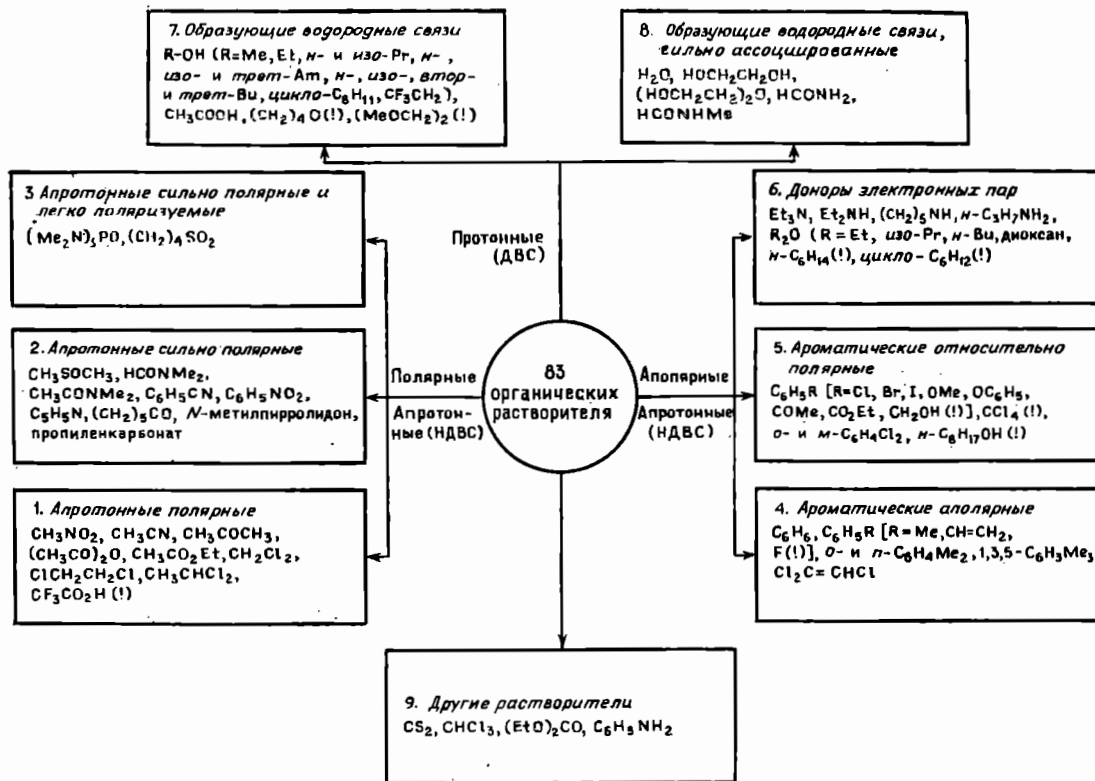


Рис. 3.5. Классификация органических растворителей по Шастрету [138].

ные [ $\mu \approx (0-4) \cdot 10^{-30}$  Кл·м] и относительно полярные ароматические растворители [ $\mu \approx (4-10) \cdot 10^{-30}$  Кл·м]. К шестой группе относятся типичные доноры электронных пар [ $\mu \approx (4-10) \cdot 10^{-30}$  Кл·м].

Протонные растворители или растворители-ДВС отнесены к группам 7 и 8. Различие между последними заключается в степени их межмолекулярной ассоциации. Если бы общее число групп растворителей было равно 10, то воду следовало бы выделить в особую подгруппу последней группы.

Наконец, в группу 9 включены 4 растворителя, которых объединяет только высокая поляризуемость их молекул.

Следует подчеркнуть, что эта общая классификация растворителей, разработанная на основе только статистических методов (АГК), хорошо согласуется с интуитивными выводами химиков! Некоторые из групп растворителей, представленных на рис. 3.3 (схема Паркера) и 3.5, практически совпадают.

С другой стороны, очевидны и некоторые недостатки рассматриваемой классификации. Некоторые растворители, отмеченные на рис. 3.5 знаками (!), оказываются в совершенно неожиданных группах. Так, трифторуксусная кислота попадает в первую группу, бензиловый спирт, октанол-1 и тетрахлорметан — в пятую группу, *n*-гексан и циклогексан — в шестую группу, а тетрагидрофуран и 1,2-диметоксиэтан — в седьмую группу.

Причины некоторых из перечисленных выше несоответствий, возможно, связаны с особенностями выбора величин энергий ВЗМО и НСМО для многофункциональных растворителей. Если растворитель, например бензиловый спирт, содержит гетероатом, то во взаимодействиях растворителя с растворенным веществом могут участвовать высшие занятые  $\pi$ -орбитали или высоколежащие неподеленные электронные пары гетероатома. Потенциально возможная региоселективность взаимодействия орбиталей растворителя с молекулами растворенного вещества означает, что растворителю могут соответствовать две точки пространства дескрипторов, а следовательно, и два места в окончательной схеме классификации в зависимости от конкретной системы растворитель — растворенное вещество. В соответствии с классификацией, изображенной на рис. 3.5, бензиловый спирт рассматривается не как спирт, а как ароматический растворитель.

Неоднозначность выбора дескриптора указывает на принципиальные затруднения, возникающие при создании единой достаточно обоснованной схемы классификации, приемлемой для любых растворителей. Для окончательного решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования.

# 4

## Влияние растворителей на положение гомогенного химического равновесия

### 4.1. Введение

Равновесие называют гомогенным, если все компоненты системы находятся или только в газовой фазе, или только в растворе. При равновесии в газовой фазе отношение концентраций продуктов реакции к концентрациям исходных соединений при данной температуре постоянно (закон действующих масс Гюльдберга и Ваге, 1867 г.). Если все компоненты реакционной массы находятся в растворе, то в результате межмолекулярных взаимодействий растворителя с растворенным веществом высвобождается энергия Гиббса сольватации; в общем случае для исходных веществ и продуктов реакции стандартная молярная энергия Гиббса сольватации  $\Delta G^\circ_{\text{сольв}}$  различна, поэтому при переходе от газовой фазы к раствору равновесие смещается [1—4]. Константа равновесия может остаться постоянной только в том случае, когда  $\Delta G^\circ_{\text{сольв}}$  исходных веществ и продуктов реакции совпадают.

Влияние среды на положение химического равновесия можно оценивать двумя путями: во-первых, сравнивая константы равновесия в газовой фазе и в растворе и, во-вторых, сравнивая константы равновесия в различных растворителях. К сожалению, и в газовой, и в жидкой фазах изучалось крайне ограниченное число равновесных реакций [5, 6], к числу которых относятся главным образом неионные процессы, где взаимодействие между реагентами и растворителем незначительно (например, реакция димеризации циклопентадиена по Дильсу—Альдеру). Поэтому в настоящей главе будут рассматриваться в основном результаты изучения равновесных реакций в растворителях различной полярности (за исключением кислотно-основного равновесия, разд. 4.2.2).

Рассмотрим простую реакцию изомеризации  $A \rightleftharpoons B$  в растворителях I и II, обладающих различной сольватирующей способностью по отношению к A и B. Изменение энергии Гиббса в этих системах можно изобразить графически, например так, как на рис. 4.1.

Из приведенных на рис. 4.1 данных непосредственно вытекает следующее уравнение:

$$\Delta G^\circ(\text{II}) + \Delta G_i^\circ(A, \text{I} \rightarrow \text{II}) = \Delta G_i^\circ(B, \text{I} \rightarrow \text{II}) + \Delta G^\circ(\text{I}) \quad (4.1)$$

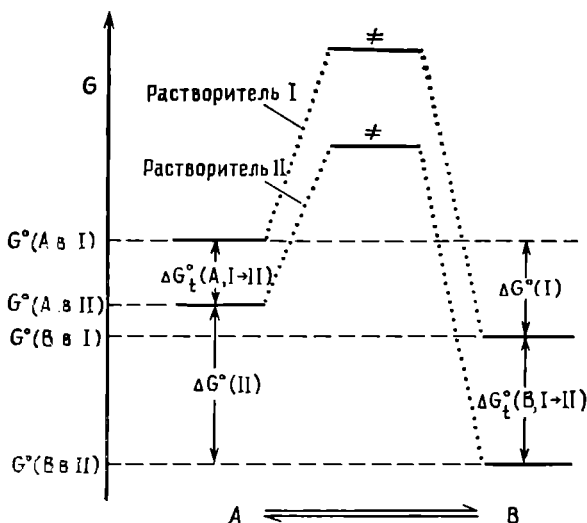


Рис. 4.1. Одномерная диаграмма изменения энергии Гиббса в равновесной реакции  $A \rightleftharpoons B$  в растворителях I и II. На оси ординат отложены стандартные молярные энергии Гиббса реагентов A и B в растворителях I и II; положения на оси абсцисс произвольны. Здесь  $\Delta G^\circ(I)$  и  $\Delta G^\circ(II)$  — стандартные молярные энергии Гиббса реакции в растворителях I и II соответственно [ $\Delta G_t^\circ(A, I \rightarrow II) = G_t^\circ(A \text{ в } I) - G_t^\circ(A \text{ в } II)$ ;  $\Delta G_t^\circ(B, I \rightarrow II) = G^\circ(B \text{ в } I) - G^\circ(B \text{ в } II)$ ], см. уравнение (2.12а) в разд. 2.3. Индекс  $\neq$  означает, что данный параметр относится к переходному состоянию.

После преобразований получим уравнение [102]

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(II) - \Delta G^\circ(I) &= \Delta \Delta G^\circ(I \rightarrow II) = \\ &= \Delta G_t^\circ(B, I \rightarrow II) - \Delta G_t^\circ(A, I \rightarrow II) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Согласно уравнению (4.3), при равновесии логарифм константы равновесия пропорционален изменению стандартной молярной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4.3)$$

Из уравнений (4.2) и (4.3) следует, что разность молярных энергий Гиббса переноса исходного вещества A и продукта B  $\Delta \Delta G_t^\circ(I \rightarrow II)$  определяет степень влияния растворителя на положение равновесия. В конкретном случае, изображенном на рис. 4.1,  $\Delta G_t^\circ(B, I \rightarrow II) > \Delta G_t^\circ(A, I \rightarrow II)$ , поэтому при замене растворителя I на растворитель II равновесие смещается в сторону B.

Необходимую стандартную молярную энергию Гиббса переноса можно оценить по уравнению (4.3а), предварительно

определив соответствующие коэффициенты активности:

$$\Delta G_i^\circ(X, I \rightarrow II) = -RT \ln(\gamma_I/\gamma_{II}) \quad (4.3a)$$

Здесь  $\gamma$  — коэффициенты активности вещества  $X$  в растворителях  $I$  и  $II$ . Коэффициенты активности можно рассчитать, измерив давление паров, растворимости или коэффициенты распределения [103]; см. также уравнение (2.12б) и табл. 2.9 в разд. 2.3.

При изучении влияния растворителей на равновесие в общем случае нельзя ограничиться определением изменения энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , поскольку в соответствии с уравнением (4.4)  $\Delta G^\circ$  связано с изменением как энтальпии, так и энтропии системы:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.4)$$

Функции переноса можно определить и через функции термодинамического состояния  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  [102]. Поскольку калориметрические измерения не представляют затруднений, известно достаточное количество экспериментально найденных величин стандартной молярной энтальпии переноса  $\Delta H_i^\circ(X, I \rightarrow II)$ . Если же известны и энергия Гиббса, и энтальпия переноса, то влияние растворителей можно полностью объяснить эффектами, связанными со всеми термодинамическими параметрами.

Можно различить четыре типа эффектов растворителей:

а. Кооперативные эффекты, когда  $\Delta\Delta H^\circ$  и  $T\Delta\Delta S^\circ$  имеют противоположные знаки; в таких случаях суммарный эффект будет аддитивным.

б. Определяемые энтальпией эффекты, когда  $\Delta\Delta H^\circ$  и  $T\Delta\Delta S^\circ$  имеют противоположные знаки, но  $\Delta\Delta H^\circ$  больше по абсолютной величине.

в. Определяемые энтропией эффекты, когда  $\Delta\Delta H^\circ$  и  $T\Delta\Delta S^\circ$  имеют противоположные знаки, но  $T\Delta\Delta S^\circ$  больше по абсолютной величине.

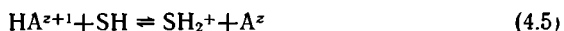
г. Компенсирующие эффекты, когда  $\Delta\Delta H^\circ$  и  $T\Delta\Delta S^\circ$  имеют противоположные знаки, но практически равны по абсолютной величине. При изменении температуры возможны взаимопревращения эффектов трех последних типов.

В силу сложного характера межмолекулярных взаимодействий растворенного вещества с растворителем количественное описание влияния растворителей на равновесие возможно только в наиболее простых и благоприятных случаях (см., например, работу [71]). Поэтому в последующих разделах будут рассмотрены в основном качественные характеристики таких эффектов с использованием в качестве примеров кислотно-основного, таутомерного и других равновесных превращений.

## 4.2. Влияние растворителей на кислотно-основное равновесие\*

### 4.2.1. Кислоты и основания Бренстеда в растворах

Как уже упоминалось в разд. 3.3.1, на равновесие ионизации кислоты [уравнение (4.5)] или основания [уравнение (4.6)] растворитель влияет не только в силу своей кислотности или основности, но и благодаря диэлектрической проницаемости, а также способности сольватировать нейтральные молекулы и ионы.



Таким образом, изменение диэлектрической проницаемости или сольватирующей способности может влиять на кислотность кислоты HA или на основность основания A. Так, константа кислотности  $K_a$  карбоновых кислот в воде ( $\epsilon_r = 78,3$ ) примерно в  $10^6$  раз выше, чем в абсолютном спирте ( $\epsilon_r = 24,6$ ), хотя вода всего лишь в 15—20 раз более сильное основание, чем этанол.

Уравнение (4.5) описывает реакцию кислоты с амфипротонным растворителем с образованием сольватированного протона и сопряженного с кислотой основания при их бесконечно большом удалении друг от друга. Часть энергии, необходимой для осуществления этой реакции, обеспечивается электростатическим взаимодействием между указанными ионами и может быть легко определена при помощи элементарной электростатической теории. Электростатическая работа, необходимая для переноса заряда к изолированным частицам HA, имеющим форму сферы радиусом  $r_{\text{HA}}$  и заряд  $z_{\text{HA}}e$ , в бесструктурной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  выражается уравнением Борна:

$$\Delta G_{\text{электростат}}^{\circ} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A z_{\text{HA}}^2 e^2}{2\epsilon_r r_{\text{HA}}} \quad (4.7)$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $z$  — число элементарных зарядов  $e$ ,  $N_A$  — число Авогадро [14].

Применение этого уравнения к кислотно-основному равновесию (4.5) приводит к уравнению (4.8), описывающему изменение энергии Гиббса в расчете на моль HA (при учете одного только электростатического взаимодействия) [8]:

$$\Delta G_{\text{электростат}}^{\circ} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A e^2}{2\epsilon_r} \left( \frac{1}{r_{\text{SH}_2^+}} + \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_{\text{HA}}^2}{r_{\text{HA}}} \right) \quad (4.8)$$

\* См. также работы [8—13].



Следовательно, разность энергий Гиббса  $\Delta G$  ионизации 1 моля  $\text{HA}$  в растворителях 1 и 2 с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_{r(1)}$  и  $\epsilon_{r(2)}$  соответственно при условии, что радиусы молекул реагентов в растворителях 1 и 2 одинаковы, можно описать следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= (\Delta G_{\text{электростат}}^\circ)_2 - (\Delta G_{\text{электростат}}^\circ)_1 = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A e^2}{2} \left( \frac{1}{r_{\text{SH}_2^+}} + \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_{\text{HA}}^2}{r_{\text{HA}}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{r(2)}} - \frac{1}{\epsilon_{r(1)}} \right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Поскольку в соответствии с уравнением (4.3) изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  в реакции связано с константой равновесия  $K_a$ , то уравнение (4.9) можно преобразовать в уравнение:

$$\ln \frac{(K_a)_2}{(K_a)_1} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A e^2}{2RT} \left( \frac{1}{r_{\text{SH}_2^+}} + \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_{\text{HA}}^2}{r_{\text{HA}}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{r(2)}} - \frac{1}{\epsilon_{r(1)}} \right) \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) справедливо только в том случае, если кислотность и основность растворителей 1 и 2 одинакова, поскольку в нем учтено только влияние диэлектрической проницаемости растворителя на степень ионизации. Если это условие соблюдено, то, согласно уравнению (4.10), логарифм константы ионизации  $K_a$  кислоты  $\text{HA}$  должен быть обратно пропорционален диэлектрической проницаемости растворителя, в котором она растворена. В силу указанных ограничений с помощью уравнения (4.10) можно получить только весьма приближенные количественные данные. Тем не менее это уравнение позволяет предсказать качественный характер влияния заряда кислоты на константу ее ионизации в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью.

Если кислота  $\text{HA}$  в уравнении (4.5) имеет заряд  $+1$  ( $z=0$ ; например,  $\text{NH}_4^+$ ), то правая часть уравнения (4.10) сводится к разности между двумя обратными радиусами ( $z_A=0$ ), которая часто равна или близка к нулю. Следовательно, изменение диэлектрической проницаемости практически не должно влиять на равновесие ионизации такой кислоты (например,  $\text{NH}_4^+$ ). Это и понятно, поскольку в соответствующем кислотно-основном равновесии [уравнение (4.5)] не возникают новые и не нейтрализуются имеющиеся заряды. Кроме того, между положительно заряженными частицами  $\text{HA}$  и нейтральным сопряженным основанием  $\text{A}$  отсутствует электростатическое притяжение. Действительно, сила кислоты-катиона  $\text{NH}_4^+$  в этаноле примерно в 10 раз меньше, чем в воде, что примерно соответствует уменьшению основности при переходе от этанола к воде (табл. 4.1).

С другой стороны, если  $\text{HA}$  — это кислота, не несущая заряда ( $z=-1$ , например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), то правая часть уравнения

(4.10) включает сумму двух обратных радиусов ( $z_{\text{HA}}=0$ ); в указанных случаях следует ожидать, что диэлектрическая проницаемость среды будет оказывать сильное влияние на положение равновесия ионизации. Поскольку в кислотно-основных реакциях с таким распределением зарядов нейтральные молекулы превращаются в притягивающиеся друг к другу катионы и анионы, то равновесие (4.5) при повышении диэлектрической прони-

Таблица 4.1. Влияние растворителей на кислотно-основное равновесие  $\text{HA}^{z+1} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^{\oplus} + \text{A}^z$  в зависимости от  $z^a$

$z$	Заряд кислоты и основания	Изменение $pK_a$ при повышении основности SH	Изменение $pK_a$ при повышении диэлектрической проницаемости SH	Примеры	$\Delta pK_a = (pK_a)_{\text{H}_2\text{O}} - (pK_a)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ <sup>a, б</sup>
	$\text{HA}^{\oplus}/\text{A}^{\ominus}$	Уменьшается	Не изменяется или изменяется незначительно	$\text{NH}_4^{\oplus}/\text{NH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\oplus}/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-1,2 -0,4
-	$\text{HA}^{\ominus}/\text{A}^{\ominus}$	Уменьшается	Уменьшается	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ Пикриновая кислота/пикрат	-5,7 -3,3
-2	$\text{HA}^{\ominus}/\text{A}^{2\ominus}$	Уменьшается	Уменьшается	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^{\ominus}/$ $^{\ominus}\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^{\ominus}$ $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2^{\ominus}/$ $^{\ominus}\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2^{\ominus}$ г	-5,8 <sup>в</sup> -5,5 <sup>в</sup>

<sup>a</sup> Другие примеры см. в работе [11].

<sup>б</sup> Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$  при 25 °C равна 78,3 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 32,7 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 24,6 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

<sup>в</sup> В этом случае  $\Delta pK_a = (pK_a)_{\text{H}_2\text{O}} - (pK_a)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ .

г Фумаровая кислота.

цаемости растворителя, в котором растворена кислота  $\text{HA}$ , будет смещаться вправо, т. е. степень ионизации будет возрастать при повышении  $\epsilon_r$ . Это правило качественно подтверждается экспериментально, если растворителями являются вода и спирты. Действительно, уксусная кислота в воде (высокая  $\epsilon_r$ ) примерно в  $10^6$  раз сильнее, чем в этаноле (низкая  $\epsilon_r$ ) (табл. 4.1).

В случае кислоты-аниона ( $z=-2$ ; например,  $\text{HSO}_4^{\ominus}$ ) повышение диэлектрической проницаемости растворителя, в котором растворена кислота  $\text{HA}$ , приведет к смещению кислотно-основного равновесия (4.5) вправо, причем повышение диэлектрической проницаемости среды будет сопровождаться гораздо более резким, чем в случае нейтральных кислот, повышением степени ионизации.

В табл. 4.1 приведены вычисленные эффекты растворителей на константу кислотности  $pK_a$  для систем кислота — основание различных типов.

В соответствии с уравнением (4.6) аналогичные правила должны быть справедливыми и по отношению к константам основности  $K_b$ . Например, при повышении диэлектрической проницаемости растворителя в системе  $A^0-HA^e$  ( $z=0$ ; например,  $NH_3+ROH$ )  $K_b$  возрастает.

Поскольку практически невозможно найти растворители, отличающиеся друг от друга только диэлектрической проницаемостью при равных кислотности и основности, расчеты по уравнению (4.10) обычно плохо согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, сольватирующая способность и полярность растворителя определяются не только его диэлектрической проницаемостью. Помимо чисто электростатического кулоновского взаимодействия существуют другие типы специфического и неспецифического взаимодействия, в том числе ион-дипольное, диполь-дипольное, образование водородных связей и ионных пар и т. д. К тому же модель, используемая для описания электростатического взаимодействия, не учитывает реальные форму и размеры конкретных ионов. Например, в отличие от карбоновых кислот константа кислотности пикриновой кислоты при переходе от этанола к воде возрастает только в 1500 раз (см. табл. 4.1). Это объясняется делокализацией отрицательного заряда аниона пикриновой кислоты по всей довольно большой молекуле, в результате чего энтальпии сольватации этого аниона значительно уступает энтальпии сольватации анионов карбоновых кислот. Это означает, что при повышении сольватирующей способности растворителя стабильность пикрата меняется в иной степени, чем у анионов карбоновых кислот, в которых отрицательный заряд в большей или меньшей степени локализован только на двух атомах кислорода.

Влияние растворителей на силу кислот и оснований можно изучить детальнее с помощью коэффициентов активности. Выраженные в единицах концентрации константы равновесия зависят от природы растворителя. Так называемые термодинамические константы равновесия, не зависящие от растворителя, можно получить, подставив в соответствующих выражениях вместо концентраций активности участвующих в равновесии частиц. Термодинамическая константа равновесия  $K$  реакции  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^e$  определяется следующим уравнением:

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^e}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [A^e] \gamma_{A^e}}{[HA] \gamma_{HA}} = K_a \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^e}}{\gamma_{HA}} \quad (4.11)$$

В сильно разбавленных водных растворах коэффициенты активности приближаются к единице. Следовательно, в водных

растворах при бесконечном разбавлении  $K$  и  $K_a$  становятся практически равными. Если для растворителя SH константу равновесия, выраженную в единицах концентрации, обозначить  $K_{SH}$ , а величину  $K_a$  в воде при бесконечном разбавлении  $K_{H_2O}$ , то тогда

$$K = K_{SH} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = K_{H_2O} \quad (4.12)$$

Здесь символами  $\gamma$  обозначены соответствующие коэффициенты активности в растворителе SH. Аналогично для другой кислоты, которая ионизируется в соответствии с уравнением  $H_B \rightleftharpoons H^+ + B^-$ , можно записать такое уравнение:

$$K' = K'_{SH} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{B^-}}{\gamma_{HB}} = K'_{H_2O} \quad (4.13)$$

Разделив уравнение (4.12) на уравнение (4.13), получим

$$\frac{K_{SH} \gamma_{HB} \gamma_{A^-}}{K'_{SH} \gamma_{HA} \gamma_{B^-}} = \frac{K_{H_2O}}{K'_{H_2O}} \quad (4.14)$$

после преобразований которого получим уравнение

$$K_{SH} = K'_{SH} \frac{K_{H_2O} \gamma_{HA} \gamma_{B^-}}{K'_{H_2O} \gamma_{HB} \gamma_{A^-}} \quad (4.15)$$

Теперь по уравнению (4.15) можно вычислить константу кислотности данной кислоты в любом растворителе SH, если известны ее константа кислотности в воде при бесконечном разбавлении, константы кислотности другой кислоты HB в воде и растворителе SH и соответствующие коэффициенты активности. Величины  $\gamma_{HA}$  и  $\gamma_{HB}$  можно найти, измерив растворимости, парциальные давления, коэффициенты распределения или другие параметры HA и HB. Отношение  $\gamma_{B^-} / \gamma_{A^-}$  можно определить потенциометрически или по растворимостям соответствующих солей. Вычисленные таким путем значения  $K_{SH}$  удовлетворительно согласуются с величинами, найденными экспериментально.

Здесь целесообразно упомянуть о различных шкалах кислотности для различных групп растворителей, например о шкалах Гаммета [15] и Грюнвальда [16]. Для того чтобы получить выражения, позволяющие количественно оценить кислотность в различных растворителях независимо от их диэлектрической проницаемости, были введены функции кислотности. Следует подчеркнуть, однако, что не существует единой шкалы кислотности или основности, которую в равной мере можно ис-

пользовать для оценки любых растворителей как в равновесных, так и в переходных состояниях [17, 109].

Влияние среды на кислотно-основное равновесие в водных растворах сильных кислот оценивалось не только с помощью функций кислотности Гаммета, но и с использованием линейных зависимостей энергии Гиббса; такой подход впервые разработан Баннеттом и др. [225] (соответствующий обзор опубликован в работе [226]).

Систематизированы данные о константах ионизации около 4500 органических соединений кислотной природы в водных растворах [110], а также суммированы сведения о методах определения [111] и расчета [112] величин  $pK_a$ . Особое внимание уделено соединениям с кислотной группировкой C—H [113]. Известны константы ионизации большого числа кислот и оснований Бренстеда в водных растворах; напротив, сведения о соответствующих величинах  $pK_a$  для неводных растворителей сравнительно бедны.

#### 4.2.2. Кислотность и основность в газовой фазе\*

Интуитивно можно предполагать, что кислотность и основность органических соединений в газовой фазе и в растворе должны быть различными. В то время как в газовой фазе кислотность и основность — это собственные свойства индивидуальных молекул, в жидкой фазе они определяются всей фазой в целом в силу взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. В растворе кислотность и основность отражают как влияние растворителя, так и присущую растворенному веществу способность присоединять и отдавать протоны. По этой причине изучению взаимного влияния свойств растворенного вещества и эффектов растворителя должно предшествовать определение кислотности и основности в отсутствие растворителя. До последнего времени, однако, соответствующие исследования были не слишком плодотворными из-за отсутствия методов определения кислотности и основности в газовой фазе.

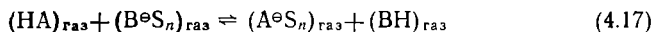
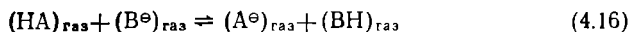
В настоящее время определены кислотности и основность многих органических соединений в газовой фазе, чему способствовало освоение в течение последних 20 лет трех новых экспериментальных методов. К их числу относятся импульсная масс-спектрометрия высокого давления (0,1—1300 Па) (МСВД) [22, 23, 118], послесвечение в быстром потоке газа, например гелия, при давлении около  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  Па [119] и спектрометрия ионного циклотронного резонанса (ИЦР) с импульсным

\* См. также работы [18—21, 114—118].

электронным пучком и ионной ловушкой, осуществляемая при давлении около  $10^{-6}$ — $10^{-3}$  Па [24—26, 115].

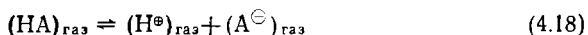
Разработка указанных методов изучения ионно-молекулярного равновесия коренным образом изменила состояние исследований в области кислотно-основных реакций в газовой фазе (и ряда других реакций; см. разд. 5.2). Теперь стало возможным сравнивать трудно объяснимые ситуации в растворах с простыми процессами в газовой фазе, а также определять в газовой фазе кислотность любых соединений — от самых слабых кислот типа метана до самых сильных. В растворах же в силу выравнивающего эффекта растворителя или низкой растворимости можно изучать только ограниченное число кислот.

Путем измерения с помощью указанных выше методов констант равновесия  $K = [A^{\ominus}][BH]/[HA][B^{\ominus}]$  реакций переноса протона типа реакции (4.16) удалось определить относительные собственные кислотности и основности молекул в газовой фазе. Результаты измерения аналогичных параметров реакций переноса протона типа реакции (4.17) (здесь S — молекула растворителя) позволяют оценить влияние растворителя при ступенчатой сольватации ионов, т. е. при последовательном присоединении молекул растворителя ( $n$  может изменяться от 0 до 4—9), и тем самым изучать системы промежуточные между газофазными системами и растворами:



Стандартное изменение молярной энергии Гиббса в реакции (4.16)  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$  может служить мерой относительной кислотности HA и BH (или относительной основности  $B^{\ominus}$  и  $A^{\ominus}$ ). Путем изучения ряда кислот и оснований была составлена шкала относительной кислотности, аналогичная установленной ранее для величин  $pK_a$  кислот в растворах.

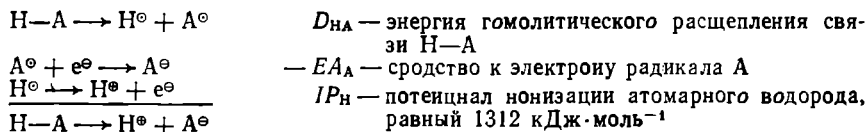
Кроме того, в результате изучения ряда стандартных реакций типа (4.18), например  $H_2 \rightleftharpoons H^{\oplus} + H^{\ominus}$  или  $HF \rightleftharpoons H^{\oplus} + F^{\ominus}$ , можно построить шкалу абсолютной собственной кислотности или основности, поскольку для таких реакций  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  можно



рассчитать по имеющимся данным. Обычно абсолютную кислотность в газовой фазе выражают как сродство ( $PA$ ) аниона  $A^{\ominus}$  к протону, которое в свою очередь определяется как стандартное молярное изменение энтальпии  $\Delta H^{\circ}$  реакции депротонирования в газовой фазе (4.18), т. е.  $PA(A^{\ominus}) = -\Delta H^{\circ}$ . Для самых простых случаев в такой реакции энтропия  $\Delta S^{\circ}$  изменя-

ется примерно так же, и поэтому  $\Delta H^\circ$  (и  $\Delta G^\circ$ ) приблизительно пропорциональны средству к протону.

Рассмотрим следующий термодинамический цикл:



Отсюда следует, что средство  $\text{A}^\ominus$  к протону описывается уравнением

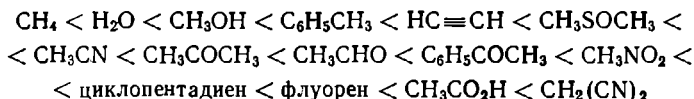
$$PA = D_{\text{HA}} - EA_{\text{A}} + IP_{\text{H}} \quad (4.19)$$

Поскольку слагаемое  $IP_{\text{H}}$  постоянно для любой реакции, то обычно для простоты это слагаемое опускают и кислотность выражают как разность  $D_{\text{HA}} - EA_{\text{A}}$ . Чем меньше эта разность, тем сильнее соответствующая кислота.

В литературе можно найти многочисленные данные о средстве к протону в газовой фазе множества органических соединений [115, 120—122].

В большинстве случаев кислотность в газовой фазе отличается от кислотности в растворе, поскольку энергия Гиббса сольватации (приблизительно  $200\text{—}600 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; см. табл. 2.8 в разд. 2.3), как правило, значительно выше разности  $D_{\text{HA}} - EA_{\text{A}}$ , соответствующей собственной кислотности. Следовательно, относительные кислотности соединений в растворе часто определяются не собственными свойствами растворенных молекул, а энергией Гиббса их сольватации.

В силу большого разнообразия структур особенно большой интерес представляет кислотность в газовой фазе и в растворе C—H-кислот [113, 123]. В газовой фазе кислотность некоторых C—H-кислот возрастает в следующем ряду (для сравнения здесь указана также кислотность некоторых O—H-кислот [120]):



Поразительно, что толуол в газовой фазе оказывается более сильной кислотой, чем вода, хотя в растворах его кислотность приблизительно в  $10^{20}$  раз меньше кислотности воды. Действительно, в газовой фазе легко протекает реакция  $\text{HO}^\ominus$  с толуолом, в результате которой высвобождается энергия и образуются  $\text{H}_2\text{O}$  и анион  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\ominus$  с делокализованным зарядом. В водном растворе реакция протекает в обратном направле-

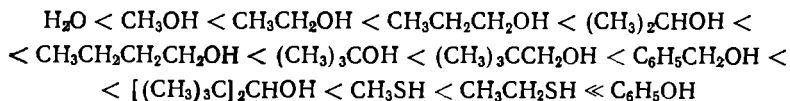
нии, так что бензильный анион под действием  $H_2O$  превращается в толуол, а вода — в анион  $HO^{\ominus}$  с локализованным зарядом.

В отличие от растворов в газовой фазе малонитрил более сильная кислота, чем  $CH_3COOH$ , а флуорен, который в растворе в  $10^5$  раз слабее, чем циклопентадиен, в газовой фазе является более сильной кислотой. Обращение относительной кислотности в паре циклопентадиен — флуорен при переходе от газовой фазы к растворам объясняется более эффективной сольватацией небольшого циклопентадиенового аниона по сравнению с большим флуоренильным анионом с делокализованным отрицательным зарядом. Вообще в газовой фазе преимущественно образуется больший анион с большей делокализацией заряда, тогда как условия в растворах благоприятствуют образованию меньших анионов с более высокой плотностью заряда (т. е. легче сольватируемых частиц).

Изучение растворов некоторых C—H-кислот в диметилсульфоксиде показало, что в этом растворителе относительная кислотность изменяется почти так же, как и в газовой фазе, в то время как в протонных растворителях наблюдается совсем иная зависимость [116, 124, 125]. Эти данные свидетельствуют о важности учета специфических взаимодействий растворителя с растворенным веществом (например, образования водородных связей) при сравнительном изучении кислотно-основного равновесия в газовой фазе и в растворах.

Иногда закономерности изменения  $pK_a$  в растворах сохраняются и в газовой фазе. Например, кислотность галогеноводородов в ряду  $HF < HCl < HBr < HI$  возрастает как в водных растворах, так и в газовой фазе [120].

На интерпретацию влияния растворителей и заместителей на кислотно-основное равновесие большое влияние оказали работы Браумана и Блэра [34], которые показали, что относительная кислотность алифатических спиртов при переходе от растворов к газовой фазе меняется на обратную. В газовой фазе кислотность спиртов повышается в следующем порядке [34, 125, 126]:



В газовой фазе третичные спирты являются более сильными кислотами, чем вторичные, а последние в свою очередь представляют собой более сильные кислоты, чем первичные спирты. Другими словами, анионы  $RCH_2O^{\ominus}$  являются более сильными основаниями, чем  $R_2CHO^{\ominus}$  и  $R_3CO^{\ominus}$ . В растворах наблюдается обратная зависимость; присоединение алкильных групп к угле-



родному атому, несущему группу OH, вызывает существенное повышение основности алкоксидных анионов [35, 127].

Ранее, когда кислотность спиртов в газовой фазе была неизвестна, считалось, что относительная кислотность этих соединений в растворе определяется дестабилизацией соответствующих анионов за счет электронодонорного эффекта метильных групп. Теперь же ясно, что ряд кислотности спиртов в жидкой фазе обусловлен исключительно различной степенью сольватации молекул и ионов типа указанных в уравнении (4.18). Влияние алкильных групп на кислотность спиртов в газовой фазе рассматривалось в свете индуктивных и поляризационных эффектов. К настоящему времени установлено, что стабилизация анионов алкильными заместителями связана главным образом с поляризационными взаимодействиями между отрицательно заряженным атомом и алкильными группами. В газовой фазе заряженный атом изолированного иона может взаимодействовать только с непосредственно связанными с ним алкильными группами, в то время как в растворе поляризуемость соседних молекул растворителя является дополнительным фактором стабилизации иона. Поскольку поляризуемость в общем случае повышается при увеличении объема молекул, то любая алкильная группа более способна к поляризации, чем атом водорода, и может стабилизировать соседний заряд независимо от того, положительный он или отрицательный. Следовательно, кислотность (и основность) спиртов в газовой фазе должна возрастать при повышении числа и объема алкильных групп. Обратный порядок изменения кислотности спиртов в растворах ( $RCH_2OH > R_2CHOH > R_3COH$ ) можно объяснить, допуская, что в пространственно менее затрудненных первичных спиртах  $RCH_2O^{\ominus}$  стабилизация алкоксидных ионов за счет образования водородных связей должна быть существенно более легкой, чем во вторичных ( $R_2CHO^{\ominus}$ ) и третичных ( $R_3CO^{\ominus}$ ) спиртах [128]. Поскольку энергия Гиббса сольватации алкоксидных ионов велика в сравнении с энергией ионизации по уравнению (4.18), то при переходе от газовой фазы к растворам происходит обращение относительной кислотности спиртов. Таким образом, порядок изменения кислотности спиртов в растворах является артефактом и не отражает никаких собственных свойств их молекул.

Путем определения параметров равновесной реакции (4.20) было показано, что обращение относительных кислотностей метанола и этанола при переходе от газовой фазы к растворам почти наполовину завершается уже после присоединения первой сольватной молекулы [129]:



Энергия Гиббса сольватации  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$  одной молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  равна приблизительно  $71 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  ( $17 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [130]. Таким образом, даже одна молекула растворителя изменяет свойства алкоксидного иона, который становится сходным с соответствующим ионом в растворе. В других случаях [ср. уравнение (4.17)], для того чтобы ион по своей реакционноспособности приблизился к сольватированной форме, необходимо большее число молекул растворителя. В любом случае, однако, уже несколько молекул растворителя обеспечивают, по-видимому, большую часть общей энергии сольватации. Эти результаты показывают также, что сольватирующая способность молекул растворителя в газовой фазе может существенно отличаться от их поведения в конденсированной фазе. Например, чрезвычайно низкая кислотность и основность «мономерной» воды в газовой фазе резко контрастируют с кислотно-основными свойствами «полимерной» жидкой воды, являющейся классическим амфипротонным растворителем.

Хорошо изучено также индуцированное дифференцированной сольватацией обращение относительной кислотности в ряду замещенных фенолов [131] и галогензамещенных карбоновых кислот [34а, 132]. В работе [214] опубликованы результаты сравнительного изучения кислотно-основных свойств кислород- и серосодержащих кислот и оснований (например,  $\text{ROH}$  и  $\text{RSH}$ ) в газовой фазе и в растворе.

Путем сравнения кислотности замещенных фенолов в газовой фазе и в растворе было показано, что растворитель не только определяет кислотность фенолов, но и модифицирует влияние заместителей на кислотность. Дифференцированная сольватация заместителей может существенно изменять относительное влияние заместителей на кислотность фенолов [131]. Аналогичное влияние растворителя на зависимость кислотности и основности от природы заместителей было обнаружено и в ряду 4-замещенных пиридинов [33].

Кислотность галогенуксусных кислот  $\text{XCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  в газовой фазе возрастает в ряду  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ ; в водных растворах кислотность изменяется в обратном порядке [34а, 132]. Следовательно, хорошо известная зависимость кислотности в водных средах от природы  $\text{X}$  обусловлена не повышением индукционного эффекта заместителя ( $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ ), как было принято считать ранее, а сольватационными эффектами.

Известно, что  $\alpha$ -аминокислоты, например глицин, в кристаллическом состоянии и в водных растворах существуют в виде цвиттерионов [133]. Путем измерения газофазной кислотности и основности глицина было показано, что в газовой фазе он существует в виде неионных молекул  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ! Хотя в полярных растворителях-НДВС также доминирует цвиттерион-

ная, форма аминокислот, отношение концентраций цвиттерионной и неионной формы изменяется в очень широких пределах — от 2—40 в диметилсульфоксиде до  $10^4$ — $10^5$  в водном растворе [219]. Столь существенное различие можно объяснить значительно более эффективной сольватацией карбоксилатной группы в воде (по сравнению с диметилсульфоксидом) при примерно одинаковой сольватации аминогруппы в обоих растворителях [219].

В заключительной части этого раздела рассмотрим интересный с исторической точки зрения пример влияния растворителя на основность, который вызывал удивление химиков в течение многих лет.

Уже давно известно, что протонакцепторная способность алкиламинов в водных растворах, выраженная в величинах  $pK_b$ , изменяется в ряду  $NH_3 < RNH_2 < R_2NH > R_3N$  (1) [27]. Неожиданно низкая основность наблюдается у третичных аминов при любых обычных алкильных группах. Если же основность метиламинов определяли в газовой фазе, то, как и предполагает теория, она монотонно возрастает от аммиака до триметиламина  $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$  [28—30, 115]. Следовательно, «аномальная основность» третичных алкиламинов в водных растворах должна быть обусловлена различной сольватацией ионов и молекул, участвующих в соответствующем кислотно-основном равновесии.

Реакцию между ионом аммония  $NH_4^+$  и триметиламином  $(CH_3)_3N$ , аналогичную реакции (4.16), изучали методом импульсной масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса [115]. Представленная на рис. 4.2 диаграмма изменения энергии Гиббса объясняет, что происходит с реагентами при переходе от газовой фазы к водному раствору. В газовой фазе продукты реакции устойчивее исходных веществ на 92 кДж·моль<sup>-1</sup>. В водном растворе вследствие преимущественной сольватации иона  $NH_4^+$  (за счет образования водородных связей) в ходе реакции энергия Гиббса уменьшается всего на 3 кДж·моль<sup>-1</sup>, поэтому в состоянии равновесия в водном растворе концентрация ионов аммония в  $10^5$  раз выше, чем в газовой фазе.

Почему же в газовой фазе триметиламин является более сильным основанием, чем аммиак? Повышение силы основания при увеличении числа алкильных заместителей у атома азота можно анализировать в свете индукционного и поляризационного эффектов. Электрическое поле положительного заряда иона алкиламмония искажает электронные облака алкильных групп. Как индукционный, так и поляризационный эффект повышают устойчивость  $Me_3NH^+$  по сравнению с  $NH_4^+$ . В частности, замещение атомов водорода на большие и легче поляризуемые

алкильные группы стабилизируют центры, несущие заряды. Возрастание кислотности спиртов в газовой фазе при введении в их молекулу алкильных заместителей. (см. выше) показывает, что алкильные группы могут выполнять функции как доноров, так и акцепторов электронов и поэтому способны стабилизировать заряд любого знака.

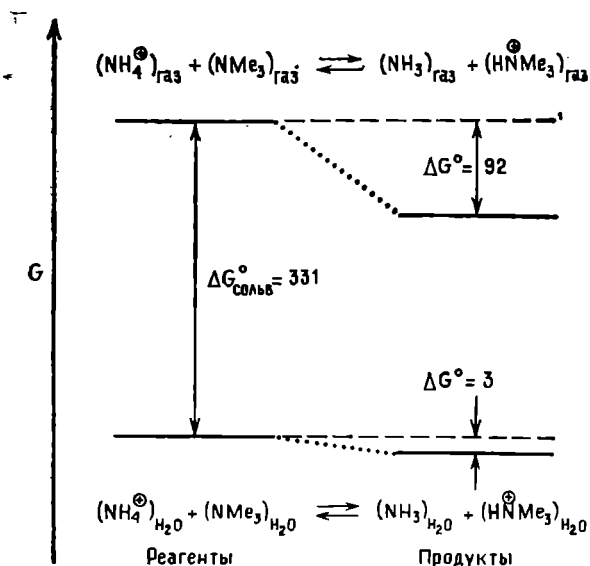
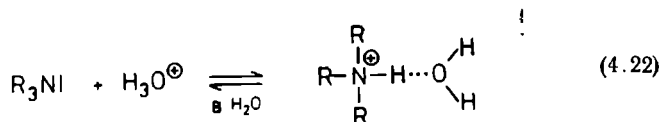
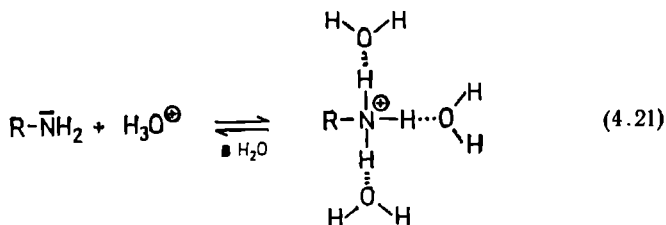


Рис. 4.2. Одномерная диаграмма изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$  в кДж·моль<sup>-1</sup>) в кислотно-основном равновесии между аммиаком и триметиламином в газовой фазе (вверху) и в водном растворе (внизу) [115].

Как же протекает эта реакция в водном растворе? В то время как нейтральные аммиак и триметиламин гидратируются примерно в одинаковой степени, ион аммония гидратируется значительно сильнее, чем  $\text{Me}_3\text{NH}^\oplus$ . Как показывают уравнения (4.21) и (4.22), при сольватации с образованием водородных связей в водных растворах основность любых аминов возрастает, поскольку положительно заряженный ион аммония сольватируется лучше незаряженных аминов [31]. В то же время сольватация за счет образования водородных связей снижается при увеличении числа алкильных заместителей; ср. уравнения (4.22) и (4.21). Ион аммония может быть стабилизирован четырьмя водородными связями, а  $\text{Me}_3\text{NH}^\oplus$  имеет только один кислый атом водорода, способный участвовать в создании водородной связи.

Теперь кажущуюся «аномальную» основность алкиламинов можно объяснить двумя противоположными эффектами: усилением основности благодаря повышению степени алкилирования амина и ослаблением основных свойств вследствие снижения степени сольватации иона аммония при повышении степени алкилирования.



Почему в водных растворах основность анилина ( $pK_b=9,4$ ) и пиридина ( $pK_b=8,8$ ) намного ниже основности аммиака ( $pK_b=4,8$ )? Многие годы студенты, изучавшие органическую химию, отвечая на этот вопрос, ссылались на делокализацию неподеленной электронной пары и  $sp^2-sp^3$ -гибридизацию атома азота. Теперь же, когда известны основности этих соединений в газовой фазе, ясно, что анилин и пиридин как таковые являются гораздо более сильными основаниями, чем аммиак [116]\*. Следовательно, обращение относительной основности в водных средах обусловлено различной степенью гидратации этих соединений! Если же анилин и пиридин сравнивать с более близкими по структуре соединениями, например с циклогексиламином ( $pK_b=3,3$ ) и пиперидином ( $pK_b=2,9$ ) соответственно, то и в водных растворах ароматические амины оказываются менее основными, чем соответствующие насыщенные соединения.

\* Значительно более высокая по сравнению с аммиаком основность анилина (и циклогексиламина) в газовой фазе обусловлена поляризуемостью большой карбоциклической группировки. В то же время как в газовой фазе, так и в водном растворе анилин менее основен, чем циклогексиламин. Дело в том, что в анилине (но не в циклогексилаmine) неподеленная электронная пара атома азота сопряжена с ароматической  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца и в известной степени делокализована. Протонирование атома азота анилина локализует эту электронную пару и приводит к снижению энергии делокализации.

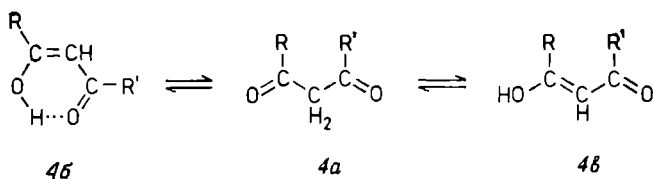
Здесь уместно процитировать Арнетта [213], который сказал: «Как это нередко бывает в химии, в течение многих лет реальному факту приписывали некорректные причины».

В указанном выше обзоре Арнетта [213] обсуждались некоторые общие закономерности влияния эффектов сольватации на кислотно-основное равновесие в сравнении с газовой фазой.

### 4.3. Влияние растворителей на таутомерное равновесие

#### 4.3.1. Влияние растворителей на кето-енольное равновесие\*

В общем случае 1,3-дикарбонильные соединения, к которым относятся  $\beta$ -дигальдегиды,  $\beta$ -кетогальдегиды,  $\beta$ -дикетоны и эфиры  $\beta$ -кетокислот, в растворах или в чистом виде могут существовать в трех таутомерных формах\*\* — в форме дикетона (4а), *цис*-енола (4б) и *транс*-енола (4в):



Линейная *транс*-енольная структура ациклических 1,3-дикарбонильных соединений наблюдалась лишь в редких случаях (примеры см. в работах [44, 45]). Если *транс*-енолы исключить из рассмотрения, то константа кето-енольного равновесия будет описываться следующим уравнением:

$$K_T = \frac{[\text{енол}]}{[\text{дикетон}]} \quad (4.23)$$

В растворах ациклические 1,3-дикарбонильные соединения в результате енолизации образуют практически только *цис*-енолы (4б), стабилизированные образованием внутримолекулярных водородных связей. Напротив, циклические 1,3-дикарбонильные соединения (например, циклоалкандионы-1,3 [46]) могут существовать в виде как *транс*-енолов (при небольшом цикле), так и *цис*-енолов (в случае макроциклов). Поскольку дикетонная форма обычно более полярна, чем стабилизированная внутримолекулярной водородной связью *цис*-енольная фор-

\* См. также работы [36—43, 134].

\*\* Если  $R \neq R'$ , то могут существовать две *цис*-енольные и две *транс*-енольные формы.

Таблица 4.2. Константы<sup>a</sup> кето-енольного равновесия и молярные доли<sup>b</sup> енольных таутомеров в случае ацетоуксусного эфира (4а, R=CH<sub>3</sub>, R'=OEt; K<sub>T</sub>), ацетилацетона (4а; R=R'=CH<sub>3</sub>; K<sub>T</sub>') и 5,5-диметилциклогександиона-1,3 (5а; K<sub>T</sub>'')

Растворитель (дей- терированный)	K <sub>T</sub>	x(енол), мол. %	K <sub>T</sub> '	x(енол), мол. %	K <sub>T</sub> ''	x(енол), мол. %
Газовая фаза <sup>b</sup>	0,74	42,5	11,7	92	—	—
Циклогексан	1,65	62	42	98	—	—
Тетрагидрофуран	0,40	29	7,2	88	—	—
Толуол	0,39	28	10	91	0,08	7
Тетрахлорметан	0,29	22,5	29	97	—	—
Бензол	0,26	21	14,7	94	0,12	11
Этанол	0,14	12	5,8	85	169	99,4
1,4-Диоксан	0,13	11,5	4,8	83	2,8	74
Ацетон	0,13	11,5	—	—	4,2	81
Пиридин	0,10	9	3,7	79	—	—
Хлороформ	0,09	8	5,94	86	0,05	5
Дихлорметан	0,09	8	4,2	81	—	—
Без растворителя <sup>b</sup>	0,081	7,5	4,3	81	—	—
Метанол	0,07	6,5	2,9	74	148	99,3
Вода	0,07	6,5	0,23	19	19	95
Диметилсульф- оксид	0,05	5	2,0	67	94	99,0

<sup>a</sup> Указанные параметры определяли методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H при температуре около 20 °C и концентрации β-дикарбонильных соединений 10<sup>-3</sup>—10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>, т. е. в условиях, исключающих их самоассоциацию [134]. В таблицу включены также соответствующие данные для чистых β-дикарбонильных соединений [47].

<sup>b</sup> При 40 °C; см. работу [39].

<sup>c</sup> При 33 °C; см. работу [47].

ма, то на кето-енольное равновесие часто влияет полярность растворителя. Детальнее такое влияние будет рассмотрено ниже на примере ацетоуксусного эфира и ацетилацетона [47—50, 134, 135].

Найденные с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H константы кето-енольного равновесия ацетоуксусного эфира и ацетилацетона [47, 48, 134] (табл. 4.2) показывают, что степень превращения этих 1,3-дикарбонильных соединений в *цис*-енолы больше в аполлярных апротонных растворителях, чем в полярных протонных и полярных апротонных растворителях.

Параметры енолизации в аполлярных апротонных растворителях и в газовой фазе близки [39]. В общем случае в растворителях с низкой полярностью повышается содержание *цис*-енольной формы β-дикарбонильных соединений, а полярные

растворители смещают равновесие в сторону образования дикетонной формы. На первый взгляд снижение содержания енольной формы при повышении полярности растворителя может показаться необычным, но это можно понять, если учесть наличие в еноле внутримолекулярной водородной связи. Из двух таутомерных форм енольная наименее полярна, поскольку в отличие от дикетонов имеющаяся в ней внутримолекулярная водородная связь способствует снижению эффективности диполь-дипольного отталкивания карбонильных групп. Кроме того, ста-

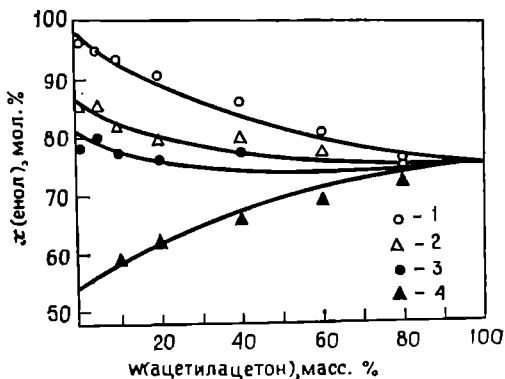


Рис. 4.3. Влияние растворителя и концентрации на keto-енольное равновесие ацетилацетона в четырех растворителях различной полярности при  $37 \pm 2^\circ \text{C}$ : 1 —  $\text{CCl}_4$ ; 2 —  $\text{CHCl}_3$ ; 3 —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 4 —  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  [50].

билизация енола, обусловленная образованием внутримолекулярной водородной связи, будет более эффективной в отсутствие конкурирующего процесса — образования межмолекулярных водородных связей с молекулами растворителя. Поэтому при переходе к более полярному растворителю, склонному к образованию межмолекулярных водородных связей, содержание енольной формы обычно снижается.

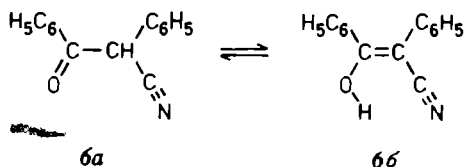
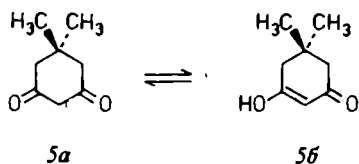
По этой же причине содержание енольной формы существенно зависит от начальной концентрации 1,3-дикарбонильного соединения (рис. 4.3) [50].

Разбавление раствора ацетилацетона аполлярными растворителями сопровождается повышением относительной концентрации енольной формы. Напротив, разбавление полярным апротонным растворителем типа N,N-диметилформамида снижает степень енолизации ацетилацетона.

В отличие от ациклических 1,3-дикарбонильных соединений, образующих *цис*-енолы, для *транс*-енолов циклоалкандионов-1,3 с четырех, пяти и шестичленным кольцом наблюдается обрат-



ная зависимость от полярности растворителя [46]. В этих соединениях в силу пространственных препятствий внутримолекулярные водородные связи образовываться не могут. Так, 5,5-диметилциклогександион-1,3 (5а, б) в водном растворе енолизован на 95% [51], а в разбавленном растворе в аполлярном толуоле — только на 7% [52, 134] (табл. 4.2).



Другим примером может служить  $\beta$ -кетонитрил (6а, б). В этом случае линейная структура цианогруппы исключает возможность образования цикла с внутримолекулярной водородной связью. Как и предполагалось, это соединение енолизуется в большей степени в полярных растворителях и в меньшей — в аполлярных [53].

Извидому, и в общем случае, если енольная таутомерная форма не стабилизируется внутримолекулярной водородной связью, как у таутомерной пары (4а)  $\rightleftharpoons$  (4в), то равновесие практически полностью контролируется способностью молекул растворителя выполнять функции акцептора водородной связи (лькисовой основностью). В растворителях-ДВС содержание енольной формы резко повышается [см. соединение (5а) в табл. 4.2].

В случае таутомерных соединений типа (4а)  $\rightleftharpoons$  (4б), когда возможно образование внутримолекулярных водородных связей, доминируют эффекты, обусловленные взаимодействиями за счет полярности и поляризуемости молекул растворителя и растворенного вещества, хотя и здесь различия в стабилизации таутомеров водородными связями играют важную роль. Если между постоянными дипольными моментами двух таутомеров имеется существенная разница и оба таутомера могут образовывать водородные связи с молекулами растворителя, то определяющую роль будут играть диполь-дипольные взаимодействия растворителя с растворенным веществом [134]. Та-

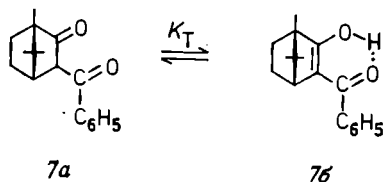
кой эффект, в частности, был обнаружен при изучении ацетокусной кислоты, доля енольной формы в которой изменяется от 2 мол. % в D<sub>2</sub>O до 49 мол. % в CCl<sub>4</sub> [136].

Эфиры линейных β-кетокислот с двумя мезитильными заместителями типа метилового эфира 3-гидрокси-2,3-димезитилпропен-2-овой кислоты существуют в растворах только в виде енольных (Z)- и (E)-изомеров (4б и 4в соответственно); кетонной формы (4а) вообще не обнаружено [123]. (Z)-Изомер существует преимущественно в неполярных растворителях, например в циклогексане (90%) и бензоле (87%). Повышение полярности растворителя смещает равновесие (Z) ⇌ (E) в сторону более полярного (E)-изомера; так в этаноле 76% этого соединения существует в (E)-форме [223]. Введением мезитильных заместителей можно стабилизировать енольные формы даже простых монокарбонильных соединений, как, например, 2,2-димезитилэтенол Mes<sub>2</sub>C=CHOH [224].

Неоднократно предпринимались попытки найти взаимосвязь между влиянием растворителей на равновесие двух таутомеров и их растворимостью. Формально растворенные вещества в насыщенном растворе можно рассматривать как равновесие:

кристаллы + растворитель ⇌ разбавленный насыщенный раствор

Энергия твердой фазы не зависит от природы растворителя, и поэтому различия в растворимости при переходе от одного растворителя к другому являются мерой влияния растворителя на энергию Гиббса растворенного соединения [1, 2]. Приведенные в табл. 4.3 данные свидетельствуют о наличии корреляции между константами кето-енольного таутомерного равновесия 3-бензоилкамфоры (7а, 7б) и растворимостями двух ее таутомеров в ряде растворителей.



Согласно уравнению Вант-Гоффа — Димрота:

$$K_T = \frac{[\text{енол}]}{[\text{дикетон}]} = G \frac{S_{\text{енол}}}{S_{\text{дикетон}}} \quad (4.24)$$

два взаимопревращающихся изомера находятся в равновесии, когда отношение их концентраций пропорционально отношению их растворимостей *S* в соответствующем растворителе [37, 54]. В уравнении (4.24) *G* является не зависящей от природы растворителя и характерной для данного 1,3-дикарбонильного со-

единения константой. Следовательно, константа равновесия  $K_T$  равна произведению  $G$  на отношение растворимостей таутомеров. Отсюда далее следует, что концентрация енола будет максимальной в том растворителе, в котором его растворимость (по отношению к растворимости кетонного таутомера) наиболее высока.

Справедливость уравнения (4.24) была продемонстрирована Димротом на примере 3-бензоилкамфоры (7а, 7б) [37]. Выбор этого соединения оказался особенно удачным, поскольку благодаря малой скорости таутомеризации и кетонную, и енольную

Таблица 4.3. Параметры кето-енольного равновесия 3-бензоилкамфоры при 0 °С [37]

Растворитель	$K_T^a$	$\frac{S_{\text{енол}}^b}{S_{\text{дикетон}}}$	$G$
Диэтиловый эфир	6,81	6,39	1,06
Этилацетат	1,98	1,81	1,09
Этанол	1,67	1,57	1,06
Метанол	0,87	0,75	1,15
Ацетон	0,85	0,80	1,06

<sup>a</sup>  $K_T = [\text{енол}]/[\text{дикетон}]$ .

<sup>b</sup> Отношение растворимости енола к растворимости дикетона.

формы можно выделить в чистом виде, что позволяет определить растворимость каждой из них. Хотя отношение растворимостей  $S_{\text{енол}}/S_{\text{дикетон}}$  в зависимости от природы растворителя изменяется в 8 раз, величина  $G$  остается практически постоянной с погрешностью  $\pm 5\%$ . Это и понятно, поскольку константа  $G$  должна быть характерной для любого конкретного 1,3-дикарбонильного соединения.

Относительные растворимости дикетона и енола показывают, насколько хорошо сольватируются эти изомеры. Отклонения от уравнения (4.24) наблюдаются при высоких концентрациях 1,3-дикарбонильных соединений, поскольку в общем случае это уравнение применимо лишь к разбавленным растворам. При высоких концентрациях растворимость определяется не только взаимодействиями между растворителем и растворенным веществом, но в какой-то мере и самосольватацией (т. е. взаимодействиями между молекулами растворенного вещества). Действительно, как уже упоминалось, содержание енола в растворе зависит и от концентрации 1,3-дикарбонильного соединения [55].

С точки зрения термодинамики кето-енольное равновесие определяется изменением энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , складывающейся в свою очередь из энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$  енолизации; ср. уравнение (4.4). Следовательно, как показывает уравнение (4.25), положение равновесия в растворе зависит от разности  $\Delta H^\circ_{\text{сольв}}$  и  $\Delta S^\circ_{\text{сольв}}$  кетонной и енольной форм.

$$\Delta G^\circ_{\text{кето-енол}} = \Delta H^\circ_{\text{кето-енол}} + \Delta H^\circ_{\text{сольв}} - T\Delta S^\circ_{\text{кето-енол}} - T\Delta S^\circ_{\text{сольв}} \quad (4.25)$$

Величины  $\Delta H_{\text{кето-енол}}$  и  $T\Delta S_{\text{кето-енол}}$  можно определить по температурной зависимости константы в газовой фазе [39]. К сожалению, величины и даже знаки параметров сольватации практически неизвестны. При переходе от неполярного растворителя к полярному параметр  $\Delta H_{\text{сольв}}$  может быть положительным или отрицательным в зависимости от того, какой из таутомеров более полярен. Обусловленное  $\Delta H_{\text{сольв}}$  смещение равновесия может быть компенсировано соответствующим изменением энтропии. В неполярном растворителе более эффективная сольватация сопровождается упорядочением структуры растворителя и, следовательно, снижением энтропии. Напротив, для полярных растворителей характерна высокая степень упорядоченности и в отсутствие биполярного растворенного вещества. Недавно были определены термодинамические параметры реакции енолизации ацетилацетона в семи растворителях. Оказалось, что молярная энергия Гиббса этой реакции изменяется от  $-0,25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  в метаноле до  $-9,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  в циклогексане при  $25^\circ\text{C}$  [134].

Поскольку указанные затруднения не позволяют количественно оценить энтальпии и энтропии кетонной и енольной форм в различных растворителях, то не удается найти и количественную взаимосвязь между  $\Delta G$  или  $K_T$  и сольватирующей способностью или полярностью растворителя (выраженной через такие физические параметры, как диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$ , дипольный момент  $\mu$ , показатель преломления  $n$  и т. д.). Такая взаимосвязь должна была бы выражаться уравнениями типа

$$\Delta G^\circ = f(\epsilon_r, \mu, n, \dots) \quad \text{или} \quad K_T = f(\epsilon_r, \mu, n, \dots) \quad (4.26)$$

Если между молекулами растворителя и растворенного вещества реализуются только электростатические взаимодействия, то в таких случаях может оказаться полезным уравнение Кирквуда [56]:

$$\Delta G^\circ = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu^2 \epsilon_r - 1}{r^3 2\epsilon_r + 1} \quad (4.27)$$

где  $\epsilon_r$ ,  $r$  и  $\mu$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,

радиус и дипольный момент растворенного вещества соответственно.

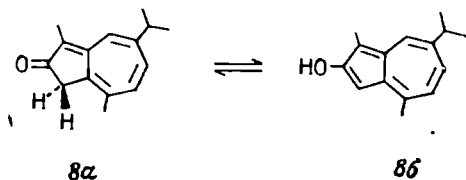
Применение этого уравнения к кето-енольному равновесию приводит к уравнению (4.28), предложенному Полингом и Бернштейном [57]:

$$(\Delta H^\circ)_{\text{газ}} = (\Delta H^\circ)_{\text{раствор}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \frac{\rho}{M_r} \right) (\mu_1^2 - \mu_2^2) \quad (4.28)$$

Здесь  $M_r$  — молекулярная масса растворителя,  $\rho$  — его плотность,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты более устойчивого и менее устойчивого изомеров соответственно. В случае ацетоуксусного эфира и ацетилацетона действительно обнаружена предсказываемая уравнением (4.28) приближенно линейная зависимость между энтальпией таутомеризации и параметром растворителя  $[(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)]/\rho/M_r$  в различных растворителях (за исключением спиртов), однако разброс данных слишком велик [47]. Такой разброс можно объяснить довольно высокой концентрацией растворов, специфическими взаимодействиями в растворителях, склонных к образованию водородных связей, и возможными энтропийными эффектами в рассматриваемых системах.

В ходе работ по моделированию вызванного растворителем смещения кето-енольного равновесия успешную проверку с помощью многомерных методов статистики прошло множество теоретических (например, функция Кирквуда) и эмпирических (см. гл. 7) параметров полярности растворителей [134].

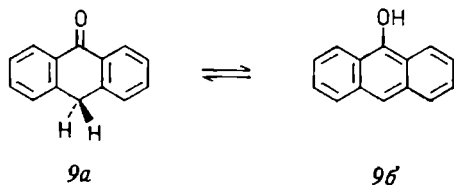
Простейшие монокарбонильные соединения енолизуются в очень незначительной степени, и поэтому надежно определить содержание енольной формы в их растворах довольно трудно [58, 137]. Так, в ацетоне в состоянии равновесия содержится около  $6 \cdot 10^{-8}\%$  енольной формы [137]. Интересным примером влияния растворителей на кето-енольное равновесие монокарбонильных соединений может служить поведение 2-гидрокси-7-изопропил-1,4-диметилазулена (2-гидроксигвайазулена) (8а, б) [59].



В хлороформе и в воде не удается обнаружить енольную форму (8б); напротив, содержание енола (8б) в циклогексане, метаноле, 1,4-диоксане и диметилсульфоксиде составляет 5, 20, 55 и 95 мол. % соответственно. Очевидно, енольная форма ста-

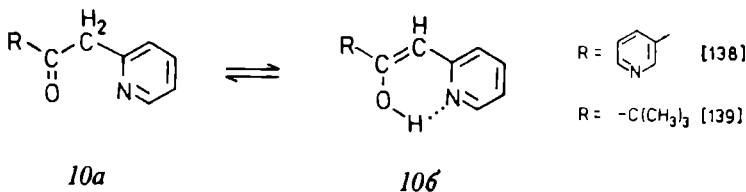
билизируется в растворителях, которые могут выполнять функции акцептора водородных связей, а кетоформа доминирует в протонных растворителях, являющихся донорами водородных связей. Аналогичное поведение характерно и для 6-гидрокси-4,8-диметилазулена [59a]. В таких полярных растворителях, как ацетонитрил и диметилсульфоксид, наблюдается только азуленоидная структура этого соединения, в то время как в менее полярных растворителях (дихлорметане или хлороформе) по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  отношение концентраций кетонной и енольной форм равно приблизительно 3:1 [59a].

Равновесие таутомерного взаимопревращения антрона-9 (9a) и антранола-9 (9б) в газовой фазе и в инертных растворителях типа изооктана или бензола практически полностью смещено в сторону кетонной формы (9a). Так, в бензоле при 20 °C содержится всего лишь 0,25% енола [60, 134].



Постепенное добавление к бензольному раствору таутомера (9a) триэтиламина смещает равновесие в сторону енольной формы (9б). Этот факт можно объяснить образованием водородных связей между антранолом-9 и триэтиламином. В растворителях-ABC содержание антранола возрастает в еще большей степени и при 20 °C достигает 56,5, 58 и 61,5% в N,N-диметилформамиде, пиридине и диметилсульфоксиде соответственно [61, 134].

Особенно хорошо изучено таутомерное кето-енольное равновесие пиридинил-3-пиколил-2-кетона (10a, 10б, R=пиридил-3) [138] и *трет*-бутилпиколил-2-кетона (10a, 10б: R=*трет*-бутил) [139].



И в том и в другом случае при повышении полярности растворителя таутомерное равновесие смещается в сторону более биполярной кетонной формы (10a). Например, в 2,2,2-трифтор-

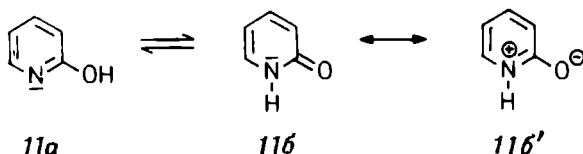
этаноле, наблюдается только кетонная форма *трет*-бутилпикол-ил-2-кетона (10а, R=*трет*-бутил) [139], а кетон (10а, R=пиридинил-3) доминирует в воде (60%) [138].

Другие примеры влияния растворителей на кето-енольное равновесие читатель может найти в работе [43].

#### 4.3.2. Влияние растворителей на другие таутомерные равновесия\*

Растворители влияют не только на кето-енольное равновесие, но и на другие равновесные таутомерные превращения, например лактам $\rightleftharpoons$ лактим, азосоединение $\rightleftharpoons$ гидразон, циклическое соединение $\rightleftharpoons$ ациклическое соединение и т. д. [62—64]. Для иллюстрации специфики таких превращений можно привести несколько примеров.

Классическими исследованиями *лактим-лактимной таутомерии* стали работы по определению параметров равновесной реакции 2-гидроксипиридин (11а) $\rightleftharpoons$ пиридон-2 (11б) [63—65, 141—145].



Методами спектроскопии поглощения в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях [65], масс-спектрометрии [65а], а также фотоэлектронной спектроскопии [65б] показано, что в условиях равновесия в газовой фазе 2- и 4-гидрокси-пиридины (а также 2- и 4-меркаптопиридины) существуют в основном в виде гидроксисоединений (или меркаптанов). В растворах наблюдается обратная ситуация. В большинстве растворителей 2- и 4-гидроксипиридины существуют преимущественно в форме пиридонового таутомера, причем константа равновесия зависит от полярности растворителя [66, 67]. Константы равновесия 2- и 4-гидроксипиридинов в газовой фазе и в растворах приведены в табл. 4.4.

Константы равновесия этих соединений в газовой фазе отличаются от их констант равновесия в водных растворах в  $10^4$  раз! Такая огромная разница между устойчивостью таутомерных форм в газовой фазе и в растворах еще раз указывает на доминирующую роль сольватации в устойчивости молекулярных структур.

\* См. также работы [62—64, 140].

Изучение равновесия (11a)  $\rightleftharpoons$  (11b) в растворителях различной полярности показало, что повышение полярности среды смещает равновесие в сторону пиридинового таутомера. Последний благодаря вкладу мезомерной формы с разделенными зарядами (11b) более полярен, чем гидроксильный таутомер. Кроме того, важную роль играет способность растворителя участвовать в образовании водородных связей, поскольку доноры водородных связей стабилизируют кетонную форму, а акцепто-

Таблица 4.4. Константы равновесия  $K_T = [\text{NH}]/[\text{OH}]$  2- и 4-гидроксипиридинов в газовой фазе и в растворах при температуре 25–30 °С (если не указана другая температура) [65, 67]

Растворитель	Константа равновесия $K_T$	
	2-гидроксипиридина	4-гидрокси- пиридина
Газовая фаза <sup>a</sup>	0,4±0,25 (определяли методом УФ-спектроскопии) <sup>b</sup> 0,5±0,3 (определяли методом ИК-спек троскопии) <sup>г</sup>	<0,1 <sup>г</sup>
Циклогексан <sup>b</sup>	1,7	—
Хлороформ <sup>b</sup>	6,0	1,3
Ацетонитрил <sup>b</sup>	148	4,6
Вода <sup>a</sup>	910	1900

<sup>a</sup> Данные из работы [65].

<sup>b</sup> Данные из работы [67].

<sup>в</sup> При 130 °С.

<sup>г</sup> При 250 °С.

ры водородных связей — гидроксильную. Например, в воде преобладает кетонный таутомер 6-хлор-4-метил-2-гидроксипиридина, а во многих других растворителях существует в основном гидроксильная форма, содержание которой в метаноле, хлороформе, диметилсульфоксиде и циклогексане составляет 67, 56, 96 и 95% соответственно [66].

Точное определение константы протомерного равновесия  $K_T$  реакции 2(4)-гидроксипиридин  $\rightleftharpoons$  2(4)-пиридон затруднено из-за самоассоциации таутомеров даже в сильно разбавленных растворах в неполярных растворителях, таких как циклогексан. Величины  $K_T$  склонных к самоассоциации таутомеров могут существенно отличаться от  $K_T$  неассоциированных изомеров [142].

Количественная модель дифференцированной сольватации в таутомерной паре гидроксипиридин-пиридон в рамках теории реакционного поля и эффектов водородных связей с привлечением методов многомерного регрессионного анализа разработана Биком и др. [141]. Неэмпирические расчеты [114] справедли-



ливо указывают на большую устойчивость в газовой фазе 2-гидроксипиридина (11а) по сравнению с пиридоном-2 (11б).

Показано, что в отличие от моногидроксипиридинов и моногидроксипиримидинов на лактам-лактимное равновесие урацилов полярность растворителя не оказывает заметного влияния [143].

В газовой фазе как 2-, так и 4-гидроксихинолины в отличие от 2- и 4-гидроксипиридинов существуют в NH-форме, т. е. в виде 2- и 4-хинолонов [145].

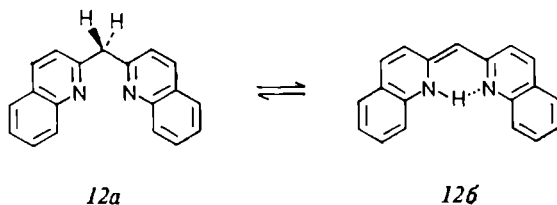
Таблица 4.5. Термодинамические параметры<sup>а</sup> таутомерного превращения (12а) → (12б) ди(хинолил-2)метана при 20 °С [68]

Растворитель	$\Delta G^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Этанол	+12,6	+9,6	-2,9
Хлороформ	+9,6	+8,4	-1,3
трет-Бутанол	+8,8	+6,7	-2,1
Бензол	+6,3	-0,4	-6,7
Тетрахлорметан	+5,4	-1,7	-7,1
N,N-Диметилформамид	+4,6	-3,3	-7,9
n-Гептан	+4,2	-6,3	-10,5
Дисульфид углерода	+2,9	-10,0	-13,0

<sup>а</sup> Принято, что энергия, передаваемая системе, положительна, а энергия, отдаваемая системой, отрицательна.

Изучалась также лактам-лактимная таутомерия гидроксамовых кислот и их O-алкильных и O-ацильных производных [146]. В твердом состоянии и в полярных растворителях гидроксамовые кислоты существуют только в виде лактамного таутомера, в то время как в неполярных растворителях частично образуется и гидроксиминный таутомер.

Ди(хинолил-2)метан в растворе существует в виде смеси таутомеров — бесцветного (12а) и окрашенного таутомера, стабилизированного водородной связью (12б), причем положение равновесия зависит от природы растворителя [68].



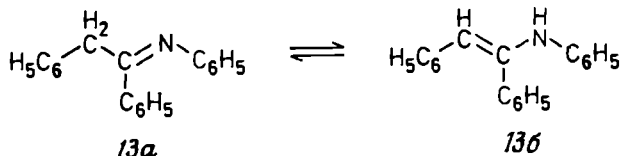
Найденные термодинамические параметры взаимопревращения таутомерных форм (12а) и (12б) приведены в табл. 4.5.

В растворителях-ДВС, например в спиртах и хлороформе, таутомерное равновесие смещено в сторону образования бесцветного изомера (12а) в большей степени, чем в других средах. Очевидно, смещение равновесия обусловлено возникновением водородных связей между (12а) и этими протонными растворителями. В апротонных растворителях  $\Delta H^\circ$  отрицательно и реакция экзотермична.

Поскольку, однако,  $\Delta G^\circ$  всегда положительно, то отрицательная величина  $\Delta H^\circ$  должна сопровождаться большим по абсолютной величине изменением энтропии; ср. уравнение (4.4).

Уменьшение энтропии при образовании окрашенного таутомера (12б) может быть обусловлено уплощением молекулы (вследствие образования мостиковой связи N—H...N) и закреплением бис-*цис*-формы (12б); напротив, в структуре (12а) обеспечено свободное вращение вокруг центральной C—C-связи. В протонных растворителях бесцветная форма (12а) уже стабилизирована за счет образования водородных связей и  $T\Delta S^\circ$  мало. Следовательно, величина  $\Delta G^\circ$  в этих растворителях больше и  $\Delta H^\circ$  положительно [68].

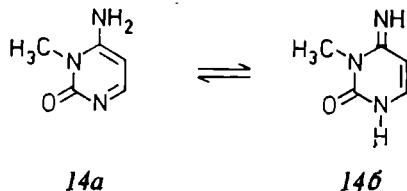
Кетимин (13а), полученный из дезоксибензоина и анилина, также в зависимости от природы растворителя способен к таутомерному превращению, называемому *имин-енаминной* таутомерией. Относительное содержание в растворе енамина (13а) последовательно возрастает при переходе от тетрахлорметана (31% при 35°C) к [D<sub>5</sub>]пиридину (47,5% при 55°C) и [D<sub>6</sub>]диметилсульфоксиду (67% при 55°C) [69]. Растворители-АВС благоприятствуют повышению содержания енаминного таутомера (13б) в силу его стабилизации водородными связями, а в менее полярных и в аполлярных растворителях равновесие смещено в сторону иминного таутомера (13а) [69].



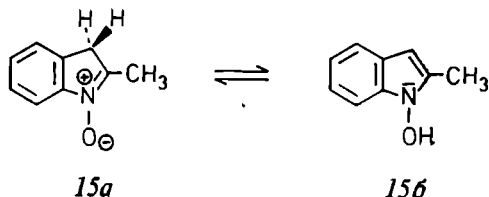
О других интересных примерах влияния растворителей на имин-енаминную таутомерию сообщали Альбрехт и др. [147], Шеффолд и др. [69а], Перес-Оссорио и др. [211].

Природа растворителя оказывает также влияние на *амино-иминную* таутомерию 3-метилцитозина (14а, б) и 1-алкиладенинов [69б]. Методами спектроскопии в ИК, УФ и видимой областях показано, что в неполярных средах (например, в 1,4-диоксане) всегда доминирует иминный таутомер типа (14б), однако повышение полярности растворителя приводит к возраста-

нию относительного содержания аминной формы (14а) и в водных растворах последняя преобладает [696]. Другие интересные примеры влияния растворителей на amino-иминное равновесие приведены в работах [148, 149].



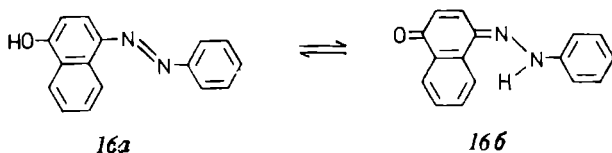
Поразительно большое влияние растворителя на положение таутомерного равновесия наблюдалось в случае *нитрон-гидроксиламинной таутомерии* 2-метилиндоленин-N-оксида (15а) и 2-метил-N-гидроксииндола (15б) [70]. Положение этого равновесия определяется протонакцепторными и протодонорными свойствами растворителя: в пиридине и ацетонитриле изомер (15а) вообще отсутствует, в тетрахлорметане содержится 33% этого изомера, а в феноле совершенно отсутствует изомер (15б). Таким образом, в зависимости от природы растворителя можно наблюдать либо чистый таутомер (15а) (в феноле), либо чистый таутомер (15б) (в пиридине).



В случае 1-гидроксibenзотриазола, аналогичного по структуре соединению (15б), положение равновесия N-оксид $\rightleftharpoons$ N-гидрокси соединения также зависит от природы растворителя; в состоянии равновесия в диметилсульфоксиде, ацетоне, формамиде и метаноле содержится приблизительно 6, 11, 18 и 26% N-оксида соответственно [218].

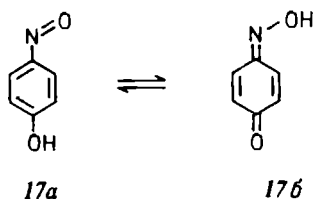
Ввиду большой практической значимости азокрасителей широко изучалась *азо-гидразонная таутомерия* азосоединений, содержащих гидроксильные группы [71, 228]. В случае 4-фенилазонафта-1 (16а) повышение полярности растворителя смещает таутомерное равновесие в сторону более полярного хинон-гидразонного таутомера (16б) [72—74, 74а, 74б, 150—154]. Кроме того, группа OH первого таутомера и группа NH второго способны образовывать водородные связи с соответствующими растворителями. В силу большей (по сравнению с NH-группой) эффективности OH-группы как донора водородных связей

эти группы будут в различной степени взаимодействовать с тем или иным растворителем. Так, образование водородных связей с растворителями-АВС (например, пиридином) должно стабилизировать главным образом азо-таутомер, а гидразонный таутомер с его основной аминогруппой должен быть более устойчивым в растворителях-ДВС, например в хлороформе или уксусной кислоте. С помощью спектроскопии в УФ и видимой об-



ластях обнаружен следующий порядок повышения доли гидразонного таутомера (16b) в зависимости от природы растворителя (в скобках указано содержание этого таутомера в мол. %): пиридин (15) < ацетон (30) < этанол (31) < метанол (40) < бензол (56) < хлороформ (79) < уксусная кислота (89) [151]. Следовательно, азо-таутомер (16a), действительно, устойчив в пиридине, ацетоне, этаноле и метаноле, а гидразонный таутомер преобладает в хлороформе и уксусной кислоте. В ряду изученных растворителей бензол занимает промежуточное положение. В N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде в силу высокой основности и диэлектрической проницаемости этих растворителей азокраситель (16) превращается в мезомерный анион [151]. Аналогичные результаты получены при изучении 4-алкилазонафтолов-1 [152]. Квантовохимические расчеты показали, что в газовой фазе азо-таутомер (16a) должен быть более устойчивым [153, 154].

4-Нитрозофенол (17a) существует в растворах в основном в виде монооксима 1,4-бензохинона (17b) практически независимо от полярности растворителя [75, 76]; так, в 95%-ном водном этаноле содержится около 83% монооксима [75], а в 1,4-диоксане и ацетоне при 20°C — около 86 и 75% соответственно [76].

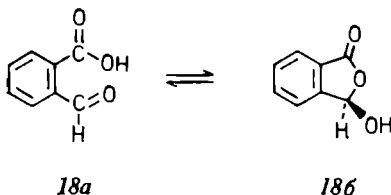


В случае 2-нитрозофенолов, например 2,4-диалкил-6-нитрозофенолов, таутомерное равновесие смещается в сторону моно-

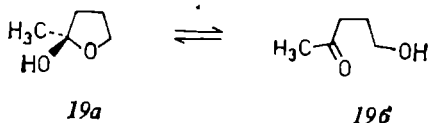
оксима 1,2-бензохинона при повышении полярности растворителя [76a].

Показано, что на обратимое таутомерное равновесие между фосфиноксидами и илидами со связью P—OH, например  $R_2P(O)CHR_2' \rightleftharpoons R_2P(OH)=CR_2'$  ( $R=C_6H_5$ ,  $R'=n-C_6H_4SO_2$ ), также влияет природа растворителя [155]. Более полярные фосфиноксиды доминируют в полярных растворителях (90% в дихлорметане при 25 °C): в то время как в растворителях-АВС, например в тетрагидрофуране, преобладают P—OH-таутомеры (около 54%).

Наконец, заслуживают упоминания четыре примера влияния растворителя на таутомерию типа *циклическое соединение*  $\rightleftharpoons$  *ациклическое соединение* [77, 210]. Равновесие между полуальдегидом фталевой кислоты (18a) и фталидом (18б), которое в декалине смещено в сторону фталида (18б) (90% при 20 °C), в растворителях-АВС сильно смещается в сторону изомера с раскрытым кольцом (всего лишь 5% фталида в диметилсульфоксиде) [78].

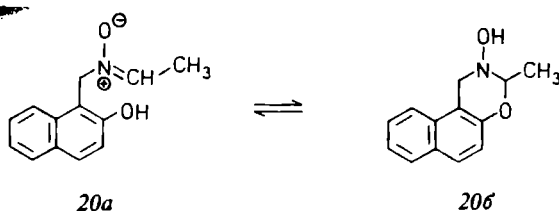


В большинстве органических растворителей содержится чуть больше линейного таутомера 5-гидроксипентанона-2 (19б), чем второго таутомера циклического полукетала (19а); так, в  $[D_{12}]$ циклогексане и в  $[D_6]$ диметилсульфоксиде содержится 55 и 61% изомера (19б) соответственно [79].

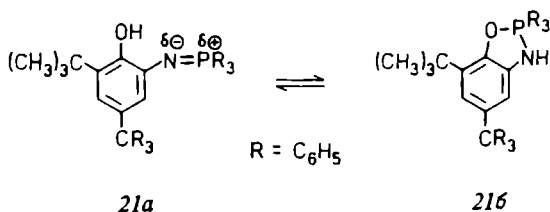


Повышение полярности растворителя в еще большей степени смещает равновесие в сторону линейного таутомера; так, в воде вообще не обнаружено циклического таутомера (19а) [79]. Этот факт особенно интересен в связи с тем, что превращение фуранозной формы сахаров в пиранозную и наоборот, осуществляющееся через промежуточную линейную структуру, также зависит от природы растворителя [80, 81, 159]. Например, арабиноза в  $[D_5]$ пиридине содержит 66% пиранозной формы ( $\alpha:\beta=33:33$ ) и 34% фуранозной формы ( $\alpha:\beta=21:13$ ), а в  $D_2O$  арабиноза состоит из 95,5% пиранозы ( $\alpha:\beta=60:35,5$ ) и 4,5% фуранозы ( $\alpha:\beta=2,5:2,0$ ) [80, 159].

Продукт гидроксиаминометилирования нафтола-2 и ацетальдегида существует в растворе в виде равновесной смеси гидроксинитрона (20а) и циклического гидроксиламина (20б). На положение равновесия влияет природа растворителя. Так, в [D<sub>6</sub>]диметилсульфоксиде и в [D<sub>4</sub>]метаноле содержится 29 и 94% гидроксинитронового изомера соответственно [80а].



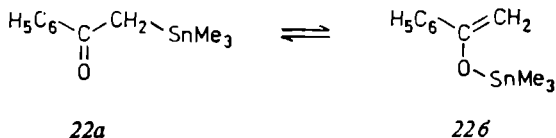
Методом спектроскопии ЯМР изучали таутомерное равновесие между (2-гидроксифенилимино)фосфораном (21а) и циклическим 1,3,2-бензоксазафосфолином (21б) в тринадцати растворителях [80б]. По сравнению с инертными растворителями (например, бензолом или ацетоном) в растворителях-АВС (например, в три-*n*-пропилаmine или диметилсульфоксиде) это равновесие смещено в сторону циклического таутомера (21б). Варьируя природу заместителей и подбирая соответствующий растворитель, в принципе можно получить или иминофосфораны, или бензоксазафосфолины [80б].



Другие интересные примеры влияния растворителей на таутомерные равновесия типа циклическое соединение  $\rightleftharpoons$  ациклическое соединение читатель может найти в работах [156—158, 210].

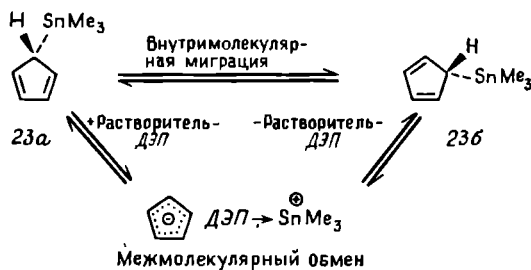
Растворители могут сильно влиять и на положение *металлотропного таутомерного равновесия* [160—163]. В  $\sigma, \sigma$ -металлотропных превращениях в отличие от прототропных таутомерных реакций мигрирует не атом водорода, а металлоорганическая группа. В зависимости от типа связи атома металла с остальной частью молекулы металлотропные реакции могут также включать  $\pi, \pi$ - и  $\sigma, \pi$ -переходы [160]. В заключительной части этого раздела будут приведены два примера  $\sigma, \sigma$ -металлотропного равновесия.

Показано, что растворитель влияет на металлотропную С→О-миграцию триметилстаннильной группы жидкого триметилфенацилолова (22а), приводящую к О-изомеру (22б) [161].



Как и предполагалось, относительная концентрация более биполярного С-изомера (22а) возрастает при повышении полярности растворителя (в скобках указаны относительная концентрация С-изомера в процентах):  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (74) < чистая жидкость (78) <  $\text{C}_6\text{H}_6$  (81) <  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (83) <  $\text{CHCl}_3$  (95) <  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (>99) [161].

Динамика миграции триметилстаннильного заместителя в циклопентадиен-1,3-илтриметилстаннине (23а) (а также в циклононатетраен-1,3,5,7-илтриметилстаннине) в менее полярных, слабо координирующих растворителях, например в тетрагидрофуране, 1,2-диметоксиэтане, хлороформе и дихлорметане, включает внутримолекулярную сигматропную реакцию, контролируемую правилами орбитальной симметрии. Добавление таких растворителей-ДЭП как гексаметилфосфотриамид или N,N-диметилформамид, как тетрагидрофурановому раствору соединения (23а) смещает равновесие в сторону образования ионной пары (23б), что облегчает последующий межмолекулярный диссоциативный обмен заместителей [162].



23б

В общем случае полярные, но не склонные к образованию координационных связей растворители облегчают внутримолекулярные металлотропные процессы. Сильно полярные растворители, обладающие способностью образовывать координационные связи (доноры электронной пары) и индуцировать гетеролиз связи металл — углерод, должны ускорять процессы, протекающие по межмолекулярному диссоциативному механизму.

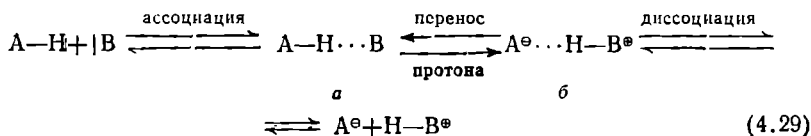
#### 4.4. Влияние растворителей на другие равновесные превращения

Растворители существенно влияют не только на таутомерное равновесие. От состава среды в большой степени зависит положение вращательного и конформационного равновесия [81—83], *цис-транс*-изомерии (*E-Z*-изомерии), валентной изомерии [84], ионизации, диссоциации и ассоциации [85] (некоторые из таких превращений были рассмотрены в разд. 2.6), комплексного равновесия [86], кислотно-основного равновесия и т. п. В этом разделе будет рассмотрено лишь несколько примеров, которые помогут понять влияние растворителей на столь различные типы равновесных превращений.

##### 4.4.1. Влияние растворителей на равновесие типа кислоты Бренстеда — основание Бренстеда\*

В разд. 3.3.1 и 4.2.1 уже рассматривались равновесия типа кислоты Бренстеда — основание Бренстеда, в которых сам растворитель участвует как кислота или как основание. В этом разделе будут приведены примеры влияния растворителей на такие реакции переноса протона, в которых растворитель непосредственно не участвует. Интерес к исследованию такого рода кислотно-основных равновесий в неводных растворителях стимулировали основополагающие работы Барроу и др. [164], изучавших кислотно-основные реакции между карбоновыми кислотами и аминами в тетрахлорметане и хлороформе.

В соответствии с уравнением (4.29) протоны могут мигрировать от кислоты Бренстеда  $A-H$  к основанию  $B$  через промежуточные ковалентный  $a$  и ионный  $b$  комплексы, стабилизированные водородной связью, в зависимости от относительной кислотности или основности  $A-H$  и  $B$  соответственно, а также от сольватирующей способности среды. Уравнение (4.29) записано в упрощенном виде, поскольку в растворах могут возникать комплексы не только типа 1:1, но и 2:1, и более сложного состава.



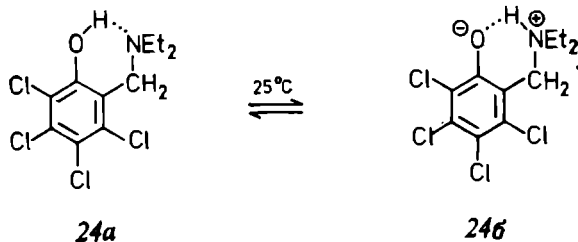
Растворитель может влиять на все три стадии уравнения (4.29) — ассоциацию, миграцию протона и диссоциацию. Поло-

\* См. также работы [8—13, 104—108, 163].

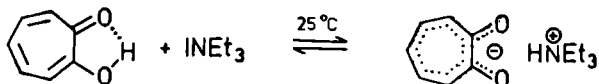


жение кислотно-основного равновесия, описываемого уравнением (4.29), определяется относительной сольватацией стабилизированных водородной связью ковалентного и ионного комплексов *a* и *b*. Образование ковалентного комплекса *a* и ионной пары *b* в результате переноса протона наблюдалось в системах 4-нитрофенол — триэтиламин [165], пикриновая кислота — триэтиламин [166], хлорзамещенные фенолы — *N*-метилпиперидин или *n*-октиламин [167], трифторуксусная кислота — пиридин [168]. При повышении полярности растворителя обратимая реакция переноса протона  $a \rightleftharpoons b$  смещается в сторону образования ионной пары *b*. В работе [209] приведены новые данные о термодинамических параметрах (*K*,  $\Delta H^\circ$ ) процессов образования стабилизированных водородными связями комплексов фенола с некоторыми основаниями в различных растворителях. Недавно опубликованы результаты изучения прочности водородных связей между ионизированными веществами (протонированными аминами и фенолятными ионами) в водных растворах [220]. Образование подобных водородных связей между находящимися в водной среде ионами происходит в условиях конкуренции с процессами образования водородных связей с молекулами воды, концентрация которой достигает 55 М.

Простым примером реакции внутримолекулярного переноса протона (когда отсутствуют стадии ассоциации и диссоциации) может служить обратимое взаимопревращение двух таутомерных форм основания Манниха (24) [169, 170], которое можно считать аналогичным соответствующим межмолекулярным комплексам между фенолами и аминами [163]. С помощью спектроскопии в ИК, УФ и видимом диапазонах показано, что повышение полярности растворителя смещает связанное с переносом протона равновесие вправо [в скобках указана относительная концентрация таутомера (24б) в %];  $\text{CCl}_4(0) < \text{CHCl}_3(15) < \text{CH}_2\text{Cl}_2(26) < \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}(30) < \text{CH}_3\text{CN}(40)$  [170]. Между  $\ln K_{\text{PT}}$  и параметром реакционного поля Онзагера  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  существует линейная зависимость, что свидетельствует о наличии неспецифических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом только в перечисленных растворителях-НДВС.

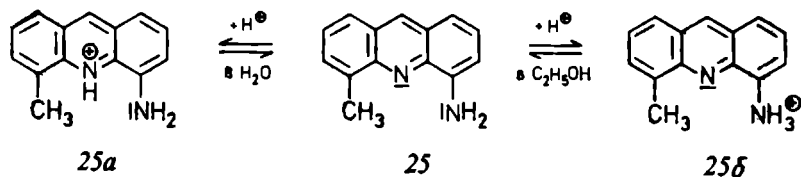


Другим довольно простым примером является кислотно-основное равновесие между трополоном и триэтиламином, изучавшееся в различных растворителях методами ИК-спектроскопии и ЯМР  $^1\text{H}$  [171]. В растворителях-НДВС (*n*-гептане,



тетрахлорметане, диэтиловом эфире, дейтерохлороформе и диметилсульфоксиде) молекула трополона отдает свой протон триэтилмину, в результате образуется ионная пара, находящаяся в равновесии с неассоциированными реагентами. Поскольку в трополоне имеется внутримолекулярная водородная связь, то стабилизированный водородной связью комплекс трополона с триэтилмином не образуется. Относительное содержание ионной пары возрастает при повышении полярности растворителя. В полярных растворителях-ДВС, например в этаноле, метаноле и воде, это связанное с переносом протона равновесие полностью смещено в сторону образования трополоната триэтиламмония [171].

В случае 4-амино-5-метилакридина (25) мы сталкиваемся со своеобразным влиянием растворителя на связанное с переносом протона региоселективное равновесие [172]. В водной соляной кислоте в результате протонирования кольцевого атома азота соединения (25) образуется соединение (25а), в то время как в системе этанол —  $\text{HCl}$  протон присоединяется преимущественно к первичной аминогруппе с образованием соединения (25б). Если же метильная группа в положении 5 отсутствует (т. е. исходным соединением является 4-аминоакридин), то и в той и в другой среде протонируется только кольцевой атом азота.



Очевидно, обусловленные 5-метильной группой пространственные затруднения препятствуют сольватации  $\text{NH}^+$ -формы (25а) этанолом и тем самым способствуют протонированию более доступной 4-аминогруппы. В воде протонирование кольцевого атома азота и сольватация образующейся  $\text{NH}^+$ -формы (25а) меньшими молекулами воды могут осуществляться и при наличии метильной группы [172].

#### 4.4.2. Влияние растворителей на равновесие типа кислота Льюиса — основание Льюиса\*

Разд. 2.2.6 и 2.6 были посвящены таким равновесным превращениям кислот и оснований Льюиса, в которых непосредственно участвует растворитель, выполняющий роль льюисовой кислоты (растворители-АЭП) или льюисова основания (растворители-ДЭП). В этот раздел включены некоторые недавно описанные примеры влияния растворителей на равновесие типа льюисова кислота — льюисово основание, в котором растворитель непосредственно не участвует в реакции, а является всего лишь взаимодействующей с реагентами средой.

Уравнение (4.30), формально аналогичное уравнению (4.29), упрощенно описывает реакцию между кислотой Льюиса  $A^{\ominus}$  и основанием Льюиса  $|B^{\ominus}$ , в которой промежуточно образуется контактная ионная пара (ее иногда можно рассматривать как комплекс ДЭП — АЭП); в результате реакции возникает ковалентный ионоген  $A-B$  [см. также уравнение (2.13) в разд. 2.6].

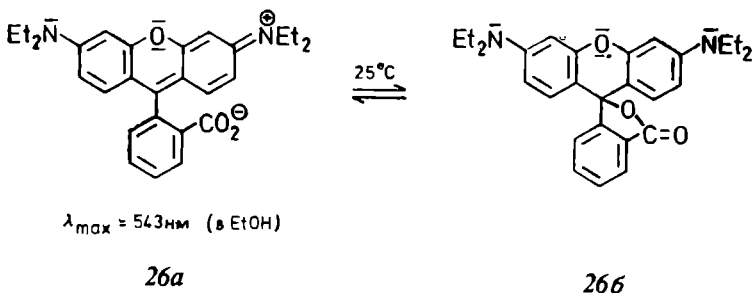


Положение этого равновесия зависит от электрофильности или нуклеофильности  $A^{\ominus}$  или  $|B^{\ominus}$  соответственно, а также от сольватирующей эффективности среды. Растворитель может влиять как на ассоциацию, так и на перенос электрона (или, в случае обратной реакции, на стадии ионизации и диссоциации). Положение равновесия, описываемого уравнением (4.30), с участием кислоты и основания Льюиса зависит главным образом от относительной сольватации ионного *а* и ковалентного *б* соединений.

Простая *внутри*молекулярная реакция между кислотой Льюиса и основанием Льюиса (когда отсутствует стадия ассоциации) наблюдается в случае ксантенового красителя родамина В, который существует в растворах или в виде окрашенного в красный цвет цвиттериона (26а), или в виде бесцветного лактона (26б) [175, 221, 222]. В растворителях-НДВС, например в диметилсульфоксиде, *N,N*-диметилформамиде, 1,4-диоксане, пиридине и гексаметилфосфотриамиде, родамин В образует совершенно бесцветные растворы, что свидетельствует о наличии только лактонной формы (26б). Протонные растворители стабилизируют интенсивно окрашенный цвиттерион, сдвигая рав-

\* См. также работы [106—108, 173, 174].

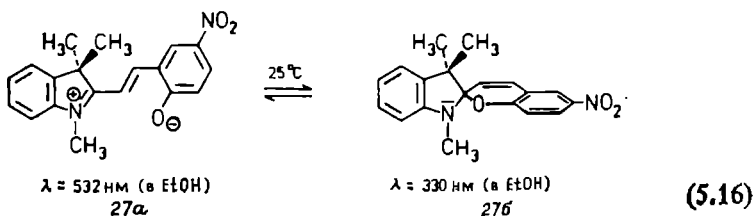
новесие в сторону его образования [в скобках указана концентрация (26a) в % %]:  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  (1,6)  $< n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (65,2)  $< \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (70,6)  $< \text{H}_2\text{O}$  (81,5)  $< \text{HCONH}_2$  (88,5)  $< \text{CH}_3\text{OH}$  (89,2)  $< \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (94,6) [221]. Наличие гидроксильных групп



оказывает настолько сильное влияние на превращение (266) в (26a), что при контакте с бесцветным раствором (266) белая полоска целлюлозы окрашивается в красный цвет [175]. Добавление кислот к растворам родамина В в растворителях-НДВС или в протонных средах приводит к образованию интенсивно окрашенного катиона ( $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$  в этаноле [222]) в результате протонирования карбоксилатной группы соединения (26a) [221, 222].

Аналогичное зависящее от природы растворителя внутримолекулярное равновесие между льюисовой кислотой и льюисовым основанием (лактонной и цвиттерионной формами) было обнаружено в случае ксантеновых красителей флуоресцеина и эозина [176].

Другим важным примером внутримолекулярного равновесия между льюисовой кислотой и льюисовым основанием является бесцветный спиропиран (276), который в растворах находится в равновесии с окрашенной цвиттерионной формой (27a) [99].



Приведенные в табл. 4.6 термодинамические данные показывают, что константа равновесия  $(27a) \rightleftharpoons (276)$  изменяется в предсказываемом теорией направлении; повышение полярности рас-

творителя сопровождается повышением степени ионизации и монотонным снижением изменения энергии Гиббса.

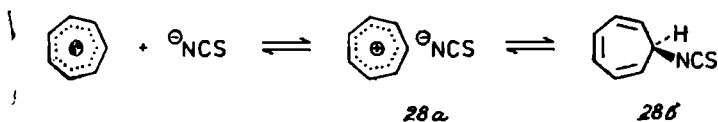
Наблюдаемое во всех растворителях отрицательное изменение энтропии является следствием упорядочения молекул растворителя вблизи цвиттерина. Полярные растворители сами по себе более структурированы, чем аполярные, поэтому в более полярных растворителях типа этанола отрицательное изменение энтропии меньше по абсолютной величине.

Таблица 4.6. Термодинамические параметры внутримолекулярной реакции (27а)  $\rightleftharpoons$  (27б) при 25°C [99]

Растворитель	$K \cdot 10^5$ <sup>a</sup>	$\Delta G^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T\Delta S^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Бензол	4,1	25,1	18,4	-6,7
Хлороформ	9,8	22,6	2,2	-20,0
Ацетон	134	16,3	7,5	-8,8
Этанол	843	11,7	8,8	-3,0

<sup>a</sup>  $K = [(27a)] / [(27b)]$ .

Другой показательный пример межмолекулярной реакции между льюисовой кислотой и льюисовым основанием — это обратимое взаимодействие тропилиевого и изотиоцианатного ионов, протекающее через промежуточную контактную ионную пару (28а) с образованием 7-изотиоцианатоциклогептатриена (28б) [177].



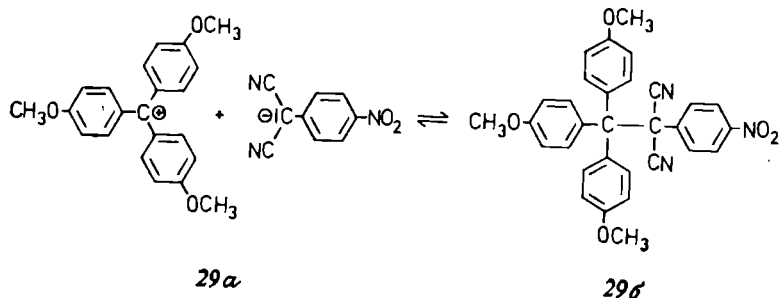
Методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в растворах были непосредственно обнаружены как ионная, так и ковалентная формы тропилийизотиоцианата. В дейтерохлороформе и диэтиловом эфире при температуре ниже  $-10^\circ\text{C}$  существует исключительно ковалентная форма (28б). Повышение температуры и полярности растворителя [добавление  $\text{CD}_3\text{CN}$  к раствору соединения (28б) в  $\text{CDCl}_3$ ] сопровождается увеличением относительной концентрации ионного соединения (28а). В чистом ацетонитриле преобладает ионная форма (28а). Методами ЯМР и абсорбционной спектроскопии в УФ и видимом диапазоне получены свидетельства в пользу того, что в полярных растворителях ионная форма представляет собой контактную ионную пару (в частности, этими методами было обнару-

жено специфическое поглощение, связанное с переносом заряда между изотиоцианатным и тропилиевым ионами). Соответственно энергия Гиббса активации неупорядоченной миграции изотиоцианатной группы вокруг циклогептатриенового кольца снижается при повышении полярности растворителя [177], т. е. полярные растворители стабилизируют не только ионную форму (28a), но и ее предшественника — биполярный активированный комплекс.

Аналогичные результаты были получены при изучении равновесия в другой системе типа кислота Льюиса — основание Льюиса, а именно в системе ионный тропилийазид — ковалентный 7-азидоциклогептатриен [178]. И здесь в менее полярных растворителях, например в дейтерохлороформе и даже в  $[D_6]$ ацетоне, вообще не удалось обнаружить тропилиевый и азидный ионы. Биполярный жидкий диоксид серы, однако, вызывает полную ионизацию даже при низкой температуре ( $-70^\circ\text{C}$ ).

В рассмотренных примерах речь шла о гетеролизе С—О или С—N-связей. В заключение будет приведен пример, описывающий влияние растворителей на реакцию типа кислота Льюиса — основание Льюиса между карбокатионом и карбанионом, образующимися при гетеролизе непрочной С—С-связи (см. также в разд. 2.6).

В поисках хорошо сбалансированных равновесных смесей свободных ионов (или ионных пар) и нейтральных ковалентных продуктов с образованием С—С-связи в растворе было изучено множество сочетаний карбениевых ионов (с делокализованным зарядом) с карбанионом [179]. В конце концов наиболее показательным оказалось равновесие между анионом (4-нитрофенил)малононитрила и катионами трианизилметила [179] или трифенилциклопропена [180]. Равновесие между анионом (4-нитрофенил)малононитрила и катионом трифенилциклопропена обсуждалось в разд. 2.6 в качестве примера влияния растворителя на реакции ионизации. Первую из упомянутых реакций можно описать следующим уравнением:



В  $[D_2]$ дихлорметановом растворе при комнатной температуре содержится 70% ионной формы (29а) и 30% ковалентно-связанной формы (29б). При уменьшении полярности растворителя равновесие смещается в правую сторону [в скобках указана относительная концентрация (29б) в %]:  $CD_2Cl_2$  (30а)  $< CD_3CN$  (55)  $< CD_3COCD_3$  (85)  $< (CD_2)_4O$  (100). В  $[D_8]$ тетрагидрофурановом растворе присутствует только ковалентно-связанная форма (29б) [179].

#### 4.4.3. Влияние растворителей на конформационное равновесие\*

Растворители оказывают очень сильное влияние на различные конформационные и вращательные равновесия [83, 181—184]. Поскольку разность энергии Гиббса для различных конформеров одного соединения составляет всего лишь от 0 до 13 кДж·моль<sup>-1</sup>, а энтальпия сольватации полярных молекул имеет по меньшей мере такую же (а часто намного большую) величину, то среда может оказывать очень сильное влияние на кон-

*Таблица 4.7.* Влияние растворителей на относительные населенности ротамеров [указана молярная доля (30б) в %] и изменение стандартной молярной энергии Гиббса в ходе конформационного превращения (30а)  $\rightleftharpoons$  (30б) хлорацетальдегида при 36 °С [87]

Растворитель	x (30б), %	$\Delta G^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> для (30а) $\rightleftharpoons$ (30б)
транс-Декалин	44	-1,26
Циклогексан	45	-1,30
Тетрахлорметан	47	-1,46
Хлороформ	55	-2,34
Бензол	58	-2,68
Дихлорметан	61	-2,97
Ацетон	72	-4,18
Ацетонитрил	76	-4,60
N,N-Диметилформамид	79	-5,23
Диметилсульфоксид	84	-6,07
Формамид	85	-6,28

формационное равновесие. Часто тот или иной конформер преобладает в одной среде, но оказывается минорным компонентом в другой. В частности, уже давно было установлено правило, в соответствии с которым конформер (ротамер) с большим дипольным моментом преобладает в среде с более высокой диэлектрической проницаемостью [83].

Как показывают приведенные в табл. 4.7 данные, стандартная молярная энергия Гиббса *вращательного* равновесия

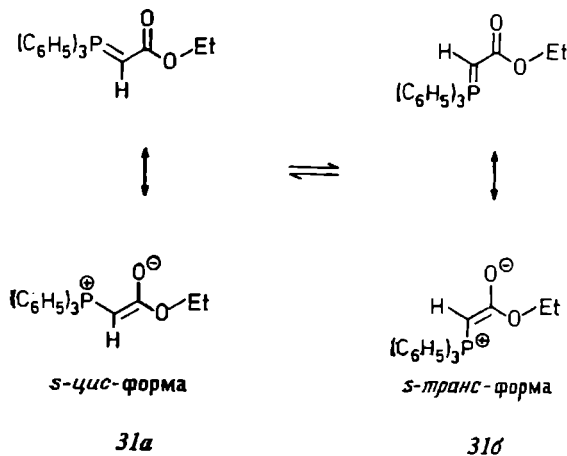
\* См. также работы [81—83, 181—184].

(30а)  $\rightleftharpoons$  (30б) хлорацетальдегида в очень сильной степени зависит от природы растворителя [87].



Кроме того, представленные в табл. 4.7 данные свидетельствуют о том, что по мере повышения полярности растворителя относительная концентрация более биполярного ротamera (30б) заметно возрастает. В насыщенных углеводородах (наименее полярных из изученных растворителей) ротaмер (30б) энергетически выгоднее ротamera (30а) всего лишь примерно на 1,3 кДж·моль<sup>-1</sup>, а в формамиде (наиболее полярном из изученных растворителей) — уже приблизительно на 6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Это и понятно, если учесть, что дипольный момент ротamera (30б) больше дипольного момента ротamera (30а) [87].

В качестве другого интересного примера, характеризующего влияние среды на конформационное равновесие, рассмотрим вращательное равновесие этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана (31а)  $\rightleftharpoons$  (31б). При повышении полярности растворителя это равновесие смещается в сторону образования *s-транс*-изомера (31б), о чем свидетельствуют приведенные в табл. 4.8 константы равновесия.



В *s-цис*-ротaмере (31а) сила взаимодействия между P<sup>⊕</sup> и O<sup>⊖</sup> максимальна. Повышение диэлектрической проницаемости рас-



творителя уменьшает силу взаимного притяжения разноименных зарядов, что приводит к росту населенности *s-транс*-ротамера (31б). Отклонение от этого правила обнаружено в случае хлороформа ( $\epsilon_r=4,8$ ), в котором населенность *s-транс*-ротамера выше, чем в более полярных ацетонитриле ( $\epsilon_r=37,5$ ) и нитрометане ( $\epsilon_r=35,9$ ). Очевидно, причина такого отклонения связана с образованием водородных связей между молекулами хлороформа и несущими отрицательный заряд атомами кислорода фосфорана. Добавление к хлороформу растворите-

Таблица 4.8. Константы равновесия реакции (*s-цис*)-(*s-транс*)-изомеризации (31а)  $\rightleftharpoons$  (31б) этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана в различных растворителях при температуре от  $-10$  до  $0^\circ\text{C}$  [95]

Растворитель (дейтерированный)	$K = [s\text{-цис}]/[s\text{-транс}]$
Тетрахлорметан	6,2
Бензол	5,9
Нитрометан	2,4
Ацетонитрил	2,3
Хлороформ	1,8
Хлороформ — метанол (5 : 1)	0,83
Хлороформ — LiBr	0,57

ля-ДВС, например метанола, повышает степень изомеризации *s-цис*  $\rightarrow$  *s-транс*, а в присутствии чрезвычайно полярного бромида лития относительная концентрация *s-транс*-изомера возрастает еще больше [95]. Аналогичные результаты получены и при изучении формилбензилидентрифенилфосфорана [96].

В последние годы детально изучено также влияние растворителей на вращательное равновесие фурфурола [185], N,N-диметиламидов фуроевой и теиевой кислот [186], бензилмоноаминов [187], метиловых эфиров 2-, 3- и 4-фторбензойных кислот [188].

Среда оказывает значительное влияние и на конформационную изомерию алициклических соединений [80—83, 182, 184].

Интересным примером могут служить конформационные превращения (+)-*транс*-2-хлор-5-метилциклогексанона (32). При переходе от воды к *n*-гептану изменяется знак эффекта Коттона в его спектре дисперсии оптического вращения (молекулярное вращение при 330 нм равно  $+382$  и  $-1486^\circ$  соответственно) [189]. Это явление можно объяснить равновесием между диаксиальной и диэкваториальной конформациями

(32a)  $\rightleftharpoons$  (32б), которое в гептане сильнее смещено влево, чем в воде.



Благодаря тому что в *ee*-конформере (32б) дипольные векторы С=О и С—Cl почти параллельны, он должен иметь больший результирующий дипольный момент и поэтому должен лучше сольватироваться в полярных растворителях. В неполярных растворителях электростатическое отталкивание между экваториальными диполями С=О и С—Cl в (32б) обуславливает невыгодность этой конформации, и молекула трансформируется в *aa*-конформер (32a) несмотря на то, что для него характерно отталкивание несвязанных аксиальных заместителей [189].

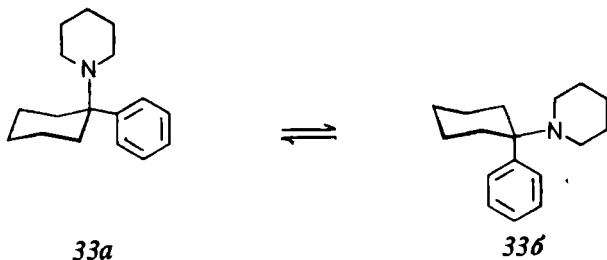
Как правило, аналогичные результаты получали и в случае других производных циклогексанола, в том числе 4-метоксициклогексанола [94a], мостикового 4-оксациклогексанола [94б], 2- и 4-галогенциклогексанонов [190], 2-хлорциклогексанола [191]. Изменение энергии Гиббса в результате (*e*→*a*)-превращения 4-метоксидиклогексанола определяли в 34 растворителях. Соответствующее равновесие также зависит от природы растворителя, причем аксиальный конформер более устойчив во всех растворителях, за исключением наиболее полярных растворителей-ДВС [94a]. Интересно отметить, что хотя экваториальный конформер является наименее биполярным, он лучше стабилизируется полярными растворителями, чем аксиальный; это объясняется большим квадрупольным моментом экваториального конформера [197].

В случае диаксиально-диэкваториального равновесия *транс*-1,2-дигалогенциклогексанов (без заместителей или несущих 4-*трет*-бутильную группу) природа среды также оказывает заметное влияние на  $\Delta G^\circ$  (*aa*→*ee*), изменяющееся приблизительно от 4 кДж·моль<sup>-1</sup> в аполлярных растворителях до примерно -2 кДж·моль<sup>-1</sup> в полярных растворителях [90—94, 192—194], что объясняется резкими различиями в дипольных моментах двух конформеров. В общем случае более биполярный диэкваториальный изомер преобладает в полярных растворителях.

Интересно отметить также сильное влияние растворителей на конформацию фенциклидина (33) — лекарственного препа-

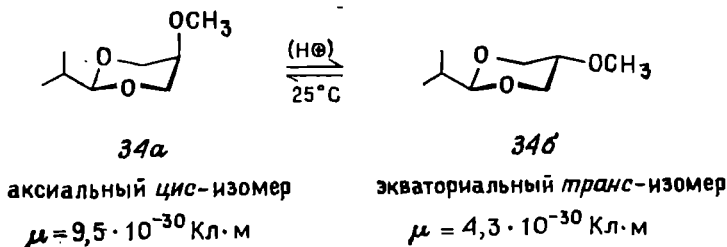
рата, применявшегося ранее в качестве анестезирующего средства, но позднее запрещенного из-за галлюциногенного эффекта [195].

В полярных растворителях-НДВС, например в  $[D_6]$ ацетоне и  $[D_3]$ ацетонитриле, равновесие смещено влево в большей степени, чем в менее полярном  $[D_2]$ дихлорметане. При переходе от  $CD_2Cl_2$  к растворителю-ДВС ( $CD_2Cl_2-CD_3OD$ , 1:2 по объему) равновесие сильно смещается вправо. Отношение (33б)/(33а) изменяется от 99:1 в  $CD_2Cl_2-CD_3OD$  при  $-80^\circ C$  до 1:1 в  $CD_3COCD_3-CD_3CN$  при комнатной температуре. Очевидно, в растворителях-ДВС конформер (33б) с экваториально расположенным пиперидиновым кольцом стабилизируется водородными связями; аналогичный процесс стабилизации конформации с аксиальным пиперидиновым кольцом (33а) затруднен из-за пространственных препятствий. Следовательно, можно предположить, что этот лекарственный препарат изменяет свою пространственную структуру и при транспорте через клеточную мембрану [195].



В заключительной части этого раздела рассмотрим тщательно изученные аксиально-экваториальные конформационные превращения одного гетероциклического насыщенного соединения.

Изменение стандартной энергии Гиббса в катализируемом кислотами равновесном *цис*—*транс*-превращении 2-изопропил-5-метокси-1,3-диоксана (34а и 34б соответственно) определяли



в 17 различных растворителях (табл. 4.9) [89]. Изучение при-

веденных в табл. 4.9 данных показывает, что относительное содержание аксиального *цис*-изомера (34а) с большим дипольным моментом возрастает при повышении полярности растворителя. В наиболее полярном из изученных растворителей ацетонитриле величина  $\Delta G^\circ$  практически равна нулю. В указанном отношении бензол, толуол, хлороформ, дихлорметан и метанол ведут себя так, как если бы они были более полярными, чем это следует из величин их диэлектрической проницаемости. Особенно трудно объяснить отклонения, наблюдаемые в случае хлороформа (подробнее эта проблема обсуждается в работе [89]).

Таблица 4.9. Зависимость изменения стандартной молярной энергии Гиббса *цис*—*транс*-изомеризации 2-изопропил-5-метоксн-1,3-диоксана в реакции (34а)  $\rightleftharpoons$  (34б) ( $K=[\text{транс}]/[\text{цис}]$ ) при 25°C от природы растворителя [89]

Растворитель	$\Delta G^\circ_{\text{осн}_3}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Растворитель	$\Delta G^\circ_{\text{осн}_3}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
n-Гексан	-4,44	1,1,1-Трихлорэтан	-2,43
Циклогексан	-4,31	Ацетон	-1,42
Тетрахлорметан	-3,77	Нитробензол	-0,84
1,3,5-Триметилбензол	-3,64	Дейтерохлороформ	-0,79
грет-Бутилбензол	-3,47	Хлороформ	-0,67
Диэтиловый эфир	-3,47	Дихлорметан	-0,42
Толуол	-2,97	Метанол	-0,13
Тетрагидрофуран	-2,72	Ацетонитрил	+0,04
Бензол	-2,47		

Однако в большинстве случаев обнаружены хорошие корреляции между величинами  $\Delta G^\circ_{\text{осн}_3}$  и другими зависящими от растворителя параметрами, такими, как максимумы поглощения сольватохромных красителей, константы скорости реакции с участием биполярных активированных комплексов и др. [89]. В связи с этим предлагалось использовать величины  $\Delta G^\circ_{\text{осн}_3}$  растворителей как меру их полярности, позволяющую предсказывать влияние среды на скорости других равновесных и неравновесных превращений [89] (см. разд. 7.2).

Показано, что растворители влияют и на так называемый *аномерный эффект*, т. е. на преимущественно аксиальное положение полярных заместителей, если последние связаны с атомом углерода, соседним с гетероатомом шестичленного гетероцикла [83]. Недавно опубликованы интересные примеры такого влияния на *транс*-2,3-бис(триметилсилокси)- и *транс*-2,3-бис(*трет*-бутокси)-1,4-диоксаны, а также на соответствующие 2,5-дизамещенные 1,4-диоксаны. Как это ни удивительно, конформационное равновесие между диэкваториальным и диакси-

альным конформерами этих соединений при повышении полярности растворителя смещается в противоположную сторону [217]. Следовательно, в отличие от общепринятой точки зрения по крайней мере в случае некоторых из соединений указанного типа полярные растворители могут усиливать аномерный эффект [217].

Неоднократно предпринимались попытки, опираясь на физические параметры растворенных веществ и растворителей, рассчитать относительные энергии конформеров в растворе с тем, чтобы разработать теоретические методы или математические модели, способные предсказывать влияние растворителей на конформационное равновесие [83, 88, 182, 188, 190, 192, 196—198]. Для этой цели использовали квантовохимические расчеты (см. например, работу [198]), методы статистической механики и молекулярной динамики (см., например, работу [182]), методы прямого расчета диполь-дипольных взаимодействий (см., например, работу [83]), а также методы реакционного поля, базирующиеся на теории Онзагера [199] о поведении биполярных молекул в конденсированной фазе (см., например, работы [83, 88, 188, 190, 194, 197]). В общем случае эти методы позволяют количественно описать влияние растворителей на конформационное равновесие в отсутствие специфического взаимодействия растворителя с растворенным веществом.

В методе реакционного поля электростатическую стабилизацию молекулы растворенного вещества радиусом  $r$  с дипольным моментом  $\mu$ , расположенную в центре сферической полости растворителя, рассматриваемого как однородный диэлектрик с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , выражают уравнением (4.31) (где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума):

$$\Delta G_{\text{сольв}}^{\circ} = G_{\text{пар}}^{\circ} - G_{\text{раствор}}^{\circ} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \frac{\mu^2}{r^3} \quad (4.31)$$

Тогда разность между изменениями энергии Гиббса процессов сольватации  $\Delta G_{\text{сольв}}^{\circ}$  двух изомеров, находящихся в состоянии равновесия ( $A \rightleftharpoons B$ ), можно описать уравнением (4.32), если принять, что радиусы  $A$  и  $B$  одинаковы:

$$\Delta \Delta G_{\text{сольв}}^{\circ} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \left( \frac{\mu_A^2}{r^3} - \frac{\mu_B^2}{r^3} \right) \quad (4.32)$$

Уравнение (4.32) качественно правильно предсказывает большую устойчивость более полярного изомера в более полярной среде. Однако выполненные с помощью этого уравнения количественные расчеты влияния растворителей на конформационное равновесие приводят к результатам, существенно завышенным по сравнению с экспериментальными данными [182]. Оче-

видно, что эта математическая модель нуждается в серьезной доработке с тем, чтобы в ней были учтены и другие факторы, например обратная поляризация растворенного вещества собственным реакционным полем, влияние квадрупольного момента молекул растворенного вещества на реакционное поле [197] и т. п. В теории реакционного поля игнорируются и специфические взаимодействия растворителя с растворенным веществом, проявляющиеся, например, в растворителях-ДВС. С более детальным обсуждением этой проблемы читатель может ознакомиться в работах [83, 182].

Найденную только эмпирическим путем корреляцию между  $\Delta\Delta G^\circ_{\text{сольв}}$  и полярностью растворителя для равновесия типа  $A \rightleftharpoons B$  отражает следующая параболическая зависимость:

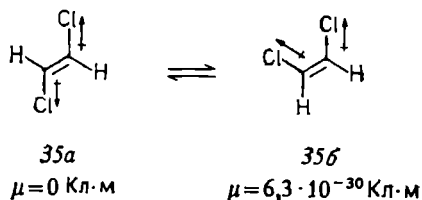
$$\Delta\Delta G^\circ_{\text{сольв}} = A + B\sqrt{C - X} \quad (4.33)$$

где  $X = (\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ , а  $C = \lim X$  при  $\epsilon_r \rightarrow \infty$ , в большинстве случаев  $C = 0,5$  [196].

Если  $X = 0$ , то параметр  $A$  можно рассматривать как  $\Delta\Delta G^\circ_{\text{сольв}}$  для растворителя с бесконечно большой поляризуемостью, а параметр  $B$  можно считать мерой реакции равновесия на изменение полярности растворителя. Уравнение (4.33) успешно применяли при изучении различных конформационных и таутомерных равновесий [196].

#### 4.4.4. Влияние растворителей на равновесие *цис* — *транс*- или (E) — (Z)-изомеризации\*

Одним из простейших примеров равновесной *цис-транс*-изомеризации [(E) — (Z)-изомеризации] является взаимопревращение *транс*- и *цис*-1,2-дихлорэтен (35а и 35б соответственно). В газовой фазе при 185°C в равновесной смеси содержится 63,5% термодинамически более устойчивого *цис*-изомера (35б) [201].



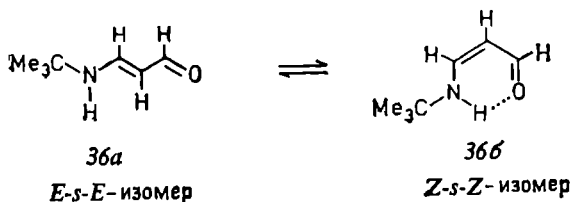
Из-за высокого активационного барьера реакций *цис-транс*-изомеризации при углерод-углеродной двойной связи (около 180 кДж·моль<sup>-1</sup> [200]) часто не представляется возможным не-

\* См. также работу [200].

посредственно определить параметры некаталитических термических равновесных реакций в растворе. Однако относительную устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтена в различных растворителях удалось определить калориметрически (путем измерения теплот растворения) [202]. Этим методом неожиданно было установлено, что растворители оказывают примерно одинаковое влияние на оба изомера, хотя молекула *цис*-изомера биполярна, а дипольный момент *транс*-изомера равен нулю. Следовательно, на положение этого *цис-транс*-равновесия природа растворителя влияет мало.

Одна из причин этого на первый взгляд неожиданного результата заключается в том, что основной вклад (вероятно, 70—90%) во взаимодействия молекул дихлорэтена с растворителем вносят дисперсионные (лондоновские) силы, примерно равные для *цис*- и *транс*-изомеров. Другая важная причина заключается в роли электрических моментов высших порядков; действительно, *транс*-изомер обладает квадрупольным моментом и для *цис*-изомера также характерны моменты с порядком больше 2. Расчеты взаимодействий молекул *цис*- и *транс*-изомеров с растворителем с помощью модели реакционного поля позволили сделать вывод о том, что квадрупольный вклад в случае *транс*-изомера сравним с биполярным вкладом в случае *цис*-изомера. Подчеркивалось, что пренебрежение взаимодействиями растворенных веществ с растворителем с участием электрических моментов порядка выше 2 может привести к совершенно неправильным выводам [202].

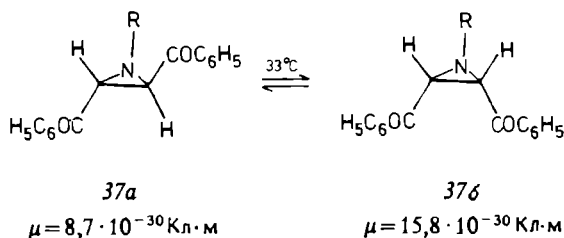
В отличие от *цис*- и *транс*-изомеров активационный барьер, разделяющий *s-цис*- и *s-транс*-изомеры, обычно невелик (около 40—50 кДж·моль<sup>-1</sup>); изменение энергии Гиббса в реакциях *s-цис-s-транс*-изомеризации также мало (обычно от 4 до 20 кДж·моль<sup>-1</sup>). В качестве примера рассмотрим сравнительно легко контролируемую *цис-транс*-изомеризацию 3-*трет*-бутил-аминопропеналя (36) [203].



Как свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, этот винилог амида существует в виде *E-s-E*-изомера в полярных растворителях, например в [D<sub>4</sub>]метаноле, и в виде смеси *Z-s-Z*- и *E-s-E*-изомеров в неполярных растворителях типа дихлороформа [30% (36a) и 70% (36b)]. Как и ожидалось,

более биполярный *E-s-E*-изомер устойчивее в полярных растворителях (дипольный момент родственного по структуре *E-s-E*-диметиламинопропеналя равен  $21 \cdot 10^{-30}$  Кл·м).

В заключительной части этого раздела рассмотрим *цис-транс*-изомеризацию гетероциклоалканов. С помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  определены относительные концентрации *цис*- и *транс*-изомеров 2,3-дibenзоил-1-бензилазиридина (37) ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) по достижении катализируемого основаниями равновесия при  $33^\circ\text{C}$  в различных растворителях [97].



Промежуточными соединениями в этой изомеризации являются *цис*- и *транс*-изомеры линейного азометинида, образующегося путем конротаторного расщепления C—C-связи кольца [98]. Приведенные в табл. 4.10 константы равновесия, изменяющиеся от 5,25 в диметилсульфоксиде до 0,32 в *трет*-бутаноле,

Таблица 4.10. Константы равновесия и относительные концентрации изомера (37b) в катализируемой основаниями *цис-транс*-изомеризации (37a)  $\rightleftharpoons$  (37b) 2,3-дibenзоил-1-бензилазиридина в различных растворителях при  $33^\circ\text{C}$  [97]

Растворитель	Концентрация (37b), %	$K = [\text{цис}]/[\text{транс}]$
<i>трет</i> -Бутанол	24	0,32
Этанол	45	0,82
Метанол	62	1,63
Диметилсульфоксид	84	5,25

приблизительно соответствуют изменению полярности в ряду изученных растворителей. Более биполярный *цис*-азиридин (37b) более устойчив в полярных растворителях, а для менее биполярного *транс*-азиридина (37a) справедлива обратная закономерность. В метаноле отношение концентраций изомеров равно 1,63 (что соответствует содержанию 62% *цис*-изомера); эта величина хорошо согласуется с найденным в другом экспе-

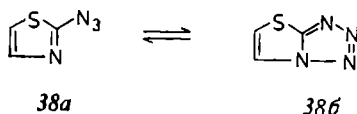


рименте отношением растворимостей (1,50, что соответствует 60% *цис*-изомера). Почти идеальное совпадение отношений растворимостей для двух изомеров и констант их равновесия может служить примером давно известного правила [37]; см. также табл. 4.3 и уравнение (4.24).

#### 4.4.5. Влияние растворителей на равновесную валентную изомеризацию\*

В реакциях валентной изомеризации так называемые валентные изомеры взаимопревращаются путем простой реорганизации нескольких связывающих электронов без миграции атомов. Поскольку валентные изомеры могут иметь различные структуры и, следовательно, разные физические свойства (например, дипольные моменты), можно ожидать, что природа растворителя будет влиять на положение равновесия между невырожденными изомерами.

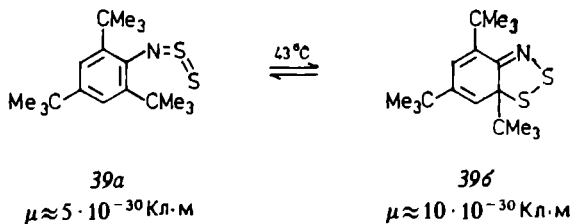
Так, методом ЯМР  $^1\text{H}$  показано, что среда оказывает большое влияние на *азид-тетразольное* равновесие тиазола [2,3-*e*]-тетразола (386) [100].



В газовой фазе и в неполярных растворителях, например в тетрахлорметане и бензоле, 2-азидотиазол (38a) более устойчив, а в таких полярных растворителях, как диметилсульфоксид и гексаметилфосфотриамид, преобладает бициклический валентный изомер (386) [100]. Эти данные согласуются с меньшей величиной дипольного момента фенилазида ( $\mu = 5,2 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) по сравнению с циклическим 1,2,3-бензотриазолом ( $\mu = 13,7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Аналогичные результаты получены при изучении валентных изомеров 3-азидопиразиноксида-1 [204].

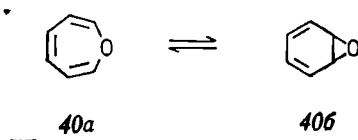
Вызывает интерес и равновесие в растворе между 2,4,6-трет-бутил-N-тиосульфанилином (39a) и его валентным изомером (39б); следует подчеркнуть, что в твердом состоянии это соединение существует в виде одного изомера (39б) [205]. На отношение концентраций изомеров (39б)/(39a) большое влияние оказывает природа растворителя: в *n*-гексановом растворе содержится 86% изомера (39б), а в ацетонитриле 96%.

\* См. также работу [84].



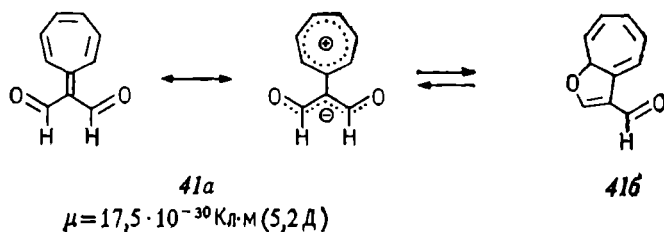
В полярных растворителях относительная концентрация циклического изомера (39б) возрастает, что обусловлено главным образом его большим дипольным моментом [205]. Этот факт особенно интересен в связи с тем, что в изомере (39б) нарушена ароматичность бензольного кольца.

В случае валентной изомеризации оксепин (40а)  $\rightleftharpoons$  бензол-оксид (40б) методом спектроскопии в УФ и видимом диапазонах



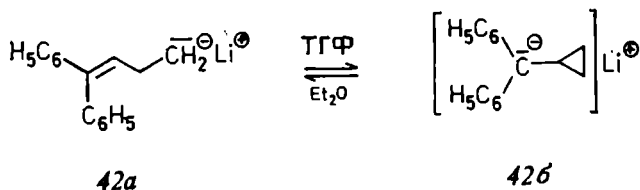
обнаружено, что в изооктане относительная концентрация бензол-оксида составляет только 30%, в то время как в водном метаноле (85:15 по объему) она возрастает приблизительно до 90% [101]. При повышении полярности растворителя это равновесие смещается в сторону более биполярного бензол-оксида, что согласуется с квантовохимическими расчетами методом МПДП [206], которые показали, что в газовой фазе изомер (40а) устойчивее изомера (40б), а в полярных средах более стабилен бензол-оксид (40б).

Недавно изучена также обратимая валентная изомеризация между биполярным 8,8-диформилгептафудьвеном (41а) и менее биполярным 8аН-циклогепта[b]фуранкарбальдегидом-3 (41б) [212]. Методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  удалось обнаружить только изомер (41а). В менее полярных растворителях,



например в пердеитерированных ацетонитриле, ацетоне и бензоле, мольная доля (41а) уменьшается до 69, 58 и 54% соответственно, а в тетрахлорметане уже преобладает менее биполярный изомер (41б), относительная концентрация которого достигает 63% [212].

Наконец, как удивительный пример влияния растворителя на валентную изомеризацию следует упомянуть и аллилкарбинил-циклопропилкарбинильную перегруппировку (42а)  $\rightleftharpoons$  (42б) [207].



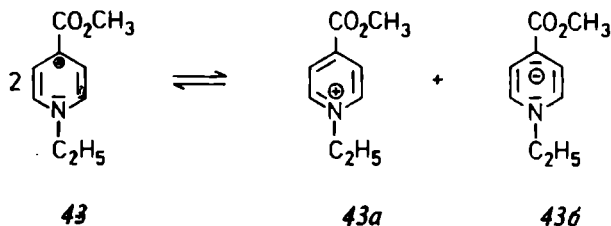
Окрашенный в интенсивный красный цвет дифенилциклопропилкарбиниллитий (42б), устойчивый в тетрагидрофурановом растворе, количественно превращается в бесцветный  $\gamma,\gamma$ -дифенилаллилкарбиниллитий (42а) в диэтиловом эфире. Обратное превращение (42а) в (42б) достигается простым добавлением тетрагидрофурана к раствору (42а) в диэтиловом эфире [207]. Очевидно, тетрагидрофуран, являющийся донором электронных пар и лучше сольватирующий катионы, придает связи Li—C в (42а) более ионный характер, облегчая таким образом замыкание кольца, т. е. превращение в (42б), в котором отрицательный заряд делокализован в большей степени.

В разд. 2.6 мы уже рассматривали пример аналогичного равновесия между контактной и сольватноразделенной ионными парами литий-10-фенилнафтульвеноксида-10 [формулы (26) и (36)]. В зависимости от определяемой природой растворителя степени ассоциации с литиевым катионом анион этого соединения существует или в виде ароматического бензоил[9]аннулена, или как олефиновый нафтульвеноксид [208].

#### 4.4.6. Влияние растворителей на равновесия, связанные с переносом электрона

Пример влияния растворителей на равновесия органических соединений, связанные с переносом электрона (т. е. на окислительно-восстановительные реакции и процессы диспропорционирования), довольно немногочисленны.

В этом отношении вызывает интерес диспропорционирование 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинильного радикала (43) с образованием ионной пары (43а)+(43б) [215, 216].



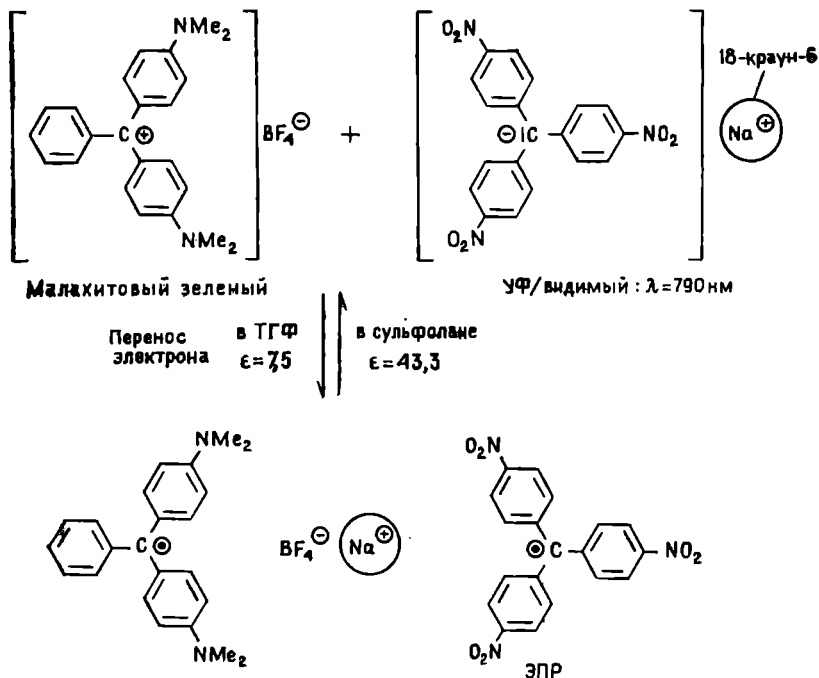
	Растворитель	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HCONH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$K = \frac{[\text{ионная пара}]}{[\text{радикал}]}$		$4 \cdot 10^{-13}$	$10^{-13}$	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Как и ожидалось, в силу более эффективной сольватации ионной пары по сравнению с нейтральным радикалом повышение полярности растворителя смещает это равновесие вправо [215].

Изучение динамики давления паров и последующее определение констант равновесия переноса из водной среды в газовую фазу позволило оценить степень гидрофильности *n*-бензохинона и *n*-гидрохинона [227]. По сравнению с *n*-бензохиноном *n*-гидрохинон сольватируется водой примерно в 3200 раз эффективнее, поэтому его восстанавливающая способность в воде примерно на  $18 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (0,2 В) ниже, чем в среде с диэлектрической проницаемостью, равной единице. В этой связи становится понятным, почему среда должна оказывать большое влияние на редокс-потенциал биологически важных гидрохинон-хиноновых систем, особенно если соответствующая реакция с переносом электрона является частью цепи переноса электронов в митохондриальных внутриклеточных мембранах [227].

Недавно описан интересный эффект растворителей на положение равновесия связанной с переносом электрона обратимой реакции между резонансно стабилизированной парой карбокатион — карбанион и соответствующими радикалами [229]. Добавление тетрафторбората бис(4-диметилминофенил)фенилкарбения (малахитового зеленого) к натриевой соли трис(4-нитрофенил)метиды в тетрагидрофуране приводит к соответствующим трифенилметильным радикалам (за счет переноса одного электрона), тогда как в сульфолановом растворе с помощью спектроскопии ЭПР удастся обнаружить лишь следовые количества радикалов. Следовательно, в более полярном сульфолане как

карбокатион, так и карбанион стабилизируются за счет электростатических взаимодействий с молекулами растворителя, а в менее полярном тетрагидрофуране легко осуществляется перенос электрона от карбаниона к карбокатиону, в результате чего образуются тритильные радикалы. Добавление сульфолана к



раствору радикалов в тетрагидрофуране сопровождается резким снижением сигнала ЭПР и повышением интенсивности поглощения карбанионом в УФ и видимой областях спектра, что согласуется с механизмом обратимого равновесного переиоса электрона [229].

Недавно опубликован обзор, посвященный изучению реакций с переносом электрона и заряда, осуществляющихся между электронодонорными и электроноакцепторными молекулами, а также влиянию растворителей на такие реакции [230].

# 5

## Влияние растворителей на скорость гомогенных химических реакций

### 5.1. Введение\*

Природа растворителя оказывает большое влияние на скорость и порядок гомогенных химических реакций. Еще в 1890 г. Меншуткин изучал кинетику реакции триэтиламина с иодэтаном в 23 растворителях; в этой классической работе впервые показано, что скорость реакции в очень большой степени зависит от выбора растворителя. Так, в диэтиловом эфире, бензоле, метаноле и бензиловом спирте скорость образования четвертичной соли была выше, чем в *n*-гексане, соответственно в 4, 36, 280 и 742 раза [30]. Следовательно, путем подбора соответствующего растворителя можно существенно ускорить или замедлить химическую реакцию. Очевидно, что этот факт чрезвычайно важен как в лабораторных исследованиях, так и в химической промышленности. В отдельных случаях путем простой замены растворителя удавалось повысить скорость реакции примерно в  $10^9$  раз (!) [31]. В этой связи становится понятной важность эмпирических правил и теорий, позволяющих выбрать наиболее подходящий для планируемой реакции растворитель.

Зависимость скорости реакции от среды можно изучать, во-первых, сравнивая скорости реакции в газовой фазе и в растворе и, во-вторых, сравнивая скорости реакции в различных растворителях.

До последнего времени в газовой фазе было изучено лишь очень ограниченное число реакций, обычно протекающих в растворах [32]. По этой причине для изучения зависимости скорости реакции от растворителя применяли практически только второй путь, тогда как первый использовали в основном для исследования неионных реакций, т. е. реакций, протекающих без разделения зарядов и без делокализации заряда на стадии активации, например перидицических реакций, в которых из нейтральных исходных веществ образуются нейтральные продукты. Что же касается реакций, протекающих по ионному механизму и сопровождающихся существенным разделением или делокализацией заряда на стадии активации (например, реакций с переносом протона или ионно-молекулярных реакций ти-

\* См. также работы [1—29, 452—463].

на  $S_N2$ ), то до недавнего времени для их изучения применяли только второй путь.

Разработанные в течение последних двадцати лет три новых экспериментальных метода позволили изучать в газовой фазе ионные реакции. К ним относятся импульсная масс-спектрометрия с ионным циклотронным резонансом (ИЦР), импульсная масс-спектрометрия высокого давления и изучение послесвечения [469—478] (см. также литературу, приведенную в разд. 4.2.2). Хотя в основе этих методов лежат различные независимые физические принципы, полученные с их помощью результаты изучения кислотно-основных и других ионных реакций хорошо согласуются между собой (погрешность не превышает  $0,4—1,3$  кДж·моль<sup>-1</sup> или  $0,1—0,3$  ккал·моль<sup>-1</sup>) и считаются не менее достоверными, чем результаты изучения реакций в растворах.

В растворах ионы образуются в результате гетеролитического расщепления ковалентных связей ионогенов. Ионизации благоприятствует растворитель, обладающий электронодонорными или электроноакцепторными свойствами (см. разд. 2.6). Напротив, в газовой фазе ионизация нейтральных молекул до свободных ионов наблюдается редко, поскольку такой процесс весьма эндотермичен. Например, для того чтобы превратить газообразный HCl в H<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, необходимо затратить  $1393$  кДж·моль<sup>-1</sup> ( $333$  ккал·моль<sup>-1</sup>) энергии, что намного превышает энергию гомолитического расщепления связи H—Cl на атомы водорода и хлора ( $431$  кДж·моль<sup>-1</sup> или  $103$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Следовательно, для образования в газовой фазе изолированных ионов исходным молекулам необходимо передать достаточное количество энергии, причем способ передачи энергии должен принципиально отличаться от способа передачи энергии за счет сольватации растворителями-ДЭП и АЭП. Для этой цели чаще всего применяют ионизацию молекул в газовой фазе под действием электронного удара, т. е. метод ионизации, широко применяющийся в масс-спектрометрии. В отличие от ионов в растворе, стабилизированных сольватными оболочками, ионы в газовой фазе при столкновении с любой твердой поверхностью немедленно разрушаются. Поэтому для изучения реакционной способности ионов в газовой фазе необходимо принять особые меры для ограничения их движения и для удерживания в том или ином объеме в течение достаточно длительного промежутка времени. Для решения этой задачи разработано несколько приемов. В масс-спектрометрии с ИЦР используется статическая магнитная ловушка [469].

Изучение реакций изолированных ионов и молекул в газовой фазе в отсутствие растворителей привело к поразительным результатам. Исследование реакций переноса протона и нук-

леофильного замещения в газовой фазе позволило определить собственные свойства реагентов и таким образом разграничить последние и эффекты сольватации. Кроме того, эти работы позволили непосредственно сравнить реакционную способность ионов в газовой фазе и в растворе. В течение долгого времени было известно, что сольватация замедляет ион-молекулярные реакции. Теперь с помощью новых методов получены интереснейшие результаты, позволяющие качественно оценить замедление этих реакций. Оказалось, например, что типичная ион-молекулярная  $S_N2$ -реакция в газовой фазе протекает в  $10^{10}$  раз быстрее, чем в ацетоне, и в  $10^{15}$  (1) раз быстрее, чем в воде (см. табл. 5.2 в разд. 5.2).

Очевидно, растворитель оказывает на химические реакции гораздо более сильное влияние, чем было принято считать ранее. Поведение ионов и молекул в растворе определяется главным образом их взаимодействием с растворителем и в гораздо меньшей степени — присущими им свойствами. Подробнее эту проблему мы обсудим в последующих разделах. Сравнению реакционной способности органических соединений в газовой фазе и в растворе посвящен разд. 5.2.

В принципе растворитель может воздействовать на скорости гомогенных химических реакций двумя путями — посредством статических или равновесных эффектов и посредством динамических или вязкостных эффектов [463, 465].

Что касается констант скоростей реакций, то статические эффекты можно описать в рамках теории переходного состояния. В соответствии с последней растворители могут изменять энергию Гиббса активации (а также соответствующие энтальпию, энтропию и активационный объем) за счет различной степени сольватации исходных реагентов и активированного комплекса. Скорости химических реакций чрезвычайно чувствительны к высоте барьера активации. Так, увеличение активационного барьера всего лишь на  $8,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) может снизить скорость реакции при комнатной температуре в 31 раз. Здесь подразумевается, что необходимая переориентационная релаксация молекул растворителя в процессе активации происходит достаточно быстро и что активированный комплекс находится в тепловом равновесии с растворителем, которое обеспечивается достаточно частыми столкновениями молекул реагентов с соседними молекулами растворителя. Правила Хьюза — Ингольда, описывающие влияние растворителя на скорости реакций (см. разд. 5.3.1), также базируются на допущении о равновесной сольватации активированного комплекса.

Это допущение в случае быстрых химических реакций не всегда верно, что наводит на мысль о возможности существования второго механизма влияния растворителей на скорости



реакций — посредством динамических или вязкостных эффектов. Для реакций с широким барьером активации в сильно полярных, медленно релаксирующих растворителях сольватация активированного комплекса может иметь неравновесный характер, и тогда переориентация молекул растворителя может также влиять на скорость реакции. При медленной релаксации молекул растворителя в экспериментально найденные параметры активации существенный вклад могут вносить динамические факторы, совершенно не учитываемые в классической теории переходного состояния. В предельном варианте скорость переориентации молекул растворителя определяет скорость всего процесса, и теория переходного состояния оказывается вообще неприменимой. В такой ситуации константы скорости химической реакции будут зависеть в первую очередь от динамических и вязкостных факторов, т. е. того или иного сочетания таких свойств растворителя, как плотность, внутреннее давление и вязкость. В противоположной ситуации, т. е. для реакций с узким барьером активации, протекающих в слабо полярных, быстро релаксирующих растворителях, их скорости можно удовлетворительно описать в рамках теории переходного состояния. В настоящее время практически не представляется возможным количественно разграничить динамические и статистические эффекты растворителей, влияющие на скорость реакций. Хотя впервые теория динамических эффектов растворителей разработана Крамерсом еще в 1940 г. [479], важность их влияния на скорости реакций получила должное признание лишь в последние годы [463, 465, 466].

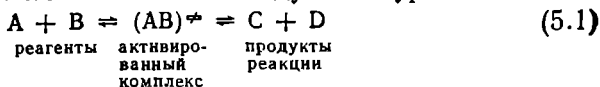
Не прибегая к теории переходного состояния, трудно оценить даже качественно влияние растворителей на скорости реакций, поэтому ниже будут приведены основные положения этой теории.

Классическая теория кинетики реакций Аррениуса базируется на том допущении, что превращению исходных веществ (реагентов) в продукты реакции должно предшествовать преодоление ими некоторого энергетического барьера (энергии активации).

Эта гипотеза была далее развита и расширена в теории абсолютных скоростей реакций [2—5, 7, 8, 11, 24, 464—466], называемой также теорией переходного состояния или теорией активированных комплексов, которая была разработана в 1935 г. независимо и почти одновременно Эйрингом, Эвансом и Поляни [464, 465]. Влияние растворителей на скорости реакций удобнее всего рассматривать в рамках этой теории.

Рассмотрим реакцию между исходными соединениями А и В; предположим, что сначала из А и В образуется активированный комплекс, диссоциирующий затем до продуктов реакции

С и D. Этот процесс можно описать следующим уравнением:



В основу теории абсолютных скоростей реакций положены следующие допущения.

а. Реагенты и активированный комплекс находятся в квазиравновесном состоянии. Константа соответствующего термодинамического квазиравновесия описывается уравнением

$$K^\ddagger = \frac{a_{(AB)^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[(AB)^\ddagger]}{[A][B]} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \quad (5.2)$$

где  $a$  — активности,  $\gamma$  — коэффициенты активности; в квадратные скобки взяты молярные концентрации. Введение коэффициентов активности позволяет учесть отклонения от поведения реагентов в идеальных растворах. Коэффициенты активности обычно относят к стандартному состоянию при бесконечном разбавлении, т. е.  $\lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1$ .

б. Образование продуктов реакции С и D практически не влияет на равновесие между реагентами и активированным комплексом.

в. Активированный комплекс обладает всеми свойствами обычной молекулы (состоящей из  $N$  атомов), за исключением того, что в нем одна из  $(3N-6)$  колебательных степеней свободы трансформирована в степень свободы поступательного движения, что и обуславливает возможность диссоциации активированного комплекса.

г. Как показано на рис. 5.1, активированному комплексу соответствует вершина энергетического барьера, т. е. такой момент реакции, когда разрушение комплекса с образованием как реагентов, так и продуктов реакции равновероятно. Область вблизи максимума энергетического барьера называют также «переходным состоянием»\*.

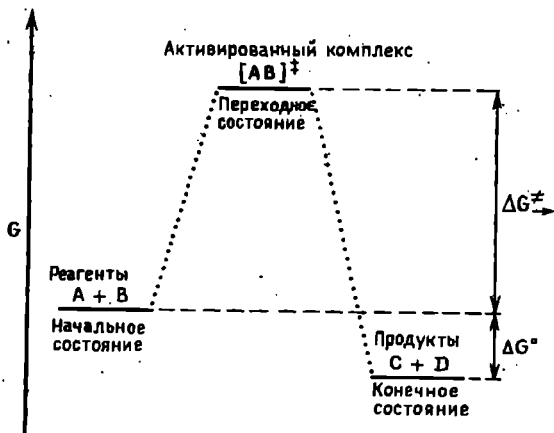
д. Результирующая скорость реакции определяется скоростью, с которой активированный комплекс преодолевает энергетический барьер в направлении продуктов реакции. Вероятность протекания реакции через активированный комплекс оп-

\* Термины *активированный комплекс* и *переходное состояние* часто неправильно считают синонимами. *Активированный комплекс* — это реальная структура, образующаяся в ходе реакции в момент, когда энергия Гиббса системы достигает максимума, тогда как термин *переходное состояние* относится только к ряду состояний или энергетических уровней, соответствующих этой структуре. В термин *переходное состояние* не вкладывается какой-либо физический смысл: так называют только многомерную математическую взаимосвязь между потенциальной энергией и физическим состоянием системы. См. работы: J. Chem. Educ., 64, 208 (1987); 65, 540 (1988).

ределяется коэффициентом прохождения, который обычно принимают равным единице.

е. Считается, что изменение энергии Гиббса активации при переходе от газовой фазы к раствору или от одного растворителя к другому обусловлено различной степенью сольватации реагентов и активированного комплекса; при этом подразумевается, что в растворе исходные вещества и активированный комплекс находятся в тепловом равновесии с растворителем. Это предположение не оправдывается в случае быстрых хими-

Рис. 5.1. Одномерная диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе реакции (5.1) в растворе. На оси ординат отложены величины относительной стандартной молярной энергии Гиббса реагентов, активированного комплекса и продуктов реакции. На оси абсцисс отражена только последовательность появления и превращения реагентов, активированного комплекса и продуктов химической реакции\*. Обозначения:  $\Delta G^\circ$  — стандартная молярная энергия Гиббса реакции,  $\Delta G^\ddagger$  — стандартная молярная энергия Гиббса активации реакции, протекающей слева направо.



\* Часто на таких графиках в качестве оси абсцисс используют так называемую координату реакции, представляющую собой вполне определенный молекулярно-микроскопический параметр. Для мономолекулярной реакции этот параметр отражает межъядерное расстояние, а для бимолекулярной реакции — степень свободы поступательного движения и (в переходном состоянии) нормальное колебание, приводящее к разрушению активированного комплекса. Напротив,  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta G^\ddagger$  — это макроскопические термодинамические функции состояния системы, причем экспериментально можно определить только максимумы и минимумы этих функций, а не промежуточные значения и характер их изменения. В этой связи, чтобы не смешивать без всяких оснований на одном графике макроскопические и молекулярно-микроскопические параметры, правильнее изображать изменение энергии Гиббса отрезками прямых (как на рис. 5.1), а не обычно используемыми сплошными кривыми, называемыми «профилями энергии Гиббса». На рис. 5.1 координата реакции не имеет прямого физического смысла и поэтому ось абсцисс отражает только последовательность образования и превращения в ходе химической реакции реагентов, активированного комплекса, промежуточных соединений и продуктов реакции. См. также рис. 4.1 в гл. 4.

ческих реакций с медленной переориентационной релаксацией молекул растворителя. Если энергетический барьер реакции достаточно широк, а релаксация молекул растворителя замедлена, то скорость реакции будет определяться переориентацией молекул растворителя и теория переходного состояния может оказаться несостоятельной [463, 465, 466].

Поскольку считается, что скорость реакции пропорциональна концентрации активированного комплекса, то константа удельной скорости реакции  $k$  должна быть пропорциональна  $K^\ddagger$ . С помощью статистических расчетов можно показать, что коэффициент пропорциональности в этом случае равен  $k_B T/h$ . Если каждый активированный комплекс, пройдя через переходное состояние, превращается в продукты реакции (т. е. если коэффициент прохождения близок к единице) и коэффициенты активности также близки к единице, то константу удельной скорости элементарной реакции можно выразить уравнением

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger (1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} = \frac{RT}{N_A h} K^\ddagger (1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \quad (5.3)$$

Здесь  $k$  — константа скорости с размерностью  $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n}$  (время) $^{-1}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $T$  — абсолютная температура,  $R$  — газовая постоянная,  $K^\ddagger$  — термодинамическая константа квазиравновесия (отнесенная к гипотетическому стандартному состоянию равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом при молярной концентрации, равной единице),  $n$  — молекулярный и кинетический порядок элементарной реакции (обычно  $n=1$  или  $2$ ).

Согласно этому простому уравнению, константа скорости любой химической реакции равна произведению константы равновесия на универсальный коэффициент частоты  $k_B T/h$ , зависящий только от температуры\*.

Поскольку  $K^\ddagger$  — константа равновесия, то с помощью уравнений (5.4) и (5.5) можно определить параметры  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ , называемые энергией Гиббса, энтальпией и энтропией активации соответственно:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (5.4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5.5)$$

Из уравнений (5.3) — (5.5) следует, что константу удельной скорости реакции для стандартного состояния ( $\gamma=1$ ) можно также выразить уравнением

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} (1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} (1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \quad (5.6)$$

\*  $k_B T/h \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  при  $25^\circ \text{C}$ .

Принято считать, что с помощью уравнения (5.6) можно описывать реакции в растворах, хотя, по-видимому, оно справедливо только для систем идеальных газов. Согласно этому уравнению, чем меньше  $\Delta G^\ddagger$ , т. е. разность между энергиями Гиббса реагентов и активированного комплекса, тем больше скорость химической реакции.

В общем случае при изучении влияния растворителей на скорости реакций недостаточно определить только изменение  $\Delta G^\ddagger$ , так как в соответствии с уравнением (5.5) этот параметр зависит от изменения как энтальпии, так и энтропии. Различают четыре типа влияния  $\Delta \Delta H^\ddagger$  и  $T\Delta \Delta S^\ddagger$  на скорость реакции [41].

а. Кооперативные эффекты, когда  $\Delta \Delta H^\ddagger$  и  $T\Delta \Delta S^\ddagger$  имеют противоположные знаки. Тогда обусловленные этими параметрами эффекты суммируются.

б. Реакции, контролируемые изменением энтальпии, в которых  $\Delta \Delta H^\ddagger$  и  $T\Delta \Delta S^\ddagger$  имеют одинаковые знаки, но  $\Delta \Delta H^\ddagger$  по абсолютной величине больше, чем  $T\Delta \Delta S^\ddagger$ .

в. Реакции, контролируемые изменением энтропии, в которых  $\Delta \Delta H^\ddagger$  и  $T\Delta \Delta S^\ddagger$  также имеют одинаковые знаки, но  $T\Delta \Delta S^\ddagger$  больше по абсолютной величине.

г. Компенсирующие эффекты, когда  $\Delta \Delta H^\ddagger$  и  $T\Delta \Delta S^\ddagger$  имеют одинаковые знаки и практически равны по абсолютной величине.

Если реакция (5.1) проходит в растворе, то исходные вещества и активированный комплекс будут сольватированы в различной степени, которая зависит от сольватирующей способности растворителя. Как показано на рис. 5.2, в зависимости от степени сольватации исходных веществ и активированного комплекса реакция может ускоряться или замедляться.

На рис. 5.2, а и б символом  $\Delta G_I^\ddagger$  обозначена энергия Гиббса активации данной химической реакции в идеальном растворителе I, в котором не сольватируются ни исходные вещества, ни активированный комплекс. В растворителе II сольватируется только активированный комплекс и энергия Гиббса активации  $\Delta G_{II}^\ddagger$  снижается на величину, равную энергии Гиббса переноса  $\Delta G_{I \rightarrow II}^\ddagger$ , что приводит к повышению скорости реакции (рис. 5.2, а). Если же, как в растворителе III, сольватируются только исходные вещества, то энергия Гиббса активации  $\Delta G_{III}^\ddagger$  повышается на величину, равную энергии Гиббса переноса  $\Delta G_{I \rightarrow III}^R$ , что сопровождается снижением скорости реакции (рис. 5.2, б). Сольватация продуктов реакции не влияет на ее скорость. Поскольку в реальных ситуациях сольватированы как исходные вещества, так и активированный комплекс (но обычно в разной степени), то скорость реакции в растворе в конечном счете определяется разностью энергий Гиббса переноса.

Таким образом, анализ влияния растворителя на скорость реакции как суммарное его влияние на начальное и переход-

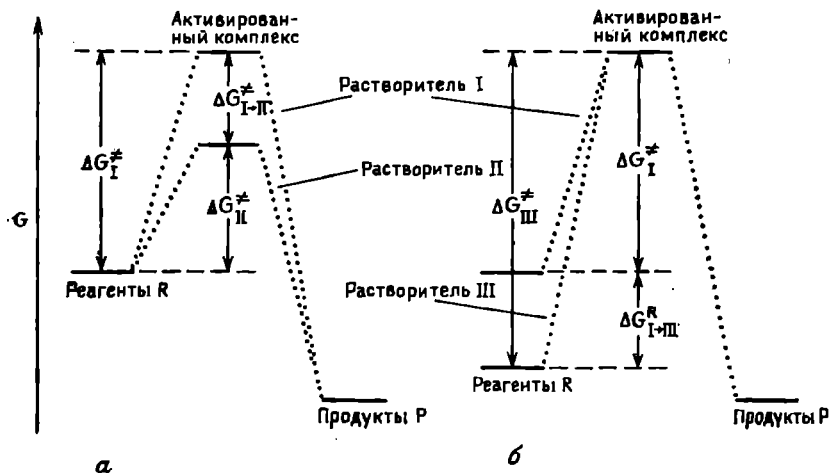


Рис. 5.2. Одномерная диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции в трех различных растворителях I, II и III (ср. рис. 5.1): а — реакция с несольватированным (растворитель I) и сольватированным (растворитель II) активированным комплексом (преимущественная сольватация активированного комплекса); б — реакция с несольватированными (растворитель I) и сольватированными (растворитель III) реагентами (преимущественная сольватация реагентов). Обозначения:  $\Delta G_{I}^{\ddagger}$ ,  $\Delta G_{II}^{\ddagger}$  и  $\Delta G_{III}^{\ddagger}$  — стандартные молярные энергии Гиббса активации в растворителях I, II и III соответственно;  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger}$ ,  $\Delta G_{I \rightarrow III}^{\ddagger}$  — стандартные молярные энергии Гиббса переноса активированного комплекса и реагента R из растворителя I в растворители II и III соответственно.

ное состояние позволяет получить более надежную и более непосредственную информацию о природе эффектов растворителей [453, 467].

На рис. 5.3 схематично представлено изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции в двух различных растворителях I и II. Стандартная молярная энергия Гиббса исходных веществ R в растворителе I обозначена символом  $G_{I}^{\ddagger}$ , а в растворителе II — символом  $G_{II}^{\ddagger}$ . Разность энергий Гиббса в двух растворителях ( $G_{I}^{\ddagger} - G_{II}^{\ddagger}$ ) называют энергией Гиббса переноса  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger}$ . Аналогичные обозначения приняты и для активированного комплекса:  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger} = G_{I}^{\ddagger} - G_{II}^{\ddagger}$ .

Разность энергий Гиббса активации данной реакции в двух растворителях обозначена символом  $\Delta \Delta G^{\ddagger}$ ; из приведенных на рис. 5.3 данных следует, что

$$\Delta \Delta G^{\ddagger} = \Delta G_{I}^{\ddagger} - \Delta G_{II}^{\ddagger} = (G_{I}^{\ddagger} - G_{I}^{\ddagger}) - (G_{II}^{\ddagger} - G_{II}^{\ddagger}) \quad (5.7)$$

Это уравнение можно упростить следующим образом:

$$\Delta \Delta G^{\ddagger} = \Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger} - \Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger} \quad (5.8)$$

Уравнение (5.8) показывает, что для определения  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger}$  нужно найти энергию Гиббса переноса исходных веществ  $\Delta G_{I \rightarrow II}^R$  и кинетический параметр активации  $\Delta \Delta G^{\ddagger}$ .

В свою очередь энергию Гиббса переноса  $\Delta G_{I \rightarrow II}^R$  можно определить по уравнению (5.8a), если известны коэффициенты активности:

$$\Delta G_{I \rightarrow II}^R = -RT \ln(\gamma_I/\gamma_{II}) \quad (5.8a)$$

Здесь  $\gamma$  — коэффициенты активности вещества R в растворителях I и II. Величины  $\gamma$  находят путем определения давления паров, растворимости или коэффициентов распределения [23, 467].

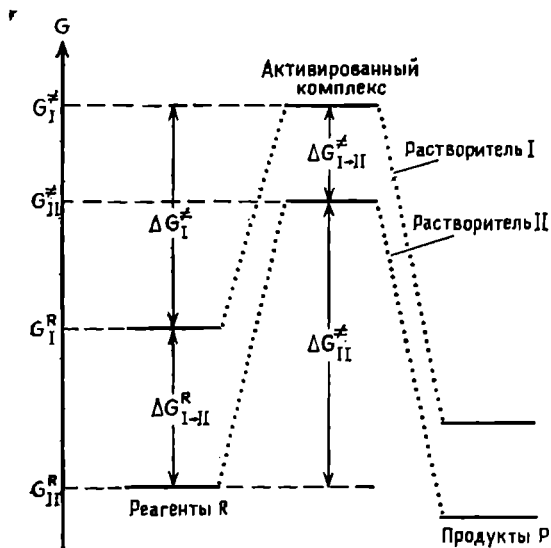


Рис. 5.3. Одномерная диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции в двух различных растворителях I и II (ср. рис. 5.1 и 5.2). Обозначения:  $\Delta G_I^{\ddagger}$  и  $\Delta G_{II}^{\ddagger}$  — стандартные молярные энергии Гиббса активации в растворителях I и II соответственно;  $\Delta G_{I \rightarrow II}^R$  и  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger}$  — стандартные молярные энергии Гиббса переноса реагента R и активированного комплекса из растворителя I в растворитель II соответственно.

Таким образом, измерение кинетических и термодинамических характеристик системы позволяет определить  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger}$  и  $\Delta G_{I \rightarrow II}^R$ . Эти параметры могут быть положительными (дестабилизирующий эффект), отрицательными (стабилизирующий эффект) или равными нулю (отсутствие эффекта растворителя). Если оба параметра имеют одинаковые знаки, то соответствующие эффекты уравновешивают друг друга, а противоположные знаки указывают на усиление эффекта растворителя. Естественно предположить, что в первом случае влияние раствори-

теля на скорость реакции будет наименьшим, а во втором — наибольшим [467].

Из-за сложного характера взаимодействий между растворенными веществами и растворителями очень трудно оценить влияние растворителя на скорости реакций и коррелировать это влияние свойствами растворителей. Тем не менее многие исследователи пытались найти эмпирические или теоретические корреляции между константами скоростей реакций или энергией Гиббса активации реакций и такими параметрами растворителя, как диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$ , дипольный момент  $\mu$ , показатель преломления  $n$ , параметр растворимости  $\delta$ , эмпирические параметры полярности растворителя и т. п., например:

$$k \text{ или } \Delta G^\ddagger = f(\epsilon_r, \mu, n, \delta, \dots) \quad (5.9)$$

Одну из первых таких попыток сделал Димрот в работах, посвященных поиску зависимостей между константой скорости реакции  $k$  и растворимостью  $S$  реагентов в ряде растворителей [42]. Изучая внутримолекулярную перегруппировку эфиров 5-гидрокси-1-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты в различных растворителях, он в соответствии с правилом, сформулированным ранее Вант-Гоффом [43], нашел, что константы скорости реакции обратно пропорциональны растворимостям изомеров, т. е.

$$k = \text{const} \frac{1}{S} \quad (5.10)$$

Это и подобные уравнения имеют очень ограниченное применение [2]. Более поздние попытки найти взаимосвязи между влиянием растворителей на скорости реакций и физическими или эмпирическими параметрами растворителей будут описаны в разд. 5.4 и 7.6 соответственно.

В последующих разделах сначала будет рассмотрена реакционная способность органических соединений в газовой фазе, а затем мы обсудим наиболее важные взаимосвязи качественного и количественного характера между скоростями реакций и свойствами растворителей. В разд. 5.2 сравниваются реакции в газовой фазе и в растворах, что позволит показать огромные изменения в скоростях реакций, сопровождающие переход от газовой фазы к растворам. В разд. 5.3 рассматриваются правила Хьюза — Ингольда и границы применимости этих правил, которые качественно описывают влияние растворителей на реакции замещения и элиминирования и базируются на классификации таких реакций в соответствии с типом и распределением заряда в исходных веществах [16]. Затем будут упомянуты аналогичные правила, предназначенные для оценки влияния растворителей на органические реакции, в основу которых положены другие классификации реакций, предложенные Косо-



вером [15] и Райхардтом [468]. В разд. 5.4 обсуждаются попытки найти количественные зависимости между скоростями реакций и физическими свойствами растворителей, а в заключительном разделе (разд. 5.5) рассмотрены некоторые специфические случаи влияния растворителей на скорости химических реакций.

## 5.2. Реакционная способность в газовой фазе

В газовой фазе, когда растворители не могут влиять на ход реакции, расщепление связей происходит только гомолитическим путем. В этих условиях молекулы исходных реагентов изолированы друг от друга и течение реакции определяется только их собственными свойствами. Напротив, способность растворителей принимать и отдавать электроны обуславливает, как правило, гетеролитический характер расщепления связей в растворах. Вездесущие молекулы растворителя воздействуют на реагенты в ходе всей реакции, причем иногда настолько сильно, что наблюдаемая скорость реакции определяется практически только растворителем.

По указанным выше причинам в газовой фазе осуществляются преимущественно реакции без разделения зарядов и дelokализации заряда, например перициклические и радикальные. Напротив, в растворах можно проводить реакции, сопровождающиеся перераспределением зарядов, в том числе процессы ионизации и  $S_N2$ -реакции. Одна и та же реакция может идти и в газовой фазе, и в растворе только тогда, когда межмолекулярные взаимодействия между исходными веществами и растворителем настолько слабы, что типичные для газовой фазы радикальные процессы могут иметь место и после перенесения реагентов в раствор.

Примером реакции, проходящей по одному и тому же механизму в газовой фазе и в растворе, может служить бимолекулярное циклоприсоединение по Дильсу — Альдеру (димеризация) циклопентадиена, приводящее к *эндо*-дициклопентадиену, в котором из нейтральных исходных веществ образуется нейтральное соединение. Как показывают данные, приведенные в табл. 5.1, аррениусова энергия активации и константа скорости этой реакции при переходе от газовой фазы к раствору изменяются незначительно. Действительно, константа скорости этой реакции изменяется лишь примерно в 3 раза, что сопровождается соответствующим небольшим изменением энергии активации.

Для гомолитического термоллиза ди-*трет*-бутилпероксида [36, 37] и диацетилпероксида [38, 39] в газовой фазе и в раз-

личных растворителях также характерны примерно одинаковые константы скорости и энергии активации.

Напротив, в силу эффективных межмолекулярных взаимодействий между ионами и полярными реагентами и растворителем среда оказывает большое влияние на реакции с разделением зарядов или делокализацией заряда в процессе активации. Сюда относятся реакции  $S_N1$  и  $S_N2$ , элиминирования и изомеризации с участием полярных и заряженных групп, а также реакции переноса протона и электрона.

Таблица 5.1. Энергия активации и константа скорости бимолекулярной реакции циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру циклопентадиена (с образованием эндо-циклопентадиена) в газовой фазе и в растворе при 20 °С [3, 33, 34]

Среда	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$k_2$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_2^{\text{отн}}$
Газовая фаза	69,9	$6,9 \cdot 10^{-7}$	1,2
Этанол	68,6	$19 \cdot 10^{-7}$	3,4
Нитробензол	63,2	$13 \cdot 10^{-7}$	2,3
Парафиновое масло	72,8	$9,8 \cdot 10^{-7}$	1,8
Дисульфид углерода	70,7	$9,3 \cdot 10^{-7}$	1,7
Тетрахлорметан	71,5	$7,9 \cdot 10^{-7}$	1,4
Бензол	68,6	$6,6 \cdot 10^{-7}$	1,2
Жидкая фаза в отсутст- вие растворителя	67,8	$5,6 \cdot 10^{-7}$	1,0

Типичным примером таких реакций является экзотермическое нуклеофильное замещение ( $S_N2$ )  $Cl^- + CH_3Br \rightarrow ClCH_3 + Br^-$  (реакция Финкельштейна). В табл. 5.2 приведены аррениусовы энергии активации и константы скорости этой реакции в газовой фазе и в растворах. Упомянувшиеся выше (разд. 4.2.2 и 5.1) новые экспериментальные методы позволили определить константу скорости этой ион-молекулярной реакции в газовой фазе в отсутствие даже следовых количеств какого-либо растворителя. Результаты этих работ были поразительны: оказалось, что отношение констант скоростей этой реакции в протонном растворителе, растворителе-НДВС и в газовой фазе равно приблизительно  $1 : 10^5 : 10^{15}$ ! Энергия активации этой  $S_N2$ -реакции в воде примерно в 10 раз выше, чем в газовой фазе. Снижение константы скорости  $S_N2$ -реакции в воде в  $10^{15}$  раз свидетельствует об определяющей роли растворителя.

На молекулярном уровне влияние сольватации на течение  $S_N2$ -реакций было достаточно детально выяснено лишь недавно. На рис. 5.4 представлен характер изменения энтальпии в ходе  $S_N2$ -реакций в газовой фазе, впервые предложенный Брауном

[474], который характеризуется наличием двух минимумов; здесь же для сравнения показана более привычная картина изменения энтальпии в ходе такой же реакции в растворе с одним переходным состоянием.

Несколько неожиданное наличие двух минимумов на диаграмме реакций в газовой фазе можно объяснить следующим образом. При сближении реагирующих частиц сначала в результате взаимодействия типа диполь — диполь или диполь — индуцированный диполь образуются непрочные ионно-молеку-

Таблица 5.2. Энергия активации и константа скорости бимолекулярной ион-молекулярной  $S_N2$ -реакции  $Cl^{\ominus} + CH_3Br \rightarrow ClCH_3 + Br^{\ominus}$  в газовой фазе и в растворе при 25 °C [480]

Среда	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$k_2$ , см <sup>3</sup> ·(число молекул) <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_2^{отн}$
Газовая фаза (при 24 °C)	11	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{15}$
Ацетон <sup>a</sup>	66	$5,5 \cdot 10^{-21}$	$6,6 \cdot 10^5$
N,N-Диметилформамид <sup>a</sup>	75	$8,3 \cdot 10^{-22}$	$1,0 \cdot 10^5$
Метанол <sup>b</sup>		$1,0 \cdot 10^{-26}$	1,2
Вода <sup>b</sup>	103	$8,3 \cdot 10^{-27}$	1,0

<sup>a</sup> Cook D., Parker A. J., J. Chem. Soc., Part B 1968, 142.

<sup>b</sup> Alexander R., Ko E. C. F., Parker A. J., Broxton T. J., J. Am. Chem. Soc., 90, 5049 (1968).

<sup>c</sup> Bathgate R. H., Moelwyn-Hughes E. A., J. Chem. Soc., 1959, 2642.

лярные комплексы или кластеры. Этот процесс сопровождается уменьшением энтальпии, которое предшествует преодолению какого-либо энергетического барьера, обусловленного перекрыванием орбиталей реагирующих частиц. По соображениям симметрии аналогичное снижение энтальпии должно предшествовать и образованию продуктов реакции. Поскольку нейтральные исходные и образующиеся молекулы в общем случае имеют разные дипольные моменты и поляризуемости, то указанные два минимума также должны быть разными. Минимумы энтальпии полностью совпадают только в случае вырожденной  $S_N2$ -реакции типа  $X^{\ominus} + CH_3X \rightarrow XCH_3 + X^{\ominus}$ .

Затем при образовании активированного комплекса энтальпия возрастает до величины, соответствующей основному переходному состоянию. Высота этого основного, собственного энергетического барьера реакции является главным фактором, определяющим собственную реакционную способность различных сочетаний исходных веществ. Следует отметить, что энтальпия активированного комплекса ниже энтальпии исходных

веществ. Другими словами, энтальпийный барьер образования активированного комплекса меньше, чем снижение энтальпии, обусловленное притяжением между реагирующим ионом и биполярной молекулой.

Описанная модель  $S_N2$ -реакции, которая включает два типа ион-дипольных ассоциатов, с меньшей энтальпией по сравнению как с реагирующими соединениями, так и с продуктами реак-

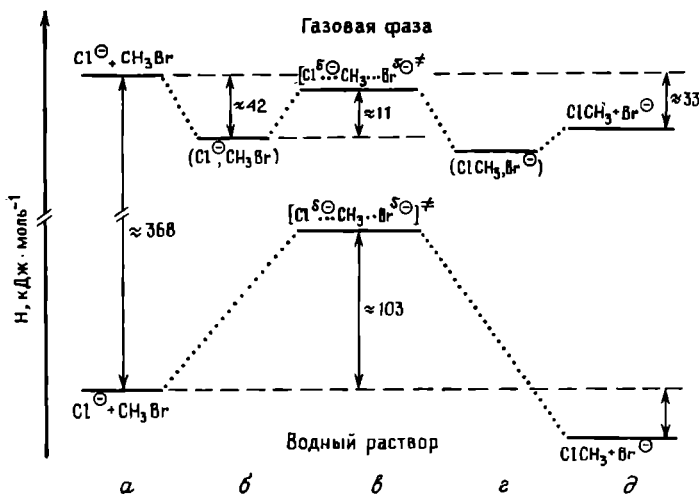


Рис. 5.4. Одномерная диаграмма изменения энтальпии в ходе экзотермической бимолекулярной реакции Финкельштейна  $Cl^- + CH_3Br \rightarrow ClCH_3 + Br^-$  в газовой фазе и в водном растворе [469, 474, 476]. На оси ординат отложены величины стандартной молярной энтальпии реагентов (а), непрочных ионно-молекулярных ассоциатов, стабилизированных взаимодействиями типа ион-диполь и ион-индуцированный диполь (б и г), активированного комплекса (в), продуктов реакции (д). Ось абсцисс отражает только последовательность образования и превращения перечисленных частиц, комплексов и ассоциатов в ходе реакции.

ции, разделенных собственным барьером реакции, отвечающим переходному состоянию, оказалась полезной и для других реакций нуклеофильного замещения. Теоретическое изучение реакций типа  $S_N2$  подтвердило наличие двух минимумов энтальпии типа изображенных на рис. 5.4 [481—483].

Изучение других  $S_N2$ -реакций типа  $X^- + RY \rightarrow XR + Y^-$  с различными нуклеофилами  $X^-$ , уходящими группами  $Y^-$  и алкильными группировками R позволило определить собственную реакционную способность большого числа сочетаний  $X^-$  и RY в отсутствие влияния растворителей. Полученные данные обсуждены в свете нуклеофильности  $X^-$ , легкости элиминирования  $Y^-$  и пространственных препятствий [474—477]. Показано, например, что в газовой фазе нуклеофильность различных анионов

возрастает в ряду  $\text{Br}^\ominus < \text{CN}^\ominus < \text{Cl}^\ominus < \text{CH}_3\text{S}^\ominus < \text{CH}_3\text{O}^\ominus \approx \text{F}^\ominus < \text{HO}^\ominus$  [474, 480], т. е. в порядке понижения поляризуемости (например,  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus < \text{CH}_3\text{S}^\ominus$  и  $\text{F}^\ominus < \text{Cl}^\ominus < \text{Br}^\ominus$ ). При изучении нуклеофильности тех же анионов в растворах были получены совершенно противоположные результаты. Здесь поляризуемые анионы (по сравнению с неполяризуемыми) являются более эффективными нуклеофильными реагентами, поскольку в них, как принято считать, легко осуществляется перераспределение заряда при образовании активированного комплекса. Сравнив эти данные с результатами изучения нуклеофильности анионов в газовой фазе, нетрудно заметить, что более высокая нуклеофильность поляризуемых анионов в растворе есть следствие одной лишь сольватации! Кроме того, в газовой фазе анионы с локализованным зарядом представляют собой более эффективные нуклеофилы, чем анионы с делокализованным зарядом. Следовательно, бензильный и цианидный анионы — худшие нуклеофилы по сравнению, например, с фенильным анионом [474, 484]. Напротив, в растворах анионы с локализованным зарядом обычно лучше сольватируются и поэтому менее реакционноспособны, чем анионы с делокализованным зарядом.

При сравнении скоростей реакций в газовой фазе и в растворе (см. табл. 5.2 и рис. 5.4) поражает колоссальное различие между абсолютными величинами констант скоростей. Это в основном обусловлено различной степенью сольватации исходного аниона и активированного комплекса. Поскольку в исходном анионе заряд локализован в большей степени, чем в активированном комплексе, то первый и сольватируется гораздо эффективнее. По этой же причине для исходных веществ характерно большее, чем для активированных комплексов, снижение энтальпии. В то время как при реакции в газовой фазе энтальпийный барьер активации ниже энтальпии реагентов, в растворе различная степень сольватации реагентов и активированного комплекса обуславливает повышение этого барьера до значений, превышающих энтальпию реагентов (ср. рис. 5.4).

Различие в степени сольватации реагентов и активированного комплекса больше в протонных растворителях (т. е. в растворителях-ДВС), поскольку последние более чувствительны к делокализации заряда, снижающей вероятность образования водородных связей, чем апротонные растворители-НДВС. В этом заключается основная причина резкого повышения скорости ряда реакций в полярных растворителях-НДВС по сравнению с протонными растворителями (см. табл. 5.2) [6].

Контакту взаимодействующих аниона и биполярной молекулы в растворе должно предшествовать по меньшей мере частичное разрушение их сольватных оболочек. Поэтому скорость реакции в растворах в первую очередь определяется количест-

вом энергии, необходимой для разрушения сольватных оболочек, а не собственными свойствами реагентов. В случае  $S_N2$ -реакции, параметры которой приведены в табл. 5.2 и на рис. 5.4, сопротивление разрушению сольватной оболочки соответствует барьеру активации, равному примерно  $103 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Реакции в газовой фазе и в растворе резко отличаются друг от друга не только по абсолютным скоростям: при переходе от

Таблица 5.3. Энергия активации и константа скорости бимолекулярной  $S_N2$ -реакции  $\text{HO}^\ominus + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{HOCH}_3 + \text{Br}^\ominus$  в газовой фазе в зависимости от ступенчатой гидратации иона  $\text{HO}^\ominus$  при температуре около  $23^\circ\text{C}$  [485]

Среда	Нуклеофил	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$k_2$ , см <sup>3</sup> ·(чис- ло моле- кул) <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_2^{\text{отн}}$
Газовая фаза	$\text{HO}^\ominus$	Около 2 <sup>a</sup>	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{15}$
Газовая фаза	$\text{HO}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_1$		$6,3 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{15}$
Газовая фаза	$\text{HO}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$		$2,0 \cdot 10^{-12}$	$9,5 \cdot 10^{12}$
Газовая фаза	$\text{HO}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$		$\leq 2,0 \cdot 10^{-13}$	$\leq 9,5 \cdot 10^{11}$
Вода <sup>b</sup>	$\text{HO}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	96	$2,1 \cdot 10^{-25}$	1,0

<sup>a</sup> Вычислено по вероятности реакции при соударении реагирующих частиц [480].

<sup>b</sup> При  $25^\circ\text{C}$ ; см. работы: *Moelwyn-Hughes E. A.*, Proc. Roy. Soc., Part A, **196**, 540 (1949); *Bathgate R. H.*, *Moelwyn-Hughes E. A.*, J. Chem. Soc., **1953**, 2642.

газовой фазы к растворам изменяются и относительные скорости реакций, а иногда наблюдается даже изменение ряда относительной реакционной способности на обратный. Например, в газовой фазе нуклеофильность галоген-анионов повышается в ряду  $\text{I}^\ominus < \text{Br}^\ominus < \text{Cl}^\ominus < \text{F}^\ominus$ , в то время как в протонных растворителях наблюдается обратная закономерность [6]. Подробнее эта проблема обсуждается в разд. 5.2.2.

Приведенное здесь обсуждение  $S_N2$ -реакций нуклеофильного замещения в общем случае применимо и к другим ионным реакциям.

Показано, что уже несколько молекул растворителя резко изменяют картину изменения энтальпии, типичную для реакций нуклеофильного замещения в газовой фазе, существенно приближая ее к профилю, характерному для реакций в растворах [475, 477, 485—488].

В качестве примера приведем результаты изучения  $S_N2$ -реакции замещения  $\text{HO}^\ominus + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{HOCH}_3 + \text{Br}^\ominus$  в газовой фазе в зависимости от ступенчатой сольватации иона  $\text{HO}^\ominus$  [485—487]. Как показано в табл. 5.3, присоединение уже одной молекулы воды к нуклеофилу заметно снижает скорость реакции, а при-

соединение к  $\text{HO}^\ominus$  трех молекул воды (сольватное число, равное 3, является верхним пределом применявшегося в этих исследованиях метода послесвечения) снижает скорость реакции по меньшей мере на три порядка. Интересно, что присоединение первой молекулы воды лишь слегка уменьшает скорость реакции, тогда как присоединение последующих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  вызывает резкое снижение реакционной способности аниона. В конце концов при очень большом сольватном числе, т. е. в водном растворе, наблюдается колоссальное снижение скорости реакции на 12 порядков, сопровождающееся соответствующим повышением энергии активации (табл. 5.3). Очевидно, что как по своей сольватирующей способности, так и по способности выполнять функции донора водородных связей трехмерная структурированная «полимерная» вода резко отличается от «мономерной» воды.

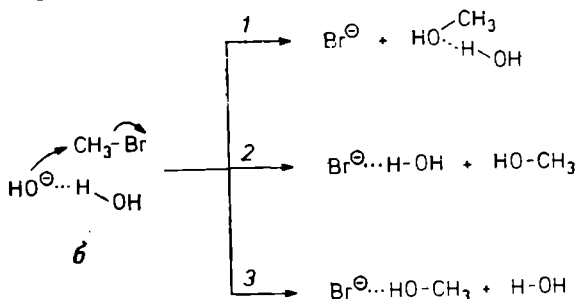
Подобное снижение реакционной способности при повышении степени сольватации качественно можно объяснить в том случае, если в соответствии с предложением Браумана и др. [474] учитывать типичное изменение энтальпии в ходе  $\text{S}_\text{N}2$ -реакций, характеризующееся наличием двух минимумов (рис. 5.4). На рис. 5.5 представлена схема изменения энтальпии в ходе газовой реакции гидратированного иона  $\text{HO}^\ominus$  с бромметаном в зависимости от степени гидратации [485]. Согласно указанной схеме, эта  $\text{S}_\text{N}2$ -реакция осуществляется в три стадии, на первой из которых происходит образование непрочного ассоциата *б* из реагента *а*, а на второй — изомеризация этого ассоциата путем миграции метильной группы с обращением конфигурации через промежуточный активированный комплекс *в*, превращающийся далее в ассоциат *г*, а на третьей — диссоциация непрочного ассоциата *г* на продукты реакции *д*.

По мере роста степени сольватации нуклеофила, сопровождающейся дифференцированной сольватацией реагентов, ассоциатов и активированного комплекса, относительная устойчивость последнего снижается, что приводит к постепенному повышению центрального энтальпийного барьера реакции. При небольших гидратных числах высота этого барьера может не превышать энтальпию реагентов, что и объясняет довольно высокую скорость реакции, наблюдаемую при таких гидратных числах. Дальнейшее повышение гидратного числа в конце концов приводит к тому, что высота центрального энтальпийного барьера становится больше энтальпии реагентов и, таким образом, скорость реакции резко снижается [485]\*.

---

\* Недавно путем расчета энергий взаимодействия реагентов и активированного комплекса, участвующих в простой  $\text{S}_\text{N}2$ -реакции, с кластерами молекул воды было показано, что для объяснения огромной разницы в скоростях

В общем случае можно представить себе три возможных пути, которые ведут от ассоциата *б* (рис. 5.5), образующегося в газовой фазе из гидратированного иона  $\text{HO}^\ominus$  и бромметана, к продуктам реакции [475].



На первом пути бромид-ион не сольватируется, а на третьем — сольватируется продуктом реакции. Для образования гидратированного бромид-иона по второму пути необходимо, чтобы процесс разрушения ассоциата включал перенос молекулы воды от исходного нуклеофила ( $\text{HO}^\ominus$ ) к уходящей группе ( $\text{Br}^\ominus$ ), который может сопровождаться одновременным или последующим обменом группой  $\text{CH}_3$ . Каждый из трех путей должен характеризоваться своей картиной изменения энтальпии в ходе реакции.

Недавнее изучение этой реакции при комнатной температуре убедительно показало, что взаимодействие между  $\text{HO}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_1$  и  $\text{CH}_3\text{Br}$  примерно на 95% протекает по первому пути и приводит главным образом к несольватированному аниону  $\text{Br}^\ominus$ , а не к сольватам типа  $\text{Br}^\ominus \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Br}^\ominus \cdot \text{HOCH}_3$  [487]. Следовательно, эта реакция в газовой фазе преимущественно протекает путем последовательного переноса группы  $\text{CH}_3$  (с обращением конфигурации) и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Выполненные недавно методом самосогласованного поля неэмпирические расчеты вырожденной  $\text{S}_\text{N}2$ -реакции  $\text{Cl}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_n + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^\ominus \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  позволили уточнить механизм переноса молекул растворителя от реагента к образующемуся иону и детально выяснить картину изменения энтальпии при различных сольватных числах [489]. Согласно результатам расчетов, на диаграмме  $\text{S}_\text{N}2$ -реакции без участия растворителя имеются два энтальпийных минимума аналогично тому, как это показано на рис. 5.5. При сольватном числе  $n=1$  реакция может проходить путем *одновременной* миграции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3$  с проме-

реакций в газовой фазе и в растворе (их отношение может достигать  $10^{20}$ ) необходимо допустить, что в построении сольватной оболочки участвует не менее 60 молекул воды; см. работу: Kong Y. S., Ihon M. S., Theor. Chim. Acta, 70, 123 (1986).



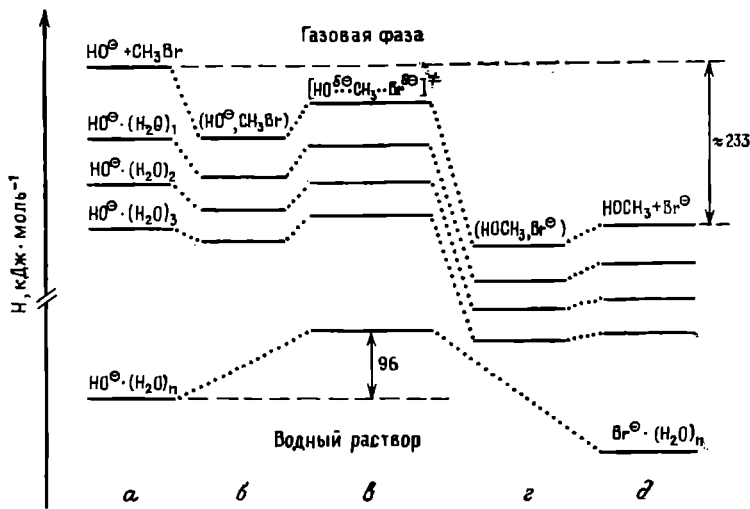


Рис. 5.5. Одномерная диаграмма относительного изменения энтальпии в ходе экзотермической бимолекулярной реакции замещения  $\text{HO}^\ominus + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{HOCH}_3 + \text{Br}^\ominus$  в газовой фазе и при различной степени гидратации иона  $\text{HO}^\ominus$  [485]. На оси ординат отложены величины стандартной молярной энтальпии реагентов (а), непрочных ионно-молекулярных ассоциатов, стабилизированных взаимодействием типа ион-диполь и ион-индуцированный диполь (б и в), активированного комплекса (в), продуктов реакции (д). Ось абсцисс отражает только последовательность образования и превращения реагентов, ассоциатов, комплексов и продуктов в ходе химической реакции. Активированным комплексам при промежуточных степенях гидратации приписывают такую высоту энергетических барьеров, которая бы качественно соответствовала найденным экспериментально скоростям реакции (табл. 5.3) [485]. Возможная гидратация нейтральных исходных ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) и конечных ( $\text{HOCH}_3$ ) молекул во внимание не принимается. Высота барьера, приписанная активированному комплексу в водном растворе, соответствует величине аррениусовой энергии активации, установленной экспериментально. В работе [487] эта же газофазная реакция  $\text{S}_\text{N}2$  интерпретируется несколько по-иному: здесь рассматривается возможность одновременного переноса молекул растворителя от  $\text{HO}^\ominus$  к  $\text{Br}^\ominus$ .

жучотчным образованием симметричного активированного комплекса, а также путем *последовательной* миграции групп — сначала  $\text{CH}_3$  и затем  $\text{H}_2\text{O}$  или наоборот. При  $n=2$  две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3$ -группа могут мигрировать последовательно путем переноса одной частицы за другой, посредством одновременного переноса двух частиц, а затем третьей или посредством одновременного переноса всех трех частиц. Энергетически наиболее выгоден последовательный перенос сначала одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (сопровождается преодолением очень низкого барьера), затем группы  $\text{CH}_3$  и, наконец, второй молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . При большом сольватном числе, когда образование первой гидратной оболочки вокруг  $\text{Cl}^\ominus$  уже завершено, первой стадией реакции

является дегидратация, т. е. разрушение этой оболочки, поэтому картина изменения энтальпии в ходе реакции приобретает специфический характер (см. нижний график на рис. 5.5). Другими словами, при повышении сольватного числа константа скорости реакции уменьшается немонотонно, а соответствующие профили изменения энтальпии приближаются к картине, характерной для реакции в растворе, не совсем плавно [487].

В обсуждаемых в этом разделе экспериментах все реакции проводили в отсутствие избытка растворителя в инертной газовой среде при невысоком общем давлении, поэтому все имеющиеся в системе молекулы растворителя связывались непосредственно с исходными ионами. Реакции между сольватированными ионами и молекулами в газовой фазе отличаются от соответствующих реакций в растворе в основном тем, что в последнем случае в кинетику реакций вносит свой вклад избыток растворителя. Таким образом, изучение реакций между сольватированными ионами и молекулами в газовой фазе позволяет выяснить вклад в кинетику одной лишь сольватации иона в отсутствие избытка растворителя [487].

Другие примеры изучения реакций в газовой фазе, свидетельствующие о влиянии ступенчатой сольватации гомо- и гетеросопряженных анионных нуклеофилов типа  $A^\ominus \cdot (AH)_n$  и  $A^\ominus \cdot (BH)_n$  на кинетику  $S_N2$ -реакций замещения с участием галогенметанов, читатель может найти в работах [475, 486]. Во всех случаях присоединение к исходному аниону до трех молекул растворителя приводило к снижению константы скорости реакции по меньшей мере на три порядка.

Переход от газовой фазы к растворам может влиять не только на скорость, но и на природу продуктов реакций, т. е. изменять направление процесса. Например, в зависимости от степени сольватации реакция гидроксид-иона с ацетонитрилом протекает тремя различными путями: взаимодействие несольватированного, сольватированного одной молекулой  $H_2O$  (в газовой фазе) и сольватированного в растворе иона  $HO^\ominus$  с ацетонитрилом приводит к образованию продуктов замещения, переноса протона и гидролиза соответственно [488]!

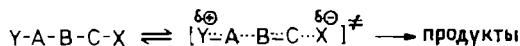
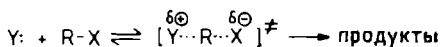
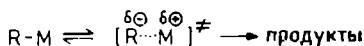
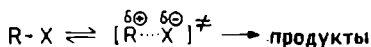
В заключение следует подчеркнуть, что рассмотренные выше исследования реакций в газовой фазе позволили по-новому взглянуть на роль сольватации в ион-молекулярных реакциях. Впервые представилась возможность изучать собственную реакционную способность реагентов в газофазных ион-молекулярных реакциях и оценивать ее связь с реакционной способностью тех же реагентов в растворе. Очевидно, что в любом случае газофазные реакции между сольватированными ионами и молекулами, в которых нуклеофил переносит молекулы растворителя к промежуточным комплексам, резко отличаются от

аналогичных реакций в растворах, когда сольватированные реагенты постоянно обмениваются молекулами растворителя с избытком последнего. Дальнейшее изучение реакций в газовой фазе и молекулярных ассоциатов типа растворитель — реагент [743], конечно, прольет дополнительный свет на довольно сложные процессы сольватации и поможет ликвидировать разрыв между реакциями в газовой и конденсированной фазах.

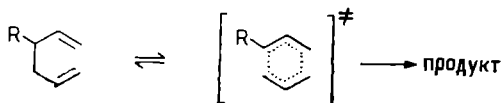
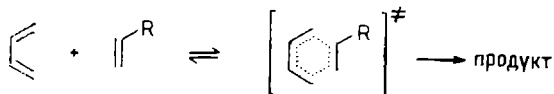
### 5.3. Качественные теоретические оценки влияния растворителей на скорости реакций

В зависимости от природы промежуточного активированного комплекса органические реакции грубо можно разбить на три группы: реакции с биполярным, изополярным или свободно-радикальным переходным состоянием [15, 468].

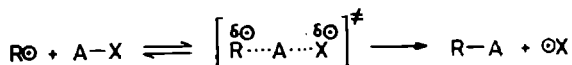
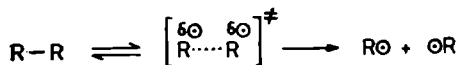
По разделению зарядов или делокализации заряда биполярные активированные комплексы существенно отличаются от реагентов. Реакции с биполярным переходным состоянием, на которые природа растворителя оказывает очень большое влияние, можно обнаружить среди реакций ионизации, замещения, элиминирования и фрагментации, например:



По характеру распределения зарядов изополярные активированные комплексы очень мало или вообще не отличаются от соответствующих реагентов. Реакции с изополярным переходным состоянием, на которые растворитель оказывает небольшое или даже пренебрежимо малое влияние, можно найти среди перicyклических процессов, например реакция циклоприсоединения Дильса — Альдера и перегруппировка Коупа гексадиенов-1,5:



Свободнорадикальные активированные комплексы с неспаренными электронами образуются при гомолитическом разрыве связей. К *реакциям со свободно-радикальным переходным состоянием*, на которые растворитель оказывает небольшое или пренебрежимо малое влияние, относятся образование радикальных пар и перенос атома, например,



В последующих разделах приведены примеры влияния растворителей на реакции с биполярным, изополярным и свободно-радикальным переходным состоянием.

### 5.3.1. Правила Хьюза — Ингольда

Влияние растворителей на реакции алифатического нуклеофильного замещения изучали Хьюз и Ингольд. Для этой цели они применили простую качественную модель сольватации, учитывающую только электростатические взаимодействия между ионами (или биполярными молекулами) и молекулами растворителя как в начальном, так и в переходном состояниях [16, 44]. В зависимости от того, являются ли реагирующие частицы нейтральными, отрицательно или положительно заряженными, все реакции нуклеофильного замещения и элиминирования можно отнести к трем типам. Далее можно достаточно обоснованно предположить, что степень сольватации непосредственно связана с характером электрического заряда реагирующей частицы, а именно: степень сольватации а) возрастает при повышении величины заряда; б) понижается при делокализации заряда; в) при нейтрализации заряда снижается в еще большей степени. Отсюда следует, что общий эффект растворителя на реакции с участием нейтральных, положительно или отрицательно заряженных частиц можно суммировать следующим образом:

а) повышение полярности растворителя приведет к росту скорости реакций, в которых активированный комплекс имеет большую плотность заряда, чем исходная молекула (или молекулы);

б) повышение полярности растворителя приведет к снижению скорости реакций, в которых плотность заряда в активированном комплексе меньше, чем в исходной молекуле (или молекулах);

в) изменение полярности растворителя практически не будет влиять на скорости реакций, в которых при переходе от реагента (или реагентов) к активированному комплексу плотность заряда остается постоянной или изменяется незначительно.

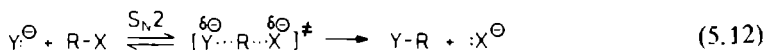
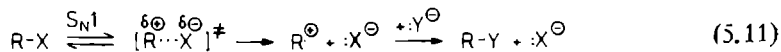
Другими словами, замена менее полярного растворителя на более полярный приведет к повышению или снижению скорости реакции в зависимости от того, является ли активированный комплекс более или менее полярным, чем реагенты. Здесь под «полярностью растворителя» понимают его способность сольватировать находящиеся в растворе заряженные частицы, причем считается, что такая способность растворителя повышается при увеличении дипольного момента его молекул и снижается при повышении степени экранирования зарядов биполярной молекулы.

Например, реакция между одноименно заряженными ионами будет сопровождаться повышением плотности заряда на стадии образования активированного комплекса. Следовательно, при замене менее полярного растворителя на более полярный скорость такой реакции возрастет. Напротив, реакция между ионами с зарядами противоположных знаков в хорошо сольватирующих ионы полярных растворителях будет замедляться, поскольку в этом случае в активированном комплексе плотность заряда снижается по сравнению с исходными ионами. Кроме того, полярность растворителя должна оказывать большее влияние на скорость реакций, в которых заряд возникает или нейтрализуется на стадии активации, чем на реакции, сопровождающиеся только делокализацией заряда. Действительно, замена воды на этанол приводит к изменению скорости реакций замещения с возникновением или нейтрализацией заряда в  $10^3$ — $10^6$  раз, тогда как  $S_N$ -реакции нуклеофильного замещения, сопровождающиеся делокализацией заряда, при переходе от этанола к воде ускоряются только в 3—10 раз.

Приведенные выше правила, называемые правилами Хьюза — Ингольда, позволяют качественно оценить влияние полярности растворителя на скорость любой гетеролитической реакции, если известен ее механизм. Для реакций нуклеофильного замещения типа (5.11) и (5.12)\*

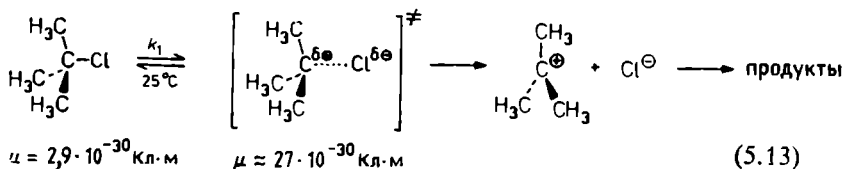
---

\* Обычно  $S_N2$ -реакции типа представленной уравнением (5.12) схематично изображают так, как если бы неподеленная электронная пара  $Y^\ominus$  атаквала R со стороны, обратной связи R—X, с одновременным отщеплением  $X^\ominus$ . Такая схема, однако, в принципе неверна, поскольку электроны мигрируют по одному, а не парами! По этой причине Просс и Шайк рекомендовали изображать синхронные  $S_N2$ -реакции замещения схемой типа  $Y:^\ominus + R \cdot X \rightarrow Y \cdot R + X^\ominus$ , подразумевая при этом, что один электрон аниона  $Y:^\ominus$  спаривается с одним электроном R, а другой электрон от R переносится к X, что сопровождается



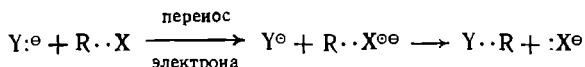
соответствующие следствия из этих правил суммированы в табл. 5.4, где в трех средних графах указано, что происходит с зарядами при образовании активированного комплекса, а в последней графе указан ожидаемый эффект растворителя. Приведенные в табл. 5.4 данные подтверждены экспериментально на большом числе реакций замещения. Ниже на ряде примеров будет продемонстрирована справедливость правил Хьюза — Ингольда.

Сольволиз 2-хлор-2-метилпропана в воде протекает в 335 000 раз быстрее, чем в менее полярном этаноле [40] (см. реакцию *a* в табл. 5.4).



Растворитель	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	HCONH <sub>2</sub>	HCO <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> O
<i>k</i> <sub>1</sub> <sup>относ*</sup>	1	9	430	12 220	335 000

разрывом связи R—X. Иногда такая реакция может инициироваться переносом одного электрона; в этих случаях продукт реакции Y—R образуется в результате превращения промежуточной геминальной радикальной пары в соответствии с уравнением



Иными словами, перенос электрона от Y к X может осуществляться как с участием промежуточных свободных радикалов, так и без их участия. Обычно энергетически выгоднее согласованная реакция без участия радикалов [Pross A., Acc. Chem. Res., 18, 212 (1985); Shaik S. S., Progr. Phys. Org. Chem., 15, 197 (1985)]. Обнаружение промежуточных свободных радикалов в реакциях металлоорганических соединений описано в обзоре: Kochi J. K., Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, New York, 1978.

\* Здесь и в последующих примерах приведены только относительные константы скорости реакций *k*<sup>относ</sup>, причем за единицу принимается самая низкая константа скорости. Растворители расположены в порядке повышения (слева направо) их полярности.

Таблица 5.4. Предсказываемое правилами Хьюза — Ингольда влияние растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения [16, 44—46]

Тип реакции	Реагенты	Активированный комплекс	Изменение системы зарядов при активации	Влияние роста полярности растворителя на скорость реакции <sup>a</sup>
а) S <sub>N</sub> 1	R—X	R <sup>δ+</sup> ...X <sup>δ-</sup>	Разделение разноименных зарядов	Резкое увеличение
б) S <sub>N</sub> 1	R—X <sup>⊖</sup>	R <sup>δ+</sup> ...X <sup>δ⊖</sup>	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
в) S <sub>N</sub> 2	Y+R—X	Y <sup>δ+</sup> ...R...X <sup>δ-</sup>	Разделение разноименных зарядов	Резкое увеличение
г) S <sub>N</sub> 2	Y <sup>⊖</sup> +R—X	Y <sup>δ-</sup> ...R...X <sup>δ+</sup>	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
д) S <sub>N</sub> 2	Y+R—X <sup>⊖</sup>	Y <sup>δ+</sup> ...R...X <sup>δ⊖</sup>	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
е) S <sub>N</sub> 2	Y <sup>⊖</sup> +R—X <sup>⊖</sup>	Y <sup>δ-</sup> ...R...X <sup>δ⊖</sup>	Нейтрализация заряда	Резкое уменьшение

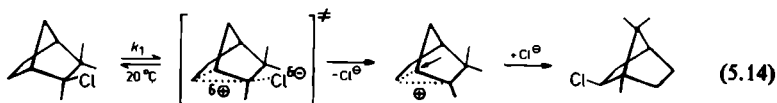
<sup>a</sup> Понятия «резкое» или «небольшое» изменение скорости реакции вытекают из основных положений теории, согласно которым эффект делокализации заряда должен быть значительно более слабым, чем эффект возникновения или нейтрализации заряда. Поэтому эти термины говорят лишь об относительном изменении скорости реакции.

Сравнение скорости сольволиза 2-хлор-2-метилпропана в воде и в бензоле показало, что повышение полярности растворителя ускоряет реакцию приблизительно в 10<sup>11</sup> раз [47]\*. Скорость сольволиза 1-бромадамантана в водном этаноле при повышении содержания воды от 10 до 60% (по объему) возрастает в 4900 раз [48].

Как было показано на примере перегруппировки 3-хлор-2,2,3-триметилнорборнана в 2-эзо-хлорборнан по Вагнеру — Меервейну, скорость реакций перегруппировки, первая стадия которых заключается в ионизации третичного галогеналкана, при

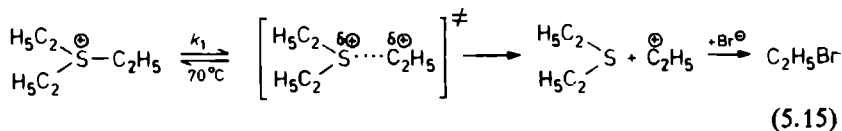
\* В случае 2-хлор-2-метилпропана термин *сольволиз* можно применять только к его реакциям в воде и в других протонных растворителях, в результате которых образуются главным образом *трет*-бутанол и *трет*-бутиловые эфиры, а также небольшое количество изобутилена. В растворителях-НДВС единственным продуктом реакции является изобутилен. Тем не менее в литературе сольволизом часто называют оба процесса — собственно сольволиз и дегидрохлорирование 2-хлор-2-метилпропана.

повышении полярности растворителя также возрастает [49].



Растворитель	Петролейный эфир	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
$k_1^{\text{отн}}$	1	20	65	200	610

В соответствии с правилами Хьюза — Ингольда для реакций типа реакции б (табл. 5.4) термоллиз триэтилсульфоний-бромида осуществляется медленнее в полярных растворителях, например спиртах, чем в менее полярных растворителях, например ацетоне [50].



Растворитель	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH
$k_1^{\text{отн}}$	290	>230	180	4,5	1

Скорость сольволиза солей *трет*-бутилдиметилсульфония снижается при повышении полярности растворителя [710]. Аналогично скорость сольволиза солей триэтилоксония в водном этаноле снижается при повышении содержания воды [490]. Скорость сольволиза солей *N-трет*-алкилпиридиния, например перхлората 1-(1-метил-1-фенилэтил)пиридиния, почти не зависит от полярности растворителя, в то время как сольволиз солей *N-втор*-алкилпиридиния незначительно замедляется при повышении полярности растворителя [710]. Так как в реакциях типа б (см. табл. 5.4) на стадии образования активированного комплекса заряда не возникает, то на скорость таких реакций полярность растворителя влияет в гораздо меньшей степени.

Примером реакций типа в (табл. 5.4) может служить хорошо известная реакция Меншуткина между третичными аминами и первичными галогеналканами с образованием четвертичных солей аммония [30]. Зависимость таких реакций от природы растворителя тщательно изучалась несколькими группами исследователей [51—65, 491—496]. Например, реакция *три*-*н*-пропиламина с иодметаном при 20 °С в диэтиловом эфире,

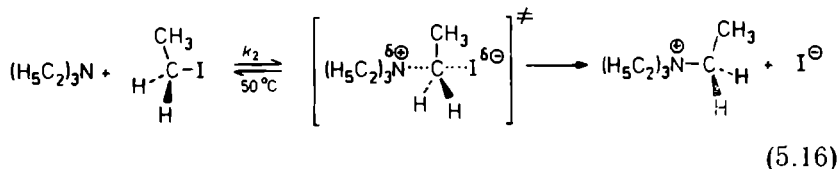


хлороформе и нитрометане соответственно в 120, 13 000 и 110 000 раз быстрее, чем в *n*-гексане [60]. Рассчитано, что активированный комплекс, образующийся в этой реакции, должен иметь дипольный момент около  $29 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (8,7 Д) [23, 64], что значительно больше суммарного дипольного момента исходных веществ ( $2,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 0,70 Д и  $5,5 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 1,64 Д для три-*n*-пропиламина и иодметана соответственно) [64].

Таблица 5.5. Абсолютная и относительная константы скорости, энергия Гиббса, энтальпия и энтропия активации реакции Меншуткина между триэтиламином и иодэтаном в 20 растворителях при 50°C [59]

Растворитель	$k_2 \cdot 10^5$ л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_2^{\text{отн}}$	$\Delta G^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
1,1,1-Трихлорэтан	1,80	1	102,6	52,3	-156
Хлорциклогексан	3,09	2	101,6	54,4	-146
Хлорбензол	9,30	5	98,2	46,9	-159
1,1-Дихлорэтан	11,9	7	97,1	48,1	-151
Хлороформ	15,4	9	96,2	49,0	-146
1,2-Дихлорбензол	18,1	10	96,7	49,4	-146
Ацетон	31,7	18	94,1	47,3	-145
Циклогексанон	33,7	19	94,8	51,5	-134
1,2-Дихлорэтан	42,6	24	93,4	45,2	-149
Пропионитрил	59,6	33	92,3	48,5	-135
Бензонитрил	76,5	43	92,6	49,0	-135
Нитробензол	93,4	52	92,0	49,4	-133

Опубликованы данные о зависимости параметров активации реакции триэтиламина с иодэтаном от растворителя [59]. Скорость этой реакции в полярных апротонных растворителях, а также соответствующие параметры активации приведены в табл. 5.5 [59].

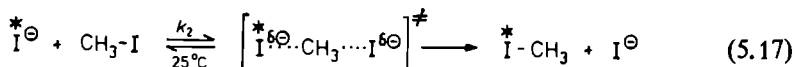


Замена 1,1,1-трихлорэтана в качестве растворителя на нитробензол сопровождается ускорением реакции (5.16) в 52 раза, что соответствует уменьшению  $\Delta G^\ddagger$  на 10,6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для бимолекулярных реакций типа (5.16), в которых заряды возникают в процессе активации, обычно характерны большие отрицательные величины энтропии активации. Отрицательная

энтропия активации свидетельствует о большей упорядоченности в переходном состоянии по сравнению с начальным состоянием системы, что обусловлено более эффективной сольватацией активированного комплекса по сравнению с исходными веществами. Приведенные в табл. 5.5 данные показывают, что наибольшее снижение энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  характерно для реакции в менее полярных растворителях. Этот факт можно объяснить более упорядоченной структурой полярных растворителей, молекулы которых связаны друг с другом за счет межмолекулярных взаимодействий. Молекулы менее полярных растворителей, имеющие небольшой или равный нулю дипольный момент, сравнительно плохо ориентированы относительно друг друга и поэтому обладают более высокой энтропией. Повышение степени сольватации активированного комплекса приводит к сильному снижению энтропии в неполярных растворителях, поэтому и реакции, в ходе которых образуются биполярные активированные комплексы, будут иметь большую (по абсолютной величине) отрицательную энтропию активации в менее полярных растворителях [226].

Аналогичное реакции Меншуткина  $S_N2$ -взаимодействие между трифенилфосфинем и иодметаном изучали в 13 растворителях [500]. В пропиленкарбонате эта реакция протекает в 245 раз быстрее, чем в диизопропиловом эфире. Для этой реакции характерны большие отрицательные величины объема активации  $\Delta V^\ddagger$ , что согласуется с образованием высокобиполярного активированного комплекса и с индуцированной зарядом переориентацией соседних молекул растворителя в ходе активации; см. также разд. 5.5.11.

Примером реакции типа  $g$  (табл. 5.4) может служить реакция Финкельштайна, заключающаяся в обмене атомами галогена между иодметаном и радиоактивным иодид-ионом. При переходе от менее полярного ацетона к воде константа скорости этой реакции снижается примерно в  $10^4$  раз [66].

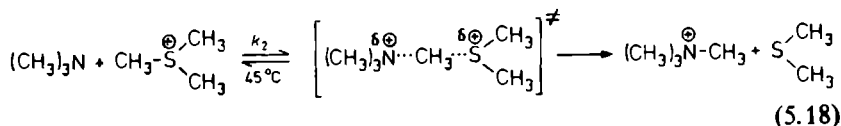


Растворитель	$CH_3COCH_3$	$C_2H_5OH$	$(CH_2OH)_2$	$CH_3OH$	$H_2O$
$k_2^{отн}$	13 000	44	17	16	1

К реакциям этого типа относятся также  $S_N2$ -реакции между азид-ионом и 1-бромбутаном [67], бромид-ионом и метилтозилатом [68], бромид-ионом и иодэтаном [497]. При переходе от растворителей-НДВС (гексаметилфосфотриамида, 1-метилпирролидинона-2) к метанолу константа скорости этих реакций

второго порядка снижается в  $2 \cdot 10^5$  [67],  $9 \cdot 10^4$  [68] и  $1 \cdot 10^5$  [497] раз соответственно. Резкое замедление таких реакций при переходе к метанольной среде определяется не только большей полярностью последней (определяемой по величине дипольного момента или диэлектрической проницаемости), но и тем фактом, что менее полярные растворители являются биполярными апротонными, а более полярные — протонными (см. разд. 5.5.2).

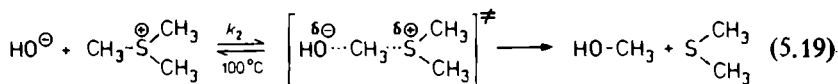
Как и предсказывает теория, скорость реакции второго порядка между триметиламином и ионом триметилсульфония снижается при повышении полярности растворителя [69]; см. реакцию типа *д* в табл. 5.4.



Растворитель	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
$k_2^{\text{отн}}$	119	10	6	1

Очевидно, в этом случае реагенты сольватированы сильнее, чем активированный комплекс.

Наконец, примером реакции типа *e* (табл. 5.4) может служить щелочной гидролиз иона триметилсульфония, скорость которого, как и предсказывает теория, резко снижается при повышении содержания воды в водно-этанольной среде [70].



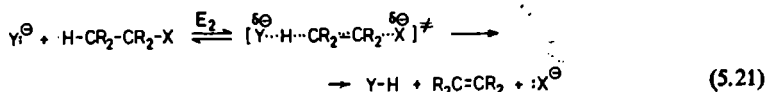
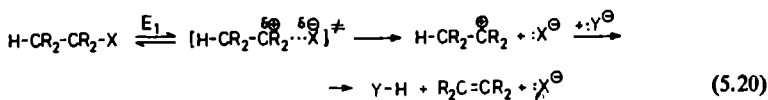
Растворитель — водный этанол				
Содержание $\text{H}_2\text{O}$ в % (по объему)	0	20	40	100
$k_2^{\text{отн}}$	19 600	480	40	1

Аналогичные результаты были получены при изучении реакции щелочной дегградации триарилсульфонийгалогенидов под действием этоксид-иона в водном этаноле при  $120^\circ\text{C}$  [71]. В этом случае при повышении содержания воды от 2,3 до 98,2% скорость реакции снижалась примерно в  $10^6$  раз [71].

Следует подчеркнуть, что замена одного растворителя на другой может изменять не только скорость реакции, но и ее механизм (см. разд. 5.5.7). Так, реакции с участием некоторых галогеналканов в водном этаноле проходят по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ , а в ацетоне — по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$ . С другой стороны, реакции с участием галогенметанов, протекающие в водном этаноле по

механизму  $S_N2$ , могут осуществляться по механизму  $S_N1$  в растворителях с большей ионизирующей способностью, например в муравьиной кислоте. Результаты сравнительного изучения влияния растворителей на реакции нуклеофильного замещения у первичных, вторичных и третичных атомов углерода обсуждены в работе [72].

В отношении стадий, определяющих скорость реакции, механизм нуклеофильного замещения весьма близок к механизму  $\beta$ -элиминирования. Так, скорости мономолекулярных  $S_N1$ - и  $E_1$ -реакций контролируются одной и той же стадией, а у бимолекулярных  $S_N2$ - и  $E_2$ -реакций аналогичны стадии переноса электрона от реагента к уходящей группе: они различаются лишь тем, что в реакциях элиминирования электроны проходят по большей цепи атомов углерода. В этой связи неудивительно, что для описания влияния растворителей на мономолекулярные (5.20) и бимолекулярные (5.21) реакции  $\beta$ -элиминирования с различной судьбой зарядов при активации Хьюз и Ингольд предложили правила, аналогичные правилам, используемым для оценки эффектов растворителей в  $S_N1$ -реакциях [16, 44] (см. табл. 5.6).



В трех средних графах табл. 5.6 описаны изменения, которые происходят с зарядами в ходе активации, а в последней графе — ожидаемый эффект растворителя.

Поскольку растворители одинаково влияют на  $S_N1$ - и  $E_1$ -реакции, скорость которых определяется одной и той же стадией, то здесь будут приведены примеры только  $E_2$ -реакций. Типичные примеры реакций  $v-e$  (табл. 5.6) даны в следующих уравнениях:

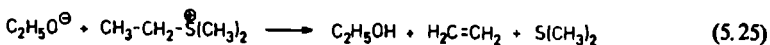
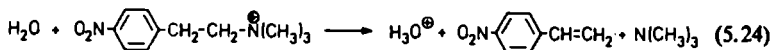
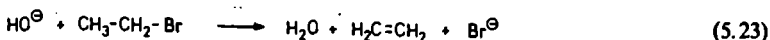
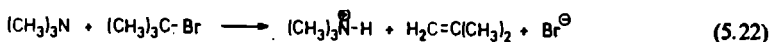


Таблица 5.6. Правнла, описывающие влияние растворителей на скорости реакций β-элиминирования [16, 44, 73, 74]

Тип реакции	Реагенты	Активированный комплекс	Изменение зарядов при активации	Влияние роста полярности растворителя на скорость реакции <sup>a</sup>
a) E <sub>1</sub>	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{C}}-\text{X}^{\ominus}$	Разделение зарядов	Резкое увеличение
б) E <sub>1</sub>	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}^{\oplus}$	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{C}}-\text{X}^{\oplus}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
в) E <sub>2</sub>	$\text{Y} + \text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{Y}^{\oplus} \cdots \text{H} \cdots \overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{C}}-\text{X}^{\ominus}$	Разделение зарядов	Резкое увеличение
г) E <sub>2</sub>	$\text{Y}^{\ominus} + \text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{Y}^{\ominus} \cdots \text{H} \cdots \overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{C}}-\text{X}^{\ominus}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
д) E <sub>2</sub>	$\text{Y} + \text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}^{\oplus}$	$\text{Y}^{\oplus} \cdots \text{H} \cdots \overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{C}}-\text{X}^{\oplus}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
е) E <sub>2</sub>	$\text{Y}^{\ominus} + \text{H}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}^{\oplus}$	$\text{Y}^{\ominus} \cdots \text{H} \cdots \overset{\delta-}{\text{C}}=\overset{\delta+}{\text{C}}-\text{X}^{\oplus}$	Нейтрализация заряда	Резкое уменьшение

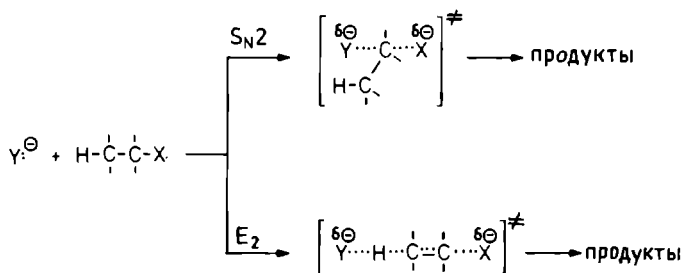
<sup>a</sup> Здесь понятия «резкое» и «небольшое» изменение скорости реакции отражают только соответствующие положения теории, согласно которым эффект делокализации зарядов значительно меньше эффекта их возникновения или нейтрализации; следовательно, эти понятия указывают лишь на относительные изменения скорости реакций.

В реакциях (5.23) и (5.24) результирующий заряд не изменяется, тогда как в реакциях (5.22) и (5.25) заряды соответственно создаются и нейтрализуются. Другие примеры влияния природы растворителей на скорость моно- и бимолекулярных реакций элиминирования приведены в работах Хьюза и Ингольда [16, 44]. Для большинства изученных реакций галоген-

алканов с ониевыми солями в водном этаноле наблюдавшиеся эффекты растворителей не противоречили теории.

Согласно правилам Хьюза — Ингольда, в  $E_2$ - и  $S_N2$ -реакциях заряд делокализуется в большей степени, чем в  $E_1$ - и  $S_N1$ -реакциях, поэтому в общем случае повышение полярности растворителя будет благоприятствовать реакциям, осуществляющимся по  $E_2$ - и  $S_N2$ -механизмам. Отсюда, в частности, следует, что замена одного растворителя на другой может изменять не только скорость, но и механизм реакции.

Отношение скоростей конкурирующих реакций  $\beta$ -элиминирования и замещения определяет долю образующегося в этой реакции алкена. На это отношение оказывает влияние природа растворителя, а также ряд других факторов (концентрация и



эффективность нуклеофила, температура, структура исходного вещества и основания). Рассмотрев активированные комплексы, соответствующие  $S_N2$ - и  $E_2$ -реакциям, нетрудно заметить, что при элиминировании (по сравнению с замещением) заряд делокализован в большей степени.

Отсюда следует, что при повышении полярности растворителя скорость реакций замещения и элиминирования снижается, однако из-за большей делокализации заряда в активированных комплексах  $E_2$ -реакций такие комплексы в меньшей степени стабилизируются растворителем. Поэтому при замене одного растворителя на другой, более полярный,  $E_2$ -реакции элиминирования замедляются в большей степени, чем  $S_N2$ -реакции замещения и выход алкена должен несколько снизиться. В табл. 5.7 приведен ряд примеров влияния растворителей на выход алкенов в реакциях  $\beta$ -элиминирования.

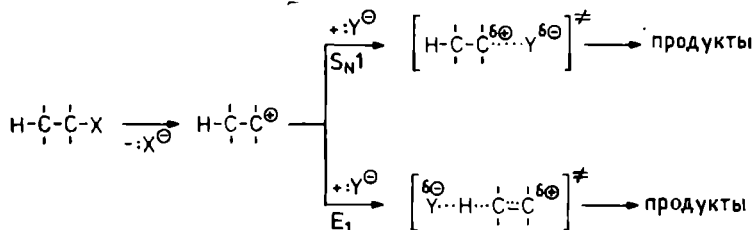
Хотя в этом случае влияние растворителя относительно мало, все же в соответствии с теорией выход алкенов уменьшается при повышении содержания воды (т. е. при повышении полярности среды). Продуктами  $S_N2$ - и  $E_2$ -реакций 2-фенилпропилтозилата с цианидом натрия (в гексаметилфосфотриамиде и  $N,N$ -диметилформамиде при  $100^\circ\text{C}$ ) являются  $\alpha$ -метилстирол

Таблица 5.7. Результаты экспериментального изучения влияния растворителей на выход алкенов, образующихся в моно- и биомолекулярных реакциях  $\beta$ -элиминирования в водном этаноле [16, 44]

	Содержание воды в реакционной смеси, об. %			
	0	20	40	100
<b>а) Биомолекулярные реакции (<math>E_2 + S_N2</math>)</b>				
$HO^\ominus + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (55 °C)	71	59	54	—
$HO^\ominus + (\text{H}_3\text{C}_2)_3\text{S}^\oplus$ (100 °C)	—	100	100	86
<b>б) Мономолекулярные реакции (<math>E_1 + S_N1</math>)</b>				
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (25 °C)	19,0	12,6	—	—
<i>трет</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ (25 °C)	36,3	26,2	—	—
<i>трет</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_3)_2^\oplus$ (50 °C)	64,4	47,8	—	—

(продукт элиминирования) и 1-циан-2-фенилпропан (продукт замещения) [75]. Показано, что в соответствии с правилами Хьюза — Ингольда отношение количества продукта элиминирования к количеству продукта замещения уменьшается при повышении полярности (оцениваемой по диэлектрической проницаемости) растворителей [75].

Аналогично можно предсказать и влияние растворителей на степень образования алкенов в  $S_N1$ - и  $E_1$ -реакциях [16, 44]. Поскольку и в той и в другой реакции первой стадией является гетеролиз  $\text{C}-\text{X}$  связи, следует рассмотреть активированные комплексы, приводящие к образованию алкена и продукта замещения соответственно:



Повышение полярности растворителя снижает скорость обеих реакций, однако опять-таки в силу большей делокализации заряда в активированном комплексе  $E_1$ -реакции  $\beta$ -элиминирования становится более замедленным, чем замещение. В результате замена менее полярного растворителя на более полярный сопровождается снижением выхода алкена. Аналогичные результаты получены при изучении реакций, в которых Y:

является нейтральным реагентом (например,  $H_2O$ ). Некоторые эффекты, наблюдавшиеся при замене одного растворителя на другой, которые влияют на выход алкена в  $E_1$ - и  $S_N1$ -реакциях, приведены в табл. 5.7. К сожалению, такого рода экспериментальные данные довольно скудны. Тем не менее в реакциях органических солей с любым распределением зарядов и галогеналканов в протонных растворителях обнаружено соответствие между теоретическими и экспериментальными данными [16, 44]. В более поздних работах, посвященных исследованию конкуренции между замещением и элиминированием в ходе сольволиза различных 2-галоген-2-метилпропанов в уксусной кислоте, этаноле и воде, было показано, что уменьшение полярности растворителя благоприятствует образованию алкенов [76].

Что касается влияния растворителей на структуру активированных комплексов в  $S_N2$ -реакциях [см. уравнение (5.12) и табл. 5.4], то правила Хьюза — Ингольда позднее были уточнены Уэстауэем [498]. *Правило сольватации Уэстауэя для  $S_N2$ -реакций* устанавливает, что замена одного растворителя на другой не приведет к изменению структуры соответствующего активированного комплекса, если атакующий нуклеофильный реагент  $Y$  и уходящая группа  $X$  несут одноименные заряды, как, например, в реакциях типа  $g$  и  $d$  из табл. 5.4 (их называют  $S_N2$ -реакциями типа I). Если же  $Y$  и  $X$  в активированном комплексе  $S_N2$ -реакции несут разноименные заряды, как в реакциях типа  $v$  и  $e$  из табл. 5.4 (их называют  $S_N2$ -реакциями типа II), то замена растворителя приведет к изменению структуры соответствующего активированного комплекса.

Если активированный комплекс  $S_N2$ -реакции типа I перенести из газовой фазы в раствор, то растворитель будет почти одинаково взаимодействовать с двумя группами  $Y$  и  $X$ , несущими частичные заряды, в результате чего энергия Гиббса активированного комплекса понизится. Снижение энергии Гиббса и уменьшение константы скорости реакции будут зависеть от характера взаимодействия между  $Y$ ,  $X$  и растворителем и, следовательно, от природы последнего. Однако замена одного растворителя на другой не приведет к изменению относительной плотности зарядов на  $Y$  и  $X$  и структура активированного комплекса останется без изменений, несмотря на изменение его энергии Гиббса.

Напротив, в активированных комплексах  $S_N2$ -реакций типа II  $Y$  и  $X$  несут заряды противоположных знаков, следовательно, нуклеофил  $Y$  и уходящая группа  $X$  будут по-разному взаимодействовать с растворителем. В протонных растворителях, например, за счет образования водородных связей будет преимущественно сольватироваться отрицательно заряженная группа, а взаимодействие между положительно заряженной



группой и молекулами растворителя будет обусловлено только гораздо более слабыми ион-дипольными силами. Различие во взаимодействиях между концевыми группами активированного комплекса и молекулами растворителя будет настолько большим, что приведет к изменению распределения электронной плотности между Y и X вдоль оси связей Y...C...X в переходном состоянии  $S_N2$ -реакции. Другими словами, в этом случае при замене одного растворителя на другой здесь будет изменяться не только энергия Гиббса, но и структура активированного комплекса.

Из всего сказанного следует, что в растворе степень устойчивости активированного комплекса в  $S_N2$ -реакции определяет не только природа реагентов Y и X, но и природа растворителя. Более эффективная сольватация активированного комплекса  $S_N2$ -реакций типа II растворителями, являющимися мощными донорами или акцепторами электронных пар, приведет к снижению его устойчивости. Значит, перенос такого активированного комплекса из раствора в газовую фазу, сопровождающийся утратой сольватации, стабилизирующей разделение зарядов, приведет к повышению его устойчивости; см. также работу [499].

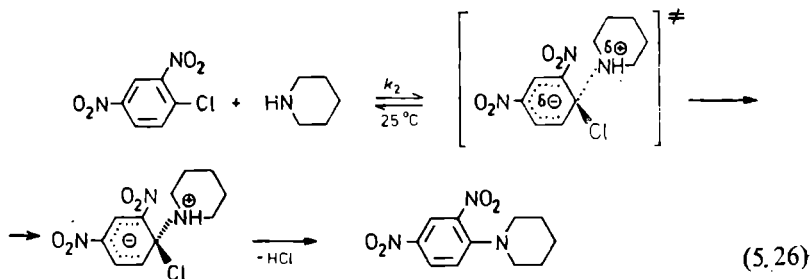
Рассматриваемое *правило сольватации для  $S_N2$ -реакций* можно успешно применять для предсказания влияния замены одного растворителя на другой на структуру активированного комплекса. Это правило нашло подтверждение при изучении реакций, в которых от реагента отщепляется группировка, содержащая тяжелый атом, при исследованиях кинетических изотопных эффектов с участием  $\alpha$ -дейтериевого атома, а также в результате теоретических расчетов влияния растворителей на структуру активированных комплексов. В работе [498] и приведенной в ней литературе обсуждаются границы применимости этого правила.

Хотя справедливость правил Хьюза — Ингольда впервые была продемонстрирована на примере реакций нуклеофильного алифатического замещения и  $\beta$ -элиминирования, они должны быть применимы и для любых других гетеролитических реакций в растворах, в которых образование активированного комплекса связано с возникновением, делокализацией или нейтрализацией заряда. В последующих разделах будет обсуждаться влияние растворителей на другие органические реакции в свете классификации последних по Косоверу [15, 468]. Это обсуждение поможет читателю оценить эффекты растворителей в более полной мере, а при необходимости и подобрать растворитель для проводимой им реакции.

### 5.3.2. Влияние растворителей на реакции с биполярным активированным комплексом

В реакциях с участием биполярных активированных комплексов распределение зарядов в последних существенно отличается от распределения зарядов в начальном состоянии. Помимо рассмотренных в разд. 5.3.1  $S_N1$ -,  $S_N2$ -,  $E_1$ - и  $E_2$ -реакций изучалось влияние растворителей и на другие реакции, протекающие через биполярные активированные комплексы, в том числе реакции ароматического нуклеофильного ( $S_NAr$ ) и электрофильного ( $S_EAr$ ) замещения, электрофильного алифатического замещения ( $S_{E1}$  и  $S_{E2}$ ), алифатического электрофильного ( $A_E$ ) и нуклеофильного ( $A_N$ ) присоединения, циклоприсоединения, расщепления цикла, альдольной конденсации, а также реакции перегруппировки, процессы фрагментации и изомеризации. Ниже на ряде типичных и самых наглядных примеров, заимствованных из огромного количества литературных данных, будет продемонстрирована эффективность простых правил Хьюза — Ингольда, хотя они и носят только качественный характер.

Простейшим примером ароматического нуклеофильного замещения является  $S_NAr$ -реакция между 1-хлор-2,4-динитробензолом и пиперидином, протекающая, как это теперь достаточно надежно установлено, по двухстадийному механизму [см. уравнение (5.26)] [501—503]. Этот механизм включает образование биполярного активированного комплекса, превращающегося в промежуточное соединение цвиттерионного типа (соединение Майзенхаймера), которое спонтанно или под действием оснований отщепляет  $HCl$ , образуя продукт реакции. Независимо от этой последней стадии растворитель может изменять относительные скорости первой и второй стадий, а также порядок реакции.

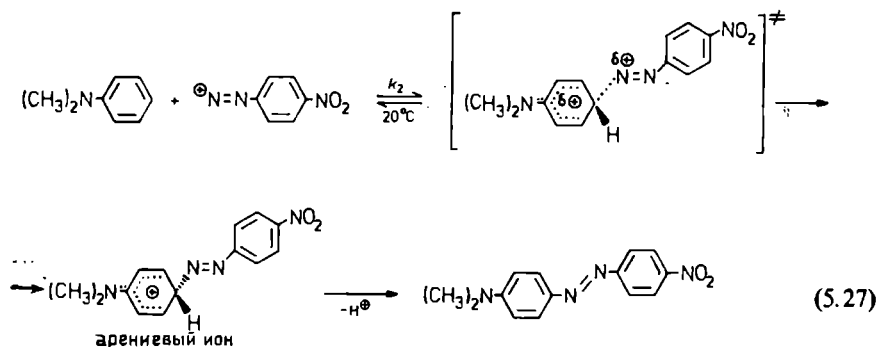


Раствори- Циклогексан  $C_6H_6$   $C_6H_5Cl$   $CH_3COCH_3$   $HCON(CH_3)_2$   $CH_3SOCH_3$   
 тель

$k_1$  отн 1 2 5 13 29 50

На стадии образования активированного комплекса происходит разделение разноименных зарядов; соответственно скорость реакции (5.26), изучавшейся в 13 растворителях-НДВС, при повышении полярности растворителя возрастает в 50 раз [503]. Отсутствие каталитического эффекта оснований говорит о том, что специфическое влияние таких растворителей незначительно. В протонных растворителях, напротив, специфическая сольватация пиперидинового нуклеофильного реагента вызывает снижение скорости реакции при усилении способности таких растворителей быть донором водородных связей [503].

Примером влияния растворителя на ароматическое электрофильное замещение может служить  $S_EAg$ -реакция азосочетания между тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония и  $N,N$ -диметиланилином [уравнение (5.27)] [504]. В соответствии с двухстадийным механизмом с участием промежуточного арениевого иона образование активированного комплекса на первой определяющей скорости стадии связано с делокализацией положительного заряда. Следовательно, повышение полярности растворителя должно приводить к замедлению реакции.



Растворитель:  $CH_3NO_2$   $CH_3CN$   $CH_3COCH_3$   $HCON(CH_3)_2$   $CH_3SOCH_3$  ГМФТ

$k_2^{отн}$	4748	509	110	7	4	1
$DN$	2,7	14,1	17,0	26,6	29,8	38,8

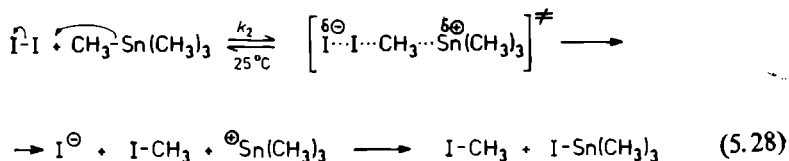
Однако индуцированное растворителем изменение скорости реакции значительно превысило ожидавшееся исходя из относительно небольшого различия между полярностью нитрометана и гексаметилфосфотриамида. Этот факт, а также снижение скорости реакции при повышении донорного числа растворите-

ля  $DN$  (ср. табл. 2.3 в разд. 2.2.6) свидетельствуют о доминирующей роли специфической сольватации и стабилизации диазониевого иона растворителями-ДЭП в реакции (5.27). Весьма вероятно, что первой скоростьюопределяющей стадией предшествует быстрая предравновесная стадия образования комплекса между реагентами типа ДЭП/АЭП [504].

Основания (например, третичные амины) могут индуцировать депротонирование промежуточного арениевого иона, образующегося на второй стадии реакции (5.27). Изучение катализируемых основаниями реакций азосочетания с  $N,N$ -диалкиланилинами в различных органических растворителях показало, что растворитель также может депротонировать промежуточный арениевый ион. В относительно сильноосновных растворителях ( $CH_3OH$ ,  $CH_3SOCH_3$ ) не наблюдалось ни основного катализа, ни кинетического изотопного эффекта. В менее основных растворителях (например,  $CH_3NO_2$ ), однако, основания резко ускоряют реакцию и индуцируют заметный изотопный (дейтериевый) эффект [505]. Иными словами, замена одного растворителя на другой может привести к тому, что скоростьюопределяющей станет другая стадия реакции азосочетания.

Влиянию реакционной среды на реакции азосочетания посвящен обзор Золлингера и других [506].

Расщепление тетраметилолова иодом может служить примером  $S_E2$ -реакции алифатического электрофильного замещения, на которую большое влияние оказывает природа растворителя [507—509]. В ацетонитриле при  $25^\circ C$  реакция  $(CH_3)_4Sn$  с иодом протекает в  $10^5$  раз быстрее, чем в тетрахлорметане (при  $50^\circ C$ , поскольку при  $25^\circ C$  в этом растворителе реакция идет слишком медленно) [509].



Растворитель     $CCl_4$      $C_6H_5Cl$      $CH_2Cl_2$      $CH_3COCH_3$      $C_2H_5OH$      $CH_3CN$

---

$k_2^{отн}$             1 (при  $50^\circ C$ )    7,4            252            739            47 800        274 000

Ярко выраженная зависимость константы скорости этой реакции второго порядка от природы растворителя свидетельст-

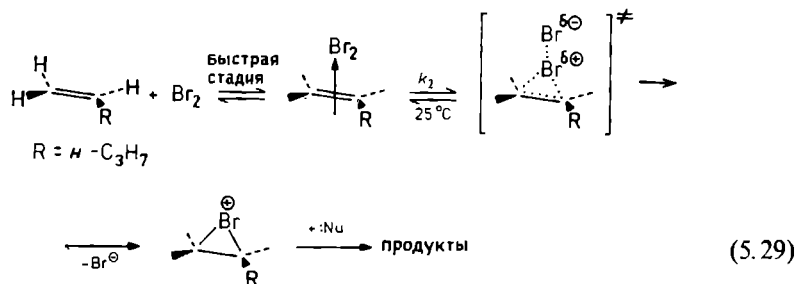
вует об образовании сильно биполярного активированного комплекса, возникающего, как показано в уравнении (5.28), по  $S_E2$ -механизму в результате атаки со стороны уходящего заместителя. Ни одно из исходных соединений не обладает дипольным моментом, тем не менее предполагаемая степень разделения зарядов в активированном комплексе достигает 0,8—1,0 [509]. Предшествующее равновесной стадии быстрое образование комплекса реагентов типа ДЭП/АЭП и последующая скоростьопределяющая стадия иодиолиза C—Sn-связи путем переноса электрона от нее к молекуле иода [в результате чего образуется промежуточная ион-радикальная пара  $(CH_3)_4Sn^{+}I_2^{-}$ ] также согласуются с наблюдаемой зависимостью скорости реакции от природы растворителя [509]. В  $S_E2$ -реакциях от растворителя зависит не только скорость реакции, но и относительная степень участия механизмов  $S_E2$  (с атакой со стороны уходящего заместителя или со стороны, противоположной этому заместителю) и  $S_Ei$ , а также селективность отщепления углеводородного радикала от несимметричных соединений типа  $(CH_3)_nSnR_{4-n}$  [508].

Влияние растворителей на скорости реакций обмена алкильными группами в ряду оловоорганических и ртутиорганических соединений изучал Петросян, опубликовавший также обзор по этой теме [510]. Следует отметить, что влияние растворителей на реакционную способность металлоорганических соединений впервые изучалось Циглером и другими еще в 1929—1930 гг. Циглер, в частности, показал, что скорость реакций с участием литийорганических соединений выше в диэтиловом эфире, чем в углеводородах, например в бензоле и циклогексане [511].

Теперь рассмотрим некоторые из реакций присоединения, эффекты растворителей для которых обсуждались в обзорах [77, 78]. В реакциях присоединения незаряженных электрофильных реагентов (например,  $Br_2$ ,  $ArSCl$ ,  $NOCl$ ,  $RCO_3H$ ) к кратным углерод-углеродным связям активированный комплекс несет небольшой, обычно делокализованный заряд. В более полярных растворителях скорость таких реакций немного возрастает. Если же в активированном комплексе создается значительный заряд, то при повышении полярности растворителя скорость этих реакций возрастает сильнее.

Природа растворителя оказывает большое влияние на электрофильное присоединение галогенов к алкенам [79—81] и алкинам [81a]. Быстрая равновесная реакция между галогеном и алкеном приводит к образованию неустойчивого переходного комплекса (1:1) типа ДЭП/АЭП [512]. Затем следует скоростьопределяющая стадия, включающая мономолекулярную ионизацию в  $S_N1$ -реакции с образованием галониевого промежуточного комплекса, который может быть симметричным или не-

симметричным. Последний реагирует с нуклеофилом Nu с образованием следующих продуктов реакции:



Растворитель	CCl <sub>4</sub>	1,4-Диоксан	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
$k_2^{отн}$	1	51	4860	$1,6 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10$

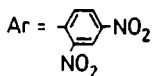
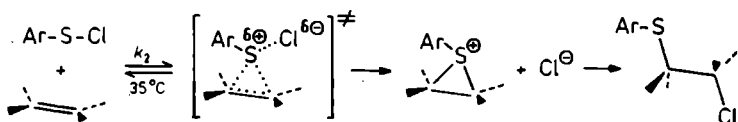
Показано, что константа общей скорости реакции присоединения брома к пентену-1 в зависимости от полярности растворителя может изменяться в  $10^{10}$  раз (1) [81]. Такой колоссальный эффект растворителя (а также некоторые другие экспериментальные факты) считался убедительным свидетельством в пользу того, что данная реакция протекает по так называемому механизму  $A_{E}S_1$ , который включает существенное разделение зарядов на стадии образования активированного комплекса. Показано также, что протонные растворители ускоряют эту реакцию присоединения за счет специфической сольватации анионного центра активированного комплекса [81]. Кроме того, оказалось, что в стадии, определяющей скорость бромирования алкенов, небольшую специфическую роль играет нуклеофильность растворителя [513]. Следует отметить также, что растворитель сильно влияет не только на скорость, но и на стереоспецифичность реакций присоединения галогенов к алкенам (см. разд. 5.5.7) [79, 81].

Аналогичное присоединение брома к гексину-1 осуществляется примерно в  $10^4$  раз быстрее в водном метаноле (50:50 по объему), чем в уксусной кислоте [81a].

Точно так же при замене менее полярного растворителя на более полярный возрастает константа скорости реакции второго порядка присоединения хлор-2,4-динитрофенилсульфана к циклогексену [реакция (5.30)] [82].

В этом случае нейтральные реагенты образуют биполярный активированный комплекс, превращающийся сначала в тиранное производное и затем в продукт реакции [83, 515]. Ана-

логичные эффекты растворителей были обнаружены и при изучении присоединения хлорфенилсульфана к алкенам [514].

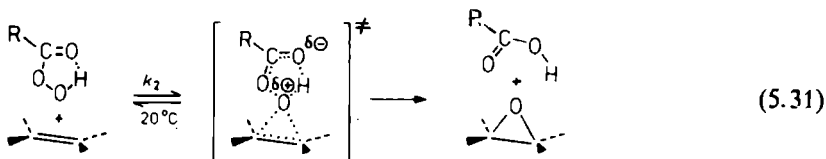


(5.30)

Растворитель	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$k_2^{\text{отн}}$	1	605	1370	1380	2800

Уравнением, аналогичным уравнению (5.30), можно описать и присоединение нитрозилхлорида к алкенам, например к циклогексену или стиrolу. Скорость этой реакции в общем случае выше в полярных растворителях (например, в нитробензоле или хлороформе), чем в относительно неполярных (например, в толуоле или тетрагидрофуране). Такой эффект растворителей согласуется с участием в реакции электрофильного реагента типа  $\text{NO}^{\oplus} - \text{Cl}^{\ominus}$ . Оказалось, однако, что скорость этой реакции очень низка и в диэтиловом эфире, что, возможно, объясняется эффективным связыванием катиона  $\text{NO}^{\oplus}$  с атомом кислорода диэтилового эфира [84].

Эпоксидирование алкенов карбоновыми пероксикислотами осуществляется по механизму электрофильного 1,1-присоединения и приводит к соответствующим оксиранам [77, 86, 86а, 87, 516].



(5.31)

Растворитель	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,4-Диоксан	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$
$k_2^{\text{отн}}$ для реакции между циклогексенем и пероксибензойной кислотой	1	2,5	6,2	40	58	122

В реакциях циклогексена с пероксибензойной кислотой ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [86а] и триметилэтилена с пероксиуксусной кислотой





может оказаться полезным при анализе моделей активированного комплекса и механизмов реакций [91—93]. Возможные эффекты растворителей в одностадийных и двухстадийных реакциях циклоприсоединения схематично представлены на рис. 5.6 [92]\*.

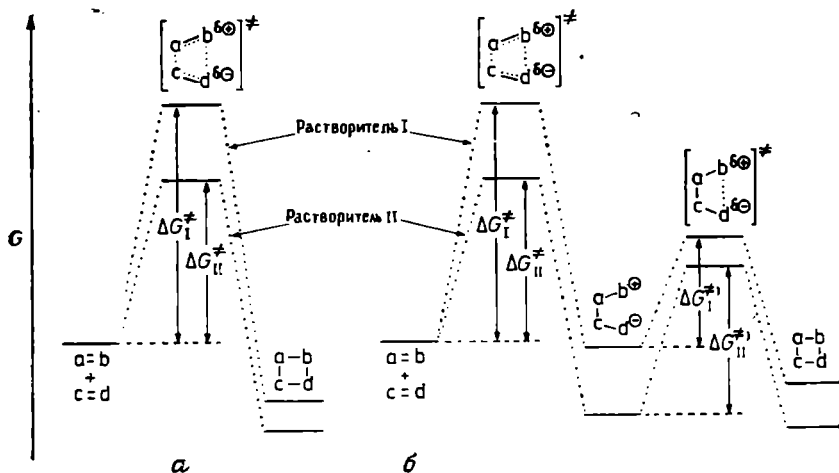


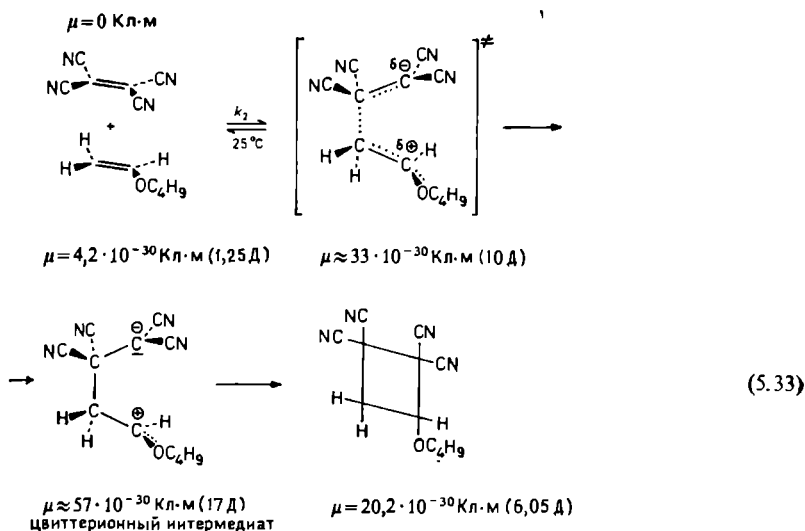
Рис. 5.6. Диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе одностадийной реакции циклоприсоединения с биполярным активированным комплексом (а), двухстадийной реакции циклоприсоединения с цвиттерийным интермедиатом в неполярном (I) и полярном (II) растворителях (б) [92]. Здесь для простоты не учтена различная степень сольватации реагентов.

В одностадийных реакциях циклоприсоединения, в которых активированный комплекс по своей биполярности отличается от реагентов, повышение полярности растворителя должно ускорять реакцию (рис. 5.6, а). Если же циклоприсоединение осуществляется в две последовательные стадии, то эффект растворителя будет зависеть от относительных величин  $\Delta G_1^\ddagger$  и  $\Delta G_2^\ddagger$ ,

\* В этом и последующих разделах полезно уточнить некоторые определения. Реакцию принято называть *двухстадийной*, если она протекает в две кинетически различимые стадии и через устойчивое промежуточное соединение. *Одностадийной согласованной* реакцией называют реакцию с одной кинетической стадией. *Синхронная реакция* — это согласованная реакция, в которой разрыв и образование всех связей проходят параллельно и в активированном комплексе осуществляются в одной и той же степени. *Двухступенчатой* называют согласованную, но не синхронную реакцию, когда разрыв и образование некоторых связей осуществляется главным образом на первой половине пути реакции (от реагентов до активированного комплекса), а другие связи образуются и разрываются на второй половине пути реакции (от активированного комплекса до продуктов реакции); см. также работу [116] и приведенную в ней литературу.

$\Delta G_{II}^{\ddagger}$  и  $\Delta G_{II}^{\neq'}$  (рис. 5.6, б). Далее, если стадия образования цвиттерионного интермедиата необратима и  $\Delta G^{\ddagger} \gg \Delta G^{\neq'}$ , то первая стадия определяет скорость реакции во всех растворителях и, следовательно, скорость реакции будет возрастать при повышении полярности растворителя. Напротив, при  $\Delta G^{\ddagger} \ll \Delta G^{\neq'}$  справедлива обратная зависимость. Влияние растворителей на скорость реакции будет относительно небольшим (положительным или отрицательным), когда  $\Delta G^{\ddagger} \approx \Delta G^{\neq'}$ . В тех случаях, когда стадия образования цвиттерионного интермедиата обратима, скорость реакции всегда будет более высокой в более полярных растворителях. В таких случаях различить одностадийный и двухстадийный механизмы удастся (если это вообще возможно) только при достаточно больших эффектах растворителей. Здесь нужно учитывать и тот факт, что активированные комплексы одностадийной реакции и первой стадии двухстадийной реакции, вероятно, мало отличаются друг от друга по структуре и полярности. Поэтому, если первая стадия двухстадийной реакции определяет ее скорость, то растворители должны оказывать примерно одинаковое влияние как на эту реакцию, так и на соответствующее одностадийное превращение [92]. Ниже приведены три типичных примера влияния растворителей на [2+2]-циклоприсоединение; другие примеры можно найти в работе [92].

Простейшим примером реакции циклоприсоединения с участием цвиттерионного интермедиата является присоединение *n*-бутилвинилового эфира к тетрацианэтилену [94—98].



Природа растворителя оказывает необычно большое влияние на константу скорости таких реакций циклоприсоединения с участием богатых электронами алкенов. Так, отношение константы скорости реакции в  $\text{CH}_3\text{CN}$  к константе той же реакции в циклогексане составляет 2600, 10 800 и 29 000 для *n*-бутилвинилового эфира, 1-этоксibuтена и 1-метокси-4-пропенилбензола (анетола) соответственно [94]. Такому отношению скоростей соответствует  $\Delta\Delta G^\ddagger$  до 23 кДж·моль<sup>-1</sup> (5,5 ккал·моль<sup>-1</sup>) за счет повышения степени сольватации на стадии образования активированного комплекса. Считается, что стадия образования цвиттерионного промежуточного соединения обратима и определяет скорость всей реакции. Дипольные моменты реагентов и аддукта, а также вычисленные дипольные моменты активированного комплекса и цвиттериона свидетельствуют о более существенном разделении зарядов при активации, что хорошо согласуется с найденным ярко выраженным эффектом растворителя\*. Дипольный момент активированного комплекса оказался более высоким, чем ожидавшийся для переходного состояния согласованной одностадийной реакции циклоприсоединения. Дипольный момент активированного комплекса равен двум третям дипольного момента цвиттериона; это и понятно, поскольку в переходном состоянии, ведущем к цвиттериону, разделение зарядов еще не завершено. Помимо влияния растворителей на константы скорости, о двухстадийном механизме реакции (5.33) с участием цвиттерионного интермедиата свидетельствуют результаты изучения влияния структуры винилового эфира на скорость реакции [94], параметров активации [94] и зависимости объема активации от растворителя [95, 96]. Промежуточное 1,4-биполярное соединение можно также идентифицировать в виде аддукта со спиртами или 1,4-биполярными соединениями [97, 98]. Двухстадийный механизм реакции циклоприсоединения подтверждает и отсутствие влияния растворителя на ее стереоспецифичность [94]. Циклизация с образованием циклобутанового производного конкурирует с процессом вращения вокруг связи C—C в предполагаемом цвиттерионном интермедиате.

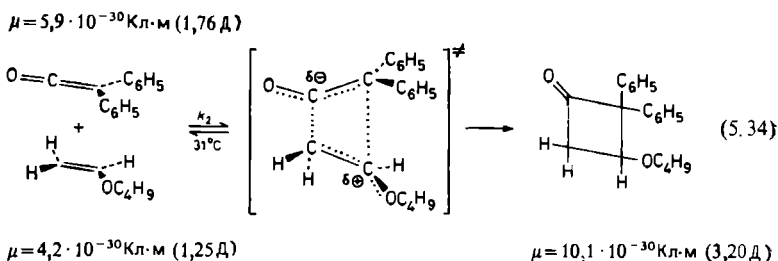
Сильное влияние растворителей на скорость реакции наблюдалось также в случае присоединения тетрацианэтилена к этилпропениловому тиоэфиру [518] и вербену — 1,3-диену с закрепленной *транс*-конфигурацией [519]. Реакция [2+2]-циклоприсоединения *цис*- или *транс*-1,2-бис(трифторметил)-1,2-дици-

---

\* Расчет дипольного момента активированного комплекса был выполнен исходя из электростатической модели Кирквуда, Лейдлера и Эйринга (см. разд. 5.4.3) [2, 11]. Величина дипольного момента цвиттериона вычислена как векторная сумма парциальных моментов [94].

анэтилена к *трет*-бутилвинилового тиоэфиру также осуществляется через промежуточное цвиттерионное соединение, о чем свидетельствует увеличение константы скорости реакции в 2160 раз при замене  $\text{CCl}_4$  на  $\text{CH}_3\text{CN}$  [99]. Изменение скорости реакции при повышении полярности растворителя позволило также высказать предположение об образовании 1,4-биполярных цвиттерионных интермедиатов в реакциях термического [2+2]-циклоприсоединения тетрацианэтилена к стиролу [99а] и к 1,1-диарилбутадиенам [520], а также циклоприсоединения трис(метоксикарбонил)этилена к 4-(диметиламино)стиролу [521].

В отличие от реакции (5.33) скорость циклоприсоединения дифенилкетена к *н*-бутилвинилового эфиру зависит от растворителя в значительно меньшей степени [100].



Растворитель	Циклогексан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}$
$k_2^{\text{стн}}$	1	13	43	63	163

Значительно меньший рост скорости этой реакции при повышении полярности растворителя, большая отрицательная энтропия активации, а также электронные и пространственные эффекты заместителей и ее стереоспецифичность свидетельствуют о согласованном, а не синхронном одностадийном механизме. Неодновременное образование связей в активированном комплексе является причиной появления частичных зарядов, стабилизирующихся в более полярных растворителях. Среда не должна оказывать влияния на реакцию (5.34), если дипольный момент активированного комплекса приближается к величине  $10,1 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$  (т. е. к сумме дипольных моментов реагентов), которая соответствует дипольному моменту продукта реакции. Обнаруженная экспериментально зависимость скорости реакции от природы растворителя показывает, что в активированном комплексе заряды разделены в большей степени, чем в аддукте [100].

Сообщалось об аналогичном влиянии растворителей на реакцию димеризации диметилкетена [ $k_2(\text{CH}_3\text{CN})/k_2(\text{CCl}_4) = 29$ ], что не противоречит согласованному одностадийному механиз-

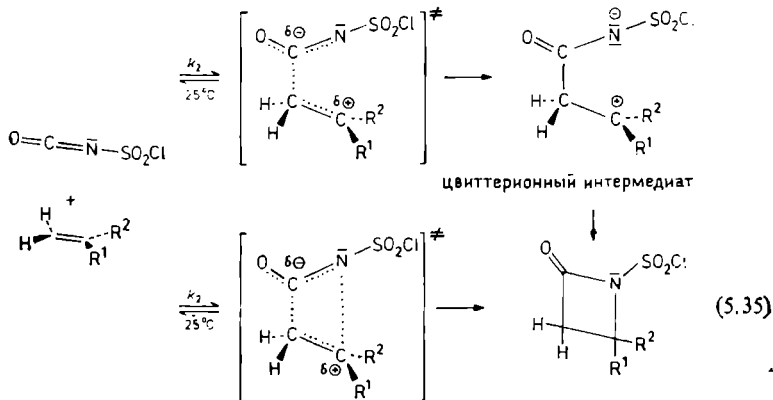
му с разделением зарядов на стадии образования активированного комплекса [101].

При взаимодействии диметилкетена с енаминами, например с *N*-изобутилпирролидином, двухстадийный процесс с участием цвиттерийонного интермедиата ( $k_1$ ) успешно конкурирует с согласованной одностадийной реакцией ( $k_c$ ), в результате чего образуются циклобутаноны и 2:1-аддукты соответственно [102].

В отличие от активированных комплексов, образующихся из виниловых эфиров, типа  $\text{>C}^{\delta\oplus}\cdots\text{OR}$  [см. уравнения (5.33) и

(5.34)], в этом случае в цвиттерийоне  $\text{>C}^{\delta\oplus}\cdots\text{NR}_2$  положительный заряд стабилизирован в большей степени. Экспериментальное изучение реакции циклоприсоединения диметилкетена к *N*-изобутилпирролидину показало, что  $k_1$  значительно сильнее зависит от полярности растворителя, чем константа скорости согласованной реакции  $k_c$ . Так, при замене циклогексана на ацетонитрил скорость образования 1,4-биполярного цвиттерийона возрастает в 560 раз, а скорость согласованной реакции только в 36 раз [102].

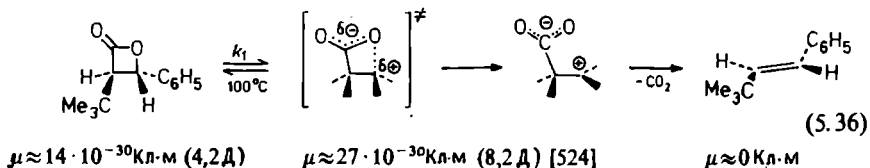
Для реакции циклоприсоединения хлорсульфонилизониата к алкенам Граф [103] сначала предложил двухстадийный механизм. Согласно этому механизму, прежде всего образуется 1,4-биполярное соединение [см. уравнение (5.35)], которое затем в результате замыкания цикла превращается в  $\beta$ -лактам (а также за счет переноса протона от  $R^1$  и  $R^2$  к  $N^{\ominus}$  превращается в побочный продукт — ненасыщенный амид). Впоследствии Морикони [104] предложил механизм почти согласованного разрешенного правилами симметрии [ $\pi 2_s + \pi 2_a$ ]-циклоприсоединения, инициируемого, вероятно, образованием  $\pi$ -комплекса, которое осуществляется через биполярный активированный комплекс, изображенный в нижней строке уравнения (5.35).



Растворитель	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$
$k_2^{\text{отн}}$	1	31	250	1700	5000	18 800

О двухстадийном механизме этой реакции свидетельствует резкое повышение ее скорости в полярных растворителях в случае взаимодействия хлорсульфонилоцианата с 2-этилгексен-1 ( $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) [106, 107] (см. обзор [105]). Несмотря на то что другие факты указывают на возможность одностадийного механизма [104], чрезвычайно большое влияние растворителей на скорость реакции, вероятно, является более весомым аргументом в пользу двухстадийного механизма с участием 1,4-биполярного цвиттерионного интермедиата [106, 107].

Растворители оказывают большое влияние не только на реакции термического [2+2]-циклоприсоединения, но и на соответствующие реакции [2+2]-раскрытия кольца. Примером реакции последнего типа является термическое декарбоксилирование  $\beta$ -лактона *транс*-3-трет-бутил-4-фенилоксетана-2.



Растворитель	Декалин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Пропилен-карбонат	$\text{HCONHC}_6\text{H}_5$
$k_2^{\text{отн}}$	1	4	14	98	438

Существенное повышение скорости реакции при повышении полярности растворителя согласуется с двухстадийным механизмом и сильнобиполярным характером активированного комплекса [522]. В пользу такого механизма говорит и отрицательный активационный объем  $\Delta V^\ddagger = -28 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , хотя реакционный объем равен  $+52 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  [523]. В то же время результаты расчетов методом МПДП лучше согласуются с одностадийным механизмом с последовательным расщеплением связей  $\text{O}(1) - \text{C}(4)$  и  $\text{C}(2) - \text{C}(3)$ .

Очень важной реакцией циклоприсоединения является альдольная конденсация, в которой енолят-ион присоединяется к двойной связи карбонильной группы с образованием  $\beta$ -гидроксикальдегидов (альдолов) или  $\beta$ -гидроксикетонов (кетолов). Как показано на рис. 5.7, в таких реакциях отрицательный заряд локализован на одном из атомов кислорода как в реагентах, так и в продукте альдольной конденсации. В активированном

комплексе, однако, отрицательный заряд поделен между двумя атомами кислорода. Можно ожидать, что в полярных растворителях реагенты и продукты реакции за счет сольватации стабилизируются лучше, чем активированный комплекс с его делокализованным зарядом. Следовательно, скорость как альдольной конденсации, так и соответствующей обратной реакции должна быть более высокой в относительно неполярных растворителях [525]. В изложенном выше обсуждении енолят, ак-

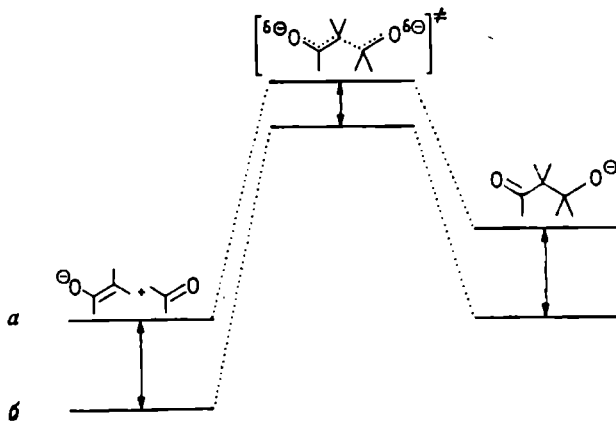
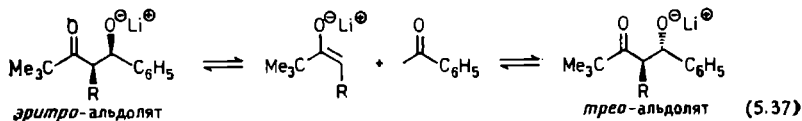


Рис. 5.7. Диаграмма изменения энергии Гиббса в реакции альдольной конденсации енолятов с карбонильными соединениями в неполярных растворителях (а) и в полярных растворителях (б) (по данным Хичкока [525]).

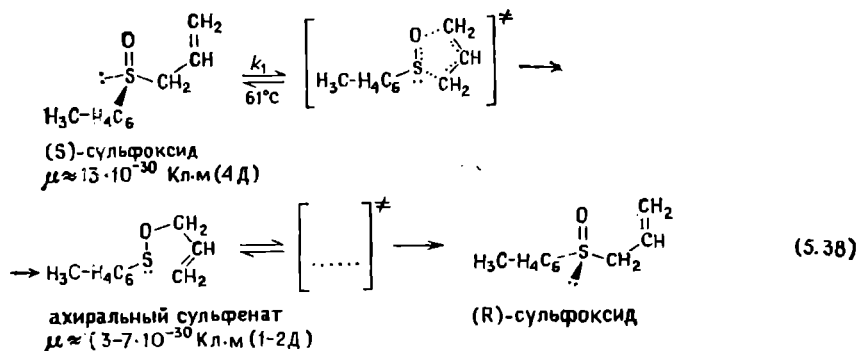
тивированный комплекс и альдолят рассматриваются как мономеры, что, конечно, является чрезмерным упрощением. Однако в процессе активации делокализация заряда должна иметь место и в случае олигомеров, поэтому вывод о повышении скорости альдольной конденсации и обратной реакции в неполярных растворителях в общем случае остается справедливым.

Простые и достаточно наглядные примеры влияния растворителей на скорость альдольной конденсации немногочисленны. Хичкок и др. [526] сообщили, что равновесие между *эритро*- и *трео*-формами изображенных ниже альдолятов лития (осуществляется путем альдольной конденсации и соответствующей обратной реакции) значительно быстрее устанавливается в пентане, чем в тетрагидрофуране или в диэтиловом эфире.



Так, в пентане при 25 °С равновесие между *эритро*-альдолятами лития, представленными в уравнении (5.37) (R=Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu), и соответствующими *трео*-соединениями устанавливается менее чем за 2 ч ( $t_{1/2}=45$  мин при R=Me), тогда как в диэтиловом эфире скорость установления равновесия значительно ниже ( $t_{1/2}=8$  ч при R=Me) [525, 526].

В заключение этого раздела рассмотрим четыре других примера влияния растворителей на скорость перегруппировки, реакций фрагментации и изомеризации, осуществляющихся через биполярные активированные комплексы.



Растворитель	Метил- цикло- гексан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,4-Ди- оксан	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
$k_1$ отн	332	121	73	25	11	1

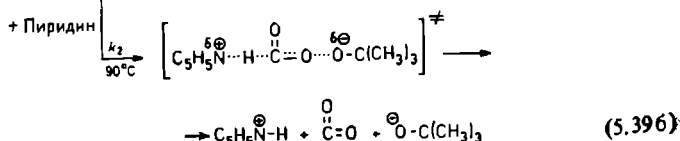
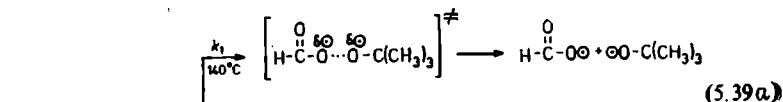
Изучение влияния растворителей на скорость термической рацемизации хиральных аллилсульфоксидов показало, что полярные растворители заметно замедляют рацемизацию [108]. Реакция осуществляется как обратимая и согласованная перегруппировка, в которой в качестве промежуточных соединений образуются ахиральные аллилсульфенаты, а аллильная группа претерпевает  $\alpha, \gamma$ -миграцию от сульфоксидного атома кислорода к атому серы [см. уравнение (5.38)].

Предложенный механизм согласуется с наблюдаемым в эксперименте влиянием растворителей на скорость реакции. В то время как биполярный сульфоксид, вероятно, будет эффективнее сольватироваться в более полярных растворителях, менее биполярный сульфенат должен быть относительно малочувствителен к полярности растворителя. Стабилизация сульфоксида по отношению к менее биполярному активированному комплексу (который по своей структуре должен быть близок промежуточному сульфенату) приводит к повышению энthalпии акти-



вации  $\Delta H^\ddagger$ , что объясняется необходимостью преодоления сильных взаимодействий между растворителем и исходным сульфоксидом. С другой стороны, поскольку при десольватации активированного комплекса число степеней свободы системы должно увеличиваться, то большее по абсолютной величине положительное изменение  $\Delta S^\ddagger$  должно оказывать противоположный эффект и приводить к компенсирующему повышению  $k_1$  при росте полярности растворителя. Эти теоретические выводы были подтверждены экспериментально [108]. Повышение полярности растворителя сопровождалось смещением сульфенат-сульфоксидного равновесия в сторону более полярного сульфоксида, о чем свидетельствуют соответствующие константы равновесия [108]. В отличие от упоминавшихся ранее примеров влияния среды на скорость реакций в этой перегруппировке эффекты растворителей связаны главным образом с изменением энтальпии реагентов в начальном состоянии.

Катализируемое аминами термическое разложение трет-бутилпероксиформата [110] может служить примером зависящей от природы растворителя реакции гетеролитической фрагментации (соответствующий обзор см. в работе [109]). В хлороформе в отсутствие оснований эта реакция осуществляется в соответствии с уравнением (5.39а) через радикальное переходное состояние и характеризуется параметрами  $\Delta H^\ddagger = 159$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = +63$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. В присутствии пиридина, однако, скорость реакции монотонно возрастает при повышении полярности растворителя, что свидетельствует о переключении механизма реакции с радикального на гетеролитический [см. уравнение (5.39б)].

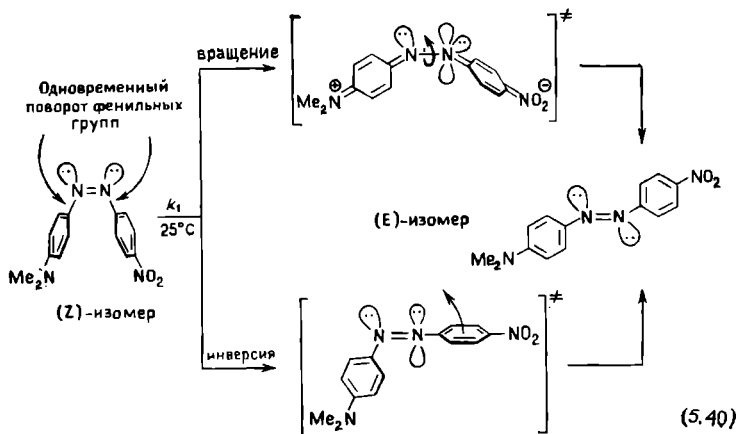


Растворитель	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$k_2^{\text{отн}}$ для реакции (5.39б)	1	4	14	30	110	140

Найденные для реакции (5.39б) в хлорбензоле параметры активации ( $\Delta H^\ddagger = 64$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = -96$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).

согласуются с наличием биполярного активированного комплекса со значительным разделением зарядов [110]. Более высокая отрицательная энтропия активации свидетельствует о том, что разделение зарядов в активированном комплексе по механизму (5.39б) приводит к упорядочению молекул растворителя вокруг комплекса. Аналогично можно объяснить влияние растворителей на скорость катализируемого аминами разложения 2-трет-бутилперокси-2-метилпропановой кислоты [111].

Азобензолы с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями могут служить прекрасным примером влияния растворителей на реакции (E)—(Z)-изомеризации [527—529, 561, 729]. Например, по сравнению с гексаном в формамиде термическая изомеризация *цис*-4-(диметиламино)-4'-нитроазобензола в соответствующее *транс*-соединение протекает в  $10^5$  раз быстрее [528].



Растворитель	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{HCONH}_2$
$k_1$ отн	1	5	450	4760	$2,5 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^5$
$\Delta V^\ddagger$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	-3	-22	-29	-30	-27	
	при 40 °C	при 40 °C				

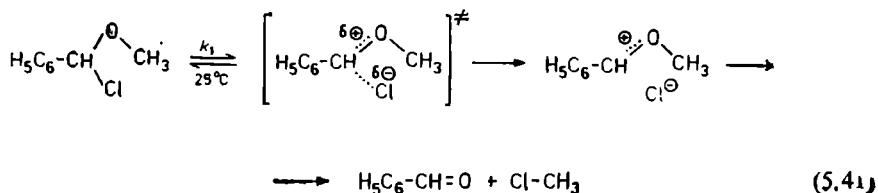
Для этой реакции изомеризации предложены два механизма [см. уравнение (5.40)]. Один из них включает вращение вокруг двойной N=N-связи и полный разрыв  $\pi$ -связи, в результате чего образуется сильнобиполярный активированный комплекс. Согласно другому механизму, в ходе активации один (или оба) атом азота азогруппы претерпевает обращение с одновременной регибридизацией  $sp^2 \rightarrow sp$ ;  $\pi$ -связь при этом не затрагивается.

Колоссальное влияние, оказываемое растворителем на скорость изомеризации, сначала интерпретировалось как свиде-

тельство в пользу биполярного характера активированного комплекса и, следовательно, в пользу механизма, включающего вращение вокруг N=N-связи [527]. Кроме того, в бензоле и в полярных растворителях скорость реакции значительно возрастает при повышении внешнего давления, а на скорость реакции в *n*-гексане этот фактор влияет в значительно меньшей степени, о чем свидетельствуют соответствующие величины активационного объема  $\Delta V^\ddagger$ , связанные с электрострикционными эффектами в ходе активации (определения см. в разд. 5.5.11). На основании этих данных был сделан вывод, что изомеризация осуществляется в *n*-гексане посредством инверсии, а в бензоле и полярных растворителях — путем вращения вокруг связи N=N [528]. Иными словами, инверсионный механизм доминирует в отсутствие стабилизации активированного комплекса за счет сольватации (в *n*-гексане, газовой фазе). Другие экспериментальные факты, однако, свидетельствуют о необходимости пересмотра такого двойственного механизма [529]. Если учесть, что обращенный активированный комплекс в силу резонансного взаимодействия электроноакцепторного и электронодонорного заместителей также в какой-то степени может иметь биполярный характер, то все наблюдавшиеся в экспериментах эффекты растворителей, давления и заместителей на скорость реакции можно объяснить и одним механизмом с инверсией у атома азота [529, 561, 729].

Наиболее удачное объяснение сравнительно небольшого влияния растворителей на аналогичную *цис-транс*-изомеризацию, N,N'-диацетилиндиго основано на вращении вокруг одной из связей в бирадикальном активированном комплексе [530].

В заключение этого раздела рассмотрим пример реакции, скорость которой чрезвычайно резко возрастает при повышении полярности растворителя. Скорость термоллиза  $\alpha$ -хлорбензилметилового эфира в зависимости от природы нуклеофильного растворителя-НДВС может изменяться в  $10^5$  раз, что соответствует диапазону  $\Delta G^\ddagger$  около  $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [112]. Такой мощный эффект лучше всего объясняется механизмом, включающим ионизацию связи C—Cl с образованием ионной пары и последующую нуклеофильную атаку Cl<sup>⊖</sup> на CH<sub>3</sub>-группу, в результате чего образуются альдегид и хлорметан.



Растворитель	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$k_1$ , отн	1	36	750	22 000	166 000

Экспериментально показано, что энтропия активации во всех растворителях отрицательна, что свидетельствует о большей упорядоченности растворителей в переходном состоянии по сравнению с начальным состоянием. Несколькими неожиданным оказалось то, что уменьшение энтропии максимально в сильно-полярных растворителях. Отсюда следует, что в основном состоянии степень упорядоченности растворителей-НДВС должна значительно уступать степени структурной упорядоченности протонных растворителей, поэтому молекулы растворителей-НДВС подвергаются очень глубокому упорядочению вблизи биполярного активированного комплекса [112].

### 5.3.3. Влияние растворителей на реакции с изополярным активированным комплексом

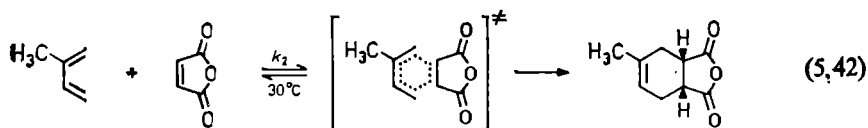
На скорости реакций, в которых активированные комплексы имеют изополярную природу (т. е. не являются ни биполярными, ни радикальными), природа растворителя обычно оказывает небольшое влияние. Причина этого заключается в практически одинаковом распределении зарядов в активированном комплексе и в реагентах. Небольшое изменение скорости обусловлено различной степенью взаимодействия реагентов и активированного комплекса с растворителем, что в свою очередь связано с их различной поляризуемостью. К числу реакций с изополярным активированным комплексом относятся многие электроциклические, сигматропные, хелетропные реакции, реакции циклоприсоединения, принадлежащие к большой группе согласованных реакций, называемых «перициклическими». Вудворд и Хоффман предположили, что такие реакции контролируются симметрией молекулярных орбиталей реагентов и продуктов реакции [90, 113], поэтому изменение природы заместителей или среды обычно мало влияет на скорости перициклических реакций. Химики иногда использовали этот факт для обнаружения именно такого механизма реакций. Описаны примеры, свидетельствующие об отсутствии влияния растворителей на скорости перициклических и родственных реакций. К сожалению, именно в силу ожидаемого отсутствия эффектов растворителей эти реакции, как правило, не изучались достаточно тщательно в большом числе растворителей.

Впрочем, опубликованы результаты сравнительно глубокого изучения некоторых реакций согласованного  $[m+n]$ -циклоприсоединения [91—93], например реакции Дильса—Альдера [114—116] и 1,3-биполярного циклоприсоединения [117—120,

541—543]. Установлено, что оба этих процесса являются реакциями согласованного [4+2]-циклоприсоединения\*.

Обычно влияние растворителей на константу скорости бимолекулярной реакции Дильса—Альдера очень мало. Как правило, при замене неполярного растворителя на полярный скорость реакции возрастает только в 3—15 раз [34, 35, 121—130, 531—537].

Типичными примерами могут служить циклоприсоединение изопрена к малеиновому ангидриду [уравнение (5.42)] [127], а также димеризация циклопентадиена (см. табл. 5.1 в разд. 5.2) [33, 34].



Растворитель (изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> о-Дихлорбензол

$k_2^{отн}$  1 3,5 5,0 6,6 11 13

Приведенные данные показывают, что активированный комплекс ненамного полярнее реагентов. Из нейтральных реагентов в одну стадию по согласованному, часто синхронному механизму образуется нейтральный продукт реакции. Хотя диены и диенофилы могут обладать дипольным моментом, ответственные за дипольный момент группировки обычно включаются в продукт реакции как таковые, поэтому нет никаких оснований полагать, что дипольный момент увеличивается или уменьшается в ходе реакции. С этим предположением согласуется небольшое влияние растворителей на скорость реакции Дильса—Альдера.

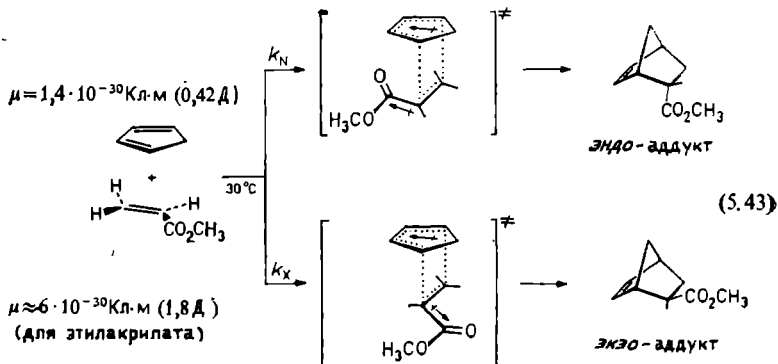
Другие опубликованные в последние годы примеры реакции Дильса—Альдера с небольшими или пренебрежимо малыми эффектами растворителей можно найти в работах [531—535]. С помощью полостной модели рассчитано, что растворители должны оказывать очень небольшое влияние на скорость реакции Дильса—Альдера между 1-гидроксипутадиеном и акролеином [536]. Примером не зависящей от растворителя *ретро*-реакции Дильса—Альдера может служить термолитз производных 7-оксабицикло[2.2.1]гептена-5 [537].

Известны тем не менее более сильные, но все же сравнительно умеренные эффекты растворителей [124, 125, 129, 538—

\* Реакциями [m+n]-циклоприсоединения называют согласованные, контролируемые орбитальной симметрией реакции присоединения системы из m π-электронов к системе из n π-электронов с образованием нового кольца.

540]. Найдено, что в ряду растворителей от *о*-ксилола до хлороформа скорость реакции присоединения тетрацианэтилена к антрацену возрастает в 70 раз [125]. Замена этилацетатной среды на уксусную кислоту ускоряет реакцию между циклопентадиеном и акроленом в 35 раз [129]. Маловероятно, чтобы столь слабая чувствительность к природе растворителя была обусловлена биполярным активированным комплексом. Экспериментальные данные лучше согласуются со следующим механизмом: сначала диен и диенофил образуют комплекс типа ДЭП/АЭП, который затем через электроноизбыточный поляризуемый активированный комплекс непосредственно превращается в продукт реакции. В некоторых случаях замена растворителя приводит к существенному изменению энтальпии активации реакции Дильса—Альдера. Определение относительных величин энтальпии сольватации исходных веществ в растворителях-ДЭП и АЭП методом калориметрии показало, что в растворителях-ДЭП стабилизированы реагенты, тогда как в более электроотрицательных растворителях-АЭП стабилизируется электроноизбыточный активированный комплекс [128]. Отсюда следует, что влияние растворителей на энтальпию активации реакции Дильса—Альдера с участием электронодефицитного малеинового ангидрида и тетрацианэтилена в качестве диенофила можно объяснить электронодонорными (или электроноакцепторными) свойствами растворителя, причем сольватация диенофила возрастает в растворителях-ДЭП [128, 538—540] (см., однако, работу [130]).

Своеобразный эффект растворителя наблюдается в реакции Дильса—Альдера между метилакрилатом и циклопентадиеном [124]. Как показано в уравнении (5.43), в этой кинетически контролируемой реакции циклоприсоединения полярность растворителя определяет отношение образующихся *эндо*- и *экзо*-изомеров, причем более полярные растворители благоприятствуют *эндо*-присоединению.



Растворитель	$(C_2H_5)_3N$	$(CH_3OCH_2)_2$	$CH_3CN$	$CH_3COOH$	$CH_3OH$
$\lg \frac{[эндо]}{[экзо]}$	0,445	0,543	0,692	0,823	0,845

Такой эффект можно объяснить различной биполярностью двух активированных комплексов. Если принять, что реагирующие молекулы располагаются в приблизительно параллельных плоскостях, то дипольные моменты в активированном комплексе, ведущем к образованию *экзо*-аддукта, будут направлены практически противоположно друг другу, в то время как в комплексе, из которого образуется *эндо*-соединение, дипольные моменты направлены в одну сторону. Следовательно, результирующий дипольный момент активированного комплекса во втором случае будет значительно больше и такой комплекс будет лучше сольватироваться в более полярных растворителях, что в свою очередь приведет к снижению энтальпии активации и к преимущественному образованию *эндо*-аддукта. Предлагалось даже использовать логарифм отношения  $[эндо\text{-аддукт}]/[экзо\text{-аддукт}]$  в различных растворителях в качестве основы для создания эмпирической шкалы полярности растворителей [124] (см. разд. 7.3). Примерно так же объяснили зависимость отношения  $[эндо\text{-аддукт}]/[экзо\text{-аддукт}]$  от природы растворителя в реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения фенилглиоксилнитрилоксида ( $C_6H_5COC^* \equiv N-O^*$ ) к норборнадиенам [124a]. Аналогичное влияние растворителя на отношение  $[эндо\text{-аддукт}]/[экзо\text{-аддукт}]$  наблюдалось в реакции [4+2]-циклоприсоединения циклопентадиена к другим производным акриловой кислоты [560].

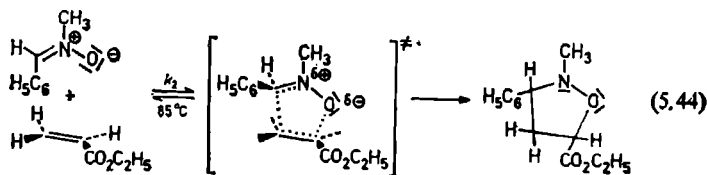
Если судить по критериям стереоспецифичности, региоселективности, кинетических изотопных эффектов и эффектов растворителей [117—120, 541—543], то 1,3-биполярное циклоприсоединение представляет собой разрешенное правилами орбитальной симметрии  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединение, которое обычно осуществляется по согласованному механизму\*. Между

\* Файрстоун предположил, что многие реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения протекают по двухстадийному механизму с участием бирадикального промежуточного соединения со спаренными спинами [118], но это предположение было подвергнуто критике Хюнгеном [119]. Согласованный и ступенчатый бирадикальный механизмы невозможно различить на основании слабых эффектов растворителей, наблюдаемых в большинстве реакций 1,3-биполярного циклоприсоединения. Эта проблема подробно обсуждена в работе [543]. Совсем недавно на примере взаимодействия тиокарбонилдов  $R_2C=S^* - CH_2^*$  с диметил-2,3-дицианфумаратом Хюнген и другие описали первую реакцию нестереоспецифического двухстадийного 1,3-биполярного циклоприсоединения с участием цвиттерного интермедиата; см. работы: Huisgen, R., Mloston G., Langhals E., J. Am. Chem. Soc., 108, 6401 (1986); J. Org. Chem., 51, 4085 (1986).

реакцией Дильса—Альдера и 1,3-биполярным циклоприсоединением много общего, о чем свидетельствует примерно одинаковое слабое влияние растворителей на их скорости. При замене неполярного растворителя на полярный константа скорости 1,3-биполярного циклоприсоединения обычно изменяется только в 2—10 раз [120, 131—134].

Примером таких эффектов может служить циклоприсоединение N-метил-С-фенилнитрона к этилакрилату, в результате которого образуется замещенный изоксазолидин [132]. Эта реакция при существенном повышении полярности растворителя замедляется всего лишь в 5,6 раза [132].

$$\mu = 11,8 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м} \quad (3,55 \text{ Д})$$



$$\mu = 5,9 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м} \quad (1,76 \text{ Д})$$

$$\mu = 8,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м} \quad (2,48 \text{ Д})$$

Растворитель	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,4-Ди- оксан	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$k_2^{\text{отн}}$	5,6	3,2	2,2	1,9	1,9	1

Небольшое влияние растворителей на скорость реакции наблюдалось также в случае 1,3-биполярного циклоприсоединения дифенилдиазометана к диметилфумарату [131], 2,4,6-триметилбензолкарбонитрилоксида к тетрацианэтилену или акрилонитрилу [120], фенилазида к енаминам [133], диазометана к ароматическим анилам (основаниям Шиффа) [134], азометининов к диметилловому эфиру ацетиленидикарбоновой кислоты [134а], диазодиметилмалоната к диэтиламинопропину [544] или N-(циклогексенил-1)пирролидину [545]. Хьюисген недавно опубликовал обзоры, в которых исчерпывающе обсуждал влияние полярности растворителя на скорость реакций 1,3-биполярного циклоприсоединения [541, 542]. Небольшие наблюдаемые в эксперименте эффекты растворителей легко объяснить, если учесть, что согласованное, но не синхронное образование связей в активированном комплексе может приводить к исчезновению или возникновению частичных зарядов, сопровождающему исчезновение формальных зарядов 1,3-диполя. Для большинства реакций 1,3-биполярного циклоприсоединения характерен согласованный механизм с небольшой степенью

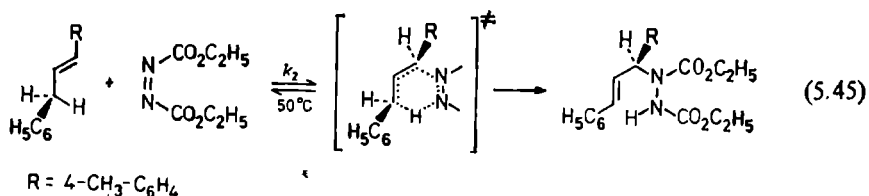


разделения зарядов в переходном состоянии. Для реакций циклоприсоединения диазометана к некоторым ароматическим анилам, приводящим к замещенным 1,2,3-триазолинам, постулирован специфический эффект полярных апротонных растворителей, заключающийся в более эффективной по сравнению с протонными растворителями сольватации активированного комплекса (по отношению к реагентам) в полярных растворителях НДВС, например в *N,N*-диметилформамиде [134].

Реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения, а также 1,3-биполярного (и другого) раскрытия кольца изучались во многих растворителях [546—549]. Как и предполагалось, растворитель оказывал только весьма небольшое или пренебрежимо малое влияние на скорости реакций.

С реакцией Дильса — Альдера сходны также реакции енового синтеза между алкеном с аллильным атомом водорода (еном) и соединением с двойной связью (енофилом) [135, 136] и активируемое красителями фотоокисление аллильных алкенов синглетным кислородом, приводящее к аллильным гидропероксидам со смещенной двойной связью [137—139].

Наблюдаемые эффекты растворителей (скорость реакции изменяется менее чем в 4 раза) на реакцию енового синтеза между 3-фенил-1-*n*-толилпропеном-1 и диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты лучше всего объясняются согласованным механизмом с участием изополярного шестичленного переходного состояния [136].

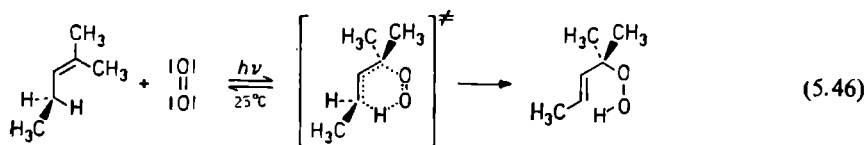


Растворитель	Циклогексан	1,4-Диоксан	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	(ClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
$k_2$ отн	1	1,1	2,0	2,2	3,1	3,9

Как следует из уравнения (5.46), присоединение синглетного кислорода к 2-метилпентену-2 осуществляется по согласованному механизму «енового» типа\*, что хорошо согласуется со слабым влиянием растворителей на скорость этой реакции [138]. При замене растворителя (метанола на дисульфид углерода)

\* Поскольку на другом конце молекулы 2-метилпентена-2 имеется вторая группа аллильных атомов водорода, то независимо от природы растворителя образуются два различных аллилгидропероксида в отношении около 1 : 1 [138].

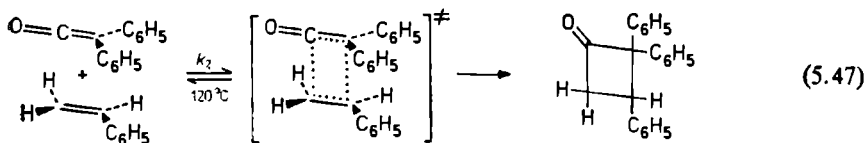
скорость реакции изменяется в 7 раз\* и, следовательно, в активированном комплексе существенного разделения зарядов не происходит [138].



Растворитель	CS <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Отношение β*	0,022	0,04	0,07	0,08	0,10	0,16

При фотоокислении алкенов растворитель мало влияет не только на скорость реакции, но и на относительные количества различных продуктов реакции (гидропероксидов, 1,2-диоксетанов, *эндо*-пероксидов) [550, 551].

В отличие от [2+2]-циклоприсоединения, осуществляющего-ся по двухстадийному механизму с участием 1,4-биполярного цвиттерионного интермедиата или по одностадийному механизму через биполярный активированный комплекс и подверженных сильным эффектам растворителей [см. разд. 5.3.2 и уравнения реакций (5.33)—(5.35)] [92, 94—107], существуют также реакции [2+2]-циклоприсоединения, для активированных комплексов которых типично согласованное, почти синхронное образование связей без существенного разделения зарядов. Примером может служить реакция (5.47). Поскольку константа скорости присоединения стирила к дифенилкетену практически не зависит от полярности растворителя [140], можно считать, что эта реакция протекает по согласованному механизму.



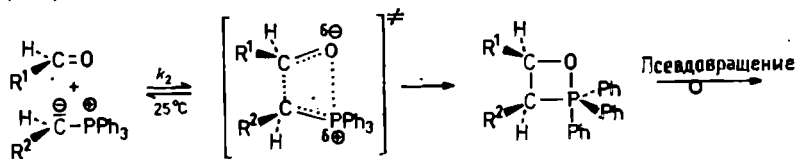
Растворитель	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	<i>o</i> -Дихлор-бензол	(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$k_2^{отн}$	1,2	1,1	1,1	1

\* Экспериментально без труда удается определить только отношение  $\beta = k_d/k_A$ , где  $k_d$  — константа скорости превращения синглетного кислорода в основное триплетное состояние,  $k_A$  — константа удельной скорости стадии образования продукта реакции [137, 138]. Следовательно, отношение  $\beta$  является величиной, обратной реакционной способности аллильного соединения.

Практически не зависят от природы растворителя и скорости [2+2]-циклоприсоединения ди-*трет*-бутилтиокетена к азотинам [141], тиобензофенонов к кетениминам [552], а также [2+2+2]-циклоприсоединения квадрициклана, например, к акрилонитрилу [553].

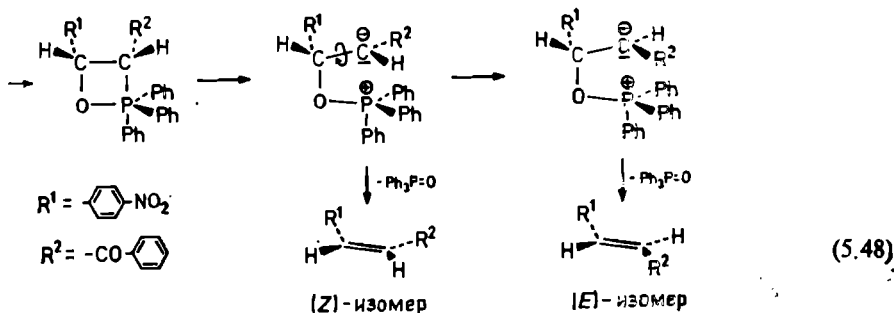
Другим интересным примером [2+2]-циклоприсоединения является реакция Виттига между алкилиденфосфоранами и карбонильными соединениями [142, 143, 554, 770]. Изучено влияние растворителей на некоторые реакции Виттига [144—148]. Относительно небольшой, обратный эффект растворителя (58-кратное снижение скорости реакции при повышении полярности растворителя), обнаруженный в случае «бессолевой» реакции Виттига между 4-нитробензальдегидом и резонансно-стабилизированным илидом бензоилметилтрифенилфосфораном [146—148], не противоречит согласованному, но не обязательно синхронному образованию связей С—С и Р—О на первой скоростьопределяющей стадии, приводящей к образованию неионного циклического оксафосфетанового интермедиата типа изображенного в уравнении реакции (5.48). Поскольку в процессе активации С—С-связь образуется легче, чем Р—О-связь, то при этом генерируются небольшие парциальные заряды [554]. Однако в соответствии с обратным эффектом раствори-

$\mu = 8,0 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (2,41 Д) [150]



$\mu = 18,2 \cdot 10^{-30}$  Кл·м  $\mu^* < 26 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (7,9 Д)

(5,45 Д) [149]



Растворитель	CCl <sub>4</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(НОСН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	НСОН(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$k_2^{отн}$	58	16	9,5	9	3,3	1,6	1

телей активированный комплекс должен быть менее биполярным, чем реагенты. Другими словами, дипольный момент активированного комплекса должен быть заметно меньше суммы дипольных моментов реагентов. Отсюда следует, что на первой, скоростноопределяющей стадии не может образовываться цвиттерсионный фосфониевый бетаин. Кроме того, отрицательное изменение активационного объема (в зависимости от растворителя  $\Delta V^\ddagger$  равно от  $-20$  до  $-30$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) по абсолютной величине слишком мало для полностью цвиттерсионной стадии активации [555].

Бестман [554] предположил, что образующийся вначале 1,2-оксафосфетан с атомом кислорода в апикальном положении претерпевает лигандную перегруппировку (псевдоротацию), в результате которой апикальное положение занимает связь, необходимая для образования алкена. Именно эта стадия может определять скорость реакции Виттига с участием сильноосновных нестабилизированных илидов (например, при  $R^2=H$  или алкил). После такой перегруппировки расщепляется C—P-связь и образуется бетаин. Природа заместителя  $R^2$  определяет время жизни этого цвиттериона, а следовательно, и конфигурацию образующегося алкена. Если  $R^2$  — электронодонорная группа, то происходит быстрое элиминирование фосфиноксида с образованием (Z)-алкена. Электроотрицательные группы  $R^2$  [например,  $R^2=CO_2C_6H_5$ , как в реакции (5.48)] стабилизируют бетаин; в таких случаях последний успевает изомеризоваться в термодинамически более устойчивый конформер, из которого в результате элиминирования фосфиноксида образуется (E)-алкен.

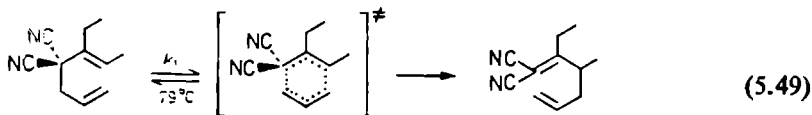
Протонные растворители смещают отношение [(E)-алкен]/[(Z)-алкен] в сторону образования больших количеств (E)-изомера; объяснение этому феномену дано в работе [554]. Следовательно, на отношение [(E)-алкен]/[(Z)-алкен] в «бессолевой» реакции Виттига влияет не только электронная природа  $R^2$ , но и природа растворителя, а также стереохимия образования 1,2-оксафосфетана на первой, скоростноопределяющей, стадии реакции. Согласно уравнению реакции (5.48), на первой стадии активации образуется термодинамически менее устойчивый (Z)-1,2-оксафосфетан. Такую неожиданную стереоспецифичность удалось объяснить при помощи конформационного анализа активированного комплекса, ведущего к 1,2-оксафосфетановому интермедиату [556].

Опубликованы результаты полного анализа влияния растворителей на реакцию Виттига (5.48), в основу которого были положены величины энергии Гиббса переноса  $\Delta G^\ddagger(X, CH_3OH \rightarrow S)$  реагентов, активированного комплекса и продуктов реакции из метанола в 13 других растворителей [148]. Как показали кинетические исследования, эта реакция относится к числу сбалан-

сированных [467], в которых эффекты растворителей одинаковы для начального и конечного состояний. Активированный комплекс сходен и с реагентами, и с продуктами реакции, что и можно было ожидать в случае циклического активированного комплекса, аналогичного циклическому интермедиату, в котором заряды не локализованы на определенных атомах кольца [148].

К перциклическим относятся и сигматропные реакции, т. е. процессы миграции в новое положение  $\sigma$ -связи, соседствующей с одной или несколькими сопряженными системами [90, 113]. Изучалось влияние растворителей на некоторые из таких реакций; так, например, обнаружена взаимосвязь между полярностью растворителя и скоростью некоторых [3,3]-сигматропных реакций типа перегруппировки замещенных гексадиенов-1,5 по Коупу [151, 152, 154] и орто-перегруппировки аллилариловых эфиров по Кляйзену [153, 154]. Скорость этих перегруппировок мало зависит от полярности растворителя, что согласуется с изополярным характером соответствующих активированных комплексов. Некоторые [1,3]- и [1,5]-сигматропные реакции (см. работы [557] и [558] соответственно) также можно рассматривать как реакции с участием изополярных переходных состояний, на которые практически не влияет природа растворителя.

В качестве примера можно указать, что скорость перегруппировки 2-аллил-2-(1-этил-1-пропенил)малонитрила изменяется всего лишь в 17 раз при замене циклогексана на такой резко отличный по свойствам растворитель, как водный этанол [151].

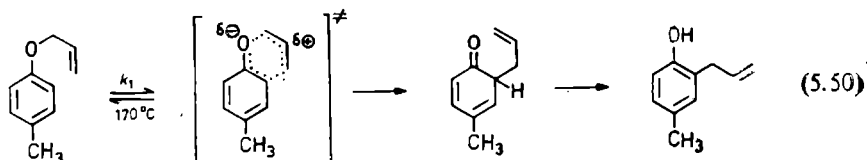


Растворитель	Циклогексан	1,4-Диоксан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH — H <sub>2</sub> O (1 : 1)
$k_2^{\circ\text{ГЧ}}$	1	11	12	17

Приведенные данные свидетельствуют о незначительном разделении зарядов на стадии активации, несмотря на наличие в молекуле двух нитрильных групп, которые могут резко повысить стабильность возможного карбаниона в реакциях, осуществляющихся по ионному механизму. Аналогичные результаты были получены при изучении перегруппировки Коупа диэтилаллилизопропенилмалоната [152]. Следует отметить, что некоторые гексадиены-1,5, содержащие в положениях 2 и 5 замест-

тители, стабилизирующие радикалы, по-видимому, перегруппировываются по бирадикальному пути [155]. Аналогичная азоперегруппировка Коупа арилазо ( $\alpha, \alpha$ -диметилаллил)малонитрилов в  $N$ -( $\gamma, \gamma$ -диметилаллил)арилгидразономалонитрилы, включающая одновременное расщепление углерод-углеродной связи и образование  $C-N$ связи, характеризуется хотя и небольшим, но вполне заметным возрастанием скорости реакции при повышении полярности растворителя (в 19 раз при переходе от  $CCl_4$  к  $Me_2SO$ ). Этот факт свидетельствует о согласованном механизме реакции и о невысокой биполярности активированного комплекса [593].

При повышении полярности растворителя скорость орто-перегруппировки  $n$ -толилаллилового эфира по Кляйзену [реакция (5.50)] умеренно возрастает, что свидетельствует о циклическом механизме с согласованным образованием и расщеплением связей в процессе активации [153].



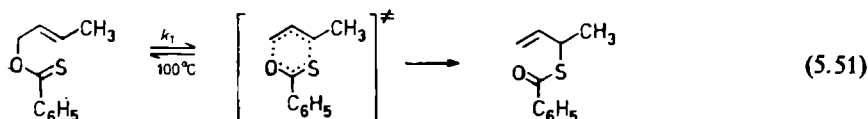
Растворитель  $n-C_{14}H_{30}$  ( $n-C_4H_9$ )<sub>2</sub>O Сульфолан  $(CH_2OH)_2$   $C_2H_5OH - H_2O$  (28 : 72)

$k_1$  отн 1 1,1 3,6 22 36

Найдено, что скорость этой реакции возрастает в 36 раз при замене наименее полярного растворителя ( $n$ -тетрадекана) на наиболее полярный (водный этанол) и в 100 раз при переходе от газовой фазы к наиболее полярному растворителю [153]. Небольшие эффекты растворителей и заместителей свидетельствуют о том, что в ходе перегруппировки Кляйзена этого аллиларилового эфира должен образовываться активированный комплекс с невысокой биполярностью [153].

Образование аналогичных активированных комплексов с невысокой биполярностью постулировалось и в ходе перегруппировки Кляйзена алифатических соединений, а именно [3,3]-сигматропной перегруппировки алкоксиаллилвиниловых эфиров [767]. Действительно, при замене бензола на ацетонитрил и метанол скорость перегруппировки 6-метоксиаллилвинилового эфира в 3-метоксипентен-4-аль возрастает соответственно в 3 и 68 раз [767].

Реакции Кляйзена близка [3,3]-сигматропная перегруппировка аллилтионбензоата в аллилтиолбензоат [156].

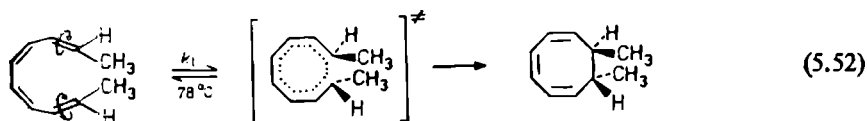


Растворитель	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> COOH
$k_1 \cdot 10^4$	1	1,9	2,3	4,9	4,8

Определение константы скорости этой реакции первого порядка в различных растворителях показало, что на нее мало влияет полярность среды, что согласуется с наличием изополярного шестичленного активированного комплекса [156]. Небольшие эффекты растворителей наблюдались и в ходе [3,3]-сигматропной перегруппировки аллил-S-метилксантата в аллилметилдитиолкарбонат [559].

Наконец, упомянем о влиянии растворителя на две электроциклические реакции. К электроциклическим реакциям относят превращения, включающие согласованную циклизацию системы из  $n$   $\pi$ -электронов в систему из  $(n-2)$   $\pi$ -электронов и 2  $\sigma$ -электронов или обратный процесс [90, 113].

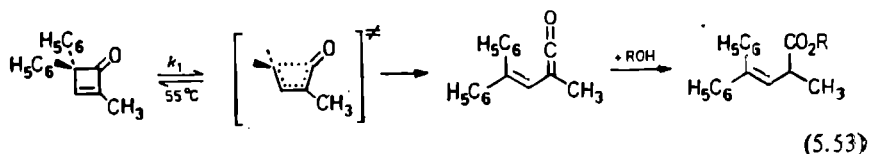
Конротаторную циклизацию декатетраена-2,4,6,8 (в котором все двойные связи имеют *цис*-конфигурацию) в *транс*-4,7-диметилциклооктатриен-1,3,5 изучали в растворителях различной полярности [157]. Как показывают относительные константы скорости этой реакции первого порядка, эффект растворителя в данном случае пренебрежимо мал, что согласуется с механизмом синхронного конротаторного замыкания цикла с участием изополярного активированного комплекса.



Растворитель	CDCl <sub>3</sub>	Пиридин	CH <sub>3</sub> CN
$k_1 \cdot 10^4$	1,1	1,2	1

Обратный процесс — электроциклическое раскрытие кольца изучали в различных растворителях на примере 2-метил-4,4-ди-

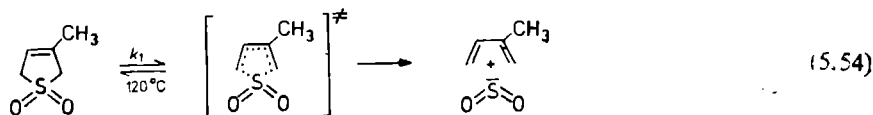
фенилциклобутенона [158]:



Растворитель	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH
$k_1$ отн	3,0	2,3	1,4	1,1	1

Небольшое обратное влияние полярности растворителя на константу скорости этой реакции первого порядка не противоречит согласованному электроциклическому расщеплению кольца через изополярный активированный комплекс до винилкетена, превращающегося в спиртовой среде в соответствующий сложный эфир [158].

Изучено также влияние растворителей на хелетронные реакции\* [158a]. Термолиз 3-метил-2,5-дигидротиофендиоксида-1,1, по-видимому, включает согласованное расщепление двух  $\sigma$ -связей. Это предположение подтверждается очень слабым влиянием шести растворителей различной полярности на скорость реакции [158a].



Растворитель	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Триэтилен-гликоль	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> O	(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> CO	Сульфолан
$k_1$ отн	1	1,3	1,6	1,8	1,8

Из приведенных данных следует также, что эта реакция может протекать по перидицическому механизму с участием изополярного активированного комплекса.

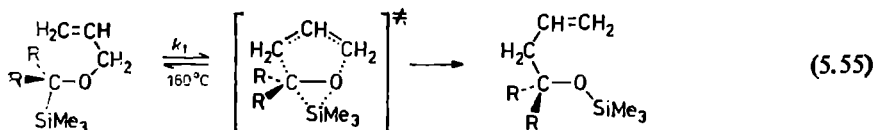
Примером диотропной реакции\*\* может служить термическая перегруппировка аллил(силилметильных) эфиров, в которой силильная и аллильная группы обмениваются местами; как

\* *Хелетронными* называют реакции, в которых согласованно образуются или расщепляются две  $\sigma$ -связи одного и того же атома.

\*\* *Диотропными* перегруппировками называют некаталитические внутримолекулярные перидицические реакции, в которых одновременно мигрируют две  $\sigma$ -связи [1586].



и ожидалось, скорость такой согласованной реакции мало зависит от природы растворителя [1586].



$\text{R} + \text{R} = 2,2'$ -Бифенилен

Растворитель	Декалин	Бензол	<i>o</i> -Дихлор-бензол	Пропиленкарбонат
$k_1^{\text{отн}}$	1	1,1	2,8	5,1

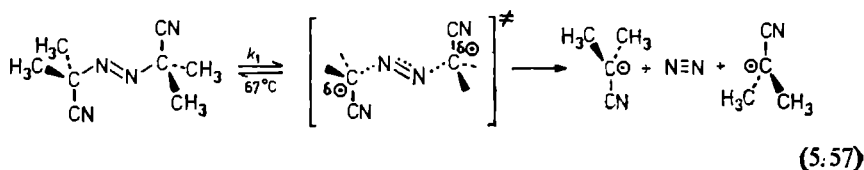
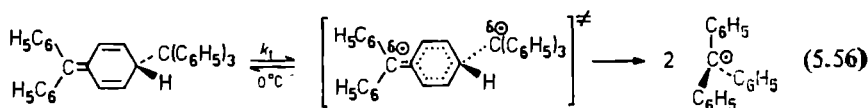
В заключение следует отметить, что между реакциями с bipolarными и izopoljarnymi активированными комплексами нет четкой границы. В этом разделе уже упоминались примеры реакций промежуточного типа с заметным, хотя и относительно небольшим разделением зарядов на пути от начального к переходному состоянию, скорость которых слабо зависит от природы растворителя.

### 5.3.4. Влияние растворителей на реакции со свободнорадикальным переходным состоянием

Косовер предложил выделить в особую группу реакции с участием свободнорадикальных активированных комплексов. Такие комплексы образуются или за счет появления неспаренных электронов при возникновении радикальной пары, или в ходе реакций с переносом атома [15, 468] (см. разд. 5.3). Эффекты растворителей изучали в свободнорадикальных реакциях и первого, и второго типов (обзоры см. в работах [159—166]), причем больше внимания уделялось реакциям, в которых среда влияет на реакционную способность свободных радикалов, а не процессам, приводящим к образованию последних. Часто растворители влияют на свободнорадикальные реакции за счет того, что сам растворитель участвует в реакции. В таких случаях он включается в продукты реакции. В этом разделе, однако, мы ограничимся изучением таких эффектов растворителей, в которых они являются лишь влияющей на ход реакции средой.

Свободные радикалы могут генерироваться при окислении, восстановлении или гомолитическом расщеплении одной или нескольких ковалентных связей, в том числе C—C-связей (например, в димерах триарилметильных радикалов), N—N (например,

в тетразамещенных гидразинах), O—O (например, в гидропероксидах, диалкил- и диацилпероксидах, эфирах пероксикарбоновых кислот), C—N (например, в диалкилазосоединениях) и N—O (например, при термоллизе пентоксида азота O<sub>2</sub>N—O—NO<sub>2</sub>). Реакции (5.56) и (5.57) являются типичными примерами гомолитического расщепления связью в различных растворителях; см. также реакцию (5.39a) в разд. 5.3.2.



Скорость диссоциации димера трифенилметильного радикала\* в 28 растворителях изучали Циглер и др. [167]. Скорость разложения азобисизобутиронитрила в 36 различных растворителях определили несколько групп исследователей [183—185, 562]. Несмотря на большое разнообразие изученных растворителей, оказалось, что константы скорости этих реакций изменяются лишь в 2—4 раза. Такое поведение характерно для реакций с участием изополярного переходного состояния и часто свидетельствует о протекании реакции по радикальному механизму (но не доказывает такой механизм). Отсутствие заметных эффектов растворителей в большинстве реакций, в которых генерируются свободные радикалы, подтверждают приведенные в табл. 5.8 данные.

Можно утверждать, что в общем случае реакции, в которых образуются свободные радикалы, не слишком чувствительны к эффектам среды, поскольку в соответствующих активированных комплексах нет разделенных зарядов. Даже в реакции склонного к разложению по ионному механизму *n*-метоксифенилазо-2-метилпропандинитрила (см. табл. 5.8, последняя строка) наблюдается лишь небольшое (26-кратное) ускорение при существен-

\* Во время проведения этих работ Циглер и сотрудники полагали, что указанный димер является гексафенилэтаном [167], однако в 1968 г. было показано, что димер трифенилметильного радикала представляет собой не гексафенилэтан, а 1-дифенилметил-4-трифенилметилциклогексадиен-2,5 [168, 169], и, таким образом, подтверждена гипотеза, высказанная Якобсоном еще в 1905 г. [170].

Таблица 5.8. Влияние растворителей на скорость мономолекулярного разложения различных предшественников свободных радикалов [164]

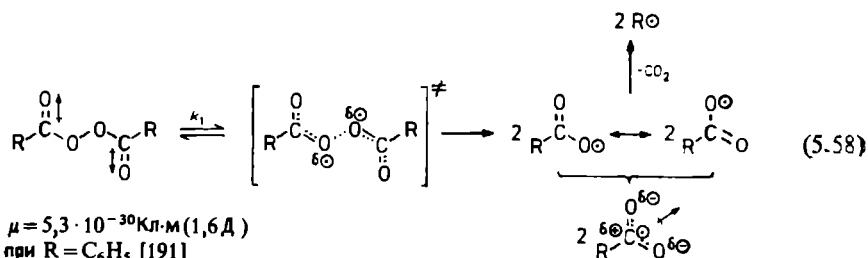
Вещество-предшественник радикалов	Число изученных растворителей	Температура, °C	Диапазон изменения $k_1$ , с <sup>-1</sup>	$k_1^{отн}$	Литература
Димер трифенилметильного радикала	28	0	$(1,1-4,2) \cdot 10^{-3}$	3,9	[167]
Бис(2,4,5-трифенилмидазол-ил-1)	12	125	$(1,5-3,5) \cdot 10^{-5}$	2,3	[172]
$(H_3C)_3COOC(CH_3)_3$	6	75	$(1,9-5,9) \cdot 10^{-2}$	3,1	[171]
$(H_3C)_2COOC(CH_3)_2$	5	140	$(2,2-2,8) \cdot 10^{-4}$	1,3	[173]
$H_5C_6COOOCOC_6H_5$	15	85,2	$(1,0-1,7) \cdot 10^{-4}$	1,7	[174-176]
$H_5C_6COOOCOC_6H_5$	40	80	$(1,8-40) \cdot 10^{-5}$	22	[177-179]
$(H_3C)_2CHCOOOCOC_6H_5$	16	40	$(3,1-68) \cdot 10^{-5}$	22	[180, 181]
$H_5C_6CHN=NC_6H_5$	7	97,3	$(3,2-4,1) \cdot 10^{-5}$	1,3	[182]
$(H_3C)_2CN=NC(CH_3)_2$	36	67	$(1,0-2,0) \cdot 10^{-4}$	2,0	[183-185, 562]
$(H_5C_6)_3CN=NC_6H_5$	7	25	$(1,9-4,4) \cdot 10^{-6}$	2,3	[186-188]
$(NC)_2CN=NC_6H_4OCH_3-n$	13	85	$(3,8-100) \cdot 10^{-5}$	26	[189]

<sup>a</sup>  $k_1^{отн} = k_1'/k_1''$ , где  $k_1'$  и  $k_1''$  — константы скорости реакции в растворах, в которых скорость максимальна и минимальна соответственно.

ном повышении полярности растворителя (замене *n*-декана на метанол). Небольшое ускорение реакции легко объяснить, если принять, что расщепление двух C—N-связей азогруппы осуществляется согласованно, а не синхронно [189].

Скорость разложения дибензоил- и диизобутирилпероксидов ([177—179] и [180, 181] соответственно; см. табл. 5.8) довольно заметно возрастает при росте полярности растворителя, что можно объяснить наличием в молекулах диацилпероксидов двух взаимно отталкивающихся биполярных группировок  $C^{δ+}=O^{δ-}$ . В результате отталкивания молекула принимает конформацию, изображенную в уравнении (5.58) и характеризующуюся небольшим результирующим дипольным моментом; в этом отношении диацилпероксиды аналогичны глиоксалу, также обладающему трансoidalным расположением двух карбонильных групп [190].

При диссоциации диацилпероксида образуются два независимых биполярных радикала, каждый из которых обладает большим



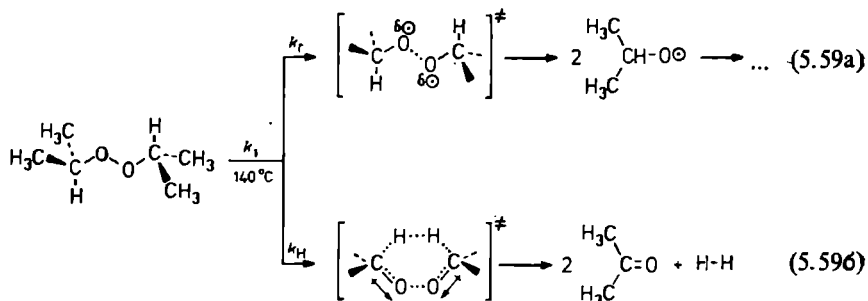
результующим дипольным моментом (для сравнения укажем, что дипольный момент метилбензоата равен  $6,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 1,9 Д). Поскольку в ходе активации происходит разделение зарядов, то связанная с этим лучшая сольватация активированного комплекса в более полярных растворителях приводит к 22-кратному ускорению реакции при замене изооктана на ацетонитрил [180, 181]. Кроме того, растворитель влияет и на последующую стадию, определяющую скорость разложения диизобутирилпероксида, способствуя образованию продукта гетеролиза. Считается, что промежуточное соединение, образующееся на скоростьопределяющей стадии, претерпевает затем как гомолитическое, так и гетеролитическое расщепление O—O-связи.

При термическом разложении несимметричных диацилпероксидов  $\text{RCOO}_2\text{COAg}$ , в которых арильная группа несет электроноакцепторный заместитель (например, если  $\text{Ag} = m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ), наблюдается умеренное увеличение скорости реакции при повышении полярности растворителя. Обычно считают, что в таких реакциях биполярные активированные комплексы превращаются в интермедиаты типа ионных пар (например,  $\text{R}^{\oplus}\text{O}_2\text{CAg}$ ). Типичным примером может служить разложение *эндо*- и *экзо*-(2-норборнил)формил-*м*-хлорбензоилпероксидов; при разложении *экзо*-изомера отношение  $k_1(\text{CH}_3\text{CN})/k_1(\text{циклогексан})$  равно 320 [563].

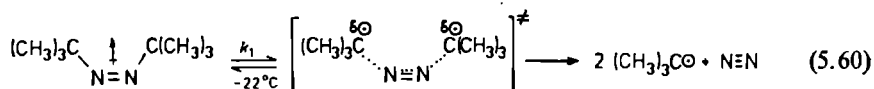
Показано, что при термолитическом разложении симметричных диалкилпероксидов, например диизопропилпероксида, мономолекулярное гомолитическое расщепление ( $k_r$ ) конкурирует с электроциклической реакцией ( $k_H$ ), в результате которой образуются ацетон и водород [564].

В то время как при мономолекулярном гомолитическом разложении [уравнение (5.59а)] активированный комплекс не имеет биполярного характера и  $k_r$  практически не зависит от растворителя [ $k_r(\text{H}_2\text{O})/k_r(\text{толуол}) = 7$ ], при повышении полярности растворителя заметно возрастает  $k_H$  [ $k_H(\text{H}_2\text{O})/k_H(\text{толуол}) = 59$ ]. Возможно, что рост  $k_H$  обусловлен повышением биполярности соответствующего ак-

тивированного комплекса, содержащего почти сформированную биполярную молекулу ацетона [уравнение (5.596)]. В газовой фазе реакция обычно идет через обычный гомолиз связи O—O с образованием свободных радикалов [564].



Азосоединения могут существовать в *цис*- или *транс*-форме. Достаточно обоснованно можно предположить, что все указанные в табл. 5.8 азоалканы имеют *транс*-конфигурацию. В отличие от небольших эффектов растворителей, наблюдаемых при разложении *транс*-азоалканов, скорость термоллиза некоторых *цис*-азоалканов заметно зависит от природы растворителя. Так, термоллиз алифатических симметричных *цис*-*трет*-азоалканов может приводить или к соответствующим *транс*-*трет*-азоалканам (вероятно, путем обращения конфигурации), или к *трет*-алкильным радикалам и азоту (через свободнорадикальное переходное состояние) [192]. Примером реакции первого типа может служить (*Z*)—(*E*)-измеризация [1,1']азонорборнана, скорость которой практически не зависит от растворителя, что согласуется с механизмом обращения конфигурации [565, 566]. Реакция второго типа осуществляется при термическом разложении *цис*-2,2'-диметил[2,2']азопропана, скорость которого, как было показано, существенно снижается при повышении полярности растворителя [193].



Растворитель	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH
<i>k</i> <sub>1</sub> <sup>отн</sup>	65	31	8,4	2,1	1

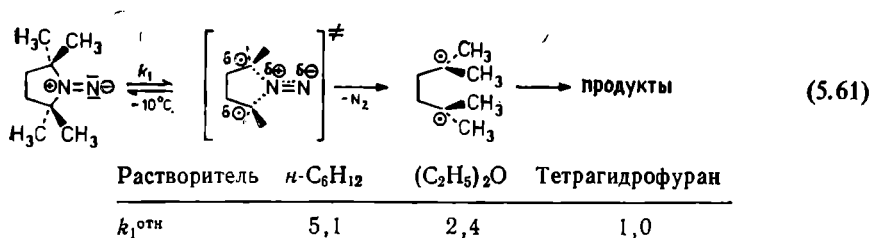
Поскольку для *цис*-азоалканов характерны дипольные моменты около  $(7-10) \cdot 10^{-30}$  Кл·м (2/3 Д) [194], то такой эффект растворителей проще всего объяснить, допустив, что в ходе активации дипольный момент уменьшается и затем вообще теря-

ются. Обладающие дипольным моментом *цис*-азоалканы эффективнее стабилизируются полярными растворителями, чем менее биполярные активированные комплексы. Процесс активации соответствует синхронному расщеплению двух связей, сопровождающемуся, возможно, увеличением угла между связями C—N=N [193]. Обсуждался также двухстадийный механизм с расщеплением одной связи, которому предшествует образование короткоживущих диазенильных радикалов [567], но этот механизм, по-видимому, играет важную роль только в реакциях несимметричных азоалканов, в частности арилазоалканов [192].

Аналогичный эффект растворителей характерен и для реакций разложения циклических *цис*-азоалканов (например, пирозолинов, пиридазинов) [193, 549], но в таких случаях величина угла между связями, конечно, не меняется.

В другом объяснении указанных эффектов растворителей учитывается тот факт, что полярные растворители обладают более высоким внутренним давлением [см. уравнение (3.6) в разд. 3.2] [549]. Поскольку при потере азота активационный объем  $\Delta V^\ddagger$  положителен, в полярных растворителях *цис*-азоалканы должны разлагаться медленнее. Аналогичные рассуждения справедливы и по отношению к *транс*-азоалканам, на скорость разложения которых, однако, растворитель почти не влияет; другие примеры см. в работе [192].

При термоллизе 1,1-дiazенов, как и рассмотренных выше 1,2-дiazенов (*цис*-азоалканов), также наблюдаются эффекты растворителей. Так, скорость мономолекулярного разложения N-(2,2,5,5-тетраметилпирролидил)нитрена снижается при повышении полярности растворителя [568].



Как следует из уравнения (5.61), в ходе активации биполярность реагирующих молекул снижается, а в результате одновременного разрыва двух C—N-связей с отщеплением азота образуется 1,4-бирадикал.

Особо следует отметить эффекты среды при термическом разложении эфиров пероксикарбоновых кислот. Ряд примеров таких реакций приведен в табл. 5.9. Эти реакции интересны тем, что в зависимости от структуры реагентов, природы заместите-

Таблица 5.9. Влияние растворителей на скорость мономолекулярного разложения эфиров пероксикарбоновых кислот  $\text{RCOOOCR}_3'$  в соответствии с уравнениями (5.62а) и (5.62б)

№№	R	$\text{CR}_3'$	Число изученных растворителей	Температура, °C	Растворитель, в котором реакция протекает		$k_1^{\text{отн а}}$	Литература
					с наименьшей скоростью	с наивысшей скоростью		
1	$\text{H}_5\text{C}_6\text{OCH}_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	5	70	Этилбензол	$\text{CH}_3\text{CN}$	1,6	[198]
2	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	6	110	<i>n</i> -Масляная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	1,9	[199]
3	$\text{H}_5\text{C}_6\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3	50	<i>n</i> - $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	3,5	[200]
4	$\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3	70,4	Циклогексан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3,8	[201]
5	Циклогептатриенил	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3	10,3	Тетралин	$\text{CH}_3\text{OH}$	6,2	[202]
6	Циклогексеноксид-3,4-ил-1	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	9 <sup>б</sup>	95	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	<i>n</i> -Бутанол	6,4	[203]
7	2,3-Дипропилциклопропен-2-ил-1	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	6	30	Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	11	[204]
8	$o\text{-}(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2	90	Циклогексан	$\text{CH}_3\text{OH}$	62	[205]
9	$o\text{-H}_5\text{C}_6\text{SC}_6\text{H}_4-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	12	40	Циклогексан	$\text{CH}_3\text{OH}$	692	[206]
10	$\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2-$	<i>транс</i> -Дека-лил-9	7	60	Этилбензол	$\text{CH}_3\text{OH}$	31	[207]
11	$\text{H}_5\text{C}_6-$	<i>транс</i> -Дска-лил-9	11 <sup>в</sup>	25	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$	3,5 <sup>н</sup>	[208, 209]
12	2,5-Дноксопирролидил-1	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	6	100	Циклогексан	$\text{CH}_3\text{OH}$	670	[210, 211]

<sup>а</sup>  $k_1^{\text{отн}} = k_1'/k_1''$ , где  $k_1'$  и  $k_1''$  — константы скорости реакции в растворителях, в которых скорость максимальна и минимальна соответственно.

<sup>б</sup> Помимо двух чистых растворителей, реакция изучена также в 7 смесях хлорбензола с *n*-бутанолом.

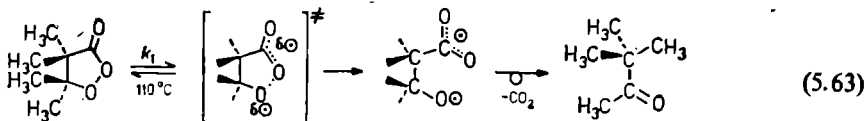
<sup>в</sup> Скорость реакции возрастает в ряду растворителей циклогексан <  $\text{C}_6\text{H}_6$  < ацетон <  $\text{CHCl}_3$  <  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  <  $\text{CH}_3\text{OH}$  <  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [208], но константа скорости реакции была определена только в водном метаноле (11 смесей, содержащих до 2,8 ммоль/моль воды) [209].

лей и среды эфиры пероксикарбоновых кислот могут распадаться по двум различным механизмам (5.62a) и (5.62b) [195, 196].



Как установлено Бартлеттом и др. [197], эфир пероксикарбоновой кислоты может расщепляться по уравнению (5.62a) путем согласованного гомолитического разрыва двух связей с участием изополярного или слегка биполярного активированного комплекса. Небольшая биполярность активированного комплекса может несколько ускорить реакцию при увеличении полярности растворителя (в 2—11 раз; см. табл. 5.9). Механизм гомолитического расщепления, характеризующийся так называемым полярным эффектом, типичен для соединений 1—7 из табл. 5.9. Природу продуктов этих реакций проще всего объяснить, если принять, что они протекают путем гомолитического расщепления эфиров пероксикислот с образованием промежуточных алкоксильных и алкильных радикалов.

Недавно описан показательный пример гомолитического расщепления пероксикислот, а именно термическое декарбоксилирование  $\beta$ -пероксилактонов, например 4,4,5,5-тетраметил-1,2-диоксоланона-3 [569]:



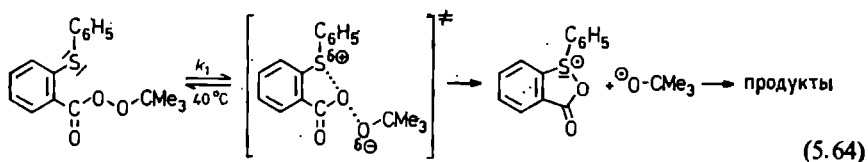
Растворитель	Циклогексан	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$k_1$ , отн	1,0	1,2	1,8	2,8

В изученных растворителях скорость реакции изменялась только в три раза, что согласуется с механизмом простого го-



молитического разрыва связи O—O с образованием короткоживущего 1,5-бирадикала, который затем декарбоксилируется с одновременной 1,2-миграцией  $\beta$ -алкильной группы и превращается таким образом в основной продукт реакции — пинаколон [569].

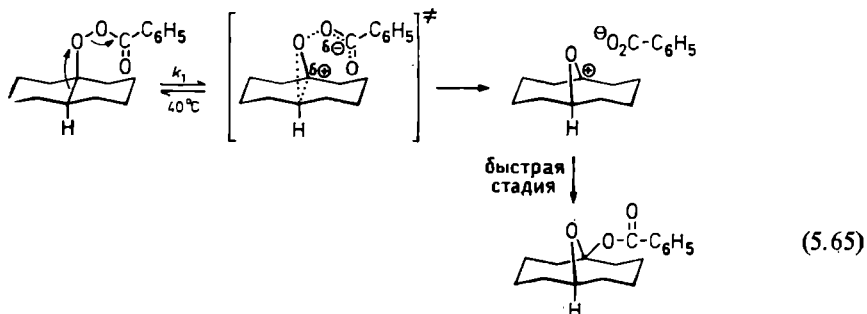
Из приведенных в табл. 5.9 примеров особо следует остановиться на соединениях 8 [205] и 9 [206]. На скорость их разложения большое влияние оказывает природа растворителя, а гомолитическое расщепление связи O—O в этих соединениях осуществляется с участием соседних алкенового заместителя или фенилтиогруппы, как это показано в уравнении (5.64) на примере термоллиза *трет*-бутил-*о*-фенилтиобензоата [206]. Наблюдаемые в этой реакции с анхимерным содействием относительно



большие эффекты растворителей и заместителей (ее скорость может изменяться в 692 раза) свидетельствуют о том, что в переходное состояние большой вклад вносит биполярная структура с пятичленным циклом. В последней положительный заряд локализуется на соседней группе  $C_6H_5$ , участвующей в расщеплении O—O-связи, а отрицательный заряд — на атоме кислорода уходящей группы. Активированный комплекс лучше всего описывать как биполярную структуру, которую можно изобразить классическими мезомерными нейтральной и ионной структурами. Строение продуктов разложения этого эфира пероксикислоты согласуется с предполагаемым связывающим взаимодействием в активированном комплексе, приводящим в конечном итоге к свободным радикалам. Радикальная природа интермедиата, а следовательно, и гомолитический характер реакции подтверждаются не только структурой продуктов реакции, но и обесцвечиванием растворов гальваниоксида, обладающего способностью захватывать свободные радикалы. Повышение полярности растворителя не сопровождается снижением доли захватываемых радикалов. Скорость реакции (5.64) в различных растворителях хорошо коррелирует со скоростью другой реакции с анхимерным содействием — ионизацией 4-метоксинеофилтозилата [206], которую использовали для установления относительной ионизирующей способности растворителей (см. разд. 7.3).

В отличие от соединений (1—9) (табл. 5.9) эффекты растворителей и строение продуктов разложения соединений 11 [208, 209] и 12 [210, 211], указанных в той же таблице, свидетельст-

вуют о том, что соответствующие реакции протекают преимущественно путем гетеролиза O—O-связи и одновременной миграции соседней алкильной группы к электронодефицитному атому кислорода, как представлено в уравнении (5.626) [195, 196]. Ионный механизм разложения этих соединений, впервые предложенный Криги и др. [208], впоследствии был подтвержден Бартлеттом и др. [209] на примере разложения *транс*-декалил-9-пероксибензоата.



Значительный (приблизительно в 100 раз) рост скорости термической перегруппировки *транс*-декалил-9-пероксибензоата в 1-бензоилокси-1,6-эпоксициклодекан при повышении полярности растворителя согласуется с предполагаемым гетеролитическим расщеплением связи O—O, приводящим к биполярному активированному комплексу.

Разложение *транс*-декалил-9-пероксифенилацетата (соединение 10 в табл. 5.9) является примером реакции смешанного типа. В зависимости от природы растворителя можно наблюдать либо гетеролиз, либо гомолиз этого соединения [207]. В спиртах оно разлагается главным образом путем гетеролиза, а в неполярных растворителях, например в этилбензоле, преобладает гомолитическое расщепление связи O—O. Как показывают относительные количества продуктов реакции, в ацетонитриле конкурируют оба механизма. Таким образом, термическое разложение этого эфира пероксикислоты наглядно показывает, что растворители могут оказывать сильное влияние не только на скорость реакции, но и на ее механизм (другие примеры приведены в разд. 5.5.7). Следует отметить также, что в соединениях типа *трет*-бутилового эфира циклогептатриенпероксикарбоновой кислоты гетеролиз O—O-связи происходит в условиях кислотного катализа [195, 212]. О катализируемом основаниями разложении *трет*-бутилпероксиформиата [110] упоминалось ранее [см. реакцию (5.396)].

Детально изучалось влияние растворителей не только на описанные выше реакции, в которых образуются свободные ради-

калы, но и на реакции самих радикалов [159—166]. К числу наиболее важных элементарных реакций свободных радикалов (табл. 5.10) относятся реакции переноса атома, рекомбинации, присоединения, диспропорционирования и переноса электрона [15, 213].

Большинство критериев, используемых для оценки механизма реакции, получают путем изучения последствий внутримолекулярного или немомлекулярного возмущения реагирующей системы. Изменение состава среды является немомлекулярным возмущением исходной системы. Как показано в табл. 5.10, связанные с таким возмущением эффекты растворителей можно предвидеть, если учесть изменение биполярности или изополярности реагентов в активированном комплексе. Из огромного числа подверженных эффектам растворителей свободнорадикальных реакций [159—166] здесь в качестве иллюстраций будет приведено лишь несколько примеров.

Наибольшее число работ посвящено изучению реакций замещения между радикалами (например, атомами галогенов, алкоксильными или пероксильными радикалами и т. д.) и нейтральными молекулами А—Х (см. первую строку в табл. 5.10). В таких реакциях атом А (часто это атом водорода) медленно переносится от А—Х к  $R^\circ$ . В соответствующем этой реакции изополярном активированном комплексе нет существенного разделения зарядов. Следовательно, в таких реакциях должны наблюдаться только пренебрежимо малые эффекты растворителей. Однако известны и радикальные реакции, в которых изменение полярности растворителя может играть важную роль. В таких реакциях, скорость которых заметно зависит от характера среды, следует учитывать ту или иную степень разделения зарядов в процессе активации. В свою очередь степень разделения зарядов в активированных комплексах типа  $[R^{\circ\ominus}\dots A\dots X^{\circ\oplus}]^\ddagger$  должна зависеть от сродства радикала  $R^\circ$  к электрону и потенциала ионизации молекулы А—Х.

Отщепление атома галогена устойчивым свободным радикалом 1-этил-4-метоксикарбонилпиридином ( $Py^\circ$ ) происходит с механизмом (5.66) [214, 570]. Скорость реакции определяет первая стадия — перенос атома галогена к пиридильному радикалу:

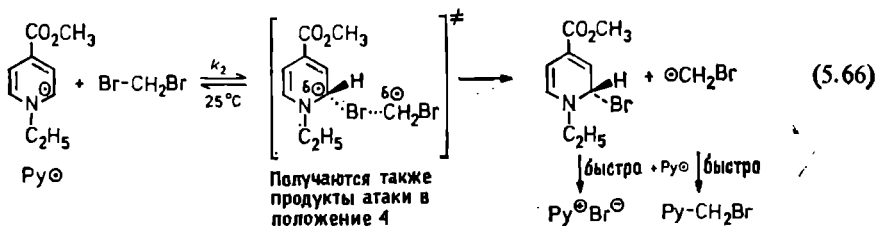


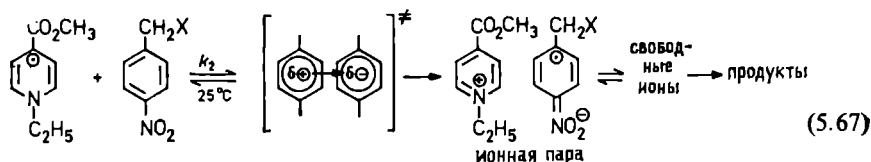
Таблица 5.10. Теоретическая оценка влияния заместителей и растворителей на скорость элементарных радикальных реакций [15, 213]

Тип реакции	Схема реакции	Последствия внутримолекулярного возмущения (влияние заместителей)	Последствия межмолекулярного возмущения (влияние растворителей)
Перенос атома	$R^\circ + A-X \rightleftharpoons [R^{\delta\circ} \cdots A \cdots X^{\delta\circ}]^\ddagger \rightarrow R-A + {}^\circ X$	Умеренное	Умеренное
Рекомбинация	$R^\circ + {}^\circ R \rightleftharpoons [R^{\delta\circ} \cdots R^{\delta\circ}]^\ddagger \rightarrow R-R$	Небольшое	Небольшое
Присоединение	$R^\circ + CH_2=CH-R \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [R^{\delta\circ} \cdots CH_2 \cdots \overset{\ominus}{C}H-R]^\ddagger \rightarrow$ $\rightarrow R-CH_2-\overset{\ominus}{C}H-R$	Небольшое	Небольшое
Диспропорционирование	$R^\circ + \underset{\underset{R}{ }}{CH_2}-\overset{\ominus}{C}H_2 \rightleftharpoons [R^{\delta\circ} \cdots H \cdots \underset{\underset{R}{ }}{C}H \cdots \overset{\delta\circ}{C}H_2]^\ddagger \rightarrow$ $\rightarrow R-H + \underset{\underset{R}{ }}{C}H=CH_2$	Небольшое	Небольшое
Перенос электрона	$R^\circ \rightarrow R^\circ + e^\ominus$ или $R^\circ + e^\ominus \rightarrow R^\ominus$	Большое	Большое

Растворитель	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
$k_2^{отн}$	1,0	2,1	2,0	3,5

Небольшое влияние растворителя на скорость такой реакции с дибромметаном показывает, что активированный комплекс, образующийся в процессе переноса атома брома, по степени разделения зарядов не отличается от реагентов. Дипольный момент молекулы типа пиридинильного радикала, вероятно, должен быть равен  $(0-10) \cdot 10^{-30}$  Кл·м (0—3 Д). Дибромметан также обладает умеренным дипольным моментом  $5 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (1,5 Д). Учитывая небольшое влияние растворителей на скорость реакции, можно считать, что дипольный момент активированного комплекса равен  $(0-10) \cdot 10^{-30}$  Кл·м [214, 570].

В отличие от рассмотренной реакции переноса атома галогена индуцированное растворителем изменение скорости реакции между 1-этил-4-метоксикарбонилпиридином и 4-нитро(галогенметил)бензолами настолько велико, что здесь приходится допустить наличие иного механизма [215, 570]. При замене растворителя 2-метилтетрагидрофурана на ацетонитрил относительная константа скорости реакции с участием 4-нитро(бромметил)бензола возрастает в 14 800 раз. Примерно такое же изменение скорости реакции возможно и в реакции, в которой из двух нейтральных молекул образуется ионная пара [см., например, реакцию (5.16)]. Эти данные позволили предположить, что рассматриваемая реакция осуществляется путем переноса электрона [215, 570].



Растворитель	2-Метилтетра- гидрофуран	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$k_2^{отн}$ (при X=Br)	1	46	278	7400	14 800

Показано, что в растворителях, не склонных к специфической сольватации, небольшие эффекты среды свидетельствуют о реакции, связанной с переносом атома, а большие — о процессе переноса электрона между двумя нейтральными молекулами. Реакции с переносом электрона между нейтральными соединениями весьма чувствительны к природе растворителя, что служит тестом на такие реакции [215, 570]. Из приведенных в табл. 5.11 данных следует, что в реакциях пиридинильного ра-

дикала с (галогенметил)бензолами скорость всего процесса определяется стадией переноса атома [см. уравнение (5.66)], за исключением реакций с участием 4-нитро(галогенметил)бензолов, большие эффекты растворителей в которых согласуются только с механизмом, связанным с переносом электрона [см. уравнение (5.67)] (подробнее такие реакции обсуждаются в работах [215, 570]).

Небольшое, но вполне отчетливое влияние полярности растворителей на скорость реакции было обнаружено при изучении

Таблица 5.11. Влияние растворителей на константу скорости реакции галогеналканов с 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинильным радикалом при 25 °C [215, 570]

Галогеналкан	$k_2^{\text{отн}}^a$	$\Delta\Delta G^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup> а
Дибромметан	Около 0,5 <sup>б</sup>	-1,3
(Бромметил)бензол	30	8,4
(Хлорметил)бензол	63	10,3
4-Нитро(хлорметил)бензол	2900	19,7

<sup>а</sup> Приведено частное от деления константы скорости реакции в ацетонитриле на константу скорости той же реакции в 1,2-диметоксиэтаноле и соответствующее изменение энергии Гиббса активации.

<sup>б</sup> Здесь  $k_2^{\text{отн}} = k_2(\text{изопропанол})/k_2(\text{дихлорметан})$ . Разница в полярности между изопропанолом и дихлорметаном примерно такая же, как и в других случаях.

процессов автоокисления различных алкенов и арилалкилов [216—220] (стирола [216, 218, 219], этилметилкетона [217], циклогексена [218], кумола [218, 219], тетралина [219] и т. д.). Камия и др. [220] детально изучили влияние растворителей и их бинарных смесей на инициируемое азобисизобутиронитрилом окисление тетралина [220].

В недавно опубликованной прекрасной монографии Эмануэля, Зайкова и Майзуса [460] детально обсуждается влияние растворителей на реакции радикального окисления и автоокисления органических соединений, поэтому здесь эта проблема больше не рассматривается.

Другим примером подверженных влиянию растворителей реакций с переносом атома может служить отщепление водорода атомами хлора при фотохимическом хлорировании углеводородов молекулярным хлором; этим процессам посвящен великодушный обзор [571]. Расселл сообщил, что при фотохлорировании 2,3-диметилбутана [уравнение (5.68)] использование одних растворителей не оказывает никакого влияния на селективность реакции (определяемую как отношение  $k_2^{\text{трет}}/k_2^{\text{перв}}$ ), а в присут-

Таблица 5.12. Влияние растворителей на селективность фотохимического хлорирования 2,3-диметилбутана при 55 °С (концентрация растворителя 4,0 моль/л) [221]

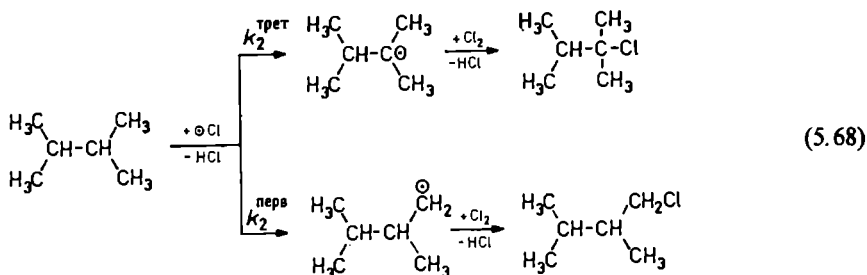
Растворитель	Относительная реакционная способность, $k_2^{\text{трет}}/k_2^{\text{перв}}$	Растворитель	Относительная реакционная способность, $k_2^{\text{трет}}/k_2^{\text{перв}}$
2,3-Диметилбутан	3,7 <sup>б</sup>	N,N-Диметилформамид	9,1
Нитрометан	3,3	Хлорбензол	10,2
Тетрахлорметан	3,5	Фторбензол	10,3
Циклогексен	3,6	Бензол	14,6
Трихлорэтилен	3,6	Толуол	15,4
Пропионитрил	4,0	Метоксибензол	18,4
Метилацетат	4,3	<i>n</i> -Ксилол	18,6
<i>трет</i> -Бутиол	4,8	1,3,5-Триметилбензол	25
Нитробензол	4,9	Иодбензол	31
1,4-Диоксан	5,6	Дисульфид углерода	33 <sup>в</sup>
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	7,2		

<sup>а</sup> См. уравнение (5.68).

<sup>б</sup> Концентрация растворителя 7,6 моль/л.

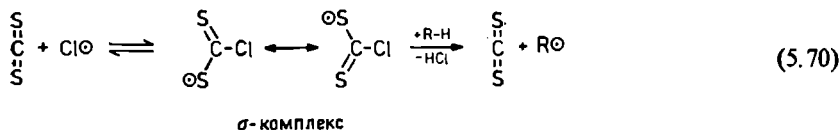
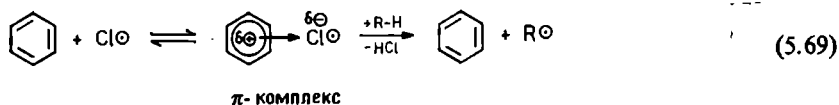
<sup>в</sup> При 25 °С.

ствии других величина этого отношения сильно возрастает (табл. 5.12) [221]. Относительную реакционную способность третичных и первичных атомов водорода в 2,3-диметилбутане ( $k_2^{\text{трет}}/k_2^{\text{перв}}$ ) можно оценить путем определения относительных количеств 2-хлор-2,3-диметилбутана и 1-хлор-2,3-диметилбутана, образующихся при фотохлорировании этого углеводорода\*. В отсутствие растворителя, а также в некоторых алифатических и циклоалифатических растворителях отношение  $k_2^{\text{трет}}/k_2^{\text{перв}}$  равно 3,3—9,1. В других средах, особенно в ароматических растворителях и в дисульфиде углерода, это отношение возрастает до



\* Найденное относительное количество 1-хлор-2,3-диметилбутана необходимо умножить на 6, чтобы учесть тот факт, что в молекуле 2,3-диметилбутана имеется 4 первичных и 2 третичных атома углерода.

10—33 (табл. 5.12). Поскольку биполярность активированных комплексов, приводящих к образованию первичного и третичного галогеналканов, должна быть одинаковой, то причиной такой селективности должна быть сольватация реагентов. Последняя группа растворителей включает дисульфид углерода и производные бензола с заместителями, повышающими (по сравнению с самим бензолом) электронную плотность в ароматических системах. Такие растворители (доноры  $\pi$ -электронов) способны образовывать непрочные  $\pi$ -комплексы с электрофильным радикалом хлора; см. обратную реакцию (5.69). Как можно было предполагать, для связанных в комплекс и поэтому менее реакционноспособных атомов хлора характерна большая селективность в реакциях отщепления водорода. Различие в относительных количествах образующихся первичных и третичных хлоралканов возрастает при хлорировании в среде таких комплексобразующих растворителей. С другой стороны, электроноакцепторные заместители бензольного кольца (например, группа  $\text{NO}_2$ ) снижают селективность реакции по сравнению с незамещенным бензолом, однако даже в среде бензола, являющегося довольно эффективным донором  $\pi$ -электронов, в какой-то степени подвергаются атаке и первичные атомы водорода 2,3-диметилбутана. Недавно Ингольд и др. [572] привели более убедительные доказательства образования в ходе фотохлорирования 2,3-диметилбутана  $\pi$ -комплекса атома хлора с бензолом. Взаимодействие  $\text{Cl}^\ominus$  с дисульфидом углерода, чрезвычайно эффективно повышающим селективность реакции (табл. 5.12), вероятно, приводит к образованию радикального  $\sigma$ -комплекса [см. реакцию (5.70)], который, безусловно, обладает меньшей энергией, чем свободный  $\text{Cl}^\ominus$ , и поэтому является более специфичным реагентом в процессах отщепления атома водорода. Относительно небольшое повышение селективности, индуцируемое растворителями, которые не обладают  $\pi$ -электронной системой, но имеют несвязывающие электроны (доноры  $n$ -электронных пар типа спиртов, простых эфиров,  $\text{N,N}$ -диметилформамида), может быть обусловлено образованием комплексов между электрофильными атомами хлора и атомами кислорода таких растворителей.





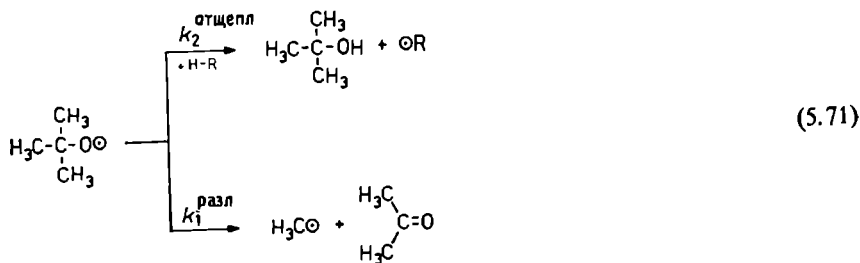
Опубликованные недавно результаты изучения влияния растворителя на относительную селективность фотохлорирования 1,1-дихлорэтана [573], 1-хлорбутана [574] и 2-хлорбутана [575] показывают, что по отношению к этим реакциям растворители можно разбить на три группы. К первой группе относятся не-селективные растворители (например,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), в которых реакция протекает так же, как и в отсутствие растворителя. Вторая группа растворителей включает фторуглеводороды (например,  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ ,  $\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{O}$ ), обеспечивающие умеренную селективность реакции, близкую к селективности в газовой фазе. Наконец, растворители третьей группы (например,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CS}_2$ ) резко повышают селективность реакции. Молекулы растворителей первой группы относительно легко поляризуются (по сравнению с фторуглеводородными соединениями) и поэтому способны стабилизировать активированный комплекс за счет сольватации. Стабилизация снижает энергию Гиббса активации, обеспечивая выравнивающий эффект. Напротив, инертные фторуглеводороды не способны сольватировать активированный комплекс, и поэтому селективность хлорирования в таких растворителях приближается к селективности хлорирования в газовой фазе. Растворители третьей группы специфично сольватируют атомы хлора [см. уравнения (5.69) и (5.70)] так, что отщеплению атома водорода должно предшествовать разрушение комплекса реагента с растворителем [573—575].

Селективность свободнорадикального бромирования метильной группы производного толуола с помощью N-бромсукцинимидом, приводящего к производным моно- и дибромтолуола, изучали в различных растворителях [577]. Интересно, что и выход продукта реакции, и селективность последней выше в метилформате и дихлорметане, чем в обычно применяемом для таких реакций тетрахлорметане.

По сравнению с хлорированием реакции отщепления атома водорода алкоксильными радикалами сравнительно малочувствительны к составу среды [160, 222, 223]. Результаты изучения иницируемой азобисизобутиронитрилом цепной реакции хлорирования 2,3-диметилбутана *трет*-бутилгипохлоритом показывают, что растворители в меньшей степени влияют на реакции с участием *трет*-бутоксильного радикала, но в ароматических растворителях достигается более высокая селективность [222, 223]. Более слабое влияние растворителей на эту реакцию отщепления атома водорода объяснялось пространственными эффектами: действительно, объемные метильные группы, окружающие электрофильный атом кислорода, могут затруднять сольватацию активированного комплекса.

Участвующие в реакциях диацилпероксидов и алкилгипохлоритов *трет*-алкоксильные радикалы способны не только отщеп-

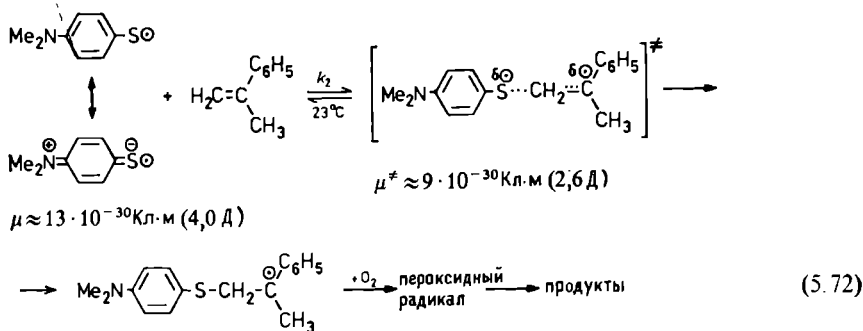
лять атом водорода от углеводородной молекулы (в результате чего образуются алкильный радикал и третичный спирт), но и разлагаться на кетон и алкильный радикал, который далее реагирует с углеводородом. Для того чтобы оценить относительную степень протекания каждой из двух конкурирующих реакций (отщепления атома водорода и фрагментации радикала), нужно определить относительные количества продуктов реакции — третичного спирта и кетона, как это показано ниже для *трет*-бутоксильного радикала [160]:



Изучение реакции *трет*-бутилгипохлорита с циклогексаном в различных растворителях показало, что отношение  $k_2^{\text{отщепл}}/k_1^{\text{разл}}$  может зависеть от природы растворителя [224].

В этих реакциях эффекты растворителей, возможно, объясняются тем, что для отщепления атома водорода необходим радикал без специфической сольватации атома кислорода, тогда как в реакции разложения, вероятно, участвует специфически сольватированный радикал. В переходном состоянии реакции отщепления атома водорода сольватация *трет*-алкоксильного радикала вблизи атома кислорода создает пространственные препятствия, поэтому алкоксильный радикал должен сначала освободиться от молекул растворителя и только после этого может принять участие в отщеплении атома водорода. Напротив, разложение *трет*-алкоксильного радикала представляет собой мономолекулярный процесс, на который окружающие молекулы растворителя не влияют. Следовательно, специфическая сольватация радикала должна слегка замедлять скорость отщепления атома водорода, в то время как скорость разложения *трет*-алкоксильного радикала не будет зависеть от специфической сольватации. Если же весь активированный комплекс сольватирован неспецифично, то скорость реакции фрагментации может возрасти (детальнее эта проблема обсуждена в работе [160]).

Радикальную реакцию (5.72) присоединения 4-(диметиламино)бензолтильного радикала к  $\alpha$ -метилстиролу изучали в 39 растворителях [576].

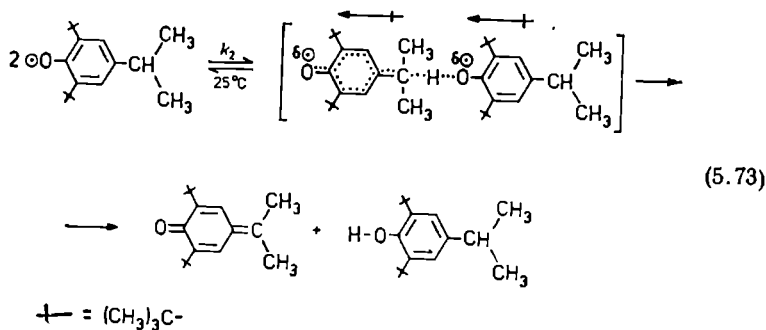


Растворитель	Циклогексан	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$
$k_2^{\text{отн}}$	35	19	6,8	2,8	1,7	1,0

Скорость реакции присоединения (5.72) умеренно снижается при повышении полярности растворителя: так, при замене циклогексана на диметилсульфоксид реакция замедляется в 35 раз. В полярных растворителях биполярный тиильный радикал стабилизирован лучше, чем менее биполярный активированный комплекс. О стабилизации тиильного радикала за счет сольватации свидетельствует сильный сольватохромный эффект (т. е. bathochromный сдвиг  $\lambda_{\text{max}}$  при повышении полярности растворителя) [576]. Аналогичное влияние растворителя на скорость реакции наблюдалось и в случае присоединения 4-аминобензолтиильного радикала к стиролу [577].

В завершение раздела обсудим влияние растворителей на реакции диспропорционирования радикалов. Небольшие эффекты растворителей обнаружены в реакции диспропорционирования 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропилфеноксильного радикала на соответствующие хинонметид и фенол [уравнение (5.73)] [225]. При переходе к более полярным растворителям энтальпия активации возрастает с 21 кДж·моль<sup>-1</sup> в циклогексане до 32 кДж·моль<sup>-1</sup> в бензонитриле, однако в силу компенсирующего влияния изменения энтропии активации состав среды почти не сказывается на скорости реакции. Образование активированного комплекса можно рассматривать как присоединение двух биполярных частиц по типу «голова к хвосту». Для образования такого активированного комплекса необходима десольватация одного из феноксильных радикалов, поэтому в среде, в которой радикалы сильно сольватированы, энтальпия активации должна быть относительно высокой, чтобы обеспечить необходимую энергию десольватации. В таких случаях должно наблюдаться наибольшее повышение энтропии. Линейная зависимость, обнаруженная между  $\Delta H^\ddagger$  и  $(\epsilon_r - 1)/\epsilon_r$ , позволяет приписать эффекты растворите-

лей в этой реакции в основном биполярным взаимодействием между радикалами и молекулами растворителей [225].



Растворитель	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
$k_2^{\text{отн}}$	1	1,8	1,4	1,5	2,6
$\Delta H^\ddagger$ , кДж· моль <sup>-1</sup>	24	21	27	28	32

В этом и предыдущих разделах были приведены несколько примеров реакций, протекающих с участием биполярных, изополярных и свободнорадикальных активированных комплексов, которые могут служить иллюстрациями к качественной теории эффектов растворителей, предложенной Хьюзом и Ингольдом [16, 44]. Другие типичные примеры читатель может найти в литературе (см., например, работы [14, 15, 18, 21, 23, 26, 29, 460, 468]).

### 5.3.5. Границы применимости правил Хьюза — Ингольда

Разработанная Хьюзом и Ингольдом в 1935 г. [16, 44] теория качественной оценки эффектов растворителей представляет собой несколько правил, которые учитывают изменения величины и распределения зарядов при превращении реагентов в активированный комплекс, а также диэлектрическую проницаемость растворителя, обуславливающую способность последних сольватировать заряженные частицы и группы (см. разд. 5.3.1). Несмотря на чрезвычайно широкое и успешное применение этих правил, им свойственны некоторые ограничения и недостатки.

Один из недостатков правил связан с допущением Хьюза и Ингольда о пренебрежимо малом вкладе изменения энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) в изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^\ddagger$ ) активации. Иными словами, принимается, что в изменении энергии Гиббса активации доминирует изменение энтальпии  $\Delta H^\ddagger$ , поскольку  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ . Так как более эффективная сольватация обычно связана со снижением энтропии данного состояния, то такое

допущение представляется вполне обоснованным. Уменьшение энтропии компенсирует увеличение энтальпии активации, но, к счастью, в большинстве случаев изменение энтропии относительно невелико. Следовательно, ход большинства (но не всех) реакций определяется именно изменением энтальпии. Вместе с тем Пирсон [226] указывал, что в некоторых реакциях основной вклад в изменение энергии Гиббса вносит энтропийный фактор. Как показывают приведенные в табл. 5.3 данные, при повышении полярности растворителя константа скорости реакции иод-

Таблица 5.13. Константы скорости и параметры активации реакции  $S_N1$  сольволиза 2-хлор-2-метилпропана в шести растворителях при 25 °C [40]

Растворитель	$\epsilon_r$	$k_1 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{отн}}$	$\Delta G^\ddagger,$ кДж·моль $^{-1}$	$\Delta H^\ddagger,$ кДж·моль $^{-1}$	$\Delta S^\ddagger,$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$
Этанол	24,55	0,0086	1	113	109	-13
Уксусная кислота	6,15	0,0213	2,5	111	108	-10
Метанол	32,70	0,0753	9	108	104	-13
Формамид	111,0	3,72	430	98,3	93,6	-16
Муравьиная кислота	58,5	105	12 200	90,0	87,9	-7
Вода	78,3	2880	335 000	82,0	97,2	+51 (!)

этана с триэтиламиноом (см. уравнение (5.16) в разд. 5.3.1 [59]) возрастает в 52 раза, хотя энтальпия активации изменяется относительно мало ( $\Delta \Delta H^\ddagger = 9,2$  кДж·моль $^{-1}$ ), а изменение энтропии активации  $\Delta \Delta S^\ddagger$  в тех же условиях составляет 26 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ . По-видимому, полярные растворители уменьшают снижение энтропии при переходе от реагентов к активированному комплексу, и именно этот фактор обуславливает увеличение скорости реакции при повышении полярности среды. В разд. 5.3.1 это явление объяснялось ориентацией молекул растворителя вокруг биполярного активированного комплекса, образующегося в ходе реакции (5.16).

Другим примером может служить  $S_N1$ -реакция сольволиза 2-хлор-2-метилпропана [см. уравнение (5.13) в разд. 5.3.1] [40], кинетические параметры которой приведены в табл. 5.13. При переходе от этанольной среды к водной скорость сольволиза возрастает в 335 000 раз и соответственно снижается  $\Delta G^\ddagger$ . При переходе от этанола к муравьиной кислоте  $\Delta S^\ddagger$  изменяется только от -13 до -7 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ . В первых пяти (из указанных в таблице) растворителей величина  $\Delta S^\ddagger$  сравнительно постоянна (около -12 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ), что свидетельствует о доминирующей роли энтальпийного фактора  $\Delta H^\ddagger$  в суммарном эффекте

растворителя. Поскольку в этих растворителях  $\Delta S^\ddagger$  постоянно, то между  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  должна существовать линейная зависимость. Большая величина  $\Delta S^\ddagger$  для реакции в водной среде показывает, что в этой системе важный вклад вносит изменение энтропии  $\Delta S^\ddagger$ . Очевидно, большой энтропийный эффект частично обусловлен высокоупорядоченной структурой воды.

Как показывают приведенные в табл. 5.14 данные для мономолекулярной реакции дегградации ди-*трет*-бутилпероксида, даже

Таблица 5.14. Константы скорости и параметры активации реакции термического разложения ди-*трет*-бутилпероксида при 125°C [172, 227]

Растворитель	$\epsilon_r$	$k_1 \cdot 10^{-5}, \text{с}^{-1}$	$k_1^{\text{отн}}$	$\Delta G^\ddagger,$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger,$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger,$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Газовая фаза	—	—	—	136	159	59
Циклогексан	2,02	1,52	1	136	171	88
Тетрагидрофуран	7,58	1,84	1,2	135	155	51
Бензол	2,28	1,99	1,3	135	148	33
Нитробензол	34,82	2,39	1,6	134	149	38
Уксусная кислота	6,15	2,98	2,0	132	140	19
Ацетонитрил	37,5	3,47	2,3	132	130	-6

в тех случаях, когда изменение константы скорости реакции в зависимости от природы растворителя относительно невелико, параметры активации могут свидетельствовать о достаточно сильных взаимодействиях между растворителем и растворенным веществом [172, 227]. При переходе от циклогексановой среды к ацетонитрильной скорость разложения пероксида изменяется всего лишь в 2,3 раза, что соответствует изменению  $\Delta G^\ddagger$  только на 4 кДж·моль<sup>-1</sup>. Однако параметры активации  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  свидетельствуют о сильном влиянии растворителя на ход разложения ( $\Delta H^\ddagger = 41$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = 94$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>). Анализ этих параметров активации свидетельствует о том, что выигрыш энергии за счет сольватации радикалоподобного активированного комплекса, который должен был бы повысить скорость разложения, компенсируется снижением энтропии вследствие большей упорядоченности молекул растворителя в непосредственном окружении активированного комплекса, в результате чего скорость реакции в растворе почти не отличается от ее скорости в газовой фазе.

Второе ограничение теории Хьюза — Ингольда связано с тем, что в ней растворитель рассматривается как непрерывная диэлектрическая фаза с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  или дипольным моментом  $\mu$ , или электростатическим коэффициентом

том  $EF$ , т. е. произведением  $e_r$  на  $\mu$  [27]. В понятии «полярность растворителя» учитывается только его способность к электростатическим взаимодействиям с молекулами растворенного вещества. Однако при этом не следует забывать, что растворитель может взаимодействовать с растворенным веществом и специфично, например за счет образования водородных связей или комплексов типа ДЭП/АЭП (см. разд. 2.2). Так, специфическая сольватация анионов протонными растворителями может снижать их реакционную способность как нуклеофилов; напротив, в биполярных апротонных растворителях анионы сольватируются в гораздо меньшей степени, что и является причиной резкого повышения скорости реакции [6], которое невозможно объяснить в рамках одних лишь электростатических взаимодействий (см. разд. 5.5.2).

Третье ограничение правил Хьюза — Ингольда, описывающих зависимость скорости реакций от природы растворителей, связано с тем, что они базируются на допущении о статическом равновесном характере сольватации в переходном состоянии (см. разд. 5.1). Иными словами, скорость релаксации молекул растворителя, связанная с их переориентацией, в процессе активации считается настолько высокой, что активированный комплекс находится в тепловом равновесии со своей сольватной оболочкой. Это допущение, однако, может оказаться несостоятельным, например в случае очень быстрых реакций, скорость которых зависит и от скорости переориентации молекул растворителя, поэтому к таким системам теория переходного состояния неприменима; подробнее эта проблема обсуждается в работах [463, 465, 466].

Следует отметить, что очень часто при изучении влияния растворителей на скорость реакции ограничиваются весьма небольшим числом близких по свойствам растворителей, и поэтому об эффектах растворителей не удается сделать никаких сколько-нибудь общих выводов. Как правило, необходимо изучить данную реакцию в максимально возможном числе растворителей различной полярности. Для получения удовлетворительной картины эффектов среды требуется не менее пяти растворителей. Очень часто реакции изучают в ряде бинарных смесей, например в водном спирте. Такие близкие по полярности растворители, как спирт и вода, специфически сольватируют растворенные вещества примерно в одинаковой степени независимо от их соотношения в бинарной смеси, поэтому результаты эксперимента будут отражать главным образом электростатические эффекты растворителя.

Теория Хьюза — Ингольда не учитывает и изменение структуры растворителя. Хотя силы взаимодействий между молекулами растворителя обычно невелики по сравнению с силами взаи-

модействий между растворенным веществом и растворителем, в тех случаях, когда реакция проводится в высокоструктурированном растворителе типа воды, необходимо учитывать и ассоциацию растворителя. Электростатическая теория пренебрегает такими взаимодействиями между молекулами растворителя.

Последнее ограничение электростатической теории (а, следовательно, и правил Хьюза — Ингольда) связано с ее неспособностью предсказать эффект растворителя в реакциях с участием изополярных активированных комплексов. Поскольку в этих реакциях переход от реагентов к активированному комплексу не сопровождается возникновением, нейтрализацией или перераспределением зарядов, то, согласно правилам Хьюза — Ингольда, скорости таких реакций не должны зависеть от природы растворителя. В то же время экспериментально неоднократно наблюдали зависимость константы скорости реакции с изополярным активированным комплексом от природы растворителя, хотя скорость реакции редко изменяется более чем в 10 раз (см. разд. 5.4.2).

Несмотря на все указанные ограничения, теория Хьюза — Ингольда позволяет (по меньшей мере качественно) оценивать эффекты растворителей в химических реакциях. Можно достаточно обоснованно предположить, что все исключения из этих правил обусловлены сильными специфическими взаимодействиями растворителя с растворенным веществом.

## 5.4. Теоретическая количественная оценка влияния растворителей на скорости реакций

### 5.4.1. Введение

В отличие от довольно простой теории реакций в газовой фазе расчет констант скоростей реакций в жидкой фазе чрезвычайно сложен. Причина этого заключается в первую очередь в сложности многочисленных возможных межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом (см. разд. 2.2). При изучении кинетики реакций в растворе всегда возникает проблема выбора конкретного свойства растворителя, которое можно было бы использовать в математических выражениях, связывающих это свойство со скоростью реакции. Другая проблема заключается в выборе характеристик реагирующих молекул, которые необходимо учитывать при определении влияния растворителя на их реакционную способность. Количественная оценка влияния растворителей на константу скорости  $k$  элементарной реакции сводится к нахождению функций типа

$$k = f(a, b, c, \dots, m, n, o, \dots) \quad (5.74)$$



Здесь  $a$ ,  $b$  и  $c$  — параметры, характеризующие свойства реагентов, а  $m$ ,  $n$  и  $o$  — параметры, характеризующие свойства среды. Найденная функция должна правильно описывать зависимость константы скорости реакции от свойств среды. В этой связи возникает задача нахождения параметров реагентов и растворителя, ответственных за наблюдаемые зависимости, т. е. таких параметров, которые должны быть включены в уравнение (5.74).

Если рассматривать только чисто электростатические взаимодействия, обуславливающие неспецифическую сольватацию, то растворитель можно считать изотропной непрерывной фазой с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , а реагенты достаточно охарактеризовать величиной и распределением зарядов в их молекулах. Однако экспериментальное изучение эффектов растворителей показывает, что при этом необходимо учитывать не только неспецифическую сольватацию, обусловленную электростатическим и дисперсионным взаимодействиями, но и специфическую сольватацию, в основе которой лежит образование водородных связей и комплексов типа ДЭП/АЭП. Кинетика любой конкретной реакции в данном растворителе будет определяться преобладающим типом сольватации реагентов и активированного комплекса.

Теоретические расчеты кинетики реакций в жидкой фазе затруднены в силу того, что пока еще не существует единой универсальной теории жидкого состояния. До сегодняшнего дня не удалось точно определить характер сил взаимодействия, объяснить перенос заряда между реагирующими молекулами и обусловленное этими взаимодействиями изменение реакционной способности, а также роль реальной структуры растворителя. В настоящее время единственной достаточно разработанной теорией кинетики химических реакций в растворах является теория абсолютных скоростей реакций, несмотря на то, что ей свойственны некоторые ограничения [2—5, 7, 8, 11, 24, 463—466]. В соответствии с этой теорией при анализе эффектов растворителей необходимо рассматривать индуцированную сольватацией относительную стабилизацию реагентов и активированного комплекса (см. разд. 5.1).

В рамках теории абсолютных скоростей реакций проблема количественной оценки индуцированного растворителем изменения константы скорости реакции  $A+B \rightleftharpoons (AB)^\ddagger \rightarrow C+D$  [см. уравнение (5.1) в разд. 5.1] сводится к вычислению разности между энергиями Гиббса сольватации активированного комплекса  $(AB)^\ddagger$  и реагентов  $A$  и  $B$  [см. уравнение (5.75)] [28].

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{RT} (\Delta G_{A, \text{ сольв}} + \Delta G_{B, \text{ сольв}} - \Delta G_{(AB)^\ddagger, \text{ сольв}}) \quad (5.75)$$

Здесь  $k_0$  — константа скорости реакции в стандартном растворителе или в газовой фазе,  $k$  — константа скорости реакции в изучаемом растворителе. Достигнуты известные успехи в расчетах влияния растворителей на скорости реакций с помощью термодинамических функций переноса с учетом эффектов среды в начальном и переходном состояниях [453, 467]; см. также разд. 5.5.3.

Если учесть все возможные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, то попытки найти корреляции между константой скорости реакции и параметрами среды в общем случае приведут к настолько сложным уравнениям, что их экспериментальная проверка будет невозможна. Поэтому уравнения, связывающие константу скорости реакции со свойствами среды, обычно разрабатывают на основе теоретически более или менее обоснованных моделей, учитывающих лишь ограниченное число важнейших типов взаимодействий. Если принятая модель правильно отражает доминирующие взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, то с помощью соответствующих уравнений обычно удается количественно удовлетворительно описать экспериментальные данные. В связи с этим целесообразно подразделить все реакции на следующие четыре типа:

- а) реакции между нейтральными аполярными молекулами (с участием изополярных активированных комплексов);
- б) реакции между нейтральными биполярными молекулами (с участием биполярных активированных комплексов);
- в) реакции между нейтральными биполярными молекулами и ионами (с участием биполярных и заряженных активированных комплексов);
- г) реакции между ионами (с участием биполярных и (или) заряженных активированных комплексов).

В последующих разделах будут обсуждены только окончательные результаты таких расчетов (выполненных на основании соответствующих моделей), а также ряд примеров, иллюстрирующих предполагаемые зависимости. Более детально эта проблема рассмотрена в известных монографиях [2—5, 7, 8, 11, 12, 21, 24, 25, 28, 457, 459, 460]. Опубликованы также обзоры, посвященные как классической физической [5, 12, 21, 28, 457, 460], так и квантовомеханической [578, 579] трактовке влияния растворителей на скорости реакций.

#### 5.4.2. Реакции между нейтральными аполярными молекулами

В любой реакции, проходящей в растворе, в растворителе должны образовываться полости, в которых располагаются реагенты, активированный комплекс и продукты реакции. Легкость воз-

никновения таких полостей, образующихся за счет увеличения расстояний между молекулами растворителя, является важным фактором, определяющим растворимость конкретного вещества в данном растворителе (см. разд. 2.1). Кроме того, поскольку растворимость часто тем или иным образом связана с реакционной способностью, то силы взаимодействия между молекулами растворителя также должны влиять и на скорость реакций. Для возникновения полостей необходимо преодолеть суммарные силы притяжения между молекулами растворителя. Степень когезии можно оценить, определив поверхностное натяжение, но более надежной и точной мерой когезии служит количество энергии, необходимой для отделения молекул растворителя друг от друга на бесконечно большое расстояние. Соответствующий параметр называют *когезионным давлением  $c$*  (или *плотностью энергии когезии*) [228—232]. Когезионное давление определяют как энергию испарения  $\Delta U_v$ , отнесенную к молярному объему  $V_m$  [см. уравнение (5.76), а также уравнение (3.5) в разд. 3.2].

$$c = \frac{\Delta U_v}{V_m} = \frac{\Delta H_v - RT}{M_r \rho^{-1}} \quad (5.76)$$

Когезионное давление  $c$  можно рассчитать, экспериментально определив энтальпию (теплоту) превращения растворителя в газ, находящийся при бесконечно малом давлении ( $\Delta H_v$ ) и температуре  $T$ ; в уравнение входят также молекулярная масса  $M_r$ , плотность растворителя ( $\rho$ ) и газовая постоянная  $R$ . Когезионное давление характеризует количество энергии, необходимой для полного отделения молекул жидкости друг от друга, и следовательно, является мерой сил притяжения между молекулами растворителя. Когезионное давление связано с *внутренним давлением* жидкости  $\pi$ ; определение  $\pi$  дано в уравнении (3.6), разд. 3.2\*.

В смесях, представляющих собой регулярные растворы\*\*, взаимная растворимость компонентов смеси зависит от когези-

\* В действительности внутреннее давление определяется несколько иначе, поэтому внутреннее и когезионное давления по величине близки только в случае неполярных неассоциирующих растворителей (см. табл. 3.2 в разд. 3.2) [228—232, 237]. Внутреннее давление определяют как изменение внутренней энергии жидкости при очень малом ее расширении [см. уравнение (3.6) в разд. 3.2]. Так как экспериментальное определение действительного внутреннего давления затруднено, то обычно внутреннее давление жидкости считают равным  $\Delta U_v/V_m$ .

\*\* Регулярные (как и идеальные) растворы характеризуются неупорядоченным распределением молекул растворителя и растворенного вещества. При переходе от идеального раствора к регулярному энтропия системы не изменяется ( $\Delta S=0$ ) и изменение коэффициента активности  $f_i$  растворенного вещества  $i$  определяется только энтальпийным компонентом энергии Гиббса:  $RT \ln f_i = -\Delta G = \Delta H$  [228, 229].

онного давления, поэтому Гильдебранд назвал квадратный корень из  $c$  параметром растворимости  $\delta$  [уравнение (5.77)]; см. также уравнение (2.1) в разд. 2.1 [228, 229, 231, 238].

$$\delta = \left( \frac{\Delta U_v}{V_m} \right)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H_v - RT}{M_r \rho^{-1}} \right)^{1/2} \quad (5.77)$$

Неэлектролит будет хорошо растворяться в данном растворителе, если параметры  $\delta$  последнего и неэлектролита близки между собой (см. разд. А.1). Величины  $\delta$  большого числа растворителей приведены в работах [231, 238], а наиболее распространенных органических растворителей — в табл. 3.3 (разд. 3.2).

Допустив, что в системе растворитель—растворенное вещество действуют только силы Ван-дер-Ваальса, что все отклонения от идеального поведения обусловлены теплотой смешения и что энергия взаимодействия между растворителем и растворенным веществом равна среднегеометрическому от энергий взаимодействий растворитель—растворитель и растворенное вещество—растворенное вещество, Гильдебранд [228, 229] и Скэтчард [230] предложили следующее уравнение для зависимости коэффициента активности  $f_i$  неэлектролита  $i$ , растворенного в растворителе  $s$ , от параметров чистого жидкого вещества  $i$  (но не при бесконечном разбавлении):

$$RT \ln f_i = V_{m,i} \phi_s^2 \left[ \left( \frac{\Delta U_{v,i}}{V_{m,i}} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta U_{v,s}}{V_{m,s}} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (5.78)$$

Здесь  $V_{m,i}$  — молярный объем растворенного вещества  $i$  (в виде чистой жидкости),  $\Delta U_{v,i}$  — молярная энергия испарения растворенного вещества (в виде чистой жидкости),  $V_{m,s}$  и  $\Delta U_{v,s}$  — такие же параметры растворителя  $s$ ,  $\phi_s$  — объемная доля растворителя  $s$  (равная единице при бесконечном разбавлении).

Поскольку реакции обычно проводят в разбавленных растворах, то уравнение (5.78) можно упростить:

$$RT \ln f_i = V_{m,i} (\delta_i - \delta_s)^2 \quad (5.79)$$

Здесь  $\delta_i$  и  $\delta_s$  — параметры растворимости растворенного вещества и растворителя соответственно [см. уравнение (5.77)] [5, 228—230].

Константу скорости  $k$  бимолекулярной реакции  $A + B \rightleftharpoons (AB) \rightleftharpoons C + D$  можно описать или уравнением (5.75), или через коэффициенты активности уравнением

$$\ln k = \ln k_0 + \ln f_A + \ln f_B - \ln f_{\neq} \quad (5.80)$$

В этом уравнении  $k_0$  — константа скорости реакции в идеальном растворе [5, 28].

Подставив уравнение (5.79) в уравнение (5.80), получим следующее выражение для скорости реакции между неполярными

реагентами А и В [5, 28]:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{RT} [V_A (\delta_A - \delta_s)^2 + V_B (\delta_B - \delta_s)^2 - V_{\neq} (\delta_{\neq} - \delta_s)^2] \quad (5.81)$$

Здесь  $V_A$ ,  $V_B$  и  $V_{\neq}$  — молярные объемы А, В и активированного комплекса соответственно. Таким образом, константа скорости реакции зависит не только от разности молярных объемов реагентов и активированного комплекса [называемой *активационным объемом*  $\Delta V_{\neq} = V_{\neq} - (V_A + V_B)$ ], но и от относительного когезионного давления реагентов, активированного комплекса и растворителя. Если реагенты лучше растворимы в данном растворителе, чем активированный комплекс, то скорость реакции в этом растворителе будет ниже, чем в идеальном растворе. Обратная взаимосвязь наблюдается в том случае, когда растворимость активированного комплекса превышает растворимость реагентов.

Неудобное для расчетов уравнение (5.81) можно преобразовать в линейное уравнение:

$$\begin{aligned} RT \ln (k/k_0) = & \delta_s^2 (V_A + V_B - V_{\neq}) + \\ & + (V_A \delta_A^2 + V_B \delta_B^2 - V_{\neq} \delta_{\neq}^2) + \\ & + 2\delta_s (V_{\neq} \delta_{\neq} - V_A \delta_A - V_B \delta_B) \end{aligned} \quad (5.82)$$

Иногда можно допустить, что  $V_{\neq} = V_A + V_B$ , тогда первое слагаемое в правой части уравнения (5.82) обращается в нуль. Второе слагаемое постоянно для всех растворителей, в которых молярные объемы и когезионные давления реагентов и активированного комплекса одинаковы. При этих условиях важнейшим становится третье слагаемое уравнения (5.82). Поскольку в газовой фазе  $\delta_s = 0$ , то в таких случаях остается только второе слагаемое.

Интуитивно можно предполагать, что на скорость реакций влияют молярные объемы реагентов, активированного комплекса и соответствующий активационный объем, а также внутреннее давление растворителя [27]\*. Еще в 1929 г. Ричардсон и Соупер [233], а позднее также Гласстон [234] предложили правила, позволяющие учитывать влияние когезии реагентов, продуктов реакции и растворителя на скорость реакции. Они обнаружили, что реакции, продукты которых имеют большую (или меньшую) когезию, чем реагенты, обычно ускоряются (или замедляются) в растворителях с высокой когезией; напротив, на скорость реакций, в которых реагенты и продукты характеризу-

\* Влияние внешнего давления на скорость реакций рассматривается в разд. 5.5.11. Активационный объем реакции обычно оценивают путем измерения внешнего давления.

ются близкой когезией, растворитель обычно оказывает небольшое влияние. Хотя в соответствии с теорией переходного состояния продукты реакции не участвуют в процессе активации, указанные наблюдения можно объяснить тем, что по величине когезии активированный комплекс занимает промежуточное положение между реагентами и продуктами реакции [27]. Отмечалось, однако, что под влиянием внутреннего или когезионного давления растворителей скорость реакций в большинстве сред не должна изменяться более чем в 10 раз [235].

Использование уравнений (5.81) или (5.82) для расчета влияния растворителей на скорости реакций между неполярными соединениями лимитируется отсутствием экспериментальных данных о теплотах испарения и, следовательно, о параметрах  $\delta_i$  большинства органических соединений. В то же время известны параметры  $\delta_s$  большинства органических растворителей [231, 232, 236, 238]. Параметр  $\delta_{\neq}$  с хорошим приближением можно определить с помощью уравнения [25, 28]

$$\delta_{\neq} = \left( \frac{V_A \delta_A^2 + V_B \delta_B^2}{V_{\neq}} \right)^{1/2} \quad (5.83)$$

Тем не менее, как показано на рис. 5.8 и 5.9, иногда можно найти корреляции между скоростью реакции и  $\delta_s^2$  (другие примеры приведены в работах [25, 126]).

Представленные на рис. 5.8 данные показывают, что в реакции димеризации циклопентадиена (по Дильсу—Альдеру) в соответствии с уравнением (5.81) между  $\lg(k/k_0)$  и  $\delta_s^2$  существует приближенная корреляция [35]. Найденные экспериментально молярные объемы циклопентадиена и соответствующего активированного комплекса составляют 83,1 и 135 см<sup>3</sup> соответственно [126].

Согласно представленным на рис. 5.9 данным, очень грубая обратная корреляция между  $\lg(k/k_0)$  и  $\delta_s^2$  существует и в случае реакции диссоциации димера трифенилметильного радикала [167]. Можно достаточно обоснованно принять, что в этой мономолекулярной реакции молярный объем активированного комплекса превышает молярный объем исходного соединения, поскольку активация в какой-то мере должна сопровождаться разрывом связей.

Значительный разброс точек на этих двух графиках понятен, так как при выводе уравнения (5.81) принят целый ряд упрощений. Кроме того, наблюдаемые в этих реакциях эффекты растворителей сравнительно малы, а ошибка эксперимента весьма велика, поскольку в числе изученных растворителей были биполярные и ассоциированные жидкости, например нитрометан и спирты.

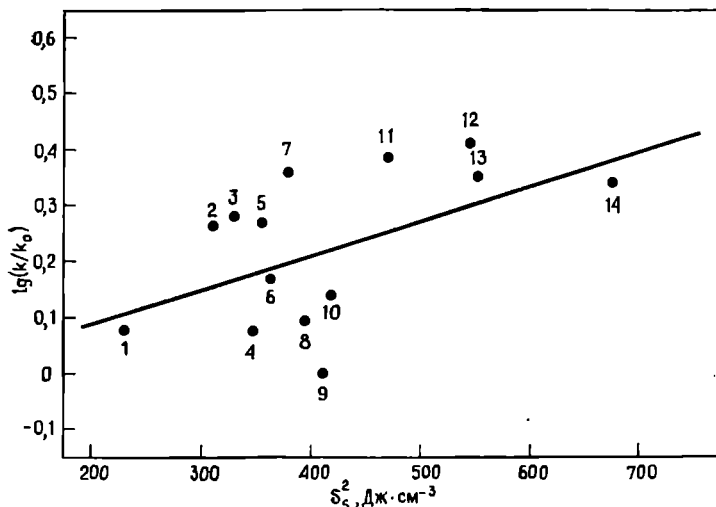
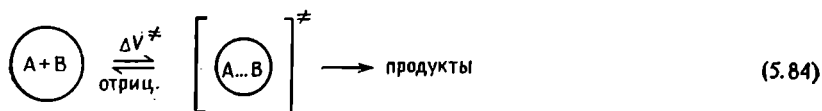


Рис. 5.8. Корреляция между  $\lg(k/k_0)$  [35] и когезионным давлением  $\delta_s^2$  [238] в реакции димеризации цикlopentadiена (реакции Дильса — Альдера) при  $40^\circ\text{C}$  (символом  $k_0$  обозначен параметр реакции в ацетоне, где ее скорость минимальна): 1 — диэтиловый эфир, 2 — тетраxлорметан, 3 — толуол, 4 — тетрагидрофуран, 5 — бензол, 6 — xлороформ, 7 — xлорбензол, 8 — дихлорметан, 9 — ацетон, 10 — 1,4-диоксан, 11 — *трет*-бутанол, 12 — бутанол-1, 13 — пропанол-1, 14 — этанол. В метаноле указанная корреляция резко нарушается, поэтому соответствующие данные на графике не отражены.

В принципе химические реакции можно подразделять на реакции с положительным и отрицательным активационным объемом  $\Delta V^\ddagger$  ( $\Delta V^\ddagger = V_{\ddagger} - V_{\text{реагенты}}$ ); в первом случае активированный комплекс занимает меньший объем, чем реагенты [239]:



Поскольку в реакции (5.84) реагенты образуют более компактный активированный комплекс, считается, что здесь  $(\delta_A + \delta_B) < \delta_{\ddagger}$ . В реакции (5.85)  $(\delta_{\text{A-B}}) > \delta_{\ddagger}$ , так как активация сопровождается ослаблением связей. В реакциях типа (5.84) с участием неполярных реагентов (например, при димеризации цикlopentadiена)  $\ln k$  возрастает при повышении  $\delta_s$ , а в реакциях типа (5.85) (например, при мономолекулярной диссоциа-

ции димера трифенилметильного радикала) повышение  $\delta_s$  приводит к уменьшению  $\ln k$ . Таким образом, в соответствии с уравнением (5.81) внутреннее (или когезионное) давление растворителя должно влиять на скорости реакций с участием неполярных реагентов так же, как и внешнее давление (см. также разд. 5.5.11) [27, 232, 239].

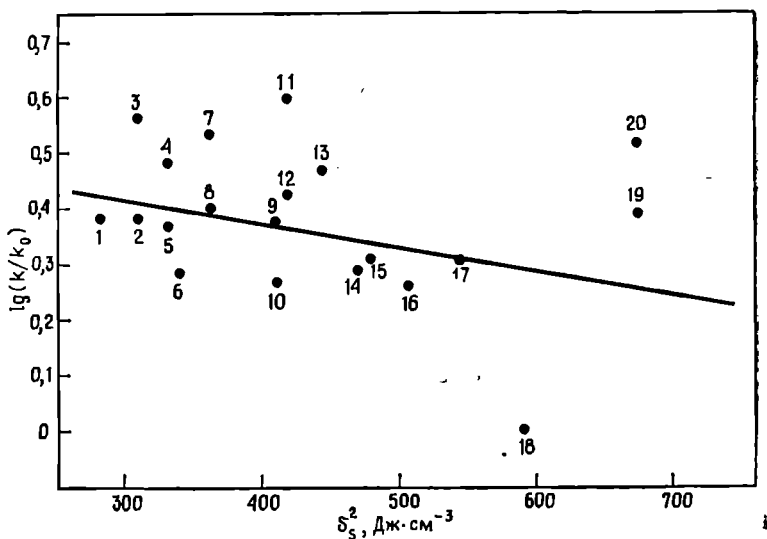


Рис. 5.9. Корреляция между  $\lg(k/k_0)$  [167] и когезионным давлением  $\delta_s^2$  [238] в реакции диссоциации 1-дифенилметилеи-4-трифенилметилциклогексадиена-2,5 («гексафенилэтана») при 0°С [см. реакцию (5.56) в разд. 5.3.4] (символом  $k_0$  обозначен параметр реакции в стандартном растворителе ацетонитриле, где ее скорость минимальна): 1 — этилбензоат, 2 — диэтилоксалат, 3 — тетрахлоформан, 4 — 1-бромпропан, 5 — толуол, 6 — 4-метилпентен-3-он-2, 7 — хлороформ, 8 — стирол, 9 — пропионовая кислота, 10 — N,N-диэтилацетамид, 11 — дисульфид углерода, 12 — нитробензол, 13 — анилин, 14 — метилсалицилат, 15 — пиридин, 16 — этилдианацетат, 17 — монометилловый эфир этиленгликоля, 18 — ацетонитрил, 19 — этанол, 20 — нитрометан.

В работе [580] влияние растворителя на скорость бимолекулярных реакций переноса атома водорода типа  $R^\circ + H - X \rightarrow R - H + X^\circ$  рассмотрено с теоретической точки зрения. В частности, рассчитана скорость модельной реакции обмена H между  $CH_3^\circ$  и  $CH_4$  в газовой фазе и в растворах (в инертных газах Ar и Xe под давлением) в широком диапазоне внутренних давлений. Согласно расчетам, в зависимости от природы растворителя и его внутреннего давления скорость этой обменной реакции может весьма существенно возрастать, причем основной причиной ее роста в среде инертного газа, вероятно, является



компактность активированного комплекса  $[\text{CH}_3^{\delta\ominus}\dots\text{H}\dots\delta^{\oplus}\text{CH}_3]^{\ddagger}$  [580].

Концепция об определяющей роли когезионного (или внутреннего) давления полезна только при изучении реакций между нейтральными неполярными молекулами в неполярных растворителях, поскольку в таких случаях можно пренебречь другими свойствами растворителей, в том числе их сольватирующей способностью и полярностью. В реакциях между биполярными молекулами или ионами растворитель взаимодействует с реагентами и активированным комплексом за счет неспецифической и специфической сольватации настолько эффективно, что вклад когезионного давления [см. уравнение (5.81)] в  $\ln k$  становится очень небольшим. Следует подчеркнуть, что когезионное, или внутреннее, давление не является мерой полярности растворителя. Полярность отражает способность растворителя взаимодействовать с растворенным веществом, в то время как когезионное давление, будучи характеристикой структуры растворителя, служит мерой количества энергии, необходимой для создания в данном растворителе полостей, способных вместить молекулы растворенного вещества. Таким образом, полярность и когезионное давление — это комплементарные параметры и скорость реакции зависит от каждого из них [27, 232]. Влияние полярности растворителя на скорость реакций обсуждается в последующих разделах.

### 5.4.3. Реакции между нейтральными биполярными молекулами

Скорости реакций между нейтральными биполярными молекулами должны в первую очередь определяться (как это на качественном уровне описывает теория Хьюза—Ингольда [16, 44]) электростатическими взаимодействиями между растворителем и растворенным веществом, например диполь-дипольными взаимодействиями. Для описания электростатических эффектов растворителей необходимо рассмотреть взаимодействие между точечными зарядами, разделенными изотропной непрерывной диэлектрической средой, воспользовавшись для этой цели функциями диэлектрической проницаемости. В общем случае для описания скорости реакций с участием биполярных молекул можно использовать уравнение Кирквуда [240], которое устанавливает связь между энергией Гиббса идеального диполя в непрерывной среде, обладающей диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , с энергией Гиббса в аналогичной среде, диэлектрическая проницаемость которой равна единице ( $\epsilon_r = 1$ ).

$$\Delta G_{\text{сольв}} = -\frac{N_A \mu^2 \epsilon_r - 1}{4\pi\epsilon_0 r^3 2\epsilon_r + 1} \quad (5.86)$$

В этом уравнении  $\mu$  — постоянный дипольный момент находящейся в растворе биполярной молекулы радиусом  $r$ ,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $N_A$  — число Авогадро. Это важное уравнение связывает изменение энергии Гиббса сольватации биполярного растворенного вещества как с дипольным моментом и радиусом его молекул, так и с диэлектрической проницаемостью растворителя; следует подчеркнуть, что здесь учитываются электростатические взаимодействия только между молекулами растворителя и растворенного вещества\*.

Применив уравнение Кирквуда к теории переходного состояния для бимолекулярной реакции  $A + B \rightleftharpoons (AB)^\ddagger \rightarrow C + D$ , а именно подставив уравнение (5.86) в уравнение (5.75), получим следующее выражение для константы скорости реакции между двумя биполярными соединениями A и B с дипольными моментами  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , образующими активированный комплекс с дипольным моментом  $\mu^\ddagger$  [2]:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A}{RT} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^\ddagger^2}{r^\ddagger^3} \right) \quad (5.87)$$

Здесь  $k$  — константа скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , а  $k_0$  — константа скорости той же реакции в конденсированной фазе с диэлектрической проницаемостью, равной единице. Уравнение (5.87) показывает, что скорость реакции будет возрастать при повышении диэлектрической проницаемости среды, если активированный комплекс более биполярен, чем реагенты.

Основываясь на тех же допущениях, но слегка модифицировав модель электростатического взаимодействия Кирквуда, Лейдлер и Ландскронер предложили сходное уравнение (5.88), также описывающее скорость реакции между двумя биполярными соединениями в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  [11, 242].

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3N_A}{8RT} \left( \frac{2}{\epsilon_r} - 1 \right) \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^\ddagger^2}{r^\ddagger^3} \right) \quad (5.88)$$

Согласно уравнению (5.88), зависимость  $\ln(k/k_0)$  от  $1/\epsilon_r$  графически должна выражаться прямой, наклон которой  $s$  опреде-

\* Следует отметить, что в первой публикации Кирквуда [240] это уравнение имело иную, более сложную форму, однако позднее наибольшее распространение получило упрощенное уравнение (5.86), являющееся частным случаем более общего выражения при  $n=1$ . Теория Кирквуда была далее развита в работах Кирквуда, Уэстгеймера и Танфорда [241], Лейдлера и Ландскронера [242] и Хироми [243].

ляется уравнением (5.89), т. е. величинами радиусов и дипольных моментов реагентов и активированного комплекса.

$$s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3N_A}{8RT} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \quad (5.89)$$

Если дипольный момент активированного комплекса  $\mu_{\neq}$  больше, чем дипольный момент  $\mu_A$  или  $\mu_B$ , то при повышении диэлектрической проницаемости среды в соответствии с уравнением (5.88) константа скорости реакции возрастет. Причина этого заключается в том, что большая диэлектрическая проницаемость среды благоприятствует образованию любых сильно биполярных частиц, в данном случае активированного комплекса. Прежде чем применять уравнения (5.87) и (5.88) к любым экспериментальным данным, необходимо построить модель активированного комплекса, с помощью которой можно было бы оценить параметры  $\mu_{\neq}$  и  $r_{\neq}$ . Подобные расчеты были выполнены, например, для реакций кислотного и основного гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот [11, 242].

Другим подходом к расчету влияния электростатических эффектов растворителей на скорости реакции между биполярными молекулами воспользовался Амис [12, 21, 244]. Он применил устанавливаемую известным уравнением Аррениуса зависимость между константой скорости реакции и энергией активации  $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ . Согласно Амису, влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость реакции можно описать уравнением.

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mu_A\mu_B N_A}{RT\epsilon_r r^3} \quad (5.90)$$

В этом уравнении  $k$  — константа скорости реакции в любой среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ ,  $k_{\infty}$  — константа скорости реакции в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, а  $\mu_A$  и  $\mu_B$  — дипольные моменты двух биполярных реагентов А и В в вакууме. В соответствии с уравнением (5.90) зависимость  $\ln k$  от  $1/\epsilon_r$  выражается прямой, наклон которой может служить мерой  $r = r_A + r_B$ , т. е. мерой расстояния между двумя биполярными молекулами А и В, при котором между ними может начаться реакция.

Следует отметить, что линейные зависимости  $\ln(k/k_0)$  от  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  и от  $1/\epsilon_r$ , описываемые уравнениями (5.87) и (5.90) соответственно, не противоречат друг другу. Разделив  $(\epsilon_r - 1)$  на  $(2\epsilon_r + 1)$ , найдем, что  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  с хорошим приближением линейно зависит от  $1/\epsilon_r$  [40].

$$\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} = \frac{1}{2} - \frac{3}{4\epsilon_r} + \frac{3}{8\epsilon_r^2} - \frac{3}{16\epsilon_r^3} + \dots \quad (5.91)$$

При  $\epsilon_r = 8$  ошибка, связанная с пренебрежением членами второго и высшего порядков, не превышает одного процента [40].

Лейдлер отмечал [11, 242], что уравнение (5.88) имеет лишь полуколичественный характер и позволяет только весьма грубо оценить влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость реакции с участием биполярных реагентов. Это справедливо и по отношению к уравнениям (5.87) и (5.90). Тем не менее во многих случаях экспериментально была обнаружена удовлетворительная корреляция между константой скорости реакции и функцией диэлектрической проницаемости растворителя; примером может служить реакция Меншуткина между триалкиламинами и галогеналканами, приводящая к четвертичным солям тетраалкиламмония [2, 56, 58, 60, 61, 64, 65, 245—247].

Впервые описываемая уравнением (5.87) зависимость константы скорости реакции Меншуткина была обнаружена Гласстоном, Лейдлером и Эйрингом [2], которые, в частности, нашли, что в бинарной смеси растворителей бензол—этанол существует линейная зависимость между  $\lg(k/k_0)$  и  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ , а в смеси бензол—нитробензол наблюдается монотонное отклонение от линейной зависимости.

На рис. 5.10 представлена типичная зависимость  $\lg(k/k_0)$  от параметра Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  для реакции Меншуткина между триэтиламином ( $\mu = 2,9 \cdot 10^{-30}$  Кл·м = 0,9 Д) и иодэтаном ( $\mu = 6,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м = 1,9 Д) в бинарных смесях растворителей [56].

Бинарные смеси растворителей обладают тем преимуществом, что изменение их состава отражается преимущественно на электростатических взаимодействиях между растворителем и растворенным веществом, в то время как неэлектростатические и специфические взаимодействия в целом ряде растворителей остаются практически на постоянном уровне и поэтому могут не учитываться. Представленные на рис. 5.10 данные показывают, что уравнение Кирквуда применимо к таким системам растворителей, но наклон прямых (характеризующих различные бинарные смеси) заметно различается, хотя в соответствии с уравнением (5.87) все прямые должны иметь один и тот же угол наклона, т. е. совпадать.

Представленная на рис. 5.11 зависимость константы скорости реакции Меншуткина от параметра Кирквуда для 32 апротонных и биполярных растворителей-НДВС [59, 64] показывает, что и в этом случае существует грубая корреляция, однако разброс точек очень велик.

Расширение набора растворителей за счет использования протонных соединений (например, спиртов) сопровождается дальнейшим ухудшением корреляции; примером может служить

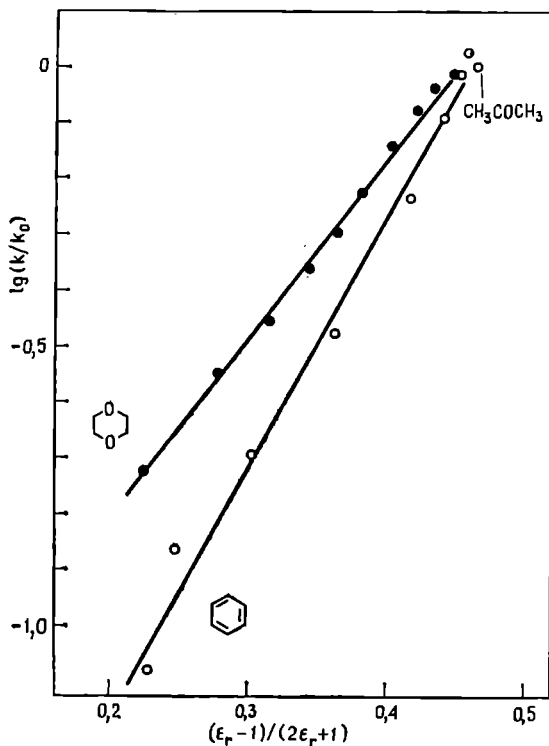


Рис. 5.10. Корреляция между  $\lg(k/k_0)$  [56] и функцией Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  для реакции Меншуткина между триэтиламином и иодэтаном при  $40^\circ\text{C}$  в бинарных смесях ацетон — бензол и ацетон — 1,4-диоксан (в качестве стандартного растворителя выбран ацетон, константа скорости в котором принята равной единице).

представленная на рис. 5.12 зависимость константы скорости реакции Меншуткина между 1,4-диазабигцикло[2.2.2]октаном и (2-бромэтил)бензолом от функции Кирквуда 36 растворителей [65]. Нетрудно видеть, что данные для группы протонных растворителей и группы растворителей-НДВС отделены друг от друга, причем внутри каждой группы существует приближенная корреляция между константой скорости реакции и функцией диэлектрической проницаемости. Подобная ситуация характерна и для реакции Меншуткина с участием других реагентов [60, 61].

Часто сообщалось, что уравнение (5.87) качественно правильно описывает соответствующие зависимости между константами скорости реакции Меншуткина и функцией диэлектрической проницаемости, хотя эти зависимости и не строго линейны,

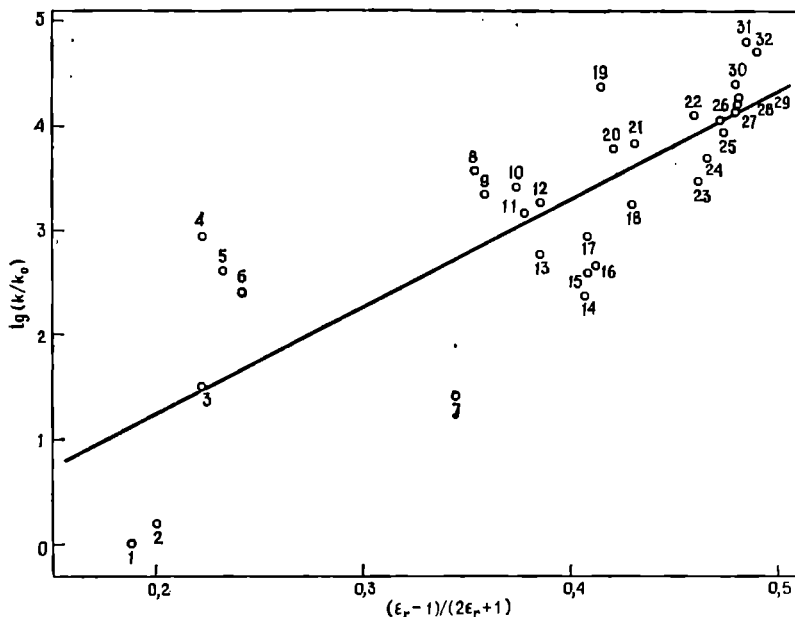


Рис. 5.11. Корреляция между  $\lg(k/k_0)$  [59, 64] и функцией Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  для реакции Меншуткина между триметиламином и иодэтаном в 32 апротонных и биполярных апротонных растворителях при 25 °С (в качестве стандартного растворителя выбран *n*-гексан, скорость реакции в котором минимальна): 1 — *n*-гексан, 2 — циклогексан, 3 — тетрачлорметан, 4 — 1,4-диоксан, 5 — бензол, 6 — толуол, 7 — диэтиловый эфир, 8 — иодбензол, 9 — хлороформ, 10 — бромбензол, 11 — хлорбензол, 12 — этилбензоат, 13 — этилацетат, 14 — 1,1,1-трихлорэтан, 15 — хлорциклогексан, 16 — бромциклогексан, 17 — тетрагидрофуран, 18 — 1,1-дихлорэтан, 19 — 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 20 — дихлорметан, 21 — 1,2-дихлорэтан, 22 — ацетофенон, 23 — бутанон-2, 24 — ацетон, 25 — пропониитрил, 26 — бензонитрил, 27 — нитробензол, 28 — *N,N*-диметилформамид, 29 — ацетонитрил, 30 — нитрометан, 31 — диметилсульфоксид, 32 — пропиленкарбонат. Величины константы скорости этой реакции второго порядка заимствованы из работы: Abraham M. H., Grellier P. L., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, 1735.

как, например, данные, представленные на рис. 5.12 [246, 247]. Впрочем, в других случаях не удавалось найти какую-либо определенную зависимость скорости реакции от диэлектрических свойств среды [248, 249]. Иногда обнаруженная экспериментально удовлетворительная корреляция была обусловлена только тем, что данная реакция изучалась в ограниченном числе растворителей. Представленные на рис. 5.11 данные показывают, что если бы эта реакция изучалась только в 6 растворителях (3, 11, 12, 26, 27 и 28), то была бы достигнута кажущаяся очень хорошей корреляция.

• Положительный наклон изображенных на рис. 5.10 и 5.12 прямых (а также ряд других аналогичных зависимостей) свидетельствует об образовании в ходе соответствующих реакций частично ионизированного биполярного активированного комплекса. Если описываемая уравнением (5-87) зависимость соблю-

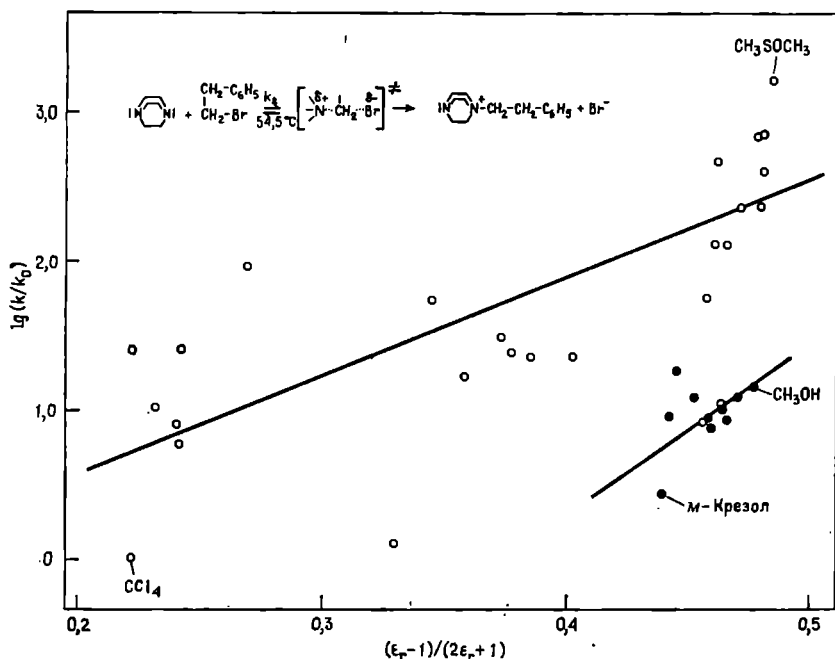


Рис. 5.12. Корреляция между  $\lg(k/k_0)$  и функцией Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  в реакции Меншуткина между 1,4-дизабицикло[2.2.2]октаном и (2-бром-этил)бензолом в апротонных растворителях (O) и растворителях-НДВС (●) при  $54,5^\circ\text{C}$  (в качестве стандартного растворителя выбран тетрачлорметан, скорость реакции в котором минимальна).

дается, как это имеет место, например, в случае бинарных смесей растворителей, то по наклону прямой с помощью уравнения (5.89) можно рассчитать  $\mu_{\ddagger}$  [2, 8] (ряд таких расчетов приведен в работах [23, 64]). Вычисленные таким путем величины дипольного момента активированного комплекса изменяются приблизительно от  $17 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (около 5 Д) до  $30 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (около 9 Д) и свидетельствуют о том, что в активированном комплексе, образующемся в ходе реакции Меншуткина, наблюдается существенное разделение зарядов; этот вывод согласуется с обнаруженным экспериментально ростом скорости реакции при повышении полярности растворителя. Весьма вероятно, од-

нако, что если уравнение (5.87) окажется справедливым в большом числе различных по свойствам растворителей, то в таком случае должна иметь место довольно эффективная компенсация неэлектростатических эффектов [23].

Как показывает изучение реакции Меншуткина, характер взаимодействий между растворителем и растворенными реагентами на самом деле более сложен, чем это описывается уравнением (5.87). Очевидно, что одной функцией диэлектрической проницаемости можно охарактеризовать зависимость скорости реакции от природы растворителя только в некоторых особых случаях, например при проведении реакции в бинарных смесях растворителей. По-видимому, при оценке эффектов растворителей в реакции Меншуткина нужно учитывать не только электростатические, но и другие взаимодействия, в том числе дисперсионные и обусловленные образованием водородных связей.

Согласно представленным на рис. 5.11 данным, скорость реакции в трех галогенбензолах (точки 8, 10 и 11) различна, хотя эти растворители близки по диэлектрической проницаемости. Более того, в этом ряду растворителей скорость реакции максимальна в иодбензоле (точка 8), обладающем наименьшей диэлектрической проницаемостью. Этот факт является веским свидетельством в пользу того, что в этой реакции в стабилизацию биполярного активированного комплекса большой вклад вносит поляризуемость растворителя. Такое предположение было позднее подтверждено Райнхаймером и др. [57]; эти исследователи изучали реакцию Меншуткина в среде бензола, его хлор-, бром- и иодпроизводных и показали, что скорость реакции возрастает при повышении поляризуемости растворителя.

Особое внимание следует обратить на очень большое снижение величин  $\lg(k/k_0)$  в среде протонных растворителей (спиртов) по сравнению с величинами, рассчитанными на основе их диэлектрической проницаемости (рис. 5.12). Отмечалось, что образование водородных связей между спиртами и триалкиламинами, обуславливающее уменьшение энергии Гиббса реагентов, не единственная причина снижения  $\lg(k/k_0)$  [64]. Аномальное влияние алифатических спиртов на скорость реакции Меншуткина связано также с тем, что соответствующий активированный комплекс по своим свойствам напоминает относительно неполярные реагенты. По структуре такой активированный комплекс занимает промежуточное положение между реагентами и ионной парой (вероятно, ближе к реагентам); биполярные растворители-НДВС могут стабилизировать такой активированный комплекс за счет неспецифических взаимодействий [64], а алифатические спирты, напротив, его дестабилизируют. В среде алифатических спиртов при переходе от метанола к октанолу скорость реакции между бромэтаном и N,N-диметиланилином



возрастает почти в 10 раз, хотя диэлектрическая проницаемость среды при этом уменьшается от 32,7 до 3,4 [245].

Уравнение (5.87) в общем виде описывает влияние растворителей на скорость бимолекулярных реакций биполярных соединений. Если в этом уравнении опустить второе стоящее в скобках слагаемое, учитывающее вклад второго реагента В, то получим уравнение, пригодное для описания мономолекулярных реакций биполярных молекул А. Классическим примером таких реакций является сольволиз 2-хлор-2-метилпропана ( $\mu = 7,1 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 2,1 Д). Эту  $S_N1$ -реакцию изучали в самых разнообразных растворителях, в том числе и в бинарных смесях

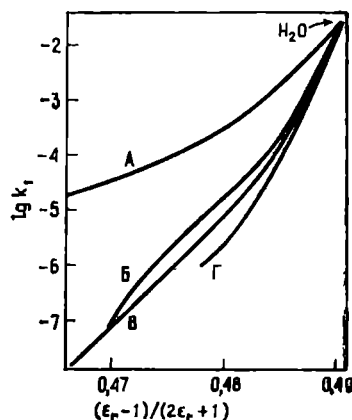


Рис. 5.13. Корреляция между  $\lg k_1$  [40] и функцией Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  при сольволизе 2-хлор-2-метилпропана в бинарных смесях 1,4-диоксан — вода (А), этанол — вода (Б), ацетон — вода (В) и метанол — вода (Г) при 25 °С; см. реакцию (5.13) в разд. 5.3.1.

растворителей [см. уравнение реакции (5.13) в разд. 5.3.1] [40, 47, 250].

Если допустить, что влияние неэлектростатических эффектов и специфических взаимодействий между растворителем и растворенными веществами мало, то зависимость  $\lg(k/k_0)$  от параметра Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  графически может выражаться прямой. Соответствующие графики представлены на рис. 5.13 и 5.14 для бинарных смесей и чистых растворителей соответственно. Как показывают эти данные, между  $\lg(k/k_0)$  и  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  не существует простой зависимости, применимой в случае всех изученных растворителей и их смесей. Как показывают представленные на рис. 5.13 данные, эта зависимость для каждой бинарной смеси выражается своей кривой с характерной кривизной, а в чистых растворителях (рис. 5.14) корреляция между  $\lg(k/k_0)$  и  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  носит весьма приближенный характер. В протонных растворителях скорость сольволиза оказалась намного выше расчетной (вычисленной на основе величин диэлектрической проницаемости соответствующих раствори-

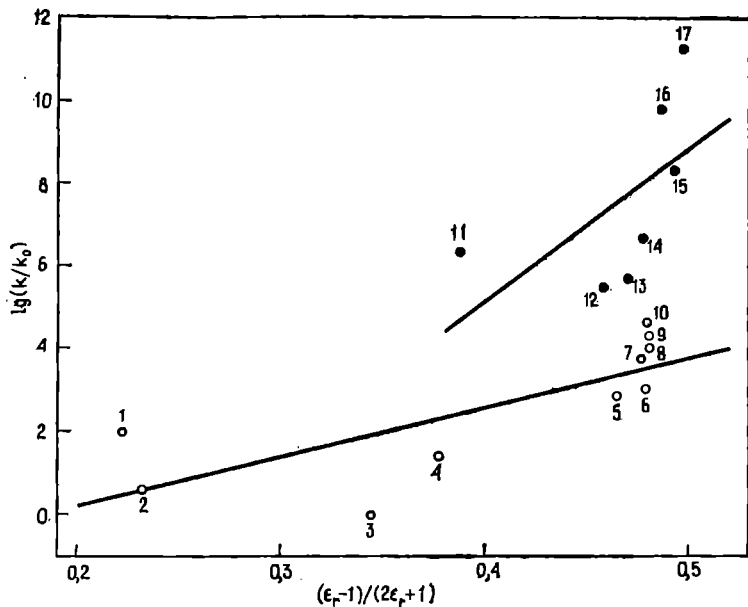


Рис. 5.14. Корреляция между  $\lg(k/k_0)$  [40, 47] и функцией Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  при сольволизе 2-хлор-2-метилпропана в 17 чистых апротонных растворителях (O) и растворителях-НДВС (●) при 25°C (в качестве стандартного растворителя выбран диэтиловый эфир, скорость реакции в котором минимальна). Величины  $\lg k$  заимствованы из работы [47]. 1 — 1,4-диоксан, 2 — бензол, 3 — диэтиловый эфир, 4 — хлорбензол, 5 — ацетон, 6 — нитробензол, 7 — 1-метилпирролидинон-2, 8 — ацетонитрил, 9 — N,N-диметилформамид, 10 — нитрометан, 11 — уксусная кислота, 12 — бутанол-1, 13 — этиол, 14 — метанол, 15 — формамид, 16 — муравьиная кислота, 17 — вода.

телей), поскольку отщепляющийся анион эффективно и специфично сольватируется за счет образования водородных связей.

Несколько лучшая корреляция между  $\lg k_1$  при 120°C и функцией диэлектрической проницаемости растворителя была достигнута Коппелем и Пальмом [250], однако и здесь в случае протонных и некоторых растворителей-НДВС наблюдалось отклонение от линейной зависимости. По наклону прямой вычислен дипольный момент активированного комплекса  $\mu_{\neq}$ , равный  $31 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (9,2 Д). Хотя эта величина представляется более или менее обоснованной, не следует забывать, что наклон прямой определяется в основном значениями  $\lg k_1$  в небольшом числе растворителей-НДВС [250]. Тем не менее эти расчеты убедительно показывают, что в соответствии с теоретическими оценками качественного характера (разд. 5.2.1) в активированном комплексе заряды разделены.

Отклонения от простой линейной зависимости между  $\lg(k/k_0)$  и  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ , описываемой уравнением (5.87), очевидно, обусловлены чрезмерными упрощениями, допущенными при выводе этого уравнения, в том числе пренебрежением неэлектростатическими и специфическими взаимодействиями между растворителем и растворенным веществом, а в случае бинарных смесей растворителей — также селективной сольватацией реагентов и активированного комплекса одним из компонентов смеси (см. разд. 2.4). Громадное число опубликованных экспериментальных данных убедительно доказывает, что в подавляющем большинстве реакций между биполярными соединениями наблюдаются отклонения от простых зависимостей, соответствующих уравнениям (5.87), (5.88) и (5.90) и учитывающих только электростатические взаимодействия. Следовательно, при анализе суммарных эффектов среды необходимо рассматривать как электростатические, так и неэлектростатические взаимодействия, а также эффекты специфической сольватации.

Из всего сказанного следует, что сольватирующую способность растворителей, вероятно, лучше описывать не как функцию диэлектрической проницаемости, а как линейную зависимость между энергиями Гиббса. Известно много примеров, когда корреляцию между скоростью реакции и сольватирующей способностью растворителя удавалось удовлетворительно описать с помощью полуэмпирических параметров полярности растворителей (см. гл. 7).

#### 5.4.4. Реакции между нейтральными молекулами и ионами

Многие органические реакции, например  $S_N2$ -реакции (5.17) и (5.18) (см. разд. 5.3.1), относятся к ион-дипольным взаимодействиям. Для константы скорости реакции между ионом А с зарядом  $z_A e$  и нейтральной биполярной молекулой В с дипольным моментом  $\mu_B$ , протекающей, согласно уравнению  $A^{z_A e} + B \rightleftharpoons (AB)^{z_A e} \rightarrow C + D$ , в среде с нулевой ионной силой, Лейдлер и Эйринг [2, 251] предложили уравнение.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{z_A^2 e^2 N_A}{2RT} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left( \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_{\neq}} \right) - \frac{N_A}{RT} \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \left( \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \right) \right] \quad (5.92)$$

Здесь  $k$  и  $k_0$  — константа скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  и 1 соответственно, а  $N_A$  — число Авогадро. Согласно этому уравнению, в реакции между молекулами с нулевым дипольным моментом и ионами с зарядом  $z_A e$  зависимость  $\ln k$  от  $1/\epsilon_r$  графически должна выражаться прямой, тангенс угла наклона которой равен  $z_A^2 e^2 N_A / 2RT (1/r_A - 1/r_{\neq})$ . Это уравнение должно особенно точно описывать скорость ре-

акции в смесях двух растворителей, в которых диэлектрическую проницаемость можно регулировать путем изменения относительного содержания компонентов. Поскольку  $r_{\neq}$  должно быть больше  $r_A$ , то скорость реакции должна несколько возрасть в среде с более низкой диэлектрической проницаемостью. Для проверки справедливости уравнения (5.92) необходимо знать соответствующие величины  $r_A$  и  $r_{\neq}$ . Насколько известно автору этой книги, еще не опубликованы данные, которые подтверждали бы справедливость уравнения (5.92).

Для описания зависимости константы скорости реакции  $AzBe + VzAe \rightleftharpoons (AB)^{\neq(z_A+z_B)e} \rightarrow C+D$  (в таких реакциях определяющую роль играют электростатические взаимодействия) от диэлектрической проницаемости среды Лейдлер и Ландскронер [11, 242] предложили несколько модифицированное выражение

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{e^2 N_A}{2RT} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left( \frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_{\neq}} \right) + \frac{3N_A}{8RT} \left( \frac{2}{\epsilon_r} - 1 \right) \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \right] \quad (5.93)$$

Если реакция осуществляется между двумя биполярными соединениями, имеющими нулевой результирующий заряд, стоящее в квадратных скобках первое слагаемое становится равным нулю; тогда эффект среды полностью описывается вторым слагаемым и уравнение (5.93) преобразуется в уравнение (5.88) (разд. 5.4.3). Если же в реакции участвуют ион и биполярная молекула (или две биполярных заряженных частицы), то необходимо учитывать оба слагаемых. Если рассматривается простейшая реакция между однозарядным бесструктурным ионом А с зарядом  $z_Ae$  ( $\mu_A=0$ ) и нейтральной молекулой В ( $z_Be=0$ ) с дипольным моментом  $\mu_B$ , то уравнение (5.93) преобразуется в выражение

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{e^2 N_A}{2RT} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left( \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_{\neq}} \right) + \frac{3N_A}{8RT} \left( \frac{2}{\epsilon_r} - 1 \right) \left( \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \right] \quad (5.94)$$

Согласно этому уравнению, между  $\ln k$  и  $1/\epsilon_r$  должна существовать линейная зависимость, причем наклон соответствующей прямой должен определяться величинами радиусов и дипольных моментов реагентов и активированного комплекса. Если имеются данные о кинетике реакции в ряде смесей растворителей, то, определив тангенс угла наклона прямой  $\ln k = f(1/\epsilon_r)$ , можно далее оценить, удастся ли предсказать знак и величину эффекта растворителя с помощью уравнения (5.94) и соответствующих величин радиусов и дипольных моментов. Конечно, результаты

такой оценки будут зависеть от выбора модели активированного комплекса. Для уравнения (5.94) характерны те же ограничения, что и для уравнения (5.88). В лучшем случае уравнение (5.94) позволяет сделать только выводы полуколичественного характера.

Другое уравнение, описывающее зависимость  $\ln k$  от диэлектрической проницаемости среды с помощью энергии электростатического ион-дипольного взаимодействия, предложил Амес [12, 21, 244]. Анализ энергии такого взаимодействия между ионом А с зарядом  $z_{AE}$  и биполярной молекулой В с дипольным моментом  $\mu_B$ , расстояние между которыми равно  $r_{AB}$ , привел в конце концов к уравнению

$$\ln k = \ln k_{\infty} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_{AE}\mu_B N_A}{RT\epsilon_r r_{AB}^2} \quad (5.95)$$

Здесь  $k_{\infty}$  — константа скорости реакции в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью. Согласно уравнению (5.95), зависимость  $\ln k$  от  $1/\epsilon_r$  графически должна выражаться прямой с положительным тангенсом угла наклона, если величина  $z_{AE}$  положительна, и с отрицательным тангенсом угла наклона, если эта величина отрицательна. Уравнение (5.95) применяли для анализа реакций биполярных соединений как с положительными, так и с отрицательными ионами [12, 21, 57, 252]. Типичными примерами сферы применения уравнений (5.94) и (5.95) может служить изучение щелочного гидролиза метилпропионата ( $\mu = 6 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 1,8 Д) в водном ацетоне [252] и  $S_N2$ -реакции между азид-ионом и 1-бромбутаном ( $\mu = 7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 2,1 Д) в чистых полярных растворителях-НДВС [67]. Скорость щелочного гидролиза должна определять стадия взаимодействия отрицательно заряженного гидроксид-иона с биполярной молекулой сложного эфира. В соответствии с уравнениями (5.94) и (5.95) в обеих реакциях график зависимости  $\lg(k/k_{\infty})$  от  $1/\epsilon_r$  представляет собой прямую (рис. 5.15). Положительный наклон прямой, отвечающей  $S_N2$ -реакции, свидетельствует о том, что в растворителях-НДВС  $r_{\neq} > r_A$ , а отрицательный наклон прямой, описывающей гидролиз сложного эфира, в протонных растворителях, говорит о том, что в этом случае  $r_A > r_{\neq}$  вследствие специфической сольватации иона  $OH^{\ominus}$  с участием водородных связей [67, 252]. Другие примеры использования уравнения (5.95) приведены в работах [12, 21].

#### 5.4.5. Реакции между ионами

Реакции между простыми неорганическими ионами обычно протекают очень быстро и скорость таких реакций зависит только от скорости диффузии ионов. Существуют, однако, многочислен-

ные реакции между ионами, включающие образование и расщепление ковалентных связей или перенос электрона; скорость таких реакций может не превышать скорости реакций между нейтральными соединениями [см., например, реакцию (5.19) в разд. 5.3.1]. В этом разделе будут рассматриваться только реакции второго типа.

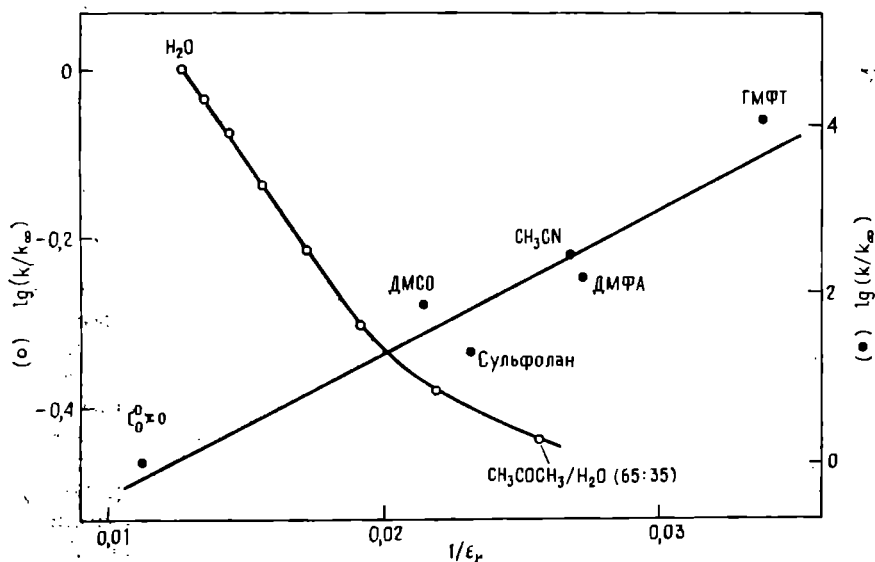


Рис. 5.15. Корреляция между  $\lg(k/k_\infty)$  и  $1/\epsilon_r$  в реакции щелочного гидролиза метилпропионата в восьми смесях вода — ацетон при 25 °С (○) [252] и в  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции между азид-ионом и 1-бромбутаном в 6 чистых биполярных растворителях-НДВС при 25 °С (●) [67]. (Константа скорости реакций в растворителе с наибольшей диэлектрической проницаемостью принята равной единице.)

И снова при описании общих эффектов природы ионных реагентов и диэлектрической проницаемости растворителя оказывается полезной электростатическая теория. Более того, простую электростатическую модель впервые применили для расчета влияния диэлектрической проницаемости и ионной силы среды на скорости именно ионных реакций. В соответствии с уравнением (5.96) изменение энергии Гиббса, сопровождающее образование ионной пары из ионов А и В в стандартной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , равно электростатической энергии сближения двух точечных зарядов  $z_A e$  и  $z_B e$  на расстоянии  $r_{\text{AB}}$  ( $N_A$  — число Авогадро).

$$\Delta G_{\text{электростат}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B e^2 N_A}{\epsilon_r r_{\text{AB}}} \quad (5.96)$$

Из этого уравнения, примененного только в условиях бесконечного разбавления, следует уравнение (5.97), описывающее зависимость константы скорости реакции от диэлектрической проницаемости среды при нулевой ионной силе:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B e^2 N_A}{RT r_{AB}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (5.97)$$

Здесь  $k$  и  $k_0$  — константы скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  и 1 (т. е. в газовой фазе) соответственно, а  $r_{AB}$  — расстояние между ионами А и В, обеспечивающее их взаимодействие; можно принять, что  $r_{AB} = r_A + r_B$ . Согласно уравнению (5.97), впервые предложенному Скэтчардом [253], между  $\ln k$  и  $1/\epsilon_r$  существует линейная зависимость, причем наклон соответствующей прямой положителен, если ионы имеют разноименные заряды, и отрицателен, если заряды ионов А и В одноименны.

Лейдлер и Эйринг [2, 251] использовали несколько иную модель распределения зарядов в активированном комплексе и для описания зависимости константы скорости реакции  $A^{z_A e} + B^{z_B e} \rightleftharpoons (AB)^{\neq(z_A + z_B)e} \rightarrow C + D$  от диэлектрической проницаемости среды предложили уравнение

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 N_A}{2RT} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1\right) \left(\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_{\neq}}\right) \quad (5.98)$$

Правая часть этого уравнения эквивалентна второму слагаемому правой части уравнения (5.93). Это и понятно, поскольку в случае реакций между двумя простыми ионами последнее слагаемое уравнения (5.93) вносит небольшой вклад в общий результат и, как правило, им можно пренебречь. Уравнение (5.98) применимо для описания реакций только в условиях бесконечного разбавления, а при  $r_A = r_B = r_{\neq}$  упрощается до уравнения (5.97).

Уравнения (5.97) и (5.98) были проверены экспериментально, в частности, путем изучения кинетики некоторых ионных реакций в ряду бинарных смесей растворителей с различной диэлектрической проницаемостью. В качестве примеров здесь можно указать на изучение реакций между бромацетат- и тиосульфат-анионами [11, 251], между двухзарядным тетрабромфенолсульфофталеин-анионом и гидроксид-анионом [254]; между катионом аммония и цианат-анионом (в результате этой реакции образуется мочеви́на) [255]. В целом уравнения (5.97) и (5.98) сравнительно хорошо описывают зависимость скорости реакций от свойств растворителя, хотя иногда, особенно в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, наблюдаются большие отклонения, обусловленные, очевидно, ассоциацией ионов с разноименными зарядами. Отклонения от предсказываемой

теорией линейной зависимости можно объяснить также принятыми при выводе этих уравнений серьезными упрощениями, избирательной сольватацией ионов в бинарных смесях растворителей и пренебрежением такими явлениями, как взаимная поляризация ионов или биполярных молекул и связанные с этим индукционные взаимодействия и специфическая сольватация.

Особого упоминания заслуживает изменение энтропии в ионных реакциях. В реакциях между ионами с разноименными зарядами при переходе от реагентов к активированному комплексу энтропия системы возрастает, что обусловлено меньшим (по сравнению с реагентами) результирующим зарядом активированного комплекса и связанной с этим его частичной десольватацией. Напротив, если реагирующие ионы имеют заряды одного знака, то заряд активированного комплекса будет больше заряда любого из реагентов. Такой активированный комплекс должен очень эффективно сольватироваться, что приведет к уменьшению энтропии. Подтверждающие эти положения примеры приведены в работах [5, 11, 20].

Так как коэффициенты активности реагентов зависят от ионной силы раствора  $I$ , величина которой определяется молярными концентрациями  $c_i$  ионов  $i$  с зарядом  $z_i$  ( $I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2$ ), то скорость реакций в растворе должна зависеть и от его ионной силы. Описываемое уравнением (5.99) влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции называют *первичным солевым эффектом*.

$$\ln k = \ln k_0 + 2z_A z_B A \sqrt{I} \quad (5.99)$$

В этом уравнении  $A$  — константа, характеризующая данный растворитель при данной температуре (в случае водных растворов при 25°C  $A = 0,51 \cdot 2,303 \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ ), а  $k_0$  — константа скорости реакции при бесконечном разбавлении, определяемая путем экстраполяции. Уравнение (5.99) впервые было предложено Бренстедом [256], Бьеррумом [257] и Христиансеном [258], которые для решения проблемы влияния нейтральных солей на скорости реакций в растворах воспользовались теорией Дебая—Хюккеля [259]. Уравнение (5.99) предсказывает линейную зависимость  $\ln k$  от  $\sqrt{I}$ . Поскольку уравнение Дебая—Хюккеля применимо только к разбавленным растворам, в которых ассоциацией ионов можно пренебречь, то и уравнение (5.99) оказывается справедливым только для растворов с концентрацией 1—1-электролита не выше  $10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>. В разбавленных растворах уравнение (5.99) хорошо описывает зависимость  $\ln k$  от  $I$ .

По своей практической значимости уравнение (5.99) сравнимо с правилами Хьюза—Ингольда (табл. 5.4 в разд. 5.3.1); его можно выразить простым правилом, гласящим, что увеличение



ионной силы раствора сопровождается повышением его полярности. Так, реакции между одноименно заряженными ионами (произведение  $z_A z_B$  положительно) ускоряются при повышении ионной силы среды, т. е. при добавлении электролитов, в то время как реакции между ионами с разноименными зарядами (произведение  $z_A z_B$  отрицательно) замедляются. Если же молекулы одного из реагентов нейтральны (т. е. произведение  $z_A z_B$  равно нулю), то скорость реакции в первом приближении не должна зависеть от ионной силы раствора.

Однако электролиты заметно влияют и на скорости некоторых реакций с участием нейтральных молекул (т. е. когда произведение  $z_A z_B$  равно нулю). В таких реакциях из нейтральных неполярных молекул может образовываться биполярный активированный комплекс, превращающийся далее в ионные продукты реакции. В ионной среде биполярный активированный комплекс может стабилизироваться, поэтому соли повышают скорость таких реакций. В результате сольволиза 2-галоген-2-метилпропанов образуются ионы, поэтому ионная сила в ходе реакции повышается и скорость сольволиза автокаталитически возрастает. Для реакций между ионами и нейтральными молекулами часто типично небольшое снижение скорости в присутствии солей, так как в процессе активации повышается степень депоказализации заряда.

Справедливость уравнения (5.99) тщательно проверена в большом числе работ, однако детальное обсуждение первичных и вторичных солевых эффектов выходит за рамки тематики настоящего раздела. Более подробные сведения читатель может найти в работах [2—5, 11, 12, 19—21, 28], особенно в очень полном критическом обзоре Дэйвиса [260].

В заключение следует подчеркнуть, что электростатическая теория эффектов растворителей оказалась очень полезной при изучении и расчете кинетики разнообразных реакций в растворах. Однако, несмотря на некоторые достижения такого подхода, ему все же присущ один принципиальный недостаток, обусловленный пренебрежением множеством других типов взаимодействия растворителя с растворенными веществами, в том числе взаимной поляризацией ионов или биполярных молекул, специфической сольватацией и другими, а также возможностью отклонения локальной микроскопической диэлектрической проницаемости в непосредственном окружении реагирующих частиц от макроскопической диэлектрической проницаемости среды. Расхождения между экспериментальными и расчетными данными, а также тот очевидный факт, что диэлектрическую проницаемость нельзя рассматривать как единственный параметр, обуславливающий изменение скорости химических реакций в растворах, явились причиной разработки различных полуэмпирических урав-

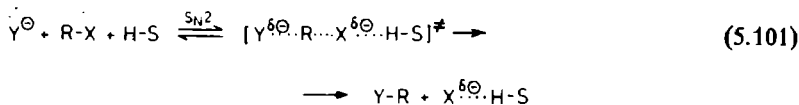
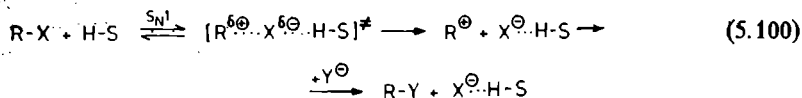
нений, связывающих кинетические параметры реакции с эмпирическими параметрами полярности растворителя (см. гл. 7).

### 5.5. Влияние специфической сольватации на скорости химических реакций

Взаимодействия ионов или молекул растворенного вещества с молекулами растворителя обусловлены не только неспецифическими ориентационными, индукционными и дисперсионными силами, составляющими основу рассмотренных в предыдущем разделе количественных зависимостей, но и специфическими силами, связанными с образованием водородных связей и донорно-акцепторных комплексов типа ДЭП/АЭП. (см. разд. 2.2). В настоящем разделе на ряде примеров будет показано, что анализ специфической сольватации реагентов и активированных комплексов способствует лучшему пониманию механизмов, кинетики и стереоспецифичности органических реакций. К сожалению, объем раздела не позволяет даже приблизиться к сколько-нибудь полному описанию специфических эффектов растворителей; с не вошедшими в раздел данными читатель может ознакомиться в работах [6, 10, 21, 26, 261—263, 452—454].

#### 5.5.1. Влияние специфической сольватации анионов на скорость нуклеофильного замещения и некоторых других реакций

На ход реакций алифатического нуклеофильного замещения особенно большое влияние оказывает сольватация уходящего (отщепляемого) аниона, которая в протонных растворителях осуществляется преимущественно с участием водородных связей. Соответствующие активированные комплексы можно описать так, как это представлено в уравнениях (5.100)\* и (5.101). В соответствии с этими уравнениями энергия, необходимая для ионизации связи R—X, снижается на величину, равную энергии взаимодействия X...H.



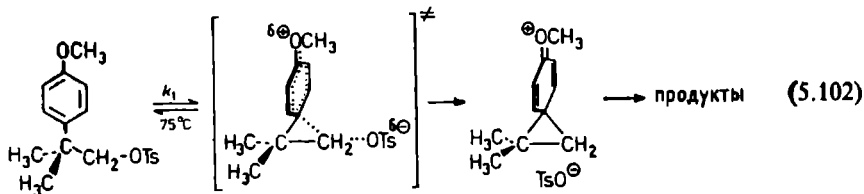
\* Следует отметить, что образование карбениевого иона в ходе S<sub>N</sub>1-реакции происходит не в одну стадию, как это показано в уравнении (5.100); на самом деле образованию свободных сольватированных ионов предшествуют промежуточные стадии контактных и сольватноразделенных ионных пар [см. уравнения (2.19) и (2.20) в разд. 2.6].

Следовательно, протонные растворители должны, как правило, ускорять реакции нуклеофильного замещения. В частности, именно по этой причине  $S_N$ -реакции с участием галогеналканов и эфиров сульфокислот обычно проводят в средах, состоящих полностью или частично из воды, спиртов или карбоновых кислот. Энергия водородных связей в начальном и переходном состояниях часто превышает изменение энергии Гиббса в ходе активации, обусловленное электростатическими эффектами растворителей. С другой стороны, в  $S_N2$ -реакции (5.101) атакующий нуклеофильный реагент  $Y^{\ominus}$  также может специфически сольватироваться протонными растворителями; тогда его реакционная способность, а следовательно, и скорость  $S_N2$ -реакции будут снижаться. Примеры специфической (электрофильной) сольватации анионов-нуклеофилов и уходящих групп в  $S_N$ -реакциях можно найти в работах [264—269, 581—585]; опубликованы также соответствующие обзоры [581, 582].

Поскольку протонные растворители обычно присутствуют в большом избытке, изучение кинетики не позволяет оценить их участие в реакции. Если же реакцию осуществляют в апротонном растворителе-НДВС (например, в  $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ ), то связанные с добавлением небольших количеств протонных растворителей эффекты обнаруживаются легко. Так,  $S_N2$ -реакция между бромметаном и пиридином в бензоле ускоряется при добавлении небольших количеств спиртов или фенолов, причем скорость реакции тем выше, чем большей кислотностью и способностью образовывать водородные связи обладает добавленный растворитель [264]. Электроноакценторное влияние протонного растворителя на уходящую группу  $X$  может быть настолько велико, что одна и та же реакция может протекать по второму порядку в менее эффективно сольватирующей среде (например, в этаноле) и по первому порядку в кислой среде (например, в муравьиной кислоте). Протонные растворители проявляют электрофильный эффект по отношению к отщепляющимся анионам примерно так же, как и ионы тяжелых металлов ( $Ag^{\oplus}$ ,  $Hg^{2\oplus}$ ) катализируют реакции нуклеофильного замещения с участием галогеналканов.

Эти выводы подтверждает также тот факт, что биполярные растворители-НДВС, например  $N,N$ -диметилформамид или диметилсульфоксид, несмотря на их высокую диэлектрическую проницаемость (36,7 и 46,7 соответственно) и большие дипольные моменты ( $12,3 \cdot 10^{-30}$  и  $13,0 \cdot 10^{-30}$  Кл·м соответственно), не ускоряют ни реакции ионизации галогеналканов, ни  $S_N1$ -реакции (см. разд. 2.6). Такие растворители не способны выполнять функции донора водородной связи и поэтому плохо сольватируют уходящие анионы. Так, реакция с анхимерным содействием — ионизация 4-метоксинеофилтозилата [см. уравнение (5.102)] в

уксусной кислоте осуществляется в 9 раз быстрее, чем в диметилсульфоксиде, хотя уксусная кислота уступает диметилсульфоксиду как по диэлектрической проницаемости (в 8 раз), так и по величине дипольного момента [265].



Растворитель	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_2)_4O$	$CH_3COCH_3$	$HCON(CH_3)_2$
$k_1$ , отн	1	17	169	980

Растворитель	$CH_3SOCH_3$	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$	$CH_3COOH$	$H_2O$	$HCOOH$
$k_1$ , отн	3600	$1,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$

В этой связи интересно отметить также, что примерно линейная зависимость между  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  и  $\lg k_1$  реакции (5.102) была обнаружена экспериментально только в 19 растворителях-НДВС [см. уравнение (5.87) в разд. 5.4.3]. В протонных растворителях ионизация осуществляется намного эффективнее, чем можно было бы ожидать, судя по их диэлектрической проницаемости [265]. Так, по диэлектрической проницаемости уксусная кислота (6,2) очень близка тетрагидрофурану (7,6); тем не менее скорость ионизации в уксусной кислоте в 2000 раз выше, чем в тетрагидрофуране! Это резкое ускорение реакции опять-таки вызвано более эффективной сольватацией уходящего тозилат-аниона в протонном растворителе вследствие образования водородных связей, причем способность растворителя образовывать водородные связи не зависит ни от его диэлектрической проницаемости, ни от дипольного момента [265].

Другим наглядным примером ускорения  $S_N1$ -реакций под влиянием электрофильного эффекта протонных растворителей (или соразтворителей) или образования водородных связей с ними может служить ацетоллиз 2-бром-2-метилпропана, скорость которого возрастает при добавлении фенола к раствору реагента в смеси тетрахлорметана с уксусной кислотой [582]; в работе [582] приведены и другие примеры. Окамото [582] подчеркивал ценность фенола как растворителя для  $S_N1$ -реакций сольволиза, в частности фенолиза 1-галоген-2-фенилэтанов. Несмотря на низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon_r = 9,78$  при  $60^\circ C$ ), небольшой дипольный момент ( $\mu = 4,8 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 1,45 Д) и невысокую нуклеофильность, фенол благодаря своей электро-

фильности обладает очень высокой ионизирующей способностью.

Как уже показано выше, сольватация анионов протонными растворителями, приводящая к ускорению  $S_N1$ -реакций, часто вызывает замедление  $S_N2$ -реакций. Как показано на рис. 5.16, скорость реакции (5.103) между (нодметил)бензолом и радиоактивным йодидом натрия в ацетоне уменьшается при добавле-

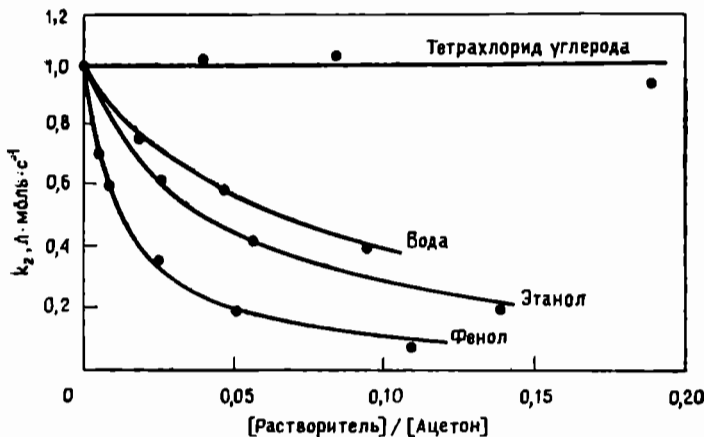
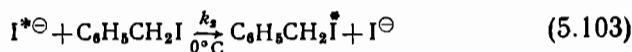
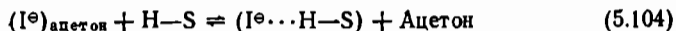


Рис. 5.16. Зависимость константы скорости  $k_2$   $S_N2$ -реакции (5.103) от отношения [растворитель]/[ацетон] [266].

нии протонных растворителей типа воды, этанола или фенола [266].



К наибольшему снижению скорости реакции приводит добавление фенола, в то время как апротонный растворитель  $CCl_4$  практически не влияет на  $k_2$ . Ингибирующий эффект протонных растворителей  $H-S$  (вода < этанол < фенол) тем выше, чем больше их способность образовывать водородные связи. Отсюда следует, что снижение скорости реакции обусловлено специфической сольватацией йодид-аниона и зависит от положения равновесия (5.104) [266].

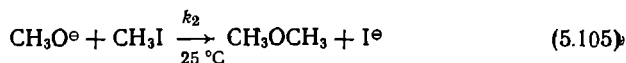


Аналогичные выводы можно сделать и в отношении специфических эффектов растворителей в других  $S_N2$ -реакциях, в том числе взаимодействия 1-галогенбутанов с йодид-ионом в ацетоне в присутствии небольших количеств воды [267], замещения X

на  $N_3^\ominus$  или  $SCN^\ominus$  в *n*-октильных производных  $n-C_8H_{17}X$  (где уходящая группа  $X=Cl, Br, I, OTs, OMs$ ) в различных растворителях, например в  $CH_3OH$  (но не в  $CH_3SOCH_3$ ) [583], реакции Меншуткина между 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном и (2-галогенэтил)бензолами в бинарных смесях растворителей (точнее, в растворителях-НДВС в присутствии небольших количеств протонных соразтворителей) [584].

В  $S_N2$ -реакции между  $n-C_8H_{17}X$  и  $N_3^\ominus$  или  $SCN^\ominus$  порядок нуклеофугности заместителей  $X$  в неполярных растворителях (например, циклогексане) отличается от такого порядка в протонных (например, метаноле) и полярных апротонных (например, диметилсульфоксиде) растворителях [583]. При добавлении протонного соразтворителя (например,  $C_6H_5OH, CH_3OH, CHCl_3$ ), образующего водородные связи между амином и основным растворителем, наблюдалось специфическое снижение скорости указанной выше реакции Меншуткина, причем степень этого снижения оказалась пропорциональной брэнстедовой кислотности добавляемого протонного растворителя. Напротив, образование водородной связи между галогенидным нуклеофугом и протонным растворителем обуславливает специфический каталитический эффект, возрастающий при повышении плотности заряда на уходящей группе. Во всех случаях имеет место конкуренция между дезактивацией амина и активацией уходящего галогенид-аниона и конечный результат зависит от химической природы реагентов [584].

В этой связи следует отметить, что ингибирование  $S_N2$ -реакций протонными растворителями может зависеть и от природы растворителя-НДВС [268, 269, 584]. Добавление основного растворителя может сопровождаться ростом скорости реакции, поскольку основание способно конкурировать с нуклеофилом за образование водородных связей с протонным растворителем. Так,  $S_N2$ -реакция ускоряется, если к реакционной среде — протонному растворителю (например, метанолу) добавляют 1,4-диоксан [268]:



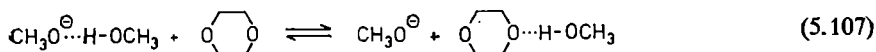
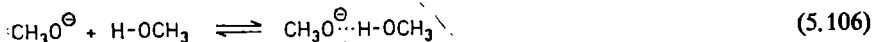
Растворитель: смесь метанол — диоксан  
(указана доля диоксана в об. %)

$k_2^{отн}$

	0	20	40	60
$k_2^{отн}$	1	1,9	3,4	5,0

По всей вероятности, этот эффект объясняется снижением специфической сольватации метоксид-аниона за счет связывания

1,4-диоксана с метанолом:



Другими словами, добавление 1,4-диоксана приводит к тому, что реакционная среда становится богаче свободными, не сольватированными специфически метоксид-анионами, в результате чего возрастает и скорость реакции (5.105) [10, 268]. Такое объяснение подтверждает дальнейшее повышение скорости реакции (5.105) при добавлении более основного растворителя диметилсульфоксида, хотя в этом случае, вероятно, возрастает и диэлектрическая проницаемость реакционной среды [269].

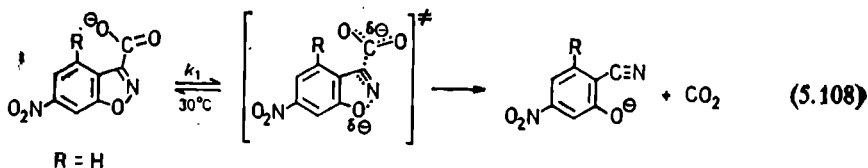
Аналогичные результаты были получены и при изучении упоминавшейся выше реакции Меншупкина между 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном и (2-галогенэтил)бензолами. В этом случае добавленный протонный растворитель может взаимодействовать с другим растворителем, находящимся в избытке. Такое взаимодействие приведет к снижению специфических ингибирующего и каталитического эффектов протонного растворителя в этой  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции [584]. Как и в реакции (5.107), основность находящегося в избытке растворителя определяет степень инактивации протонного соразтворителя за счет образования межмолекулярных водородных связей.

С помощью ИК-спектроскопии непосредственно показано, что добавление основного соразтворителя к водным растворам уменьшает содержание неассоциированных «свободных» ОН-групп, участвующих в связывании нуклеофильных реагентов за счет образования водородных связей [585]. Основные соразтворители захватывают свободные ОН-группы воды, уменьшая тем самым специфические эффекты этого протонного растворителя [585].

В  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях нуклеофилы, в которых рядом с реагирующим центром (например,  $\text{HOO}^\ominus$ ,  $\text{ClO}^\ominus$ ,  $\text{HONH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) расположен гетероатом, оказались более реакционноспособными по отношению к С-электрофилам, чем можно было бы ожидать, судя по их основности. Такому эффекту соответствуют положительные отклонения от бренстедовой линейной зависимости  $\lg k_2$  от  $pK_{\text{в}}$ . Так, гидропероксид-анион  $\text{HOO}^\ominus$  в  $10^4$  раз менее основен, чем анион  $\text{HO}^\ominus$ , но с (бромметил)бензолом реагирует приблизительно в 50 раз быстрее [459]. Это явление было названо  $\alpha$ -эффектом [586]; различные объяснения  $\alpha$ -эффекту даны в работах [587, 588] и в приведенной там литературе. Если  $\alpha$ -эффект

является собственным свойством аниона, то он должен проявляться и в газовой фазе. Недавно было показано, что в газовой фазе реакционная способность  $\text{HO}^\ominus$  как нуклеофильного агента по отношению к насыщенному (фторметан) и ненасыщенному (метилформиат) атому углерода не превышает реакционной способности  $\text{HO}^\ominus$ . Если это так, то  $\alpha$ -эффект должен быть обусловлен специфическими различиями в сольватации  $\alpha$ -нуклеофилов ( $\text{HO}^\ominus$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  и т. д.) и обычных нуклеофилов ( $\text{HO}^\ominus$ ,  $\text{RNH}_2$  и т. д. соответственно), т. е. пониженной степенью сольватации  $\alpha$ -нуклеофилов. В то же время трудно понять, почему  $\alpha$ -нуклеофилы должны сольватироваться в меньшей степени; соответствующие критические замечания высказаны в работе [588].

В заключение рассмотрим поучительный пример специфической сольватации аниона в реакции, не относящейся к процессам нуклеофильного замещения. Скорость декарбоксилирования 6-нитробензизоксазол-3-карбоксилата в присутствии тетраметилгуанидина как основания резко повышается при замене протонного растворителя на растворитель-НДВС [589]:



Растворитель:  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CH}_3\text{OH}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\text{Et}_2\text{O}$   $\text{CH}_3\text{CN}$   $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  ГМФТ

$k_1 \cdot 10^7$  1 34 135 6,4 · 10<sup>3</sup> 1,2 · 10<sup>4</sup> 3,9 · 10<sup>5</sup> 1,4 · 10<sup>6</sup> 9,5 · 10<sup>7</sup>

Скорость этой реакции минимальна в водной среде, а в растворителях-НДВС она возрастает в  $10^7$  раз! Очевидно, специфическое образование водородных связей между молекулами протонного растворителя и карбоксилатной группой подавляет декарбоксилирование. Это предположение подтверждается тем фактом, что скорость декарбоксилирования 4-гидроксибензизоксазол-3-карбоксилата ( $\text{R} = \text{OH}$ ), т. е. соединения, в котором имеется свое собственное внутримолекулярное «протонное окружение», очень мала и практически не зависит от природы растворителя. Кроме того, карбоксилат-ион стабилизирует, по-видимому, его участие не только в водородных связях, но и (во всяком случае, в менее полярных растворителях, например в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Et}_2\text{O}$ ) в ионных парах [590]. Следовательно, наибольшей реакционной способностью обладает свободный карбоксилат-ион, не стабилизированный никакими специфическими взаимодействиями.



В заключение можно упомянуть общее правило, высказанное Пейлитом еще в 1947 г. [270], согласно которому растворители, блокирующие активный центр реагента за счет образования водородных связей или каким-либо иным путем, будут подавлять реакционную способность этого реагента. С другой стороны, если данный растворитель в результате специфического взаимодействия с растворенным веществом способен индуцировать благоприятное для реакции смещение электронов, то скорость этой реакции в данном растворителе будет более высокой.

Следует отметить, что специфическая сольватация анионов может быть обусловлена не только образованием водородных связей с протонным растворителем или ионных пар, но и координационными взаимодействиями с макроциклическими органическими лигандами, в частности с протонированными криптандами [591, 592]. Недавно с помощью спектроскопии ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  в водных растворах были идентифицированы комплексные соединения — крипаты хлорид-аниона, обладающие строго определенным составом [591]. В таких комплексах анион локализован во внутримолекулярной полости криптанда, где он удерживается системой водородных связей. Об изучении нуклеофильности таких ионов галогенов, связанных специфическими координационными связями, в различных растворителях пока не сообщалось.

### 5.5.2. Влияние протонных и биполярных апротонных растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения

В ходе реакции нуклеофильного замещения между нуклеофильным агентом и атакуемой им молекулой создается новая связь. Поскольку нуклеофил «атакует» своей свободной электронной парой, то нуклеофильность реагента должна быть тем выше, чем легче будет образовываться химическую связь эта электронная пара. Следовательно, нуклеофильность аниона среди прочих факторов определяется его основностью\* и поляризуемостью, причем в каждой конкретной реакции доминирующую роль может играть или первое, или второе свойство. Существенно, что

---

\* Основность характеризуется термодинамическими параметрами равновесного взаимодействия с  $\text{H}^{\oplus}$ , а нуклеофильность оценивают, определяя скорости реакций с самыми разнообразными электрофильными реагентами. Следовательно, хотя между основностью и нуклеофильностью часто обнаруживается параллелизм (обычно  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции протекают быстрее при участии более сильных оснований), такая взаимосвязь ни в коей мере не является априорно обязательной. Новым примером непосредственной взаимосвязи между нуклеофильностью и основностью в  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях является реакция 9-замещенных флуоренид-ионов с (хлорметил)бензолом в диметилсульфоксиде [595].

на поляризуемость растворители практически не влияют, в то время как основность анионов очень сильно зависит от природы растворителя (см. разд. 4.2).

В процессе активации сольватная оболочка в центре атаки нуклеофильного реагента должна быть разрушена, а одновременно вокруг активированного комплекса должна возникнуть новая сольватная оболочка. Отсюда следует, что чем прочнее связи между молекулами сольватной оболочки и нуклеофилом, тем больше энергия Гиббса активации и тем ниже скорость реакции. Менее сольватированные анионы будут более реакционноспособными, а стабилизированные за счет эффективной сольватации нуклеофилы, обладающие низким химическим потенциалом, будут менее реакционноспособными. Поскольку согласно данным Баннетта [271], нуклеофильная реакционная способность зависит не менее чем от 17 факторов (включая эффекты сольватации), то найти общий порядок изменения реакционной способности всех обычных нуклеофилов в различных растворителях чрезвычайно трудно. В литературе опубликованы данные о многочисленных попытках обнаружить такой общий порядок изменения нуклеофильности, который не зависел бы от природы электрофильного агента [272—275].

Паркер [6] предложил при анализе сольватации анионов подразделять растворители на две группы — протонные и биполярные апротонные\* (см. разд. 3, 4 и рис. 3.3). Основное различие между растворителями этих двух групп заключается в их разной способности сольватировать анионы. Небольшие анионы с высокой плотностью заряда (т. е. с большим отношением заряда к объему), являющиеся мощными акцепторами водородных связей, сильнее сольватируются в протонных растворителях. Индуцированные образованием водородных связей взаимодействия наиболее характерны для небольших анионов (например,  $F^{\ominus}$ ,  $Cl^{\ominus}$ ,  $HO^{\ominus}$ ) и наименее типичны для больших анионов с делокализованным зарядом (например,  $SCN^{\ominus}$ ,  $I^{\ominus}$ , пикрат). Поляризуемые биполярные растворители-НДВС взаимодействуют с поляризуемыми анионами. Такие поляризационные взаимодействия должны быть наиболее сильными в случае больших поляризуемых анионов и наиболее слабыми — в случае небольших слабо

\* Растворители, называемые *биполярными апротонными*, на самом деле не являются апротонными. Их протонный характер проявляется в реакции с очень сильными основаниями (например,  $H_3CSOCH_3 + NH_2^{\ominus} \rightleftharpoons H_3CSOCH_2^{\ominus} + NH_3$ ). По сути дела, термин «биполярный апротонный растворитель» неточен. Поэтому Бордуэлл и др. [594] рекомендовали называть такие растворители не *биполярными апротонными*, а *биполярными негидроксильными*, или, еще лучше, *биполярными растворителями, не являющимися донорами водородных связей (биполярными растворителями-НДВС)*. См. также разд. 3.4 и подстрочное примечание на стр. 113).

поляризуемых анионов. Конечно, взаимная поляризуемость анионов и растворителей характерна не только для биполярных растворителей-НДВС; некоторые протонные растворители также очень легко поляризуются. С точки зрения «концепции жестких и мягких кислот и оснований» [275] жесткие анионы лучше сольватируются жесткими (образующими водородные связи) растворителями, а мягкие анионы эффективнее взаимодействуют с мягкими (биполярными, НДВС) растворителями (см. также разд. 3.3.2). Другими словами, при переходе от протонных к биполярным апротонным растворителям-НДВС степень сольватации небольших анионов снижается, а больших поляризуемых анионов — повышается [6]. Эти выводы в основном подтверждаются представленными в табл. 5.15 результатами экспериментального изучения нуклеофильной реакционной способности анионов в некоторых реакциях нуклеофильного замещения в различных средах [276—287].

Оказывается, что при переходе от протонного растворителя к биполярному растворителю-НДВС порядок повышения нуклеофильности анионов практически изменяется на обратный. Особенно наглядным в этом отношении примером являются галогенид-ионы, относительная реакционная способность которых в одной группе растворителей изменяется на совершенно противоположную в другой группе. В то время как в протонном растворителе метаноле реакционная способность анионов понижается в ряду  $I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$  (реакции 1 и 2 в табл. 5.15), в биполярных растворителях-НДВС, например в *N,N*-диметилформамиде (реакция 2), ацетоне (реакция 3), диметилсульфоксиде (реакция 4) и ацетонитриле (реакция 5), наблюдается обратный порядок. Привычный ряд изменения нуклеофильной активности галогенид-анионов ( $I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus}$ ) [261] наблюдается только в тех случаях, когда нуклеофил инактивируется за счет сольватации протонными растворителями ( $X^{\ominus} \cdots H-S$ ), тогда как в биполярных растворителях-НДВС наблюдается истинный ряд активности ( $Cl^{\ominus} > Br^{\ominus} > I^{\ominus}$ ). Наблюдаемая в биполярных растворителях-НДВС относительно слабая сольватированных анионов гораздо точнее отражает их собственную нуклеофильность и лучше согласуется с их основностью.

Как показывают относительно малые изменения константы скорости реакции 5 (табл. 5.15), ацетонитрил заметно выравнивает нуклеофильность анионов [282]. В этом растворителе одним из наиболее активных нуклеофильных агентов неожиданно оказался  $CH_3CO_2^{\ominus}$ , в протонных растворителях обычно считающийся очень слабым нуклеофилом. Напротив,  $SCN^{\ominus}$ , один из самых мощных нуклеофилов в водных средах, в ацетонитриле реагирует в 30 раз медленнее, чем  $CH_3CO_2^{\ominus}$ . Очевидно, в сольватации так называемых «голых» и поэтому очень реакционноспособных

Таблица 5.15. Относительная реакционная способность свободных<sup>а</sup> анионов как нуклеофильных агентов в S<sub>N</sub>2-реакциях в различных протонных растворителях и биполярных растворителях-НДВС (1—5), а также в расплавах солей (6 и 7) и в газовой фазе (8)

Реакция	Растворитель (температура)	Порядок уменьшения реакционной способности (относительной скорости реакций)	Литература
1) CH <sub>3</sub> -I + Me <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	CH <sub>3</sub> OH (25 °C)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S <sup>⊖</sup> > S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> > SCN <sup>⊖</sup> ≈ CN <sup>⊖</sup> > CH <sub>3</sub> O <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > N <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> > C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup> > CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> > F <sup>⊖</sup>	[276]
2) CH <sub>3</sub> -OTos + Me <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	CH <sub>3</sub> OH (25 °C)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S <sup>⊖</sup> > CH <sub>3</sub> O <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> > SCN <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup>	[277]
	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>б</sup> HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0 °C)	I <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup> Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> (9:3:1)	[278] [278]
3) <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -OBros + ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (25 °C)	Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> (18:5:1)	[279]
4) <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -OTos + ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> (25 °C)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> > HO <sup>⊖</sup> ≈ CH <sub>3</sub> O <sup>⊖</sup> > F <sup>⊖</sup> > C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>⊖</sup> > N <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> > SCN <sup>⊖</sup>	[280]
	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> (50 °C) CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>б</sup>	Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> (5,2:3,2:1) I <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup> (6,7:1,3:1)	[281] [281]
5) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -OTos + K <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	CH <sub>3</sub> CN (30 °C)	N <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> > CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> > CN <sup>⊖</sup> > F <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup> ≈ Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> > SCN <sup>⊖</sup> (10:9,6:2,4:1,4:1,3:1,3:1:0,3)	[282]
6) CH <sub>3</sub> -OTos + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	N <sub>2226</sub> B <sub>2226</sub> <sup>в</sup> (35 °C)	Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> (2,1:1,2:1)	[283]
7) ( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup>	( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> X <sup>⊖</sup> (180 °C)	Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup> > I <sup>⊖</sup> (620:7,7:1)	[284]
8) CH <sub>3</sub> -Br + X <sup>⊖</sup>	Газовая фаза	HO <sup>⊖</sup> > CH <sub>3</sub> O <sup>⊖</sup>	[285]
		≈ F <sup>⊖</sup> > CH <sub>3</sub> S <sup>⊖</sup> > CN <sup>⊖</sup> > Cl <sup>⊖</sup> > Br <sup>⊖</sup>	[290]

<sup>а</sup> Здесь «свободный» означает не ассоциированный с соответствующим катионом и не являющийся частью ионной пары.

<sup>б</sup> 91:9 по объему (0 °C).

<sup>в</sup> 70:30 по объему (50 °C).

<sup>г</sup> Калиевые соли сольбилизованы в ацетонитриле в присутствии [18]крауна-6, обеспечивающего в силу слабой сольватации в ацетонитриле и полной диссоциации калиевых солей чрезвычайно реакционноспособные «голые» анионы [282].

<sup>д</sup> В расплаве триэтил-*n*-гексилборида триэтил-*n*-гексиламмония [283].

<sup>е</sup> В расплаве галогенидов тетра-*n*-пентиламмония [284].

анионов в ацетонитриле участвуют намного более слабые силы, чем в протонных растворителях, и изменение степени сольватации анионов в ацетонитриле не слишком сильно отражается на их относительной собственной реакционной способности [282].

Кинетика реакций 6 и 7 (табл. 5.15) свидетельствует о том, что относительная нуклеофильность галогенид-анионов в распла-

вах четвертичных солей аммония, в которых анионы не инактивируются за счет сольватации, и в биполярных растворителях-НДВС одинакова [283, 284]. Этот факт согласуется с предсказываемыми теорией эффектами протонной и биполярной апротонной сред на нуклеофильность  $X^\ominus$  [6]. Расплавы солей предлагалось использовать для определения относительной собственной нуклеофильности анионов по отношению к насыщенным атомам углерода [284].

Приведенные в табл. 5.15 данные о реакции 8 свидетельствуют о том, что относительная реакционная способность анионов как нуклеофильных агентов в газовой фазе примерно такая же, как в расплавах солей и в биполярных растворителях-НДВС [285, 290]. Этот факт еще раз говорит о том, что наблюдающееся в протонных растворителях обращение относительной нуклеофильности анионов (в сравнении с газовой фазой или растворителями-НДВС) обусловлено специфической сольватацией. В то же время при сходстве относительных нуклеофильностей в ацетонитриле и в газовой фазе [282, 285, 290] абсолютные скорости реакций в газовой фазе на несколько порядков выше, чем в ацетонитриле. Так, скорости реакций замещения анионов с галогенметанами в газовой фазе превышают скорости аналогичных реакций в растворе в  $10^{10}$  раз и более [285, 290]. Столь большая разница в абсолютных скоростях реакций свидетельствует о том, что растворители снижают реакционную способность любого типа [282]; см. также разд. 5.2.

Хотя ряд фактов указывает на повышение стабилизации анионов при увеличении их размеров и поляризуемости растворителя (в силу дисперсионного взаимодействия), нельзя считать доказанным, что снижение относительной реакционной способности анионов галогенов в диметилсульфоксиде ( $Cl^\ominus > Br^\ominus > I^\ominus$ ; см. реакцию 4 в табл. 5.15) обусловлено повышением степени сольватации в том же ряду  $Cl^\ominus \rightarrow Br^\ominus \rightarrow I^\ominus$ . Энтальпия сольватации  $\Delta H_{\text{сольв}}$  соответствующих галогенидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде и в воде показывает, что степень относительной сольватации галогенид-анионов в этих растворителях изменяется одинаково ( $I^\ominus < Br^\ominus < Cl^\ominus$ ) [281]. В этой связи Паркер [6] предположил, что наблюдаемый в биполярных растворителях-НДВС ряд изменения относительной реакционной способности  $Cl^\ominus > Br^\ominus > I^\ominus$  может отражать различную степень сольватации в таких растворителях. С другой стороны, причиной этого явления может быть и относительная собственная нуклеофильность анионов, лишь частично подавляемая в силу повышения степени сольватации в таком же порядке [281]. Действительно, если несольватированный анион  $Cl^\ominus$  является намного более реакционноспособным нуклеофилом, чем несольватированный  $I^\ominus$ , то сильнее сольватируемый в диметилсульфоксиде

$\text{Cl}^\ominus$  может быть тем не менее более реакционноспособным, чем сравнительно менее сольватируемый анион  $\text{I}^\ominus$ ; иными словами, более эффективная сольватация  $\text{Cl}^\ominus$  в диметилсульфоксиде не компенсирует его намного более высокую по сравнению с  $\text{I}^\ominus$  собственную реакционную способность. В протонных растворителях, однако, различие в степени сольватации этих анионов намного больше. В таких средах чрезвычайно эффективная сольватация  $\text{Cl}^\ominus$  настолько снижает его реакционную способность, что он становится менее мощным нуклеофилом, чем  $\text{I}^\ominus$ . Следовательно, противоположный порядок изменения относительной нуклеофильности галогенид-анионов в диметилсульфоксиде и в воде должен быть обусловлен менее эффективной сольватацией галогенид-анионов в диметилсульфоксиде (по сравнению с водой) [281]. Эти и подобные выводы [288, 289] согласуются с тем фактом, что стабилизация галогенид-анионов в воде и в биполярных растворителях-НДВС снижается в одном и том же ряду  $\text{Cl}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{I}^\ominus$ , хотя степень их сольватации в воде намного выше.

Опубликованные недавно результаты изучения кластерообразования между ионами  $\text{Cl}^\ominus$ ,  $\text{Br}^\ominus$  и  $\text{I}^\ominus$  и молекулами  $\text{Me}_2\text{SO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе также показали, что эффективность связывания анионов с диметилсульфоксидом уменьшается с увеличением их радиуса в ряду  $\text{Cl}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{I}^\ominus$  [596]. Таким образом, степень сольватации анионов снижается при увеличении радиуса иона как в протонных растворителях, так и в растворителях-НДВС; однако в последних это снижение не столь велико. В основном этой причиной обусловлены значительно более высокие скорости анион-молекулярных  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакций в биполярных растворителях-НДВС [596].

Важный вклад в проблему количественного определения реакционной способности нуклеофилов по отношению к катионам в различных растворителях внесли Ритчи и др. [274, 597]. Они предложили уравнение, которое определяет параметр  $N_+$ , описывающий различие в реакционной способности нуклеофилов для двух систем

$$\lg k - \lg k_0 = N_+ \quad (5.109)$$

В этом уравнении  $k$  — константа скорости реакции катиона (в частности, триарилметильных катионов, арилдиазониевых ионов, арилтропилиевых катионов) с определенным нуклеофилом в данном растворителе, а  $k_0$  — константа скорости реакции того же катиона в стандартной системе анион — растворитель (например,  $\text{HO}^\ominus$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Параметр  $N_+$  является собственной характеристикой системы нуклеофил — растворитель и отражает особенность сольватации данного нуклеофила в разных растворителях. Ряд параметров  $N_+$  приведен в табл. 5.16 [597]. Чем боль-

ше  $N_+$ , тем менее сольватирован и тем более реакционноспособен данный нуклеофил в данном растворителе. В этой связи следует обратить внимание на большой диапазон изменения параметра  $N_+$  одного и того же нуклеофила в протонных растворителях и в растворителях-НДВС; см., например, данные в стро-

Таблица 5.16. Параметры нуклеофильности различных систем нуклеофил—растворитель, найденные путем изучения взаимодействия нуклеофилов с малахитовым зеленым или трис-4-анизилметильным катионом [597]

Нуклеофил (растворитель)	$N_+$
1) $H_2O(H_2O)$	0,73
2) $NH_3(H_2O)$	3,89
3) $CN^{\ominus}(H_2O)$	4,12
4) $HO^{\ominus}(H_2O)$	4,75 <sup>*</sup>
5) $HO-NH_2(H_2O)$	5,05
6) $H_2N-NH_2(H_2O)$	6,01
7) $H_2N-NH_2(CH_3OH)$	6,89
8) $BH_4^{\ominus}(H_2O)$	6,95
9) $CH_3O^{\ominus}(CH_3OH)$	7,51
10) $N_3^{\ominus}(H_2O)$	7,54
11) $H_2N-NH_2(CH_3SOCH_3)$	8,17
12) $HOO^{\ominus}(H_2O)$	8,52
13) $CN^{\ominus}(CH_3SOCH_3)$	8,64
14) $N_3^{\ominus}(CH_3OH)$	8,78
15) $HOCH_2-CH_2S^{\ominus}(H_2O)$	8,87
16) $C_6H_5S^{\ominus}(H_2O)$	9,10
17) $CN^{\ominus}[HCON(CH_3)_2]$	9,44
18) $C_6H_5S^{\ominus}(CH_3OH)$	10,41
19) $HOCH_2-CH_2S^{\ominus}(CH_3SOCH_3)$	12,71

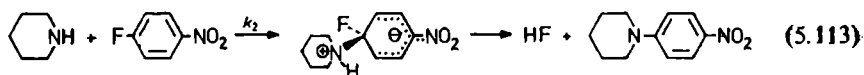
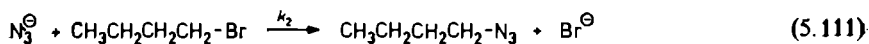
\* Стандартная система; все другие параметры  $N_+$  отнесены к параметру  $N_+(HO^{\ominus}$  в  $H_2O$ ), равному 4,75.

ках 3, 13 и 17 для цианид-иона, строках 15 и 19 для монотиогликолят-иона и строках 6, 7 и 11 для гидразина в табл. 5.16.

Определяемые путем оценки реакционной способности системы нуклеофил—электрофил параметры  $N_+$  отличаются от параметров нуклеофильности, рассчитанных по скоростям  $S_N2$ -реакций (см. табл. 5.15). Справедливость уравнения (5.109) была продемонстрирована на примере многих реакций типа кислоты Льюиса—основание Льюиса; в настоящее время известно множество реакций между нуклеофильным и электрофильным агентами, константы скорости которых описываются уравнением (5.109) [597].

Факторы, влияющие на кинетику реакций нуклеофильных агентов в растворах, пока еще изучены мало; эта проблема детально обсуждена в работах [597, 598].

Поскольку в биполярных растворителях-НДВС анионы сольватированы в гораздо меньшей степени, чем в протонных средах, то в растворителе первого типа они в какой-то мере существуют в виде «голых» ионов и потому отличаются особенно высокой реакционной способностью. При переходе от протонного растворителя к растворителю-НДВС скорость  $S_N2$ - и  $S_NAg$ -реакций с участием анионных нуклеофилов обычно возрастает во много раз [6]\*. Типичными примерами могут служить реакции (5.110)—(5.113); в табл. 5.17 указаны скорости этих реакций в различных растворителях, выраженные в виде логарифма отношения константы скорости реакции в изучаемом растворителе к константе скорости этой реакции в метаноле.

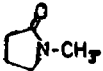


При переходе от протонного растворителя (метанола) к биполярному растворителю-НДВС скорости таких реакций возрастают в  $10^2$ — $10^7$  раз, а иногда даже еще больше. Так, реакция  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  с  $\text{Cl}^\ominus$  в гексаметилфосфотриамиде протекает в  $10^9$  раз быстрее, чем в метаноле! [291]. В реакции (5.112) замена метанола на гексаметилфосфотриамид сопровождается уменьшением энергии Гиббса активации  $\Delta\Delta G^\ddagger$  на  $36,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $8,7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [292]. Из всех биполярных растворителей-НДВС скорости реакций обычно максимальны в гексаметилфосфотриамиде [291]. Отсутствие четко выраженного влияния растворителей на скорость реакции (5.113) с участием нейтрального нуклеофила (пиперидина) говорит о том, что эффекты протонных и аprotонных биполярных растворителей-НДВС свя-

\* Утверждение, что биполярные растворители-НДВС ускоряют реакции замещения второго порядка с участием анионных нуклеофилов, не совсем верно в том смысле, что на самом деле такие растворители не ускоряют такие реакции, а напротив, протонные растворители замедляют их; об этом свидетельствуют все экспериментальные данные. Тем не менее, в литературе влияние биполярных растворителей-НДВС на скорости реакций описывается обычно именно как ускоряющий эффект.



Таблица 5.17. Относительные скорости анион-молекулярных  $S_N2$ -реакций (5.110) [291] и (5.111) [67], а также  $S_NAg$ -реакций (5.112) [291, 292] и (5.113) [293] в протонных растворителях и биполярных растворителях-НДВС при 25 °С

Растворитель	$\lg(k_2^{\text{растворитель}}/k_2^{\text{метанол}})^a$ в реакции			
	(5.110) <sup>б</sup>	(5.111) <sup>в</sup>	(5.112) <sup>г</sup>	(5.113) <sup>д</sup>
<i>Протонные растворители</i>				
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	0,05	0,8	—	—
CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub>	—	0,9	—	—
HCONH <sub>2</sub>	1,2	1,1	0,8	—
HCONHCH <sub>3</sub>	1,7	—	1,1	—
<i>Биполярные растворители-НДВС</i>				
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> (сульфо- лан)	—	2,6	4,5	—
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	4,2	—	3,5	0,8
CH <sub>3</sub> CN	4,6	3,7	3,9	0,9
CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	—	3,1	3,9	2,3
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,9	3,4	4,5	1,8
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	6,2	3,6	4,9	0,4
CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,4	3,9	5,0	1,7
	6,9	—	5,3	—
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO	—	5,3	7,3	—

<sup>a</sup>  $k_2^{\text{метанол}}$  и  $k_2^{\text{раств.}}$  — константы скорости реакции второго порядка в метаноле и в изучаемом растворителе соответственно;  $\lg k_2^{\text{раств.}} = \lg(k_2^{\text{раств.}}/k_2^{\text{метанол}}) + \lg k_2^{\text{метанол}}$ .

<sup>б</sup>  $\lg k_2^{\text{MeOH}} = -5,5$ .

<sup>в</sup>  $\lg k_2^{\text{MeOH}} = -5,1$ .

<sup>г</sup>  $\lg k_2^{\text{MeOH}} = -7,2$ .

<sup>д</sup>  $\lg k_2^{\text{MeOH}} = -3,85$  (50 °С).

заны в основном с сольватацией анионов. Скорость реакции Меншуткина между третичными аминами (нейтральными нуклеофилами) и галогеналканами также сравнительно мало зависит от природы растворителя [6, 23]. Поскольку влияние растворителей на реакционную способность анионов приписывается в основном водородным связям, то эффекты растворителей должны сильно зависеть от температуры; действительно, разница между скоростями реакции в протонных средах и биполярных

растворителях-НДВС повышается при понижении температуры [291].

Следует отметить также, что при изучении эффектов протонных и биполярных растворителей-НДВС в  $S_N2$ -реакциях  $Y^\ominus + RX \rightleftharpoons [YRX^\ominus]^\ddagger \rightarrow YR + X^\ominus$  необходимо учитывать не только сольватацию аниона. Важным фактором, влияющим на скорость таких реакций в различных растворителях, может быть сольватация реагента  $RX$  и активированного комплекса  $[YRX^\ominus]^\ddagger$ . Хотя у ионов энтальпия сольватации значительно выше, чем у неэлектролитов, все же сольватацией последних пренебрегать нельзя, поскольку скорость реакции сильно зависит от различий в степени сольватации между реагентами и активированным комплексом. Многие анионные активированные комплексы, особенно образующиеся в ходе  $S_NAg$ -реакций, должны быть сильно поляризуемыми, следовательно, между ними и сильно поляризуемыми растворителями, например диметилсульфоксидом или  $N,N$ -диметилформамидом, должны существовать сильные дисперсионные взаимодействия. С другой стороны, вследствие делокализации отрицательного заряда такие активированные комплексы являются слабыми акцепторами водородных связей и лишь умеренно сольватируются протонными растворителями. Например, степень сольватации больших поляризуемых анионных активированных комплексов, образующихся в  $S_NAg$ -реакции, уменьшается в следующем ряду растворителей:  $(Me_2N)_3PO$ ,  $CH_3SOCH_3 > HCONMe_2 > CH_3OH > CH_3NO_2$ ,  $CH_3CN$  [291]. Различная степень сольватации активированного комплекса растворителями также может вносить свой вклад в резкое повышение скорости реакций замещения второго порядка при переходе от протонных растворителей к биполярным растворителям-НДВС\*. Однако в большинстве случаев  $S_N2$ -реакции протекают быстрее в биполярных растворителях-НДВС по другой причине — из-за того, что реагирующий анион  $Y^\ominus$  значительно эффективнее сольватируется протонными растворителями (по сравнению с биполярными растворителями-НДВС), и этот фактор с избытком компенсирует любые эффекты сольватации анионных активированных комплексов или нейтральных молекул реагентов [6].

Поскольку небольшие анионы, например  $F^\ominus$ ,  $HO^\ominus$  и  $CN^\ominus$ , плохо сольватируются чистыми биполярными растворителями-НДВС, то найти растворимую соль, которая могла бы выполнять роль источника этих анионов в таких средах, довольно трудно. Так, растворимость электролитов типа  $KF$ ,  $KOH$  и  $KCN$  в диметилсульфоксиде очень низка. Преодолеть это затруднение

---


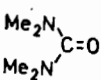
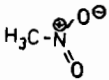

\* Проблема сольватации активированных комплексов, которые образуются в протекающих по различным механизмам реакций замещения второго порядка с различными  $RX$  и  $Y^\ominus$ , подробно обсуждена в работах [6, 23, 291].

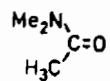
можно двумя путями. Во-первых, можно воспользоваться тем фактом, что в биполярных растворителях-НДВС гораздо лучше растворимы соответствующие соли тетраалкиламмония. Из последних чаще всего применяют фториды, которые при растворении в биполярных растворителях-НДВС диссоциируют с образованием практически несольватированного фторид-аниона. Такие «голые» фторид-анионы являются одновременно и очень мощными нуклеофилами [599], и очень сильными основаниями [600] и в этих отношениях превосходят фторид-ионы, образующиеся при диссоциации фторидов легких щелочных металлов (LiF, NaF, KF) в протонных растворителях. Во-вторых, в качестве среды для реакций замещения можно использовать смеси протонных и биполярных растворителей-НДВС. Особенно полезными оказались смеси диметилсульфоксида с водой или спиртами, поскольку многие соли, например KOH, KF, KCN, CH<sub>3</sub>ONa и CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na, умеренно растворимы в таких смесях, как CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O (90 : 10) или CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH (90 : 10). Вода или спирты в сочетании с чистым биполярным растворителем-НДВС (например, смесь ГМФТ—вода, 100 : 15 по объему) выполняют также функции нуклеофильного кислородсодержащего агента, необходимого для превращения галогеналканов или сульфозэфиров в соответствующие спирты или простые эфиры [601].

Замена протонного растворителя на его смесь с биполярным растворителем-НДВС сопровождается такими же рассмотренными выше эффектами, что и замена протонного растворителя на чистый биполярный растворитель-НДВС, однако в первом случае эти эффекты выражены несколько слабее. В общем случае любые анион-молекулярные S<sub>N</sub>2-реакции в таких смесях растворителей осуществляются быстрее, чем в чистых протонных средах, причем скорость реакции растет с увеличением содержания биполярного растворителя-НДВС в смеси, хотя соответствующая зависимость не обязательно линейна [6]. Значительное увеличение скорости реакции может быть вызвано даже очень небольшим количеством биполярного растворителя-НДВС.

Биполярные апротонные растворители широко и с большим успехом применяются вместо протонных растворителей в органическом синтезе; соответствующие обзоры опубликованы Паркером [6], Мадол-Обри [294], Либигом [295] и Иллюминати [26]. В табл. 5.18 перечислены некоторые обычные и менее распространенные полярные растворители-НДВС, а также их физические свойства, знание которых может оказаться полезным при практическом использовании таких растворителей. Опубликованы обзоры, посвященные конкретным полярным растворителям-НДВС; они указаны в табл. 5.18 (см. также работы [75—91] в гл. 3).

Таблица 5.18. Органические биполярные растворители-НДВС; 22 растворителя расположены в порядке увеличения дипольного момента (см. также приложение, табл. А.1)

Структура (+→) <sup>a</sup>	Название	μ, Кл·м (×10 <sup>30</sup> )	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Литература
	Ацетон	9,5	-95,3	56,2	
	Тетраметилмочевина	11,2	-1,2	176,5	[602, 603]
	Нитрометан	11,9	-28,6	101,2	[604]
	1,3,2-Дюксатиолацоксид-2 (этиленсуль- фит)	12,3		170—171 (разл.)	[605]



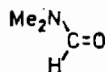
**N,N-Диметилацетамид**

12,4

—20

166,1

[606]; работа [633]  
посвящена N,N-ди-  
этилацетамиду



**N,N-Диметилформамид (ДМФА)**

13,0

—60,5

152,3

[606—608]



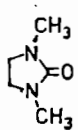
**1-Метилпирролидинон-2**

13,6

—16

202

[609]; работа [633]  
посвящена 1-этил-  
пирролидинону-2



**1,3-Диметилимидазолидинон-2 (N,N'-ди-  
метилэтиленмочевина)**

13,6

8,2

225,5

[603]



**3-Метилоксазолидинон-2**

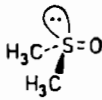
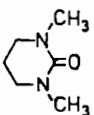
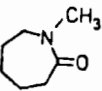
13,7

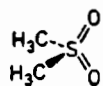
15,9

87—90  
(1,3 мбар)

[610, 611]

Таблица 5.18 (продолжение)

Структура	Название	$\mu$ , Кд·м ( $\times 10^{30}$ )	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Литература
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Ацетонитрил	13,7	-45,7	81,6	[608, 612]
	Диметилсульфоксид	13,7	18,4	189,0	[608, 613—616]
	3,4,5,6-Тетрагидро-1,3-диметил (1H) пири- мидинон-2 (N,N'-диметилпропиленмо- чевина)	14,1	$\leq -20$	230	[603, 617, 618]
	1-Метилгексагидроазепинон-2 (N-метил- ε-капролактam)	14,1		120 (25 мбар)	



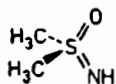
Диметилсульфон

14,2

110

238

[619]

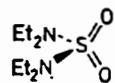


S,S-Диметилсульфоксимин

52—53

100  
(6,5 мбар)

[620]

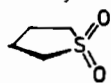


Тетраэтилсульфамид

14,6<sup>6</sup>

249—251

[621]



Тетрагидротиофендиоксид-1,1 (сульфо-  
лан)

15,7

28,4

285  
(разл.)

[608, 622—624]



1,3-Диоксоланон-2 (этиленкарбонат)

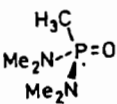
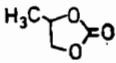
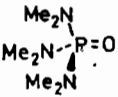
16,0

36

156

[625, 626]

Таблица 5.18 (продолжение)

Структура	Название		$\mu$ , Кл.м ( $\times 10^{18}$ )	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Литература
	Бис(диметиламид) кислоты	метилфосфоновой	16,0	-3,2	62—63 (4 мбар)	[627, 628]
	4-Метил-1,3-диоксолянон-2 карбонат)	(пропилен-	16,5	-49,2	241,7	[608, 625, 629, 630]
	Гексаметилфосфотриамид		18,5	7,2	235	[608, 617, 618, 631]

\* Все структурные формулы ориентированы таким образом, что дипольный момент молекулы примерно параллелен этой стрелке.

° Указан дипольный момент тетраметилсульфама; см. работу: *Nöth H., Mikulaschek G., Rambeck W., Z. Anorg. Allg. Chem., 344, 316 (1966).*



В заключительной части этого раздела рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих практическую значимость и диапазон применения полярных растворителей-НДВС как реакционной среды в синтетической органической химии.

Анионы  $\text{RCO}_2^\ominus$ , являющиеся чрезвычайно слабыми нуклеофилами в протонных средах, легко алкилируются галогеналканами в гексаметилфосфотриамиде [301, 302]. Если синтез простых эфиров по Вильямсону проводить в диметилсульфоксидной среде [303], то выходы эфиров повышаются, а время реакции сокращается. В среде полярных растворителей-НДВС удается осуществить замещение атомов галогена в довольно инертных галогенаренах [304] (при взаимодействии с *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^\ominus$  в диметилсульфоксиде бромбензол превращается в *трет*-бутоксibenзол с выходом 86% при комнатной температуре). Фторид-анион, известный как чрезвычайно неэффективный нуклеофил и очень слабое основание в протонных растворителях, проявляет свою скрытую реакционноспособность в полярных растворителях-НДВС и является эффективным нуклеофилом в реакциях замещения у атома углерода [305].

Тот факт, что бимолекулярные реакции с участием анионов в биполярных растворителях-НДВС протекают значительно быстрее, чем в протонных растворителях, при сравнимой диэлектрической проницаемости растворителей этих двух типов, важен (в том числе и с практической точки зрения) не только в реакциях замещения, но и в реакциях элиминирования, отщепления протона и присоединения [6].

Понижение степени сольватации обычно используемых в биполярных растворителях-НДВС оснований типа  $\text{HO}^\ominus$  и  $\text{RO}^\ominus$  может настолько повысить их реакционную способность, что они могут индуцировать E2-реакции с участием весьма инертных соединений [306]. В таких растворителях галогенид-ионы являются достаточно сильными основаниями, чтобы дегидрогалогенировать галогеналканы [73, 74]. В этих реакциях наиболее эффективен фторид-анион [307, 308, 600], а скорость элиминирования уменьшается в ряду  $\text{F}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{I}^\ominus$ .

Переход от системы  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus\text{—CH}_3\text{OH}$  к системе *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^\ominus\text{—CH}_3\text{SOCH}_3$  может повышать скорость реакций, связанных с отщеплением протона от связи C—H, в  $10^9$  раз [31, 304]. Образующийся таким путем карбанион может далее изомеризоваться, подвергаться окислению, процессам элиминирования и конденсации, что свидетельствует о большой практической ценности системы *трет*-бутилат калия — диметилсульфоксид в органическом синтезе. Катализируемая основаниями изомеризация алкенов (миграция двойной связи) применялась для изучения эффективности большого числа систем типа основание — биполярный растворитель-НДВС [309, 310].

К тематике этого раздела близки также реакции нуклеофильного присоединения анионов к алкенам и гетероядерным двойным связям ( $C=O$ ,  $C=S$ ). Паркер сообщал о том, что хлорид- и цианид-анионы эффективно инициируют полимеризацию и сополимеризацию акрилонитрила в биполярных растворителях-НДВС [6]. Часто применение последних позволяет ускорить даже реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения и повысить выход соответствующих гетероциклических соединений [311]. В водном диметилсульфоксиде повышение концентрации последнего приводит к ускорению щелочного гидролиза этил- и *n*-нитрофенилацетатов, что связано с повышением активности гидроксид-иона, обусловленным, по-видимому, снижением степени его сольватации в биполярном растворителе-НДВС [312, 313]. На примере замещенных флуоренонов-9 показано, что диметилсульфоксид существенно ускоряет и образование оксимов из карбонильных соединений и гидроксилamina [314]. Нуклеофильную атаку цианид-иона на дисульфид углерода удается реализовать только в *N,N*-диметилформамиде [315].

Сильным основанием Бренстеда и эффективным нуклеофилом является супероксид-ион  $O_2^\ominus$ , образующийся при захвате электрона молекулярным кислородом:  $O_2 + e^\ominus \rightleftharpoons O_2^\ominus$ . В водных растворах ион  $O_2^\ominus$  быстро гидролизуется и диспропорционирует, поэтому время его жизни в этой среде ограничено; по этой причине было предпринято изучение химии  $O_2^\ominus$  в биполярных растворителях-НДВС [632]. В последних супероксид-ион реагирует с галогеналканами (реакция протекает по  $S_N2$ -механизму) в результате чего через несколько стадий в конечном итоге образуются диалкилпероксиды [632].

### 5.5.3. Количественная раздельная оценка влияния протонных и биполярных апротонных растворителей на скорости реакций с помощью коэффициентов активности переноса растворителей

Рассматривая изменение стандартной молярной энергии Гиббса сольватации  $\Delta G^\ominus_{\text{сольв}}$  реагентов и активированных комплексов при переходе от одного растворителя к другому, можно количественно оценить влияние растворителей на скорости реакций. Наблюдаемое изменение энергии Гиббса сольватации при переносе электролита  $M^+X^\ominus$  из стандартного растворителя *O* в другой растворитель *S* обычно называют коэффициентом активности переноса растворителя  $u^s$  \* [6, 291, 316—319, 454, 634, 635].

\* Этот параметр называют также эффектом среды, коэффициентом активности растворителя или коэффициентом активности переноса и обозначают символом  $u^s$  ( $MX, O \rightarrow S$ ). Параметр является постоянной величиной, характеризующей растворенное вещество *MX* (или соответствующие ионы  $M^+$  и  $X^\ominus$ ) и два растворителя *O* и *S*.

Этот коэффициент устанавливает связь между химическим потенциалом  $\mu$  соединения  $\text{MX}$  в условиях бесконечного разбавления в произвольном стандартном растворителе  $\text{O}$  и в другом растворителе  $\text{S}$  при температуре  $T$  в соответствии с уравнением\*

$$\mu_{\text{MX}}^{\infty} (\text{в S}) = \mu_{\text{MX}}^{\infty} (\text{в O}) + RT \ln \overset{\circ}{y}_{\text{MX}}^{\text{S}} \quad (5.114)$$

Если величина  $\ln \overset{\circ}{y}_{\text{MX}}^{\text{S}}$  положительна, то соединение  $\text{MX}$  лучше сольватируется растворителем  $\text{O}$ , чем растворителем  $\text{S}$ . Напротив, отрицательная величина этого параметра свидетельствует о том, что растворитель  $\text{S}$  лучше сольватирует  $\text{MX}$ . Параметр  $\ln \overset{\circ}{y}_{\text{MX}}^{\text{S}}$  можно определить различными методами, в том числе путем изучения растворимости, распределения, давления паров и электрохимических свойств. Хотя в принципе можно оценить и коэффициенты активности переноса растворителя для индивидуальных ионов  $\text{M}^{\oplus}$  и  $\text{X}^{\ominus}$ , их нельзя определить непосредственно. Чтобы подразделить коэффициент активности переноса растворителя для соединения  $\text{MX}$   $\overset{\circ}{y}_{\text{MX}}^{\text{S}}$  на составляющие  $\overset{\circ}{y}_{\text{M}^{\oplus}}^{\text{S}}$  и  $\overset{\circ}{y}_{\text{X}^{\ominus}}^{\text{S}}$ , необходимо принять соответствующее внетермодинамическое допущение; см. разд. 2.3 и работы [454, 634, 635].

Наиболее удобным и общепринятым внетермодинамическим допущением является равенство  $\overset{\circ}{y}_{\text{Ph}_4\text{As}^{\oplus}}^{\text{S}} = \overset{\circ}{y}_{\text{Ph}_4\text{B}^{\ominus}}^{\text{S}}$ ; здесь в качестве стандартного электролита взято соединение  $\text{Ph}_4\text{As}^{\oplus}\text{Ph}_4\text{B}^{\ominus}$  ( $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Тетраэдрические анион и катион тетрафенилборида тетрафениларсония очень близки по структуре и геометрическим размерам, поэтому можно достаточно обоснованно предположить, что перенос из одного растворителя в другой оказывает одинаковое влияние как на катион, так и на анион. Приняв такое допущение, удастся вычислить вероятные коэффициенты переноса растворителя для каждого иона (а также энергии Гиббса переноса индивидуальных ионов; см. табл. 2.9 в разд. 2.3) и для

\* Изменение стандартной молярной энергии Гиббса при переносе электролита  $\text{MX}$  из одного растворителя в другой можно также описать с помощью стандартной молярной энергии Гиббса переноса  $\Delta G_i^{\circ}$  [6, 454, 634, 635]. Эти два параметра, коэффициент активности переноса растворителя  $\overset{\circ}{y}^{\text{S}}$  и энергия Гиббса переноса  $\Delta G^{\circ}$ , связаны следующим простым уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta G_i^{\circ} (\text{MX}, \text{O} \rightarrow \text{S}) &= \mu_{\text{MX}}^{\infty} (\text{в S}) - \mu_{\text{MX}}^{\infty} (\text{в O}) = \\ &= RT \ln (\overset{\circ}{y}_{\text{M}^{\oplus}}^{\text{S}} \cdot \overset{\circ}{y}_{\text{X}^{\ominus}}^{\text{S}}) \end{aligned}$$

Здесь  $\mu_{\text{MX}}^{\infty} (\text{в S})$  и  $\mu_{\text{MX}}^{\infty} (\text{в O})$  — стандартный химический потенциал  $\text{MX}$  в растворителях  $\text{S}$  и  $\text{O}$  соответственно при бесконечном разбавлении. В этом разделе все результаты выражены в коэффициентах активности переноса растворителя в единицах молярных концентраций; см. уравнение (2.12а) в разд. 2.3.

Таблица 5.19. Коэффициенты активности переноса растворителя для некоторых анионов и катионов при 25 °С (стандартным растворителем является вода; концентрации выражены в моль·л<sup>-1</sup> <sup>а</sup>)

Ионы	lg $w_y^S$ для растворителя (S) <sup>б</sup>						
	CH <sub>3</sub> OH	HCONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO
F <sup>⊖</sup>	2,8	4,4	12,4	—	—	8,9	—
Cl <sup>⊖</sup>	2,3	2,4	7,4	10,0	7,05	8,5	10,2
Br <sup>⊖</sup>	1,95	1,9	5,5	7,4	4,8	6,3	8,05
I <sup>⊖</sup>	1,3	1,3	2,9	4,4	1,8	3,6	5,25
N <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	1,6	1,9	6,5	7,5	4,5	6,3	8,6
CN <sup>⊖</sup>	1,5	2,3	6,1	8,4	6,1	7,0	—
SCN <sup>⊖</sup>	0,98	1,2	2,5	—	1,7	3,2	3,5
ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	1,1	-2,1	0,35	—	—	0,70	-1,2
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	2,8	3,5	10,7	—	—	11,6	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>⊖</sup>	-4,2	-4,2	-5,75	-5,6	-6,55	-6,75	-6,8
Li <sup>⊕</sup>	0,77	-1,75	4,4	—	-2,6	-1,75	—
Na <sup>⊕</sup>	1,4	-1,4	2,65	—	-2,35	-1,7	—
K <sup>⊕</sup>	1,7	-0,75	1,4	0,70	-2,3	-1,8	-2,8
Ag <sup>⊕</sup>	1,15	-2,7	-4,05	1,6	-6,1	-3,65	-7,7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	1,05	—	0,53	0,53	-0,35	-0,93	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>⊕</sup>	-4,2	-4,2	-5,75	-5,6	-6,65	-6,75	-6,8

<sup>а</sup> Приведенные величины параметров заимствованы из работы [634] [Marcus Y., Pure Appl. Chem., 55, 977 (1983); табл. 2.4] и пересчитаны на молярные концентрации.

<sup>б</sup> Положительная величина параметра lg  $w_y^S$  свидетельствует о том, что ион лучше сольватруется водой, чем растворителем S; отрицательная величина говорит, что данный ион сильнее сольватруется растворителем S. Разность двух параметров lg  $w_y^S$ , равная единице, соответствует изменению энергии Гиббса сольватации  $\ln 10 \cdot RT \cdot \lg w_y^S$ , т. е. около 5,7 кДж·моль<sup>-1</sup> при 25 °С.

конкретных пар растворителей. В табл. 5.19 приведены параметры  $\lg^{\circ}y^s$  для ряда анионов и катионов, заимствованные из подробного критического обзора Маркуса [634, 635]. Все параметры  $\lg^{\circ}y^s$  отнесены к параметру одного стандартного растворителя  $O$  — воды при 25 °С.

Удивительно большой рост  $\lg^w y^s_{\text{ион}}$  при переносе небольших анионов с высокой плотностью заряда из воды в любой биполярный растворитель-НДВС согласуется с обнаруженным экспериментально резким повышением скорости реакций с участием таких анионов и позволяет перевести на количественный математический язык выводы качественного характера, обсуждавшиеся в разд. 5.5.2. Довольно большое (по сравнению с  $Cl^{\ominus}$ ) повышение коэффициента активности переноса растворителя для иона  $CH_3CO_2^{\ominus}$  при переходе от  $CH_3OH$  к обладающим близкой диэлектрической проницаемостью  $CH_3CN$  и  $HCON(CH_3)_2$  отражает значительную стабилизацию этого аниона в воде и метаноле за счет образования водородных связей. Как и следовало ожидать, для больших и более поляризуемых анионов (например,  $I^{\ominus}$ ,  $SCN^{\ominus}$ ) характерен меньший рост  $\lg^w y^s_{\text{ион}}$  при переходе от воды к биполярным растворителям-НДВС. Различие между параметрами  $\lg^w y^s$  небольших неполяризуемых и больших поляризуемых анионов достигает максимума в случае анионов  $F^{\ominus}$  и  $Ph_4B^{\ominus}$  при переходе от  $CH_3OH$  к  $HCON(CH_3)_2$ ; тогда разность между  $\lg^w y^s_{F^{\ominus}} \Delta \mu^{\Phi A}$  и  $\lg^w y^s_{Ph_4B^{\ominus}} \Delta \mu^{\Phi A}$  составляет 8,65 единиц, что соответствует изменению энергии Гиббса переноса примерно на 49 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Следует, кроме того, обратить особое внимание на различное поведение анионов и катионов при переходе от воды к протонным и биполярным растворителям-НДВС. В общем случае катионы меньше анионов и слабее поляризованы; к тому же они не являются акцепторами водородных связей. Некоторые катионы, однако, представляют собой типичные льюисовы кислоты и значительно лучше сольватируются в растворителях, которые содержат основные атомы кислорода и ведут себя подобно растворителям-ДЭП (см. разд. 3.3.2). Поэтому небольшие катионы с замкнутой электронной оболочкой, например  $Li^{\oplus}$ ,  $Na^{\oplus}$  и  $K^{\oplus}$ , значительно лучше сольватируются такими растворителями, как  $[(CH_3)_2N]_3PO$ ,  $HCON(CH_3)_2$ ,  $CH_3SOCH_3$ , и водой, чем метанол. Катион серебра эффективно и, по-видимому, специфично взаимодействует с такими растворителями, как  $[(CH_3)_2N]_3PO$ ,  $HCON(CH_3)_2$ ,  $CH_3SOCH_3$  и  $CH_3CN$ , а с  $CH_3COCH_3$  и  $CH_3OH$  ион  $Ag^{\oplus}$  взаимодействует значительно слабее. Большие органические катионы, например  $(CH_3)_4N^{\oplus}$ ,  $Ph_4As^{\oplus}$ , очень плохо сольватируются водой и гораздо лучше — биполярными растворителями-НДВС.

Если скорости реакций выразить через коэффициенты активности переноса растворителя и затем применить теорию абсолютных скоростей реакций, в которой принимается, что любая реакция включает равновесие между реагентами и активированным комплексом, то для бимолекулярной реакции типа  $Y^\ominus + RX \rightleftharpoons [YRX^\ominus]^\ddagger \rightarrow YR + X^\ominus$  получим уравнение [6, 291, 292]\*

$$\lg(k^s/k^o) = \lg^o y^s_{Y^\ominus} + \lg^o y^s_{RX} - \lg^o y^s_{[YRX^\ominus]^\ddagger} \quad (5.115)$$

Константу скорости такой бимолекулярной реакции в растворителе S можно выразить через константу ее скорости в стандартном растворителе O и соответствующие коэффициенты активности переноса растворителя. Уравнение (5.115) позволяет оценить влияние растворителя на скорость реакции, обусловленное изменением степени сольватации взаимодействующих аниона  $Y^\ominus$  и неэлектролита RX, а также активированного комплекса анионной природы  $[YRX^\ominus]^\ddagger$ . При замене одного растворителя на другой анионные и незаряженные активированные комплексы ведут себя точно так же, как и «настоящие» анионы и неэлектролиты близкого строения. Анионные активированные комплексы типа  $[YRX^\ominus]^\ddagger$  должны обладать всеми свойствами больших поляризуемых анионов и, следовательно, лучше сольватироваться в поляризуемых биполярных растворителях, чем в протонных средах.

Определение константы скорости реакции в стандартном растворителе O и в растворителе S не представляет затруднений. Величины  $\lg^o y^s$  для RX и  $Y^\ominus$  находят описанными выше путями. Таким образом с помощью уравнения (5.115) легко вычислить  $\lg^o y^s$  для активированного комплекса, если имеются данные о его структуре и распределении зарядов. Эти данные можно получить, сравнивая найденную величину  $\lg^o y^s_{[YRX^\ominus]^\ddagger}$  с величинами  $\lg^o y^s$  близких по строению соединений или других хорошо изученных активированных комплексов, структура и распределение зарядов которых таковы, что они могут служить моделями для исследуемого активированного комплекса. Если  $\lg^o y^s$  модели и  $\lg^o y^s_{[YRX^\ominus]^\ddagger}$  близки, то такая модель может оказаться полезной при выяснении строения  $[YRX^\ominus]^\ddagger$ . Паркер и сотрудники определили  $\lg^o y^s$  активированных комплексов с различным распределением зарядов для реакций замещения, осу-

\* В альтернативном варианте влияние растворителей на указанную  $S_N2$ -реакцию можно выразить через энергии Гиббса переноса  $\Delta G^\circ$  реагентов и активированного комплекса из стандартного растворителя O в другой растворитель S с помощью уравнения  $\Delta G_i^\ddagger = \Delta G_i^\circ(Y^\ominus) + \Delta G_i^\circ(RX) - \Delta G_i^\circ([YRX^\ominus]^\ddagger)$  [6, 23, 64, 292]. В работе [292a] описана попытка найти взаимосвязь между энергией переноса  $\Delta G_i^\circ$  активированного комплекса в некоторых  $S_{N1}$ - и  $S_{N2}$ -реакциях и донорным и акцепторным числами растворителя.

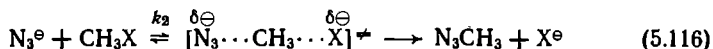
шествующихся по разным механизмам (например,  $S_N2$ ,  $S_NAg$ ), в зависимости от природы  $RX$  и  $Y^\ominus$  [6, 291, 292]. Результаты аналогичных расчетов зависимости энергии Гиббса реагентов и активированных комплексов от эффектов растворителей с использованием «энергии Гиббса переноса»\* приведены в обзорах Эйбрахама [23, 64], последний из которых посвящен изучению реакции Меншуткина.

Таблица 5.20. Относительная скорость  $S_N2$ -реакции (5.116) и коэффициенты активности переноса растворителя<sup>a</sup> для реагентов и активированного комплекса при переходе от метанольного раствора (M) к N,N-диметилформамидному (ДМФА) при 25 °C [6, 291]

Уходящая группа X	$\lg \left( \frac{k_{\text{ДМФА}}}{k_M} \right)$	$\lg M_{\text{ДМФА}} N_3^\ominus$	$\lg M_{\text{ДМФА}} CH_3X$	$\lg M_{\text{ДМФА}} [N(CH_3)_2]^\ddagger$	$\lg M_{\text{ДМФА}} X^\ominus$
Cl <sup>⊖</sup>	3,3	4,9	—0,4	1,2	6,5
Br <sup>⊖</sup>	3,9	4,9	—0,3	0,7	4,9
I <sup>⊖</sup>	4,6	4,9	—0,5	—0,2	2,6
TsO <sup>⊖</sup>	2,0	4,9	—0,6	2,3	3,5

<sup>a</sup> Чем больше положительная величина  $\lg M_{\text{ДМФА}}$ , тем лучше сольватируется данная частица метанолом (по сравнению с N,N-диметилформамидом).

Примеры результатов таких расчетов приведены в табл. 5.20. Эти данные, характеризующие  $S_N2$ -реакцию (5.116), заимствованы из работ Паркера и др. [6, 291], в которых приведено множество других данных об относительных скоростях реакций и параметрах переноса растворителя при переходе от стандартного растворителя метанола к обладающему примерно такой же диэлектрической проницаемостью диметилформамиду при 25 °C



По сравнению с метанолом в биполярном N,N-диметилформамиде скорость реакции (5.116) повышается в  $10^{2,0}$ — $10^{4,6}$  раза (в зависимости от X). Среда оказывает небольшое влияние на энергию Гиббса  $CH_3X$  (эти соединения чуть лучше сольватируются в N,N-диметилформамиде практически независимо от природы X), однако анион  $N_3^\ominus$  в  $HCON(CH_3)_2$  по сравнению с

\* См. примечание на стр. 326.

$\text{CH}_3\text{OH}$  существенно дестабилизирован. Результатом такой дестабилизации является соответствующее повышение скорости реакции, сочетающееся с усилением сольватации активированных комплексов в ДМФА в ряду  $[\text{N}_3\text{CH}_3\text{OTs}^\ominus]^\ddagger < [\text{N}_3\text{CH}_3\text{Cl}^\ominus]^\ddagger < [\text{N}_3\text{CH}_3\text{Br}^\ominus]^\ddagger < [\text{N}_3\text{CH}_3\text{I}^\ominus]^\ddagger$ . В то же время при  $\text{X} = \text{TsO}^\ominus$ ,  $\text{Cl}^\ominus$  и  $\text{Br}^\ominus$  в силу своей анионной природы активированные комплексы несколько дестабилизированы. При  $\text{X} = \text{галоген}$  наблюдается корреляция между стабильностью и поляризуемостью активированных комплексов в ряду  $\text{Cl}^\ominus < \text{Br}^\ominus < \text{I}^\ominus$ . По-видимому, различия в степени сольватации активированных комплексов не вносят большого вклада в  $\lg(k_2^{\text{ДМФА}}/k_2^{\text{M}})$ , если уходящей группой является атом галогена. Однако относительно небольшое повышение скорости реакции в случае метилтозилата должно быть обусловлено большей положительной величиной  $\lg^{\text{M}} y_{[\text{N}_3\text{CH}_3\text{OTs}^\ominus]^\ddagger}^{\text{ДМФА}}$ . Параметр  $\lg^{\text{M}} y_{\text{тозилат-иона}}^{\text{ДМФА}}$  меньше по абсолютной величине, чем соответствующие параметры  $\text{Br}^\ominus$  или  $\text{Cl}^\ominus$ , однако  $\lg^{\text{M}} y_{\text{тозилатсодержащего активированного комплекса}}^{\text{ДМФА}}$  больше, чем галогенсодержащих активированных комплексов. Этот эффект объясняли снижением прочности тозилатсодержащего активированного комплекса и увеличением степени локализации заряда в нем. По рассмотренным выше причинам повышение степени локализации заряда на уходящей или входящей группе анионного активированного комплекса сопровождается улучшением сольватации последнего. Уходящий тозилат-анион является лучшим акцептором водородной связи относительно свободного тозилат-аниона, чем уходящий галогенид-анион относительно свободного аниона галогена. Приведенный здесь анализ, а также ряд других экспериментальных данных позволили сделать вывод о том, что в общем случае при прочих равных условиях при переходе от протонного растворителя к биполярному растворителю-НДВС самый большой рост скорости характерен для таких реакций типа  $\text{Y}^\ominus + \text{RX}$ , в которых активированный комплекс наиболее «прочен» (т. е. связи с  $\text{Y}$  и  $\text{X}$  в комплексе имеют преимущественно ковалентный характер). Более детально прочные и непрочные активированные комплексы в  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях описаны в обзорах Паркера [6, 291].

С помощью уравнения (5.115) и допущения о том, что в родственных реакциях разность  $\lg^{\text{O}} y_{\text{RX}}^{\text{S}} - \lg^{\text{O}} y_{[\text{YRX}^\ominus]^\ddagger}^{\text{S}}$  приблизительно постоянна, Паркер получил следующую простую линейную зависимость между энергиями Гиббса:

$$\lg(k^{\text{S}}/k^{\text{O}}) = \lg^{\text{O}} y_{\text{Y}^\ominus}^{\text{S}} + \text{C} \quad (5.117)$$

В это уравнение входит постоянная  $\text{C}$ , зависящая только от природы реагентов [6, 291]. Если известна скорость данной реакции в стандартном растворителе  $\text{O}$ , то с помощью уравнения



(5.117) можно рассчитать скорость этой же реакции в любом растворителе с точностью до 100%. Такую точность можно считать вполне удовлетворительной, если учесть, что при замене одного растворителя на другой скорость реакции может изменяться в  $10^{10}$  раз. Если уравнение (5.117) справедливо, то с его помощью можно очень легко определить  $\lg \rho_{Y^{\ominus}}^{\circ}$ , измерив скорость реакции с участием  $Y^{\ominus}$  в двух различных растворителях. В работе [68] обсуждены результаты проверки справедливости уравнения (5.117) на примере  $S_N2$ -реакции между бромид-анионом и метилтозилатом в 12 растворителях.

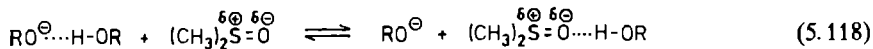
Другие примеры разделения общих эффектов среды на эффекты в отношении начального и переходного состояний реакций в протонных и биполярных апротонных растворителях приведены в работах Бансела [467, 636], Абрагама [23, 64, 637], Хаберфилда [638], а также Бландамера и других [639].

#### 5.5.4. Ускорение катализируемых основаниями реакций в биполярных апротонных растворителях

В результате специфической сольватации анионов в протонных растворителях, обусловленной главным образом водородными связями, снижается не только нуклеофильная реакционная способность таких анионов, но и их основность. Поэтому любой анион является гораздо более сильным основанием в биполярных растворителях-НДВС, чем в протонных средах. Резкое повышение кинетической и термодинамической основности анионов в биполярных растворителях-НДВС успешно используется в препаративной органической химии, поскольку таким путем можно активировать связи C—H, O—H и N—H, даже если они обладают очень невысокой кислотностью. В этом отношении особенно полезны растворы *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде, представляющие собой одно из наиболее сильных оснований, доступных для химиков-органиков. Основность системы  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{O}^{\ominus}\text{—CH}_3\text{SOCH}_3$  сравнима с основностью системы  $\text{NH}_2^{\ominus}\text{—NH}_3$  (жидкий). Чрезвычайно сильные основания образуются также при добавлении диметилсульфоксида к водным или спиртовым растворам гидроксидов щелочных металлов или тетраалкиламмония\*. При замене воды или спирта на диметилсульфоксид происходит не только простое замещение части протонодонорного агента, но и инактивация оставшегося протонного

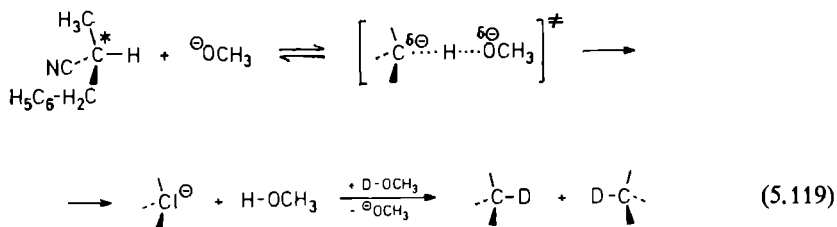
\* Еще более сильными основаниями являются алкоксидные ( $\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}$ , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^{\ominus}$ ) или гидридные ( $\text{H}^{\ominus}$ ) ионы в чистом диметилсульфоксиде. В таких системах содержится очень сильное основание — диметилсульфинильный («димильный») анион, образующийся в результате равновесной реакции  $\text{RO}^{\ominus} + \text{CH}_3\text{SOCH}_3 \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{S}^{\ominus}\text{CH}_2\text{SOCH}_3$ .

растворителя, обусловленная его ярко выраженной способностью образовывать водородные связи, согласно реакции



В такой сверхосновной системе многие реакции удается осуществить в гораздо более мягких условиях, а другие реакции идут исключительно в присутствии таких оснований. Здесь будут приведены только несколько примеров, представляющих интерес с препаративной точки зрения и связанных с ионизацией связей С—Н или N—H. Образующиеся в реакции карбанионы могут далее претерпевать электрофильное замещение, изомеризацию, элиминирование или конденсацию [321, 322]. Недавно Бернасconi и др. [769] опубликовали результаты систематического изучения влияния среды на собственные константы скорости реакций переноса протона между С—Н-кислотами и карбоксилат-ионами, а также аминами в качестве оснований в водном диметилсульфоксиде при различных концентрациях последнего.

Скорость изотопного обмена H/D и рацемизации оптически активного 2-метил-3-фенилпропионитрила в присутствии метилата калия возрастает в  $5 \cdot 10^7$  раз при замене чистого метанола ( $\epsilon_r = 32,7$ ) на диметилсульфоксид ( $\epsilon_r = 46,7$ ) [31, 304, 231].



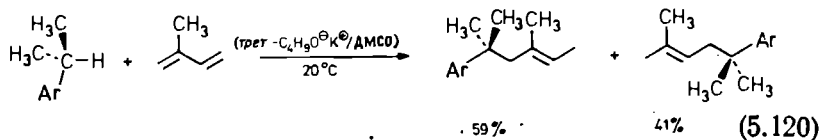
Содержание  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  в смеси  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3\text{SOCH}_3$ , масс. %

	0	25	50	76	90	98,5	100
$k_2^{\text{отн}}$ (25 °C)	1	32	160	4900	$1,3 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^7$	Около $10^9$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Вычислено экстраполяцией.

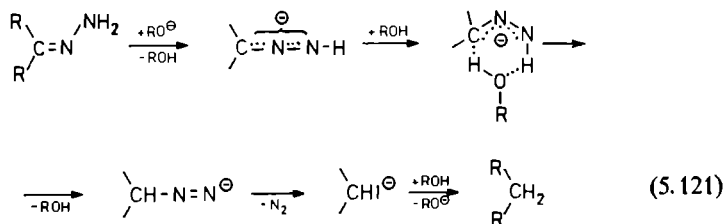
Биполярные апротонные растворители позволили добиться большого прогресса в изучении катализируемой основаниями изомеризации алкенов. В таких растворителях изомеризация осуществляется с высокой скоростью при низких температурах и в гомогенных условиях [309, 310, 323, 324]. Например, катализируемую основаниями перегруппировку аллильных простых эфиров в пропенильные [325] и аллиламинов в пропениламины [326] лучше всего проводить в  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  в присутствии трет-

$C_4H_9OK$  [323]. Растворитель очень сильно влияет на реакции алкенилирования и аралкилирования различных алкилароматических соединений в гомогенной системе *трет*- $C_4H_9OK$  — биполярный апротонный растворитель. Скорость реакции (5.120) между 4-изопропилпиридином ( $Ag$  = пиридил-4) и изопреном достигает максимума в диметилсульфоксиде ( $t_{1/2} = 1,15$  мин!) [324].



В силу ускорения стадии депротонирования фосфониевых солей до алкилиденфосфоранов скорость реакции Виттига в диметилсульфоксиде выше, чем в других обычных растворителях [327]. В системе основание —  $CH_3SOCH_3$  в реакцию Виттига вступает даже такой нереакционноспособный кетон, как камфора [327].

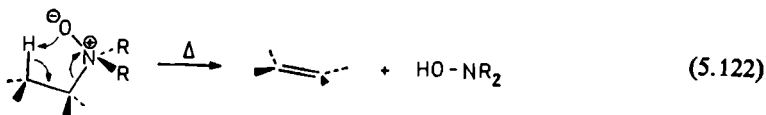
Поразительно резкий рост скорости реакции обнаружен также при превращении гидразонов кетонов в углеводороды (реакция Вольфа — Кижнера), что объясняется главным образом облегчением ионизации связи  $N-H$ . В системе *трет*- $C_4H_9OK$  —  $CH_3SOCH_3$  такая реакция происходит даже при комнатной температуре, причем в промежуточной стадии переноса протона от азота к углероду участвует растворитель [328, 329].



Поскольку в отсутствие донора протонов гидразон-анион устойчив, то ход всей реакции должен зависеть от наличия молекулы спирта вблизи от гидразон-аниона. Такое предположение подтверждается наличием максимума в зависимости константы скорости реакции в смесях  $ROH-CH_3SOCH_3$  от концентрации диметилсульфоксида (при низкой концентрации  $ROH$ ) [330]. Скорость всей реакции, по-видимому, определяет стадия согласованного переноса протона от протонного растворителя к гидразон-аниону и отщепления протона от последнего под влиянием основного растворителя [329].

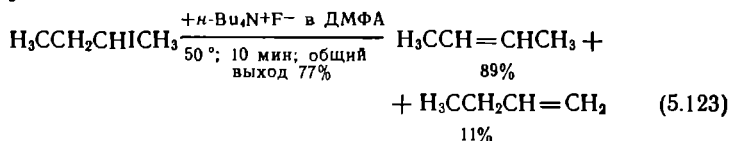
Поскольку реакция элиминирования Коупа (5.122) аминоксидов осуществляется путем внутримолекулярной миграции про-

тона к N-оксидной группировке, неудивительно, что в диметилсульфоксиде она проходит даже при комнатной температуре [328, 331]. В протонных растворителях участие терминального атома кислорода в водородных связях затрудняет перенос протона, и поэтому реакция протекает только при температуре 120—150 °С.



Сильными основаниями являются также растворы ионных фторидов в биполярных растворителях-НДВС, например в ацетонитриле, N,N-диметилформамиде, диметилсульфоксиде и тетрагидрофуране. В этом отношении наибольшее внимание привлекли хорошо растворимые в биполярных растворителях-НДВС фториды тетраалкиламмония  $\text{R}_4\text{N}^+\text{F}^-$  ( $\text{R}_4$  = тетраэтил, тетра-*n*-бутил, бензилтриметил). В силу своей высокой гигроскопичности последние обычно содержат то или иное количество протонного растворителя (чаще всего воды), который, связываясь водородными связями с фторид-ионом ( $\text{RO}-\text{H}\cdots\text{F}^-$ ), влияет на эффективную основность аниона  $\text{F}^-$ . В присутствии только следовых количеств протонных растворителей фторид-ион способен отщеплять протон даже от таких слабых кислот растворителей, как ацетонитрил, диметилсульфоксид и нитрометан [640].

В биполярных растворителях-НДВС фторид-ион катализирует многие реакции, в том числе алкилирование кетонов и спиртов, этерификацию, присоединение по Михаэлю, альдольную конденсацию и конденсацию по Кновенагелю, а также процессы элиминирования (см. обзор [600]). В частности, ионные фториды используются для дегидрогалогенирования галогеналканов и галогеналкенов, в результате чего образуются алкены и алкины соответственно (в таких реакциях реакционная способность фторид-анионов уменьшается в ряду  $\text{R}_4\text{N}^+\text{F}^- > \text{K}^+([\text{18}]\text{краун-6})\text{F}^- > \text{Cs}^+\text{F}^- \approx \text{K}^+\text{F}^-$ ). Например, фторид тетра-*n*-бутиламмония в N,N-диметилформамиде служит эффективным основанием для дегидрогалогенирования 2-бром- и 2-иодбутана в мягких условиях [641]:



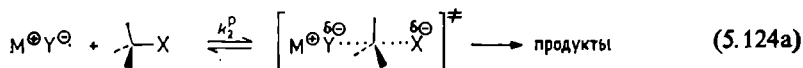
Реакция Виттига с участием фосфонийфторидов в биполярных растворителях-НДВС осуществляется и в отсутствие основания. Так, в кипящем ацетонитриле 4-нитробензальдегид мед-

ленно реагирует с (4-нитробензил)трифенилфосфонийфторидом; при этом с хорошим выходом (84%) образуется 4,4'-динитростильбен [642]. В этой реакции фторид-ион атакует свой собственный катион, образуя промежуточное соединение — ирид Виттига.

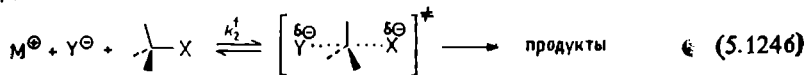
Другие примеры влияния растворителей на катализируемые основаниями реакции можно найти в работах [297—300, 321, 322, 600].

### 5.5.5. Влияние специфической сольватации катионов на скорости реакций нуклеофильного замещения

Нуклеофильная реакционная способность аниона зависит не только от эффективности его специфической сольватации, но и от степени ассоциации с соответствующим катионом. Являющийся частью ионной пары анион или катион значительно менее реакционноспособен, чем свободный неассоциированный ион\*. Еще в 1912 г. Эйкри предположил, что неполная диссоциация соли должна подавлять реакционную способность соответствующего аниона как нуклеофильного агента [332]. При неполной ионизации истинного электролита константа скорости реакции с его участием будет снижаться по мере повышения концентрации этого электролита. Простая схема (5.124) отражает ту экспериментально установленную закономерность, согласно которой ассоциация ионов всегда сопровождается инактивацией нуклеофильного агента (аниона) [289].



ассо-  
циа-  
ция || диссо-  
циа-  
ция



Образование активированного комплекса из ионной пары и свободного аниона — это два различных процесса. Действительно, в реакции (5.124a) для образования активированного комплекса необходимо преодолеть электростатические взаимодействия между противоположно заряженными ионами. Следовательно, в присутствии  $M^{\oplus}$  энергия активации выше. Отсюда следует также, что при усилении взаимодействий между катионом

\* Диссоциация ковалентных соединений на свободные ионы протекает по меньшей мере через две промежуточные стадии — контактные и сольватно-разделенные ионные пары; см. разд. 2.6 и уравнения (2.19) — (2.21) [289, 333].

и анионом отношение  $k_2^f/k_2^p$  должно возрастать [289]. Ионная пара тем устойчивее, чем выше плотность зарядов в составляющих ее ионах, т. е. чем сильнее электростатическое притяжение между последними. Поэтому и нуклеофильная реакционная способность анионов в слабо диссоциирующих растворителях (например, в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью; см. разд. 2.6 и 3.2) зависит от природы бинарной соли, в том числе и от природы катиона. Детально изучена относительная реакционная способность свободных и ассоциированных ионов в реакциях алифатического нуклеофильного [333—335], а также электрофильного замещения. В последнем случае в реакциях участвуют карбанионы или ионные пары типа катион — карбанион [321, 322, 336—339]. Реакционная способность карбанионов так же и по тем же причинам зависит от силы взаимодействий между ними и противоионами.

В соответствии с законом Кулона [уравнение (2.17) в разд. 2.6] сила взаимодействия между катионом и анионом уменьшается при повышении диэлектрической проницаемости среды и увеличении расстояния между ионами. Существует несколько способов удаления аниона от катиона и тем самым повышения реакционной способности анионов [643].

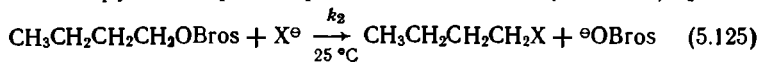
1. Замена небольших катионов щелочных металлов на большие катионы, например ионы тетраалкиламмония.

2. Применение растворителей-ДЭП с высокой льюисовой основностью в качестве растворителей или соразвителей, которые плохо сольватируют анионы, но хорошо сольватируют небольшие катионы, что приводит к увеличению межиионного расстояния.

3. Включение катионов в макро(поли)циклические лиганды, например краун-эфиры или криптанды. Связывание катиона путем комплексообразования приводит к диссоциации ионных пар, причем в качестве промежуточных соединений образуются *разделенные лигандами ионные пары*.

Ниже приведены примеры всех трех способов активации анионов\*.

Примером зависимости скорости  $S_N2$ -реакции от природы противоиона может служить взаимодействие *n*-бутил-*n*-бромбензолсульфоната с галогенидами лития и тетра-*n*-бутиламмония в слабодиссоциирующем растворителе — ацетоне ( $\epsilon_r = 20,7$ ) [279].



\* Под активацией анионов здесь подразумевается повышение скорости реакций указанными способами. Под такое определение не попадают реакции, в которых ионная пара более реакционноспособна, чем свободный анион, поскольку протеканию этих реакций способствует катион. Наряду с активацией аниона указанные способы обеспечивают и активацию катиона!

Анион X <sup>⊖</sup>	I <sup>⊖</sup>	Br <sup>⊖</sup>	Cl <sup>⊖</sup>
Li <sup>⊖</sup> -соль <sup>а</sup>	6,2	> 5,7	> 1,0
$k_2^{\text{отн}}$	∨	∧	∧
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊖</sup> -соль <sup>а</sup>	3,7	< 18	< 68

<sup>а</sup> Концентрация соли 0,04 моль·л<sup>-1</sup>.

Относительная нуклеофильная реакционная способность литиевых солей в ацетоне изменяется в том же порядке, как и в протонных растворителях (I<sup>⊖</sup> > Br<sup>⊖</sup> > Cl<sup>⊖</sup>; см. табл. 5.15), однако относительная реакционная способность солей аммония при этом изменяется на обратную (Cl<sup>⊖</sup> > Br<sup>⊖</sup> > I<sup>⊖</sup>), типичную для биполярных растворителей-НДВС типа N,N-диметилформамида [278]. Небольшой литиевый катион, обладающий высокой плотностью заряда, легко образует ионные пары с анионами, тогда как электростатическое взаимодействие между большим ионом тетраалкиламмония и анионом сравнительно слабо. Следовательно, в ацетоновом растворе четвертичные соли аммония должны быть практически полностью диссоциированы, и реакционная способность анионов этих солей должна быть примерно такой же, как и у свободных неассоциированных галогенид-ионов. Напротив, относительная реакционная способность анионов литиевых солей отражает и равновесие диссоциации этих солей в ацетоне [279].

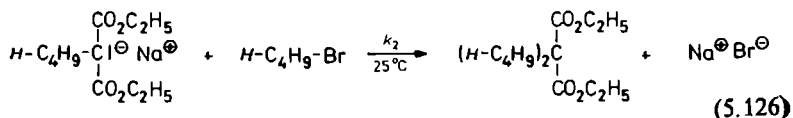
Показано, что в S<sub>N</sub>2-реакции алкилирования 1-галогенбутанами в 1,4-диоксане реакционная способность феноксид-иона в виде тетра-*n*-бутиламмониевой соли также в 3·10<sup>4</sup> раза выше, чем в виде калиевой соли [340]. При замене 1,4-диоксана (ε<sub>r</sub> = 2,2) на N,N-диметилформаид (ε<sub>r</sub> = 37,0) скорость алкилирования калиевой соли возрастает примерно в 10<sup>5</sup> раз, а скорость алкилирования феноксида тетра-*n*-бутиламмония практически не изменяется. Очевидно, феноксид замещенного аммония и в диоксане обладает очень высокой реакционной способностью благодаря относительно слабому взаимодействию между анионом и катионом в ионной паре. В такой ситуации нет необходимости в диссоциации до свободного аниона [340].

Изучение S<sub>N</sub>2-реакции между этилтозилатом и галогенид-ионами с различными противоионами [Li<sup>⊖</sup>, (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>⊖</sup>] в гексаметилфосфотриамиде (ε<sub>r</sub> = 29,6) показало, что скорости реакций с участием солей лития всегда выше, чем скорости реакций с соответствующими солями тетра-*n*-бутиламмония [341]. Обратное соотношение наблюдается в ацетоне [279]. Отсюда следует, что в гексаметилфосфотриамиде соли лития диссоциированы сильнее, чем соли тетраалкиламмония, что подтвердилось при изучении электропроводности растворов солей лития [341, 342]. Очевидно, катион лития специфично взаимодействует с раство-

рителями, являющимися эффективными донорами водородной связи, в том числе и с  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$  (см. разд. 3.3.2).

Диссоциацию ионной пары можно вызвать не только применением больших катионов с невысокой плотностью заряда, но и с помощью растворителей-ДЭП в качестве реакционной среды или соразтворителей. Катионы хорошо и специфично сольватируются растворителями-ДЭП с высокой льюисовой основностью, которые плохо сольватируют анионы, благодаря чему реакционная способность последних резко возрастает. Способность растворителей-ДЭП сольватировать катионы можно описать количественно с помощью их донорных чисел  $DN$  (см. табл. 2.3 в разд. 2.2.6), а также больших отрицательных коэффициентов активности переноса растворителя для катионов (см. табл. 5.19 в разд. 5.5.3). Из числа растворителей-ДЭП хорошо сольватируют катионы большинство обычных биполярных растворителей-НДВС (см. табл. 5.18 в разд. 5.5.2), а также линейные полиэфирь, например диалкиловые эфиры олигомеров этиленгликоля («глимы»), в молекулах которых содержится повторяющееся звено  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$  ( $n \geq 2$ ) [345].

Производные щелочных металлов  $\text{C}-\text{H}$ -кислот в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, например в бензоле ( $\epsilon_r=2,3$ ), сильно ассоциированы. Зауг и др. [350] показали, что добавление к бензолу различных растворителей-ДЭП ускоряет алкилирование натриевого производного диэтилового эфира  $n$ -бутилмалоновой кислоты 1-бромбутаном (табл. 5.21).



Приведенные в табл. 5.21 данные показывают, что добавление даже небольших количеств растворителей-ДЭП заметно влияет на скорость реакции. Увеличение скорости реакции обусловлено специфической сольватацией иона натрия, отрываемого таким путем от существующего в бензольном растворе ассоциата ионных пар  $\text{Na}$ -малонового эфира (степень ассоциации  $n$  в бензоле 40—50). Отсюда следует, что кинетически активными частицами являются низшие ассоциаты свободного карбаниона. Еще одним свидетельством в пользу специфической сольватации катиона является шестикратное изменение скорости реакции в тетрагидрофуране ( $\epsilon_r=7,6$ ) по сравнению с 1,2-диметоксиэтаном ( $\epsilon_r=7,2$ ), несмотря на то что по своей диэлектрической проницаемости эти растворители практически не различаются. Как и глимы [см. реакцию (5.127)], 1,2-диметоксиэтан способен сольватировать ионы натрия. Особо следует отметить резкое повышение реакционной способности при добавлении дициклогек-



сил[18]крауна-6. Скорость алкилирования в бензольном растворе в присутствии всего лишь  $0,036$  моль·л<sup>-1</sup> краун-эфира и в чистом 1,2-диметоксиэтано практически одинакова [351].

Согласно данным Зуока и др. [352], скорость взаимодействия натриевого производного бутирофенона с 1-бром-2-метилпропаном намного возрастает (по сравнению с диэтиловым эфиром) в моноглиме (в 2560 раз) и в диглиме (в 11 400 раз). Этилирование натриевого производного бутирофенона ( $0,13$  моль·

*Таблица 5.21.* Относительные константы скорости алкилирования натриевого производного диэтилового эфира *n*-бутилмалоновой кислоты 1-бромбутаном в бензоле при 25 °С в присутствии различных добавок [350]

Добавляемый агент, сольватирующий катионы ( $0,648$ моль·л <sup>-1</sup> )	$k_2^{\text{отн}}$
Без добавок (в бензоле)	1
Тетрагидрофуран	1,1
Ацетон	1,3
Этанол	4,4
1,2-Диметоксиэтан	6,4 <sup>a</sup>
	18
N,N-Диметилформамид	19
	30
Гексаметилфосфотриамид <sup>b</sup>	54

<sup>a</sup> В чистом 1,2-диметоксиэтано ( $8,7$  моль·л<sup>-1</sup>) реакция протекает в 80 раз быстрее, чем в бензоле.

<sup>b</sup> Добавлено только  $0,324$  моль·л<sup>-1</sup>.

·л<sup>-1</sup>) бромэтаном ( $1,6$  моль·л<sup>-1</sup>) в диглиме при 30 °С завершается на 75% в течение 152 с, тогда как в диэтиловом эфире такая же степень этилирования достигается только через 234 ч [353]. Эти данные снова можно объяснить специфической сольватацией катиона в ассоциатах енолята натрия. Реакционная способность енолятов по отношению к бромэтану возрастает в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ , что соответствует уменьшению плотности заряда в катионах [353].

Наконец, реакционную способность анионов можно повысить путем связывания соответствующего катиона в комплекс с макро(поли)циклическими лигандами [643]. Органические соединения, в молекулах которых имеются жесткие полости, по размерам не уступающие по крайней мере небольшим катионам (и анионам), называют *кавитандами* [644]. Связывание катиона такими макро(поли)циклическими лигандами приводит к диссоциации ионной пары и к сольubilизации соли. Образование комплексов с липофильными органическими лигандами превращает небольшие катионы в объемистые липофильные сложные катионы, обладающие значительно более высокой раствори-

мостью в слабополярных органических растворителях\*. Таким образом, увеличение скорости реакции, индуцированное специфически связывающими катион лигандами, обусловлено как повышением реакционной способности аниона, так и увеличением концентрации реагента.

Реакции (5.127)—(5.131) представляют собой общие примеры активации аниона путем связывания катиона в различные комплексы. К числу специфических агентов, образующих с катионами полидентатные комплексы, относятся:

а) линейные *поданды*, например диалкиловые эфиры олигоэтиленгликолей («глимы»), изученные Фегтлем и др.; см. реакцию (5.127) [345];

б) циклические *коронанды*, например краун-эфиры, открытые Педерсеном в 1967 г. [343]; см. реакцию (5.128) [348, 645—647];

в) макроби- и трициклические соединения, имеющие близкую к сферической форму и называемые *криптандами*, которые впервые были изучены Леном и др. в 1969 г. [344, 648]; см. реакции (5.129) и (5.130). В последней реакции при связывании иона аммония большую роль может играть и способность макротрициклического лиганда выполнять функции акцептора водородных связей [349, 648];

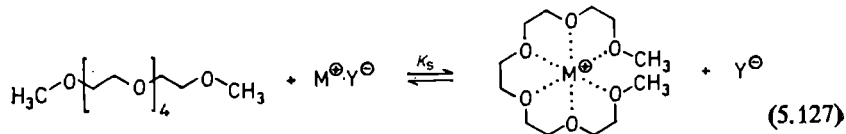
г) циклические *сферанды*, впервые изученные Крамом и др. в 1979 г. [644, 649]; см. реакцию (5.131).

Наружная поверхность этих комплексов с катионами липофильна, а катионы удерживаются внутри гидрофильной полости органических лигандов. В реакции (5.127) молекула подандов формирует полость в ходе комплексообразования за счет матричного эффекта. Константы устойчивости комплексов  $K_s$  возрастают в ряду поданды < коронанды < криптанды. Обычно  $K_s$  податов, коронатов и криптатов в метаноле равны приблизительно  $10^2$ — $10^4$ ,  $10^4$ — $10^5$  и  $10^6$ — $10^8$  соответственно [646]\*\*. Пу-

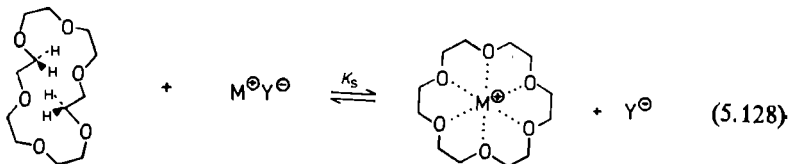
\* В двухфазных системах вода — органический растворитель липофильные связывающие катион лиганды смещают равновесное распределение солей в сторону органической фазы. Это явление лежит в основе *жидкость-жидкостного межфазного катализа*, обеспечивающего перенос водорастворимого реагента (соли) через границу раздела фаз в органическую фазу, где осуществляется гомогенная реакция, скорость которой может быть намного выше скорости соответствующей гетерогенной реакции. Обсуждение межфазного катализа не входит в тему этой книги; читатель может подробнее ознакомиться с межфазным катализом в хороших обзорах [656—658].

\*\* Следует отметить, что на связывание катионов макроциклическими лигандами также могут влиять растворители. Например, скорость диссоциации калий [2.2.2]криптата в растворителях-ДЭП возрастает при повышении донорного числа растворителя [650]. Кроме того, сами коронанды могут взаимодействовать с органическими растворителями [651]. Взаимодействия типа катион — растворитель и лиганд — растворитель могут оказывать влияние на образование катион-лигандных комплексов.

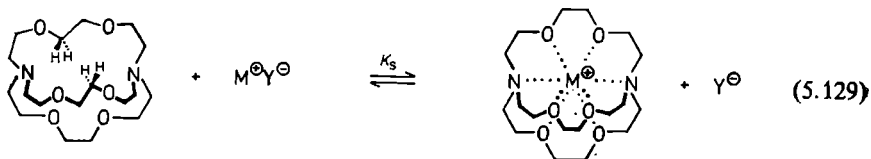
тем подбора соответствующего лиганда можно найти комплексообразующий агент, селективно связывающий данный катион. По экономическим соображениям для активации анионов чаще применяют простые и дешевые линейные глимы. Здесь будет упомянуто только несколько показательных примеров индуцированной кавитандами повышенной реакционной способности анионов.



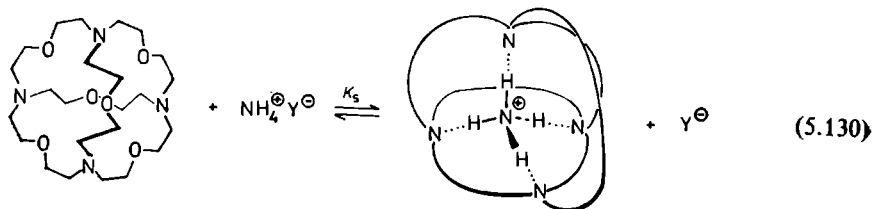
Пентаглим, линейный поданд



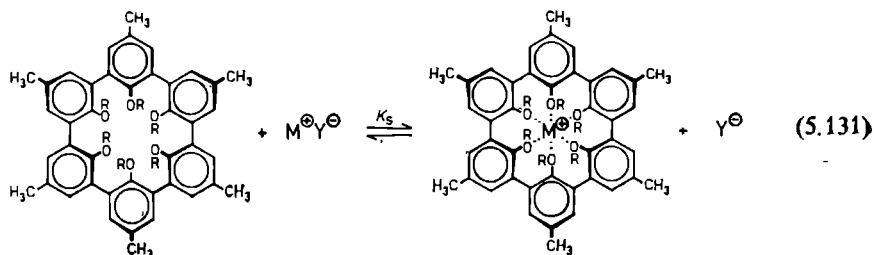
[18]Краун-6, циклический коронанд



[2.2.2] Криптанд, бициклический сферический криптанд



Трициклический сферический криптанд



Циклический сферанд

Угельстад и др. [354] изучали влияние подандов и коронандов на алкилирование ( $S_N2$ ) феноксида калия 1-бромбутаном в 1,4-диоксане ( $\epsilon_r = 2,2$ ). Оказалось, что добавление диметилового эфира тетраэтиленгликоля в концентрации, эквивалентной концентрации феноксид-иона, ускоряет реакцию по сравнению с чистым 1,4-диоксаном в 11 раз, а добавление такого же количества дициклогексил[18]крауна-6 ускоряет реакцию в 8700 раз.

Катализируемый основаниями гидролиз пространственно затрудненного метилмезитоата удается осуществить с выходом 100% в КОН—ДМСО при комнатной температуре, если проводить реакцию в присутствии [2.2.2]криптанда, связывающего в комплекс катионы калия [652].

Лиотта и др. [282, 355, 356, 359] изучали химию так называемых «голых анионов»\*, т. е. слабо сольватированных фторид-, цианид- и ацетат-ионов, сольублизированных в виде калиевых солей в ацетонитриле или бензоле в присутствии [18]крауна-6. Реакционную способность таких голых анионов исследовали в реакциях с галогеналканами. В зависимости от строения последних реакция приводит к продуктам замещения и (или) элиминирования. Сольублизированные фторид-ионы являются мощными нуклеофилами и сильными основаниями, а сольублизированные цианид- и ацетат-ионы представляют собой довольно эффективные нуклеофилы, но сравнительно слабые основания. Сольватируя катионы с помощью краун-эфиров, можно получать с хорошими выходами различные фторалканы [282, 355] и нитрилы [356, 361]. Карбоксилат-ионы обычно считают слабыми нуклеофилами, но комплекс ацетата калия с [18]крауном-6 (называемый также «голым ацетатом») легко реагирует в ацетонитриле с галогеналканами, образуя соответствующие сложные эфиры [359, 360]. В присутствии [18]крауна-6 заметно повышается и нуклеофильная реакционная способность нитрит-иона, что позволяет с хорошим выходом получать нитросоединения из галогеналканов [361].

Краун-эфиры повышают также нуклеофильную реакционную способность других анионов  $X^\ominus$  в реакциях с участием  $K^+X^\ominus$  ( $X^\ominus = Br^\ominus, I^\ominus, NO_2^\ominus, CH_3O^\ominus$ ) [357, 358]. Монтанари и др. [653] изучали сравнительное влияние фосфониевых солей, коронандов и криптандов на  $S_N2$ -реакции *n*-октилметансульфоната с различными нуклеофилами в хлорбензоле.

Макро (поли)циклические лиганды ускоряют не только реакции нуклеофильного замещения, но и многие другие; соответ-

---

\* В растворах совершенно несольватированные «голые анионы» не удается получить в присутствии коронандов или даже криптандов в качестве связывающих катионы агентов. Даже в этом случае наблюдается образование комплексных ионных пар [646]. Полностью несольватированные «голые анионы» могут существовать только в газовой фазе (см. разд. 5.2).

ствующие примеры можно найти в недавно опубликованных обзорах [346—348, 362, 643, 645—647].

С другой стороны, связывание катиона в комплекс затрудняет реакции, течению которых способствуют катионы [648]. Примерами могут служить восстановление карбонильных соединений гидридами металлов [654] и реакции присоединения литий-органических соединений [655]. Отсюда, в частности, следует, что важной стадией таких реакций является взаимодействие между карбонильной группой и катионом.

В заключение можно еще раз подчеркнуть, что агенты, специфически сольватирующие катионы (растворители-ДЭП и в особенности кавитанды), оказались чрезвычайно полезными в синтетической органической химии.

### 5.5.6. Влияние растворителей на реакционную способность амбидентных анионов

*Амбидентными* называют мезомерные анионы, являющиеся нуклеофильными агентами и имеющие по меньшей мере два реакционноспособных центра, причем отрицательный заряд в значи-

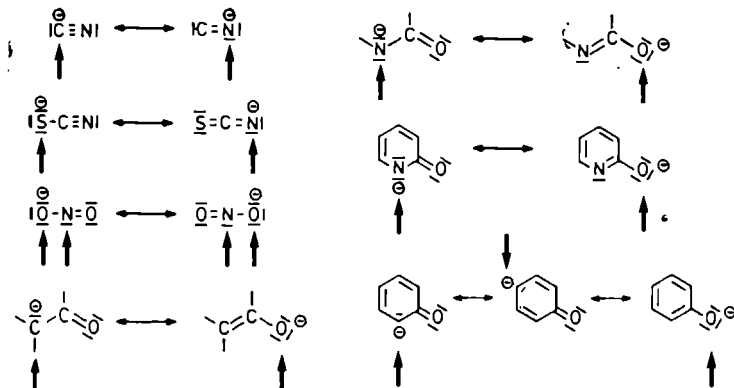


Рис. 5.17. Некоторые амбидентные (амбифункциональные) анионы. Стрелки указывают на реакционноспособные центры, которые могут взаимодействовать с электрофильными агентами.

тельной степени разделен между этими центрами\*. В реакциях нуклеофильного замещения с электрофильными агентами амбидентные катионы способны образовывать продукты двух типов\*\*. К числу таких анионов относятся еноляты 1,3-дикарбонильных

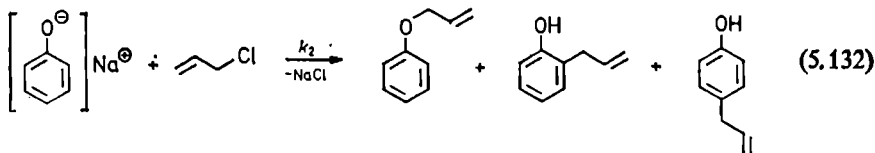
\* Термин *амбидентный анион* предложен Корнблумом [363]. Гомпер предложил называть такие анионы *амбифункциональными* [364, 367]. В принципе такое же определение можно дать и *амбидентным катионам*, однако влияние растворителей на их двойственную реакционную способность пока еще в достаточной мере не изучено [368].

\*\* Если в результате реакции могут образоваться два (или более) струк-

соединений, феноксид-, цианид-, тиоцианид- и нитрит-ионы, анионы нитросоединений, оксимов, амидов, анионы гетероциклических ароматических соединений (например, пиррола, гидроксипиридинов, гидроксипиримидинов) и т. д. (рис. 5.17).

Если реакция замещения контролируется кинетически, то состав продуктов реакции определяется относительной нуклеофильностью каждого из электронодонорных атомов амбидентного аниона по отношению к данному электрофильному агенту. На ход реакции влияют многие факторы (в том числе природа противоиона и других присутствующих в реакционной смеси веществ, концентрации, температура, давление, структура уходящей группы и алкилирующего агента), а растворитель играет определяющую роль в ориентации электрофильного агента; эта проблема обсуждается в обзорах [364—367, 367а, 367б]. Еще в 1923 г. Кляйзен отмечал, что в реакции фенола с 3-бромпропеном в присутствии карбоната калия относительные количества образующихся продуктов О- и С-алкилирования зависят от растворителя, используемого в качестве реакционной среды [369]. В ацетоне образуется главным образом аллилфениловый эфир, а в растворителе типа бензола или толуола основным продуктом реакции является *o*-аллилфенол [369].

В табл. 5.22 приведен ряд примеров влияния растворителей на О- и С-алкилирование арилоксидов; эти данные заимствованы из работ Корнблюма и др., посвященных изучению реакций алкилирования феноксидов и  $\beta$ -нафтоксидов [370, 371].



Влияние растворителей на ориентацию электрофильного агента в протонных средах интерпретировалось как преимущественная инактивация более электроотрицательного атома за счет специфической сольватации с участием водородных связей\*. Как показывают приведенные в табл. 5.22 данные, по мере возрастания протоннодонорной способности протонных растворителей направление реакции постепенно смещается в сторону

турных изомеров, то такую реакцию называют региоселективной. Например, из амбидентного нуклеофильного реагента  $\text{NCO}^-$  обычно образуются только изоцианаты  $\text{RNCO}$  и не образуются изомерные цианаты  $\text{ROCN}$ .

\* Такое экранирование протонным растворителем центра амбидентного аниона с максимальной электронной плотностью, затрудняющее реакцию с участием этого центра, Корнблюм назвал «селективной сольватацией» [370]. Чтобы отличать такие эффекты от селективной сольватации ионов или биполярных молекул в бинарных смесях растворителей (см. разд. 2.4), здесь предпочтительно будет использоваться термин «специфическая сольватация».

С-алкилирования (например, в ряду  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ). В среде очень эффективного донора протонов 2,2,2-трифторэтанола выход С-алкилированных изомеров достигает 42 и 85% соответственно. Благодаря образованию водородных связей протонные растворители селективно и очень эффективно сольватируют центр с максимальной электронной плотностью, в результате чего доступность этого центра снижается.

Таблица 5.22. Относительные количества продуктов О- и С-алкилирования, образующихся в реакциях феноксида и β-нафтоксида натрия с галогеналканами при комнатной температуре [370, 371]

Растворители	Продукт О-алкилиро- вания, %	Продукт С-алкилиро- вания <sup>а</sup> , %
<i>а) Реакция (5.132) феноксида натрия с 3-хлорпропеном</i>		
1,4-Диоксан	100	0
трет-Бутанол	100	0
Этанол	100	0
Метанол	100	0
N, N-Диметилформамид	100	0
Тетрагидрофуран	96	0
Вода	49	41
2,2,2-Трифторэтанол <sup>б</sup>	37	42
Фенол <sup>б</sup>	22	78
<i>б) Реакция β-нафтоксида натрия с (бромметил)бензолом</i>		
N,N-Диметилформамид	97	0
Диметилсульфоксид	95	0
1,2-Диметоксиэтан	70	22
Тетрагидрофуран	60	36
Метанол	57	34
Этанол	52	28
Вода	10	84
2,2,2-Трифторэтанол	7	85

<sup>а</sup> Включая продукты диалкилирования.

<sup>б</sup> Реакция с 3-бромпропеном.

<sup>в</sup> При 43 °С.

ется и замещение при другом электронодонорном атоме (в данном случае атоме углерода) может успешно конкурировать с замещением у атома кислорода. Такой эффект протонных растворителей наблюдается и в случае других амбидентных анионов. Например, при алкилировании енолятов ацетоуксусного эфира выход продукта О-алкилирования резко падает при переходе от биполярных растворителей-НДВС к протонным растворителям типа спиртов [372]. На направление реакции оказывают большое влияние даже относительно небольшие количества протонных растворителей. Так, при алкилировании енолята ацетоуксусного эфира этилтозилатом в гексаметилфосфотриамиде добавление даже эквимолярного количества протонного растворителя, например воды или трет-бутанола, значительно сни-

жает степень О-алкилирования [373]. В протонных растворителях повышение давления способствует специфической сольватации более электроотрицательного центра и таким путем повышению степени алкилирования другого, менее электроотрицательного центра [378].

В биполярных растворителях-НДВС (например, в  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ; см. табл. 5.22) из-за отсутствия специфической сольватации тенденция к осуществлению реакции в центре с максимальной электронной плотностью возрастает. Так, при алкилировании енолятов 1,3-дикарбонильных соединений выход продукта О-алкилирования максимален в гексаметилфосфотриамиде и остается очень высоким в биполярных растворителях-НДВС амидной природы [372—375].

В растворителях, слабо сольватирующих катионы, вероятность реакции в том или ином центре амбидентного аниона заметно зависит и от степени ассоциации с соответствующим катионом. В недиссоциирующих растворителях катион с большей вероятностью будет связываться координационной связью с наиболее электроотрицательным атомом амбидентного аниона, что в свою очередь приведет к затруднению реакции в этом центре. Как показывают приведенные в табл. 5.22 результаты изучения алкилирования  $\beta$ -нафтоксида натрия, экранирование электроотрицательного атома кислорода, обусловленное его ассоциацией с катионом натрия, приводит к повышению степени С-алкилирования в апротонных недиссоциирующих растворителях типа 1,2-диметоксиэтана ( $\epsilon_r=7,2$ ) и тетрагидрофурана ( $\epsilon_r=7,6$ ) по сравнению с биполярными растворителями-НДВС. Алкилированию менее электроотрицательного центра может способствовать также избыток катиона  $\text{M}^+$ , подавляющий диссоциацию амбидентных ионных пар. Исключением являются еноляты лития 1,3-дикарбонильных соединений, для которых характерна ярко выраженная тенденция к О-алкилированию (особенно по сравнению с енолятами натрия) при отсутствии существенных эффектов растворителей (например, при замене ТГФ на ДМФА) [659]. Тенденцию енолятов лития к О-алкилированию объясняли, во-первых, влиянием уходящей группы ( $\text{Li}^+$ ) и, во-вторых, собственными свойствами ионных пар типа енолятов лития [659].

Диссоциации ионных пар амбидентных енолятов щелочных металлов, приводящей к повышению степени О-алкилирования, могут способствовать не только диссоциирующие растворители, но и агенты, специфически сольватирующие катионы. Для этих целей используются растворители-ДЭП (например, ДМФА и ДМСО; см. табл. 5.22, б) или макро(поли)циклические лиганды, например коронанды (краун-эфиры) или криптанды [376, 377, 660]. Так, при алкилировании  $\beta$ -нафтоксида натрия (бромметил)бензолом или иодметаном в тетрагидрофуране или бензоле



в присутствии бензо[18]краун-6 образуется с высоким выходом продукт О-алкилирования [660]. Напротив, в диссоциирующих растворителях типа N,N-диметилформамида или ацетонитрила краун-эфиры не влияют на отношение количеств продуктов О- и С-алкилирования [660].

Недавно опубликованы результаты систематического изучения влияния связывания в ионные пары на алкилирование синтезированных заранее 2,4-пентандионатов щелочных металлов в диметилсульфоксидном растворе [661]. Показано также, что высокое давление способствует разрушению ионных пар, образованию свободных амбидентных анионов и повышению степени О-алкилирования в растворителях-НДВС [378].

Резюмируя можно сказать, что в случае 1,3-дикарбонильных соединений степень О-алкилирования тем выше, чем свободнее во всех отношениях амбидентный анион [365]. Поэтому, если возникает необходимость получить продукт О-алкилирования, следует применять диссоциирующие и биполярные растворители-НДВС, например N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, а лучше всего гексаметилфосфотриамид. Если же желательно получить продукт С-алкилирования, то наилучшие результаты будут достигнуты в протонных растворителях, например в воде, фторированных спиртах или (при алкилировании фенолов) в исходном феноле [365].

Учитывая, что сольватация амбидентных анионов в активированных комплексах может существенно отличаться от сольватации свободных анионов, более убедительным представляется другое объяснение влияния растворителей на направленность реакции, основанное на концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [275] (см. также разд. 3.3.2) [366]. В амбидентных анионах менее электроотрицательный и более поляризуемый электронодонорный атом обычно является более мягким основанием, в то время как более электроотрицательный атом проявляет свойства жесткого основания Льюиса. Так, в енолят-анионах атомы кислорода и углерода являются жесткими и мягкими основаниями соответственно, в тиоцианат-анионе атомы азота и серы обладают свойствами жесткого и мягкого оснований соответственно и т. д. Направление реакции можно предугадать, если учесть мягкость (или жесткость) электрофильного агента. В протонных растворителях два нуклеофильных центра амбидентного аниона должны реагировать с двумя электрофильными агентами — протонным растворителем и реагентом RX, причем протонный растворитель является жесткой кислотой\*, а RX — мягкой. Следовательно, в протонных средах

---

\* При образовании водородной связи атом водорода ведет себя как жесткая льюисова кислота.

более мягкий из двух нуклеофильных атомов (С по сравнению с О, N по сравнению с О, S по сравнению с N) должен реагировать преимущественно с более мягкой кислотой  $RX$ .

Можно далее предположить, что в недиссоциирующих растворителях-НДВС жесткие катионы (катионы щелочных металлов) должны ассоциироваться преимущественно с жестким центром активированного комплекса, образующегося из  $RX$  и амбидентной ионной пары, а реагент  $RX$  — с его мягким центром [366]. При повышении жесткости противоиона (плотности заряда) степень С-алкилирования должна возрасти в растворителях-НДВС и снижаться при включении растворителя в ионную пару. Действительно, степень С-этилирования енолятов типа  $M^{\oplus}$  (этил-ацетоацетат)<sup>⊕</sup> в диметилсульфоксиде или гексаметилфосфотриамиде повышается в зависимости от природы катиона  $M^{\oplus}$  в ряду  $R_4N^{\oplus} < Cs^{\oplus} < K^{\oplus} < Na^{\oplus} < Li^{\oplus}$  [373].

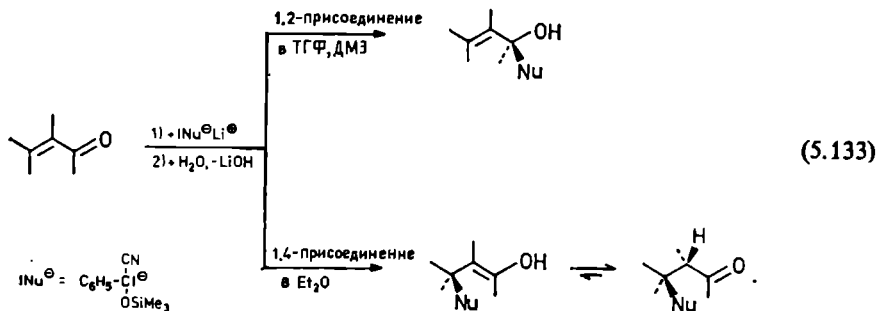
В газовой фазе реакция этил-катионов  $C_2H_5^{\oplus}$  с амбидентным пентандионом-2,4 (который в газовой фазе при 25°C енолизovan на 92%) протекает преимущественно (>95%) путем алкилирования жесткого кислородного атома, а не более мягкого атома углерода, как предсказывает теория ЖМКО [662].

Теоретическое объяснение концепции ЖМКО с использованием квантовомеханической теории возмущений дал Клоппман [379]. Он показал, что если учитывать влияние растворителя на мягкость и жесткость, то мягкость данной льюисовой кислоты (электроноакцепторного атома) определяется энергией нижней занятой орбитали, а мягкость льюисова основания (электронодонорного атома) — энергией высшей занятой орбитали. В недавно опубликованной работе Гомппера и др. [367] обсуждены границы применимости концепции ЖМКО к изучению реакционной способности амбидентных анионов. Предлагался и альтернативный подход к количественному описанию двойственной реакционной способности амбидентных анионов по отношению к электрофильным агентам («принцип аллополяризации»); в этом подходе в качестве определяющих параметров используются так называемые факторы селективности  $S_f = Q_x/Q_y$  (здесь  $Q_x$  и  $Q_y$  — выходы продуктов реакций с центрами X и Y амбидентного аниона соответственно) и коэффициенты полярности  $P = I_x/I_y$  (где  $I_x$  и  $I_y$  — вычисленные методом молекулярных орбиталей плотности зарядов в центрах X и Y).

Существуют и аналогичные амбидентным анионам амбидентные катионы, однако влияние растворителей на двойственную реакционную способность последних в реакциях с нуклеофильными агентами в достаточной мере не изучено (см. соответствующий обзор [368]).

Интересный пример влияния растворителей на двойственную электрофильную реакционную способность неявных катионов

приведен в работе Хёнига и др. [663]. Амбидентные электрофильные  $\alpha$ -еноны реагируют с нуклеофилами, например с анионом O-(триметилсилил)циангидрина бензальдегида ( $\text{Nu}^\ominus$ ), в диэтиловом эфире только путем 1,4-присоединения. Напротив, в тетрагидрофуране (ТГФ) или 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) преимущественно образуется продукт 1,2-присоединения; наконец, в гексаметилфосфотриамиде или в присутствии [12]краун-4 образуется только аддукт последнего типа:

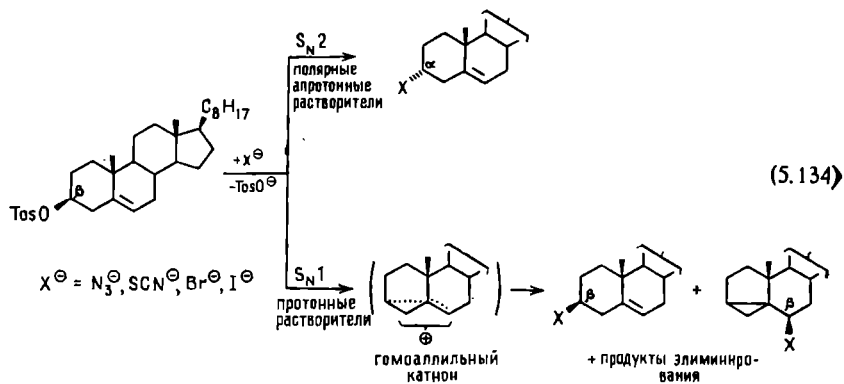


Такой впечатляющий эффект растворителя является результатом того, что модифицированная комплексом  $\alpha$ -енон— $\text{Li}^\ominus$  ионная пара  $\text{Li}^\ominus\text{Nu}^\ominus$  в диэтиловом эфире существует как контактная пара, а в ТГФ или ДМЭ — как сольватно-разделенная ионная пара [663].

### 5.5.7. Влияние растворителей на механизмы и стереохимию органических реакций

Продолжая обсуждение двойственной реакционной способности амбидентных анионов (см. предыдущий раздел), приведем примеры различных реакций, механизм которых (а обычно и связанная с ним стереохимия) существенно меняется при переходе от одного растворителя к другому. Эти примеры призваны продемонстрировать тот факт, что путем подбора соответствующего растворителя реакцию можно направить в основном по одному из двух или более возможных путей, что, разумеется, имеет большое значение в препаративной органической химии. В этой связи следует подчеркнуть, что разница в энергии Гиббса активации между альтернативными путями одной и той же реакции может быть очень мала. Для изменения соотношения между количествами продуктов реакции от 90 : 10 до 10 : 90 достаточно менее 12 кДж·моль<sup>-1</sup> (3 ккал·моль<sup>-1</sup>) энергии активации, поэтому подбор соответствующей реакционной среды часто может обеспечить протекание реакции в нужном направлении.

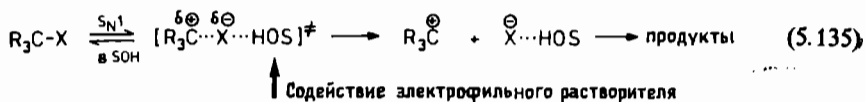
Стереохимия реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода зависит от механизма этой реакции ( $S_N1$ ,  $S_N2$  или  $S_Ni$ ), на который, как уже упоминалось (см. разд. 5.3.1 и 5.5.1), влияет природа растворителя. Суть заключается в том, что в отличие от биполярных растворителей-НДВС протонные растворители снижают нуклеофильность анионов и одновременно способствуют ионизации поляризованных связей, поэтому, варьируя природу растворителя, можно направить данную реакцию по механизму  $S_N1$  или  $S_N2$ . В этом отношении интересным примером может служить реакция (5.134) [380]. При нуклеофильном замещении тозилксигруппы холестерилтозилата в биполярных растворителях-НДВС (например,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ) происходит обращение конфигурации и преимущественно образуется  $3\alpha$ -производное. Напротив, в протонных растворителях (например,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCONHCH}_3$ ) образуется смесь  $3\beta$ - и  $3,5$ -цикло- $6\beta$ -производных, что согласуется с механизмом  $S_N1$ , осуществляющимся с участием промежуточного гомоаллильного карбениевого иона. В то же время замена протонного растворителя на биполярный растворитель-НДВС никогда не подавляет полностью  $S_N1$ -реакцию [380].



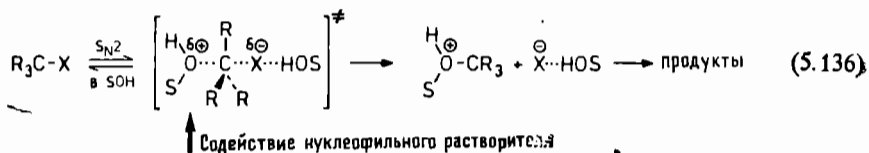
Изучение зависимости скорости сольволиза по механизмам  $S_N1$  и  $S_N2$  от природы электрофильных (АЭП) и нуклеофильных (ДЭП) растворителей позволило предположить, что такие реакции осуществляются по особому механизму, названному « $S_N2$  (промежуточным)» [664, 665].

$S_N1$ -реакции вторичных и третичных соединений типа  $\text{R}_3\text{C}-\text{X}$  (например, адамантил-2-тозилата [665], трет-бутилгептафторбутирата [666]) осуществляются с участием активированных комплексов, имеющих ярко выраженный характер карбениевых ионов; из таких активированных комплексов затем образуются

промежуточные ионные пары. Обладающие электрофильными свойствами протонные растворители SOH связываются водородной связью с уходящей группой X и тем самым ускоряют такие реакции, тогда как нуклеофильность растворителя практически не сказывается на их скорости:



По сравнению с  $S_N1$ -реакциями  $S_N2$ -реакции первичных и вторичных соединений  $R_3C-X$  ускоряются еще и за счет нуклеофильной атаки растворителя со стороны, обратной уходящей группе, в результате чего уменьшается карбениевый характер активированного комплекса. Протекающие по такому согласованному механизму  $S_N2$ -реакции называют также « $S_N2$  (одноступенчатыми)» [665]. К ним относится большое число реакций с содействием нуклеофильного растворителя, в том числе классические  $S_N2$ -реакции, на которые нуклеофильность растворителя оказывает очень большое влияние (например, реакции метилтозилата), а также такие реакции, активированный комплекс которых сходен с карбениевым ионом; последние (например, реакции пропил-2-тозилата) почти не зависят от нуклеофильности растворителя. Эти  $S_N2$ -реакции сольволиза следует рассматривать скорее как ряд различных реакций промежуточного типа, а не как осуществляющиеся в разной степени параллельные превращения по механизмам  $S_N1$  и  $S_N2$ . Объяснить постепенную градацию механизма реакций, в частности, призван механизм « $S_N2$  (промежуточный)» [664, 665]. В этом механизме активированный комплекс аналогичен активированному комплексу механизма  $S_N2$  (одноступенчатый) и представляет собой сольватированную нуклеофильным растворителем ионную пару, в которой атом углерода имеет координационное число 5. Связь между растворителем и карбкатионом здесь носит ковалентный характер [см. реакцию (5.136)].



Гетеролизу связи между атомом углерода и уходящей группой в  $R_3C-X$  содействуют нуклеофильные растворители, причем

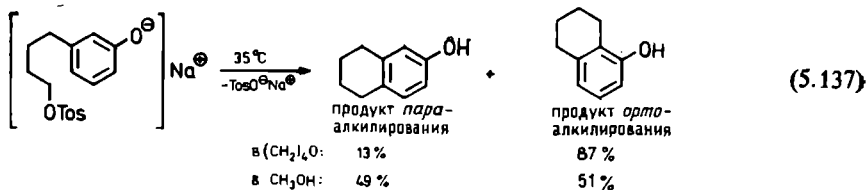
степень этого содействия зависит от природы растворителя, возрастая в ряду  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH} < \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} < \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{HCO}_2\text{H} < \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  [665]. Если имеются свидетельства в пользу образования промежуточного соединения или ускорения реакции под влиянием нуклеофильного растворителя, то соответствующий механизм можно считать « $\text{S}_\text{N}2$  (промежуточным)». Примеры постепенного изменения механизма от  $\text{S}_\text{N}2$  (одноступенчатого) до  $\text{S}_\text{N}2$  (промежуточного) и далее до  $\text{S}_\text{N}1$  приведены в работе [665].

Механизм типа « $\text{S}_\text{N}2$  (промежуточный)» вызвал ряд критических замечаний (см., например, работы [667, 668] и цитированную литературу). Можно предложить альтернативный механизм, включающий гетеролиз связи  $\text{R}_3\text{C}-\text{X}$  и образование соответствующей ионной пары с последующей определяющей скоростью реакции нуклеофильной атаки растворителя. В этом случае обратный распад комплекса на реагенты будет происходить быстрее, чем нуклеофильная атака с образованием продуктов реакции. Так, сольволиз вторичных 1-арилэтилтозилатов  $\text{ArCH}(\text{OTos})\text{CH}_3$  можно объяснить и в рамках механизма с участием ионной пары, в котором главную роль играет атака нуклеофильным растворителем на ионную пару [667]. В менее нуклеофильных растворителях эта атака определяет скорость реакции, в то время как атака более нуклеофильным растворителем осуществляется очень быстро и скорость реакции зависит от предыдущей стадии ионизации  $\text{R}_3\text{C}-\text{X}$ . Следует отметить, однако, что в общем случае ионная пара взаимодействует с растворителем неспецифично (т. е. не путем ковалентного связывания одной молекулы нуклеофильного растворителя) и, следовательно, механизм « $\text{S}_\text{N}2$  (промежуточный)» здесь не реализуется [667].

Объективно трудно доказать или опровергнуть « $\text{S}_\text{N}2$  (промежуточный)» или ион-парный механизм реакций сольволиза типа  $\text{S}_\text{N}2$ . Ола и др. [669] считают, что «активированный комплекс, отвечающий механизму  $\text{S}_\text{N}2$  (промежуточный)» правильнее всего описывать как трехвалентный карбокатион, сольватированный, с одной стороны, отрицательно заряженным нуклеофилом, а с другой — уходящей группой». Согласно же мнению Тидуэлла и др. [667], «в таком объяснении недооценивается ковалентный характер взаимодействия растворителя с карбокатионом и функционально система становится подобной ионной паре» [667].

Показано, что в реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения натриевой соли 4-(3-гидроксифенил)бутилтозилата (5.137) относительные количества продуктов *орто*- и *пара*-алкилирования зависят от природы растворителя [381]. Как правило, повышение полярности растворителя способствует повышению выхода продукта *орто*-алкилирования. Этот эффект

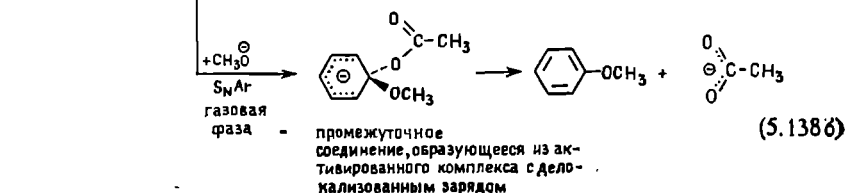
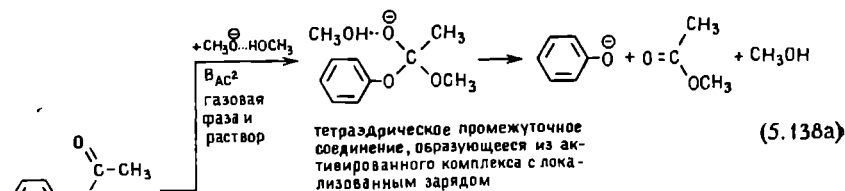
объясняли особенностями ассоциации иона металла с феноксид-ионом в различных растворителях [381].



В реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения  $\alpha, \beta$ -ненасыщенного циклогексенонтозилата отношение выходов продуктов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -алкилирования также можно регулировать путем подбора соответствующего растворителя. Необходимому  $\gamma$ -алкилированию (завершающей стадии в полном синтезе сесквитерпена  $\beta$ -ветивона) благоприятствует  $\text{NaOH}$  в водном  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ , в то время как в системе  $(\text{CH}_3)_3\text{COK} - (\text{CH}_3)_3\text{CON}$  преимущественно осуществляется  $\alpha$ -алкилирование [670].

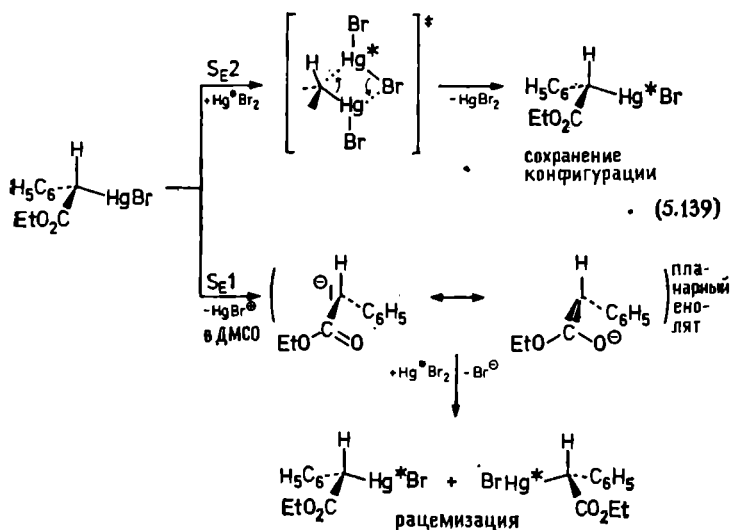
Изучение реакции ацетата с метоксид-ионом в газовой фазе показало, что присоединение даже одной молекулы растворителя к нуклеофильному агенту может резко изменять направление реакции [671, 672]. Известно, что щелочной гидролиз сложных эфиров в растворах протекает путем атаки нуклеофильного агента на карбонильный атом углерода (в результате чего образуется тетраэдрическое промежуточное соединение) с последующим расщеплением связи ацил—кислород (механизм  $\text{V}_{\text{AC}2}$ ); см. реакцию (5.138а).

Напротив, в газовой фазе реакция протекает преимущественно по механизму нуклеофильного ароматического замещения



согласно уравнению (5.1386)! Если же в газовой фазе образовались частично сольватированные нуклеофилы, например  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus \cdots \text{HOCH}_3$ , то они реагируют с фенилацетатом по механизму  $\text{V}_{\text{AC}2}$ . В газовой фазе активированные комплексы с делокализованным зарядом типа образующихся в  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ag}$ -реакции, очевидно, имеют более низкий барьер активации, чем комплексы с локализованным зарядом, которые превращаются в тетраэдрические промежуточные соединения, типичные для механизма  $\text{V}_{\text{AC}2}$ . Эти промежуточные соединения могут стабилизироваться за счет образования водородной связи с молекулой протонного растворителя, чему способствует частичный перенос отрицательного заряда на атом кислорода карбонильной группы. Для изменения механизма реакции с  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ag}$  на  $\text{V}_{\text{AC}2}$  достаточно присоединения к нуклеофилу даже одной молекулы растворителя-ДВС [671].

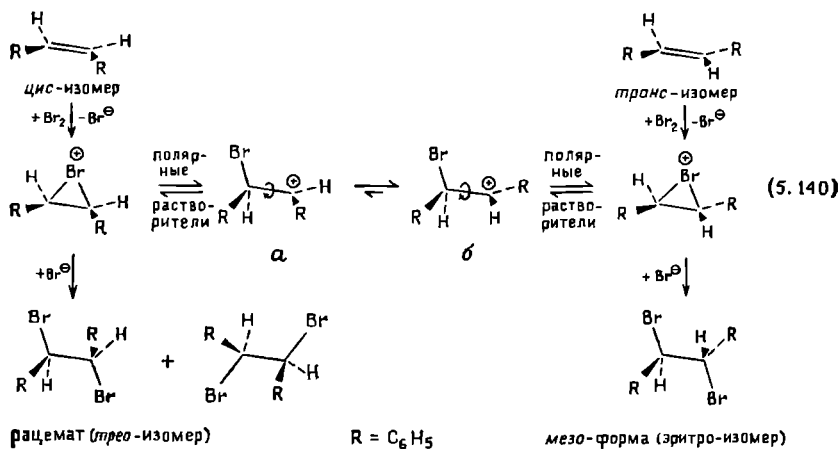
Растворитель может оказывать влияние и на механизм и стереохимическую направленность реакций электрофильного замещения при насыщенном атоме углерода ( $\text{S}_{\text{E}1}$ ,  $\text{S}_{\text{E}2}$  или  $\text{S}_{\text{E}i}$ ) [337, 382, 383]. Как показали Реутов и др. [384], Хьюз и Ингольд [385] и Петросян [673], влияние растворителей особенно заметно в реакциях электрофильного замещения с участием ртутиорганических соединений. Так, реакция изотопного обмена между бромидом ( $\alpha$ -этоксикарбонил)бензилртути и бромидом радиоактивного изотопа ртути (5.139) в безводном диметилсульфоксиде имеет первый порядок по ртутиорганическому соединению и нулевой — по  $\text{Hg}^*\text{Br}_2$  ( $\text{Hg}^* = {}^{203}\text{Hg}$ ) и сопровождается





полной рацемизацией оптически активного исходного соединения [384, 385]. Эти данные согласуются с механизмом  $S_E1$ . На примере этой реакции впервые было обнаружено, что реакции с участием ртутьорганических соединений могут протекать по механизму  $S_E1$ . Ионизацию связи  $C-Hg$  облегчает специфическая сольватация уходящей группы:  $(CH_3)_2S=O \rightarrow HgBr^+$ . Однако если эта же реакция осуществляется в водном ацетоне, водном этаноле или пиридине, то она имеет второй порядок и протекает с сохранением конфигурации. Считается, что в этих растворителях реакция имеет механизм  $S_E2$ . После опубликования работ Реутова [384] и Хьюза и Ингольда [385] было установлено, что растворитель может вызывать изменение механизма других реакций металлоорганических соединений, в особенности ртутьорганических [337, 338, 382, 383], а также оловоорганических [674].

При электрофильном присоединении галогенов к алкенам полярность среды сильно влияет не только на скорость реакции [79—81] [см. реакцию (5.29) в разд. 5.3.2], но и на ее стереохимию [79, 386—388]. Например, как показывают приведенные в табл. 5.23 данные, стереоспецифичность присоединения брома к *цис*- и *транс*-стильбенам [реакция (5.140)] зависит от природы растворителя [79, 386]. В неполярных растворителях, например в  $CS_2$  или  $CCl_4$ , бром весьма стереоспецифично присоединяется к *цис*- и *транс*-стильбенам, образуя преимущественно рацемический дибромдифенилэтан (81,4%) и *мезо*-дибромдифенилэтан (94,5%) соответственно; в полярных растворителях в



обоих случаях степень стереоспецифичности намного ниже. Аналогичные результаты получены при изучении реакции присоеди-

нения брома к 1-фенилпропену [387]. Эти результаты можно объяснить в рамках механизма (5.140), включающего образование в качестве промежуточных соединений как этенбромониевых (симметричных и несимметричных), так и  $\alpha$ -бромкарбениевых ионов. Наблюдаемое в эксперименте влияние растворителя на стереохимию этой реакции может быть результатом различной склонности к сольватации находящихся в равновесии бро-

Таблица 5.23. Стереоспецифичность электрофильного присоединения брома к *цис*- и *транс*-стильбенам при 0 °С в отсутствие света [79, 386]; см. реакция (5.29) и (5.140)

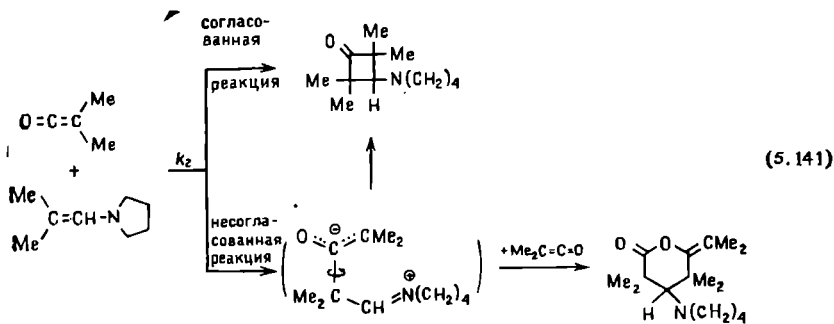
Растворитель	Выход <sup>a</sup> рацемического 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана, %	
	из <i>цис</i> -стильбена	из <i>транс</i> -стильбена
Дисульфид углерода	81,4	5,5
Тетрахлорметан	77,0	11,0
1,4-Диоксан	67,4	—
Этанол	52,0	—
Метилтрихлорацетат	51,0	21,0
Трихлорацетонитрил	34,0	18,5
Нитробензол	29,5	16,5

<sup>a</sup> Принято, что выход смеси рацемического и *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана во всех случаях равен 100%.

мониевого и карбениевого ионов, а именно смещения этого равновесия в сторону карбениевого иона при повышении полярности растворителя. Относительно высокую устойчивость бромониевого иона в неполярных растворителях можно объяснить «внутримолекулярной сольватацией» карбениевого иона соседним атомом брома. Напротив, в полярных растворителях более устойчив карбениевый ион, что создает возможность вращения вокруг его одинарной связи C—C ( $A \rightleftharpoons B$ ), особенно при повышенной температуре. Другими словами, уменьшение способности растворителя к нуклеофильной сольватации сопровождается повышением относительной устойчивости циклического бромониевого иона. Наблюдаемая в неполярных растворителях при низкой температуре повышенная стереоспецифичность электрофильного бромирования алкена может служить примером влияния растворителя и температуры на положение равновесия меж-

ду бромониевым и карбениевым ионами. Количественная оценка соответствующих эффектов выполнена Макманусом и Петерсоном [388]. Тот факт, что в полярных растворителях *рацемическое* и *мезо*-соединения образуются в неравных долях, хотя реакция, вероятно, протекает через промежуточный  $\alpha$ -бромкарбениевый ион, можно объяснить разной конформационной энергией ионов А и В. Ведущий к *мезо*-соединению конформер В [см. реакцию (5.140)] с точки зрения пространственных препятствий выгоднее конформера А. В общем случае полярность растворителя играет важную роль в стереохимической направленности реакций присоединения только к таким нетипичным олефинам, как стильбен, в котором соседняя фенильная группа может стабилизировать карбениевый ион. Присоединение галогенов к другим алкенам, например к диэтилфумарату или диэтилмалеату, протекает стереоспецифично и в полярных растворителях [79].

Реакционная среда может оказывать большое влияние на механизм и относительные выходы продуктов реакций циклоприсоединения и раскрытия кольца. В разд. 5.3.2 [102] и 5.3.3 [124] вкратце уже упоминались два примера такого влияния. При взаимодействии диметилкетена с енаминами, например с N-изобутилпирролидином, двухстадийная реакция с участием цвиттерионного интермедиата, приводящая преимущественно к  $\delta$ -метилена- $\delta$ -лактону (аддукту 2:1), конкурирует с согласованным присоединением, в результате которого образуется производное циклобутанона по реакции (5.141) [102]. В циклогексане 92% енамина реагирует по согласованному механизму и превращается в производное циклобутанона, а 8% енамина взаимодействует с диметилкетеном с участием цвиттерионного промежуточного соединения. Рост полярности растворителя сопро-



Растворитель	Циклогексан	$C_6H_6$	$C_6H_5Cl$	$CHCl_3$	$CH_3COCH_3$	$CH_3CN$
Согласованная реакция, %	92,0	79,4	72,8	62,3	52,1	43,0

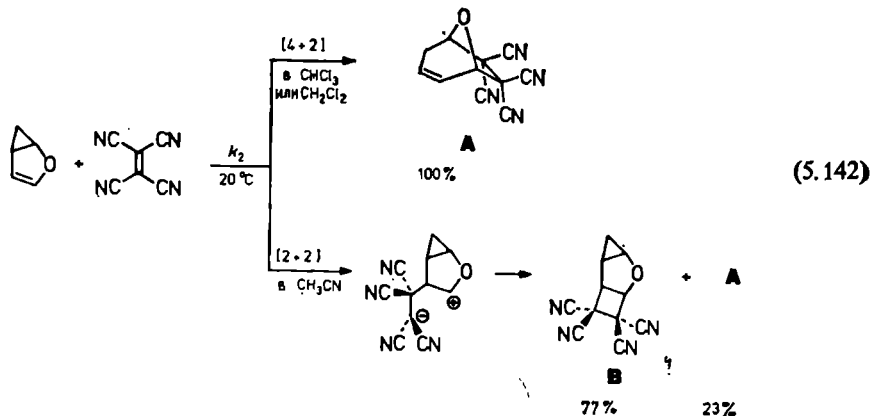
вождается увеличением вклада цвиттерионного пути реакции (до 57% в ацетонитриле) [102].

Интересный пример влияния растворителя на раскрытие кольца замещенного 3Н- $\Delta^1$ -пиразолина (образующегося при 1,3-биполярном циклоприсоединении диазометана к аллилбромиду) приведен в работе Кользакера и др. [675].

Стереоспецифичность реакции Дильса — Альдера между метилакрилатом и циклопентадиеном также в некоторой степени зависит от полярности растворителя [124]; см. реакцию (5.43) в разд. 5.3.3. Показано, что отношение *эндо*-аддукт/*экзо*-аддукт изменяется от 74 : 26 в триэтиламине до 88 : 12 в метаноле при температуре около 30°C. В этой реакции полярность растворителя влияет не только на отношение *эндо*-аддукт/*экзо*-аддукт, но и на выход побочного продукта *эндо*-дициклопентадиена [389]. Как и ожидалось, повышение полярности растворителя подавляет реакцию димеризации циклопентадиена [389].

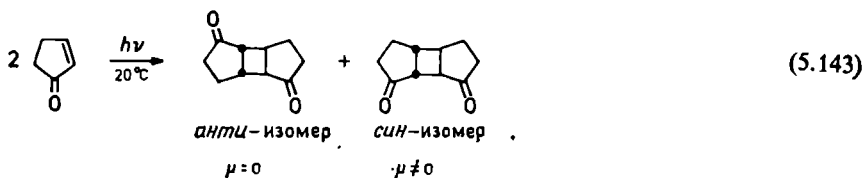
Растворитель оказывает большое влияние также на скорость и региоселективность реакций Дильса — Альдера другого типа между кетенаминалем  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  и 3-фенил-1,2,4,5-тетразином или замещенными 1,2,4-триазинами [676]. В растворителях-НДВС повышение полярности среды сопровождается уменьшением отношения региоизомеров «орто»-аддукт/«мета»-аддукт [676].

В работах [677—679] описаны примеры влияния растворителей на конкурирующие реакции согласованного [4+2]циклоприсоединения по Дильсу — Альдеру и 1,4-биполярного присоединения с цвиттерионным интермедиатом. Так, в растворителях с невысокой полярностью ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) гомофуран реагирует с тетрацианэтиленом, образуя с количественным выходом [4+2]циклоаддукт А. Напротив, в высокополярных растворителях ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) через 1,4-биполярный активированный комплекс и цвиттерионное промежуточное соединение образуется главным образом [2+2]циклоаддукт В [679]:



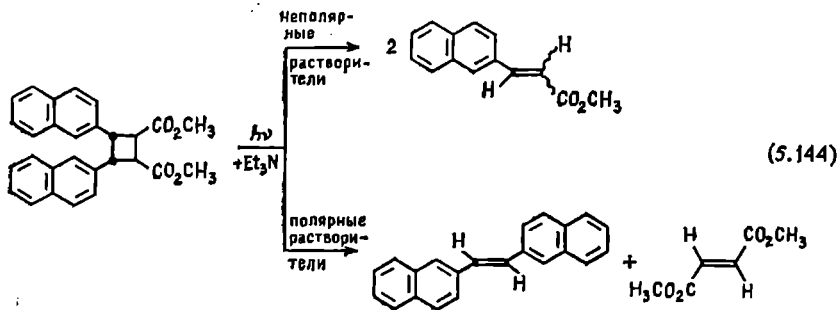
Значительные эффекты растворителей наблюдались также в реакциях фотохимического [2+2]циклоприсоединения и раскрытия кольца [390—392]. Примером могут служить реакции (5.143) [390] и (5.144) [680].

[2+2]Фотодимеризация циклопентен-2-она-1 приводит к двум структурным изомерам замещенного циклобутана [390]; см. реакцию (5.143). По мере повышения полярности реакционной среды уменьшается отношение *анти*-димер/*син*-димер. Причина такого эффекта растворителей заключается в том, что биполярному *син*-димеру соответствует более биполярный и, следовательно, сильнее сольватирующийся активированный комплекс.



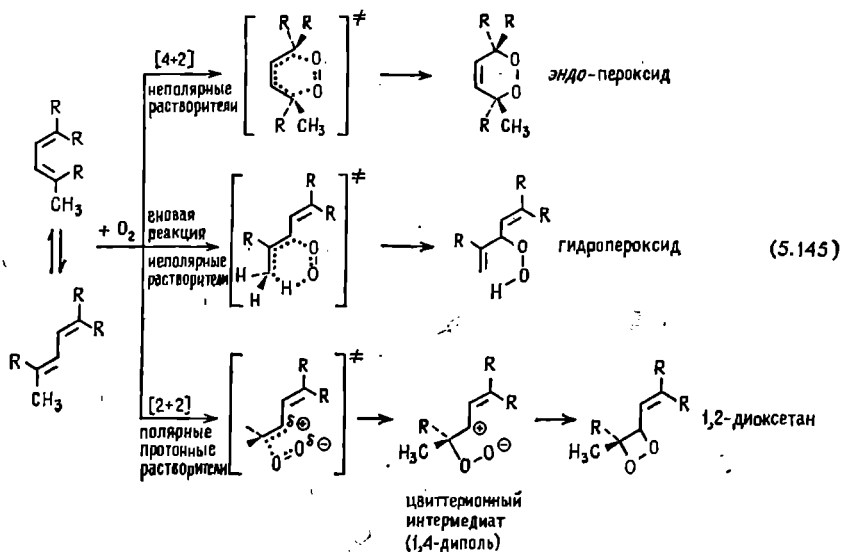
Растворитель	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$\lg \frac{[анти]}{[син]}$	0,61	0,39	0,28	0,16	-0,14

При облучении раствора 1,2-бис(метоксикарбонил)-3,4-бис(2-нафтил)циклобутана в смеси циклогексан—ТГФ или ТГФ—ацетонитрил в присутствии триэтиламина происходит раскрытие циклобутанового кольца (т. е. реакция, обратная [2+2]циклоприсоединению), причем промежуточно образуется эксиплекс (молекулярный комплекс с переносом заряда, устойчивый только в возбужденном состоянии) с триэтиламином [680]. Интересно, что направление раскрытия циклобутанового кольца зависит от полярности растворителя, что свидетельствует о существовании двух эксиплексов с различной биполярностью [см. реакцию (5.144)]. В неполярных средах осуществляется «горизонталь-



ное» раскрытие циклобутанового кольца, а в сильнополярных смесях растворителей «вертикальное». Считается, что в последнем случае в промежуточном эксиплексе перенос заряда реализуется в большей степени [680].

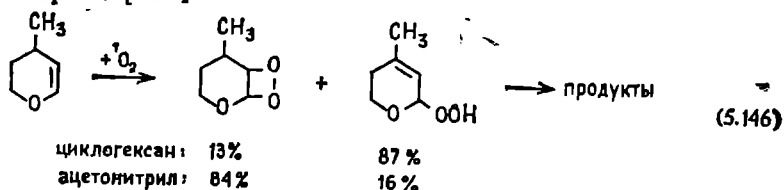
Фотоокисление олефинов синглетным кислородом в принципе может протекать по трем конкурирующим путям: посредством [4+2]циклоприсоединения, в результате которого образуются *эндо*-пероксиды, путем еновой реакции, приводящей к аллильным гидропероксидам, и посредством [2+2]циклоприсоединения, в результате чего образуются 1,2-диоксетаны (соответствующий обзор см. в работе [681]). В случае некоторых олефинов направление их фотоокисления в очень сильной степени зависит от растворителя. В несколько упрощенной форме это влияние растворителей отражено на схеме (5.145).



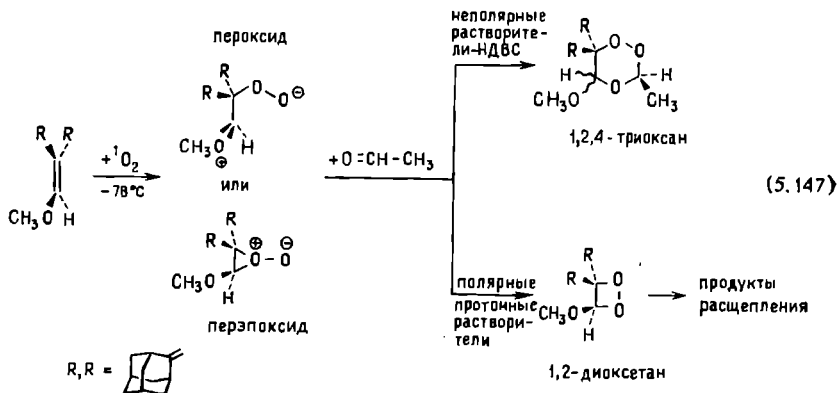
Поскольку считается, что в общем случае еновые реакции и [4+2]циклоприсоединение осуществляются согласованно с участием изополярного активированного комплекса, то на такие реакции практически не должно влиять изменение полярности среды. Это предположение подтверждено экспериментально, например, в работах [138, 682, 683]. Напротив, двухстадийные реакции [2+2]циклоприсоединения синглетного кислорода к некоторым олефинам (обладающим высокой электронной плотностью в силу эфффектов соответствующих заместителей) протекают через биполярные активированные комплексы и цвиттерионные интермедиаты (1,4-биполярные или перэпоксидной при-

роды). В таком случае и при условии, что реакция протекает одновременно по двум или даже трем механизмам, представленным на схеме (5.145), полярность растворителя может существенно влиять на относительные количества образующихся 1,2-диоксетана и аллильного гидропероксида или *эндо*-пероксида [681, 683, 684].

При фотоокислении  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных простых эфиров еновая реакция конкурирует с [2+2]циклоприсоединением; и тогда полярные растворители благоприятствуют циклоприсоединению, а неполярные — еновой реакции [681, 683—685]. Например, в реакции (5.146) 2,3-дигидро-4-метил-4Н-пирана с синглетным кислородом как в неполярном циклогексане, так и в биполярном ацетонитриле в качестве первичных продуктов реакции образуются 1,2-диоксетан и аллильный гидропероксид, однако отношение этих продуктов составляет 13 : 87 в циклогексане и 84 : 16 в ацетонитриле [685].



В работе Джеффорда и др. [684] приведены дополнительные факты, подтверждающие образование цвиттерионных интермедиатов в реакциях [2+2]циклоприсоединения синглетного кислорода к алкенам с высокой электронной плотностью. Так, реакция (5.147) фотоокисления 2-(метоксиметилден)адамантина приводит к цвиттерионному промежуточному соединению (пероксиду или перэпоксиду), которое можно идентифицировать в виде аддукта с ацетальдегидом 1,2,4-триоксана, образующегося наряду с 1,2-диоксетаном.

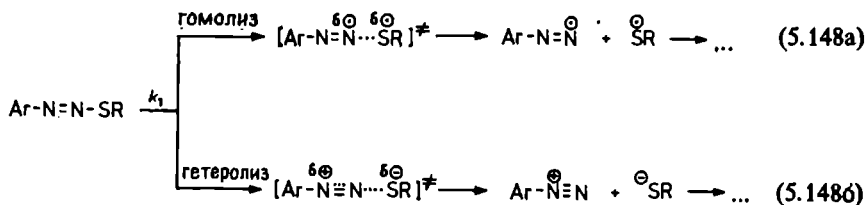


Легкость образования аддукта с ацетальдегидом также зависит от растворителя; полярные протонные растворители (метанол, этанол) стабилизируют цвиттерион, связываясь с ним водородной связью, что затрудняет его взаимодействие с электрофильными агентами, например ацетальдегидом, и облегчает перегруппировку в 1,2-диоксетан. Напротив, неполярные растворители (толуол, тетрагидрофуран, этилацетат) затрудняют делокализацию заряда и тем самым способствуют взаимодействию цвиттериона с альдегидами, т. е. образованию 1,2,4-триоксанов [684]. В реакции (5.147) цвиттерионный интермедиат может быть пероксидом или перэпоксидом (пероксираном). Различить эти промежуточные соединения нелегко. И в первом, и во втором положительный заряд локализован на оксониевом ионе, а отрицательный — на концевом атоме кислорода. Расчеты показывают, что постоянные дипольные моменты промежуточных пероксида и перэпоксида должны быть равны приблизительно  $34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (10,1 Д) и  $19 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (5,6 Д) соответственно [686].

Другие изученные в последние годы примеры влияния растворителей на реакции фотоокисления с участием синглетного кислорода можно найти в работах [687—689].

Аналогичные эффекты растворителей наблюдаются в реакциях фрагментации [109]. В зависимости от применяемого в качестве реакционной среды растворителя такие реакции могут протекать путем гетеролитического или гомолитического расщепления связей. Так, изучение влияния растворителей на термическое разложение  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NSC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$  показало, что в аполлярных растворителях-НДВС у этого бензолдиазоарилсульфида происходит гомолиз связи N—S по реакции (5.148а) [393]. Заметное повышение скорости этой реакции в протонных растворителях, например в уксусной кислоте и водном этаноле, может быть обусловлено гетеролитическим расщеплением связи N—S в соответствии с реакцией (5.148б). В силу мезомерной стабилизации образующихся диазониевого и тиолатионов соответствующим образом замещенные бензолдиазоарилсульфиды, например  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NSC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , должны легче подвергаться гетеролизу. Действительно, на механизм термического разложения этого соединения очень большое влияние оказывает полярность растворителя, причем в полярных средах, по-видимому, преобладает гетеролитический путь фрагментации [393]. Позднее было показано, что термическое разложение (Z)-бензолдиазоалкилсульфидов происходит параллельно с их превращением в (E)-изомеры, причем при повышении полярности среды ускоряется только фрагментация этих соединений, а скорость изомеризации практически не зависит от природы растворителя [394].





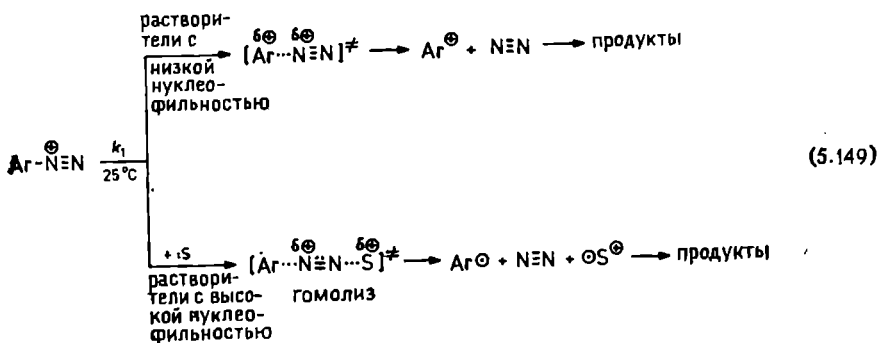
Растворитель: *изо*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH—H<sub>2</sub>O (96 : 4 по объему)

$k_1$ отн а	0,32	1	0,47	0,91	47	44
$k_1$ отн б	0,60	1	25	100	45	190

а *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*n*

б *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-*n*

Согласно данным Цоллингера и др. [690], в зависимости от природы растворителя термическое разложение арендиазониевых ионов в растворе может происходить гетеролитическим или гомолитическим путем; в несколько упрощенном виде эти два конкурирующих процесса представлены в уравнении (5.149).

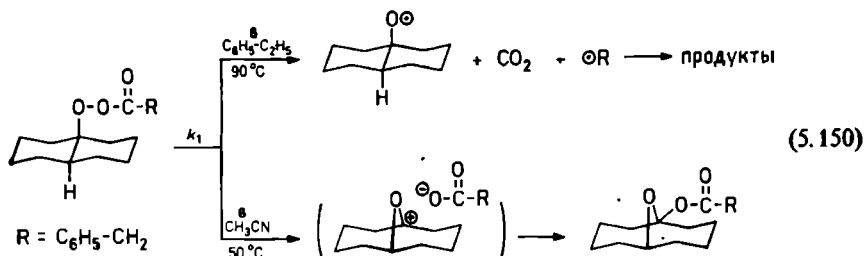


В растворителях с низкой нуклеофильностью (например, в (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>O при pH < 1) происходит хорошо известное гетеролитическое расщепление связи Ag—N с образованием арильного катиона и продуктов его последующих превращений. Скорость такого гетеролитического расщепления лишь в небольшой степени зависит от растворителя, поэтому самая высокая (в пропанол-2) и самая низкая (в 1,4-диоксане) скорости реакции отличаются только в 9 раз [690].

Напротив, в растворителях с высокой нуклеофильностью (ДМСО, ГМФТ, пиридине) преимущественно образуются про-

дукты превращения арильных радикалов. Следовательно, в таких растворителях должно происходить гомолитическое расщепление связи Ag—N, в ходе которого молекула нуклеофильного растворителя присоединяется к электрофильному β-атому азота диазониевой группы, а затем этот комплекс гомолитически распадается на два радикала и молекулу азота. Гомолитическому расщеплению благоприятствуют не только достаточно нуклеофильные растворители, но и другие нуклеофилы, способные при переносе электрона образовывать сравнительно устойчивые радикалы. В сравнимых условиях скорость гомолитического расщепления диазониевых ионов превышает скорость их гетеролиза [690].

Дихотомное гомолитическое и гетеролитическое разложение наблюдалось также при термоллизе эфиров пероксикарбоновых кислот [195, 207—209]; см. реакцию (5.62) и табл. 5.9 в разд. 5.3.4. Классическим примером здесь может служить разложение пероксифенилацетата *транс*-декалина-9 [207]:



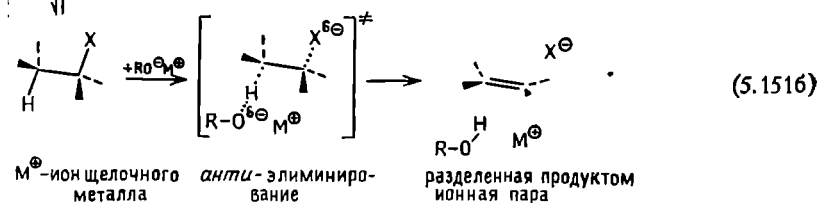
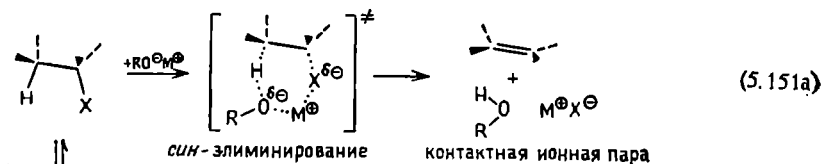
Изучение влияния среды на природу продуктов реакции (5.150) и ее скорость показало, что переход от неполярных растворителей к полярным сопровождается указанным изменением механизма реакции [207, 209]. Этот эфир пероксикислоты расщепляется по гетеролитическому механизму в спиртах и главным образом гомолитическим путем в этилбензоле, а в ацетонитриле конкурируют оба пути [207].

Другим примером влияния растворителей на дихотомное (радикальное и ионное) расщепление эфиров пероксикислот может служить катализируемое основаниями разложение этих соединений, описанное в разд. 5.3.2 [реакция (5.39)] [110], а также разложение *трет*-бутилгептафторпероксибутирата  $C_3F_7COOOC-(CH_3)_3$  [691]. Реакционная среда заметно влияет также на относительную степень мономолекулярного и индуцированного растворителем термического расщепления дзамещенного дибензилпероксидикарбоната  $AgCH_2OCO-OO-COONH_2Ag$  [692]. В разд. 5.3.4 уже упоминалось о влиянии растворителей на протекающий по двум параллельным путям (гомолитическое рас-

щепление и электроциклическая реакция) термоллиз некоторых диалкилпероксидов [реакция (5.59)] [564].

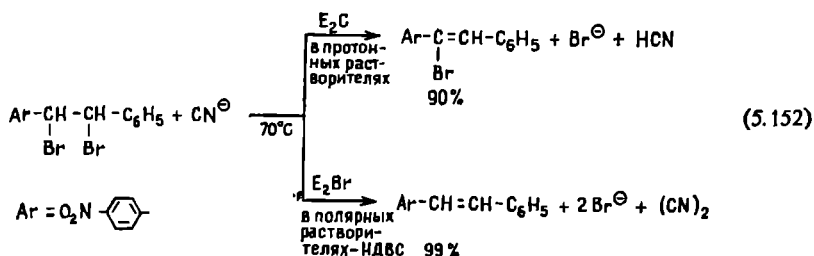
Опубликованы обзоры, посвященные изучению влияния растворителей на *син-анти*-дихотомию бимолекулярных реакций элиминирования в ациклических и циклических (со средней величиной цикла) бромидов, тозилатах и ониевых солях [395, 693], поэтому эта тема будет затронута здесь только вкратце. Как правило, *син*-элиминирование в существенной степени идет только в недиссоциирующих растворителях, а диссоциирующие растворители способствуют обычному механизму *анти*-элиминирования. В соответствии с механизмом (5.151a) нетипичное *син*-элиминирование в недиссоциирующих растворителях обусловлено ассоциацией ионной пары, благоприятствующей образованию циклического шестичленного активированного комплекса [395].

В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью *син*-элиминированию способствует также образование в качестве продукта реакции контактной ионной пары, в то время как при *анти*-элиминировании (5.151б) образуется разделенная продуктом реакции ионная пара. Таким образом, свободные ионы подвергаются обычному *анти*-элиминированию, а ионные пары (или их ассоциаты) благоприятствуют *син*-элиминированию. Разделение растворителем ионной пары  $RO^{\ominus}M^{\oplus}$  в начальном состоянии (обусловленное, например, диссоциацией растворителя, большим диаметром катиона, присутствием краун-эфира или другим фактором) устраняет движущую силу *син*-элиминирования.



Так, индуцируемое основаниями (*трет*-бутоксидом калия) дегидрохлорирование *мезо*-3,4-дихлор-2,2,5,5-тетраметилгексана приводит к смеси (*Z*)- и (*E*)-изомеров 3-хлор-2,2,5,5-тетраметилгексена-3, причем отношение (*Z*)-изомер/(*E*)-изомер составляет 92:8 в тетрагидрофуране ( $\epsilon_r = 7,6$ ), 86:14 в *трет*-бутаноле ( $\epsilon_r = 12,5$ ) и 7:93 в диметилсульфоксиде ( $\epsilon_r = 46,7$ ) [694].

Примером чрезвычайно сильного влияния растворителей на направление реакции могут служить конкурирующие процессы дегидробромирования (протекающего, как принято считать, по механизму E<sub>2</sub>C) и дебромирования (E<sub>2</sub>Br) [396].

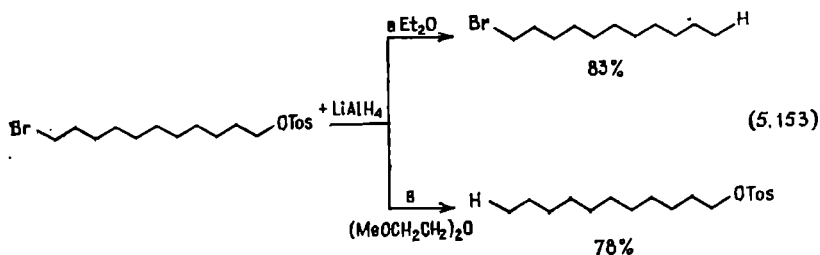


В N,N-диметилформамиде *анти*-дебромирование *эритро*-1,2-дибром-1-(4-нитрофенил)-2-фенилэтана в присутствии (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>CN<sup>−</sup> приводит с выходом 90% к *транс*-4-нитrostильбену. По мере добавления к реакционной смеси этанола возрастает выход продукта *анти*-дегидробромирования и в чистом этаноле образуется 90% *цис*-α-бром-4-нитrostильбена. E<sub>2</sub>C-Реакция осуществляется с участием менее прочного активированного комплекса, лучше сольватирующегося протонными растворителями, чем более прочный активированный комплекс, образующийся в ходе E<sub>2</sub>Br-реакции [396].

Способность реагентов дифференцированно взаимодействовать с различными функциональными группами одного соединения называют *хемоселективностью*. Хемоселективность также может зависеть от природы растворителя. В этом отношении показательным примером является восстановление бифункционального соединения 11-бромундецилтозилата алюмогидридом лития [реакция (5.153)] в различных растворителях [695].

В диэтиловом эфире селективно восстанавливается тозилная группа и образуется 1-бром-*n*-ундекан, а в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме) селективно восстанавливается другой заместитель, в результате чего образуется *n*-ундецилтозилат. Причина этого заключается в слабой сольватации литиевого катиона в диэтиловом эфире, в силу чего в этой среде алюмогидрид лития реагирует как ионная пара. Напротив, в диглиме литиевый катион сольватируется гораздо лучше, поэтому возникает разделенная растворителем ионная пара с более высокой нуклеофильностью иона AlH<sub>4</sub><sup>−</sup>, что и приводит к быстрому восстановлению атома брома. Высокая реакционная способность LiAlH<sub>4</sub> по отношению к алкилтозилатам в диэтиловом эфире, слабо сольватирующем катионы, вероятно, обусловлена связы-

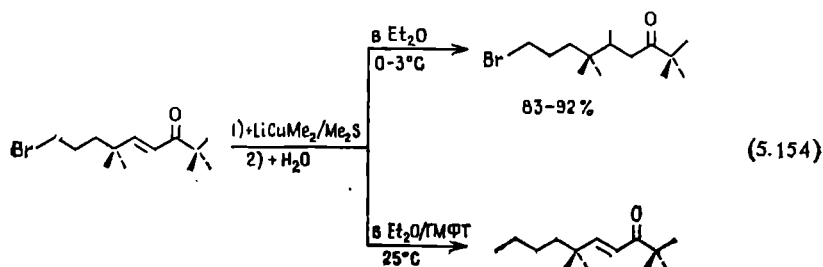
ванием литиевого катиона с тозилльной группой, что облегчает отщепление последней [695].



Сообщалось и о других примерах влияния растворителей на хемоселективное восстановление бифункциональных соединений алюмогидридом [696, 697] и боргидридом [709] лития.

Равновесие диссоциации ассоциированных ионных пар  $\text{Li}^{\oplus}\text{AlH}_4^{\ominus}$  в различных растворителях эфирной природы изучали методом ЯМР  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{27}\text{Al}$  [768]. Оказалось, что химический сдвиг  ${}^{27}\text{Al}$  и константа спин-спинового взаимодействия  ${}^1J(\text{Al}-\text{H})$  почти не зависят от природы растворителя, в то время как на химический сдвиг  ${}^7\text{Li}$  влияет как концентрация  $\text{LiAlH}_4$ , так и электронодонорная способность эфирного растворителя. Результаты этих работ показывают, что для реакций, в которых снижение реакционной способности  $\text{AlH}_4^{\ominus}$  за счет образования ионных пар нежелательно, наилучшим растворителем является диглим [768].

Другим интересным примером контроля хемоселективности с помощью растворителя может служить реакция (5.154) бромзамещенного  $\alpha$ -енона с медьорганическим реагентом [698]. Литий-диметилкупрат может замещать атом галогена в галогеналканах или присоединяться к системе сопряженных двойных связей  $\alpha$ -енона, причем направление реакции зависит от присутствия растворителя-ДЭП. Поэтому, выбрав подходящий растворитель и реагент, можно направить реакцию либо по пути замещения атома брома, либо по пути присоединения  $\text{LiCuMe}_2$  к системе сопряженных связей.



Действительно, в диэтиловом эфире литийдиметилкупрат обычно реагирует с  $\alpha$ -еноновой группировкой, превращая бромзамещенные  $\alpha$ -еноны в соответствующие метилбромкетоны. Добавление гексаметилфосфотриамида (ГМФТ) настолько замедляет эту реакцию, что быстрее происходит замещение атома брома [698].

Другим интересным примером влияния ГМФТ на хемоселективность реакции является взаимодействие арсонийирида  $\text{Ph}_3\text{As}=\text{CHCN}=\text{CHPh}$  с бензальдегидом в тетрагидрофурановом растворе, которое приводит либо к эпоксиду (в ТГФ), либо к алкену (в смеси ТГФ—ГМФТ) [699].

С помощью растворителей можно контролировать не только хемоселективность, но и *энантиоселективность* и *диастереоселективность* органических реакций; недавно опубликованы обзоры, посвященные асимметрическому синтезу [700, 701].

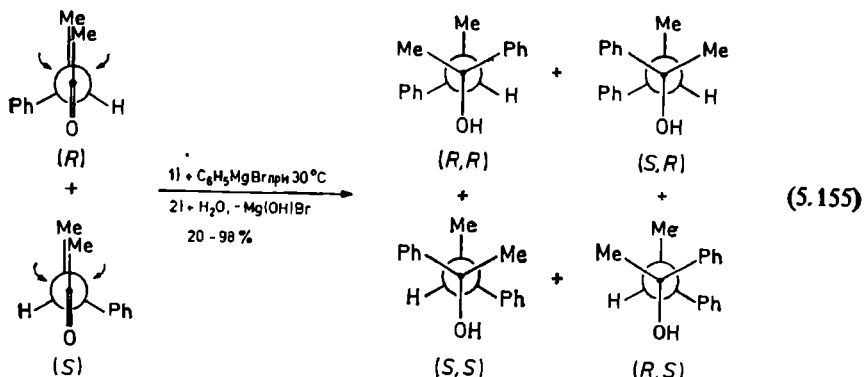
В конце разд. 3.2 при обсуждении хиральных растворителей уже приводились некоторые примеры энантиоселективного синтеза, осуществляемого в среде хиральных растворителей (см. также приложение, табл. А.2). В общем случае достигаемая за счет применения хиральных растворителей или соразтворителей степень индуцированной асимметрии разочаровывающе мала [700]. Причина этого заключается в том, что хиральный растворитель почти в одинаковой степени сольватирует энантиомерные активированные комплексы, из которых образуются (R)- и (S)-соединения. Иными словами, разница энергий Гиббса активации  $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{(R)}^\ddagger - \Delta G_{(S)}^\ddagger$  не настолько велика, чтобы в результате реакции образовывался в основном только один из двух энантиомеров. Не следует забывать, что, для того чтобы отношение (S)-изомер/(R)-изомер было равно 99:1 (т. е. чтобы энантиомерный избыток достиг 98%), разность  $\Delta\Delta G^\ddagger$  при 20 °С должна составлять около 10,8 кДж·моль<sup>-1</sup> (2,6 ккал·моль<sup>-1</sup>).

Следовательно, для достижения более высокой диастереоселективности необходимо обеспечить большую структурную дифференциацию диастереомерных активированных комплексов, например, путем непосредственного ковалентного связывания с хиральными реагентами.

Примером реализации такого подхода может служить реакция Гриньяра (5.155) между ( $\pm$ )-3-фенилбутанолем и фенилмагниобромидом, в результате которой образуются стереоизомерные 2,3-дифенилбутанолы-2 [702].

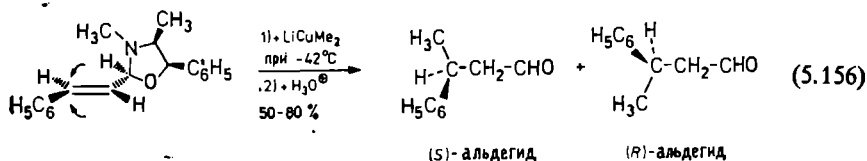
В этом случае диастереоселективность реакции  $ds = [(S,R) + (R,S)]$  возрастает при повышении полярности среды. В более полярных растворителях преимущественно образуется (SR,RS)-карбинол, а в менее полярных — (RR,SS)-карбинол. Этот результат можно объяснить, рассмотрев пространственные и полярные эффекты в двух диастереомерных активированных ком-

плексах. Оказывается, что активированный комплекс, ведущий к (SR,RS)-карбинолу, более биполярен и поэтому сольватируется сильнее; подробнее об этих эффектах см. в работе [702].



Растворитель	Et <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> O	1,4-диоксан	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O	диглим	(MeOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
[(S,R) + (R,S)], %	26	36	49	61	66	73

Другим интересным примером диастереоселективности является реакция присоединения литийдиметилкупрата к хиральному оксазолидину [полученному из (Е)-коричного альдегида и (-)-эфедрина] с последующим гидролизом, в результате которой образуется 3-фенилбутаналь [703].

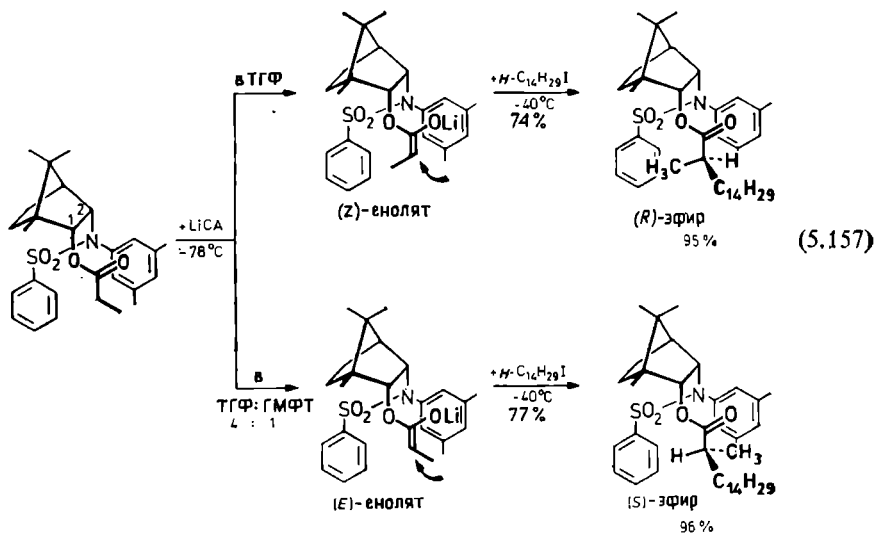


Диастереоселективное присоединение в смеси Et<sub>2</sub>O—ГМФТ (1:1) приводит преимущественно к (S)-альдегиду (энантиомерный избыток 40%), в то время как в *n*-гексане образуется главным образом (R)-альдегид (энантиомерный избыток 80%!). (R)-Альдегид преимущественно образуется также в бензоле и дихлорметане, однако энантиомерный избыток в этом случае составляет только 50 и 25% соответственно. Противоположные результаты получены в аналогичной реакции с хиральным оксазолидином, синтезированным из (Е)-коричного альдегида и (+)-эфедрина. В этом случае в *n*-гексане образуется в основном (S)-альдегид (энантиомерный избыток 79%), а в смеси Et<sub>2</sub>O—ГМФТ (1:1) — (R)-альдегид (энантиомерный избыток 50%) [703]. Влияние растворителей на стереоселективность этой реакции может быть обусловлено тем, что медьорганический реа-

гент имеет различную структуру и поэтому образует диастереомерные активированные комплексы в неполярных средах (*n*-гексане, бензоле, дихлорметане) и в растворителях-ДЭП (смесь Et<sub>2</sub>O—ГМФТ) [703].

Поразительный эффект растворителей наблюдался при восстановлении хирального  $\alpha$ -кетоамида C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCONR<sub>2</sub> (HNR<sub>2</sub> — метиловый эфир (S)-пролина) боргидридом натрия с последующим гидролизом, в результате чего образуется миндальная кислота [704]. Восстановление указанного  $\alpha$ -кетоамида в чистом ТГФ или метаноле приводит преимущественно к (S)-миндальной кислоте с энантиомерным избытком 36 и 4% соответственно. Применение же в качестве растворителя смеси ТГФ — метанол (99:1 по объему) привело к повышению энантиомерного избытка до 64%! Оказалось, что в любом растворителе для достижения высокой стереоселективности необходимо присутствие каталитических количеств протонного растворителя (CH<sub>3</sub>OH или H<sub>2</sub>O) [704].

Сильное влияние природы растворителя на стереоселективность было обнаружено при алкилировании с участием пропионатов хиральных спиртов — производных (+)-камфоры по реакции (5.157) [705].



Взаимодействие указанного пропионата с литийциклогексизопропиламидом (LiCA) в зависимости от растворителя приводит либо к (Z)- (в ТГФ), либо к (E)-еноляту лития (в смеси ТГФ—ГМФТ, 4:1). 3,5-Диметилфенильное звено диастереомер-



ных енолятов, связанное с С-2 сульфонамидной группировки, предотвращает доступ реагентов со стороны этого звена. Атака *n*-иодтетрадеканом с доступной противоположной стороны приводит к диастереомерным эфирам с (R)- или (S)-конфигурацией  $\alpha$ -углеродного атома пропионатной группы. Применение на первой стадии реакции смесей LiSA—ГМФТ с постепенным повышением содержания ГМФТ позволяет также постепенно изменять диастереоселективность реакции от преимущественного образования (R)-эфира до предпочтительного синтеза (S)-эфира, причем при эквимольных количествах LiSA и ГМФТ диастереоселективность вообще исчезает. Очевидно, изменение пространственной направленности реакции обусловлено кинетически контролируемым образованием диастереомерных енолятов путем депротонирования под влиянием LiSA или комплекса LiSA—ГМФТ. Будучи донором электронов, ГМФТ в этой реакции выполняет роль агента, сольватирующего ион лития, что приводит к преимущественному образованию (E)-енолята лития. Анализ пространственных эффектов, сопровождающих енолизацию сложных эфиров, позволил объяснить столь мощный эффект растворителя [706]. Образованию активированного комплекса, ведущего к (E)-еноляту, способствуют более эффективная сольватация  $\text{Li}^{\oplus}$  и повышенная реакционная способность амидной группы (как основания) в присутствии ГМФТ. В ТГФ, обладающем меньшей сольватирующей способностью, взаимодействие между  $\text{Li}^{\oplus}$  и карбонильным атомом кислорода сложноэфирной группы должно быть более сильным, что способствует образованию активированного комплекса, ведущего к (Z)-еноляту. Детальнее эта реакция обсуждается в работе [706].

В реакции (5.157) добавление катион-сольватирующего агента ГМФТ после стадии депротонирования также способствует повышению диастереоселективности, т. е. преимущественному образованию (R)-эфира. Такой эффект ГМФТ может быть обусловлен устранением конформационно невыгодного взаимодействия между  $\text{Li}^{\oplus}$  и 3,5-дифенилметильным заместителем сульфонамидной группировки [705].

Влияние растворителей на диастереоселективность наблюдалось также в реакциях циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру между циклопентадиеном и бис-(—)-ментилфумаратом [707] или эфиром акриловой кислоты и (S)-этиллактата  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Et}$  [708]. В последней реакции, в которой могут образовываться 4 диастереомерных циклоаддукта, в *n*-гексане диастереоселективность достигает 85 : 15 [708]. Повышение полярности растворителя приводит к снижению степени диастереоселективности и повышению отношения *эндо*-аддукт/*экзо*-аддукт. Аналогичное поведение характерно и для простых ахиральных акрилатов [124] [см. реакцию (5.43) в разд. 5.3.3].

В завершение этого раздела рассмотрим (E)—(Z)-изомери-  
зацию иминов  $R_2C=N/\overset{R'}{\quad}$ , которая в принципе может осуществ-  
ляться или путем вращения или обращения конфигурации.  
Изучение влияния растворителей на изомеризацию иминов по-  
могло выяснить механизм этой реакции [397, 398]. Обычно на-  
блюдаемые небольшие эффекты растворителей согласуются с  
изомеризацией путем обращения конфигурации [398]. Такой же  
механизм предлагался для (E)—(Z)-изомеризации азобензо-  
лов, несущих электронодонорные и электроноакцепторные за-  
местители [529, 561] [см. реакцию (5.40) в разд. 5.3.2].

В этом разделе были упомянуты только несколько наиболее  
интересных примеров влияния растворителей на механизмы и  
стереохимию органических реакций. Для химика-органика важ-  
ность таких эффектов растворителей (часто чрезвычайно специ-  
фичных) очевидна, однако лежащие в их основе механизмы пока  
еще недостаточно изучены и в настоящее время являются пред-  
метом дальнейшего исследования.

### 5.5.8. Влияние сольвофобных взаимодействий на механизмы и скорость реакций

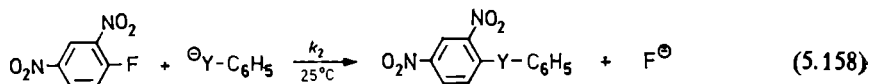
В последние годы большое внимание привлекает модифицирова-  
ние химических реакций посредством включения исходных со-  
единений в водные мицеллы или другие упорядоченные ассоциа-  
ты. Известны реакции, на скорость, механизм и даже стереохим-  
ию которых большое влияние оказывают добавляемые в реак-  
ционной среде так называемые *амфифильные* соединения.

В разбавленных водных растворах ассоциация органически-  
ионов-амфифилов обусловлена сольвофобными и особенно гид-  
рофобными взаимодействиями (см. разд. 2.2.7 и 2.5) [399]. Ам-  
фифильные ионы, имеющие длинные неразветвленные углеводо-  
родные цепи, обладают ярко выраженными гидрофобными и  
гидрофильными свойствами, благодаря чему в довольно узком  
диапазоне концентраций, ограниченном *критической концентра-  
цией мицеллообразования (ККМ)*, они способны образовывать в  
растворах молекулярные ассоциаты, называемые *мицеллами* (см.  
рис. 2.12 в разд. 2.5)\*. Именно мицеллы, а не сами по себе ам-  
фифильные ионы, могут изменять скорости и механизмы орга-  
нических реакций в водных растворах поверхностно-активных  
веществ. В присутствии подходящего поверхностно-активного

\* В зависимости от их химического строения способны образовывать ми-  
целлы поверхностно-активные вещества обычно подразделяют на *катионные*  
(например, соли аммония), *анионные* (например, сульфаты, карбоксилаты), *ам-  
фифолиты* (например, цвиттерионы) и *неионные* (обычно полиоксиэтиленовые  
линейные соединения); см. табл. 2.10 в разд. 2.5.

вещества скорость реакции может возрастать в 5—1000 раз по сравнению с той же реакцией в отсутствие амфифильных соединений. Рост скорости органических реакций в ионных мицеллах можно объяснить электростатическими и гидрофобными взаимодействиями реагентов и активированных комплексов в мицелле. За счет гидрофобного связывания реагента с мицеллой реагент распределяется между мицеллярной и водной фазами. Затем по обычным электростатическим законам комплекс реагент—мицелла либо притягивает (и тем самым ускоряет реакцию), либо отталкивает (и тогда замедляет реакцию) поступающий ионный реагент. Проблема мицеллярного катализа была хорошо освещена в ряде подробных обзоров [289, 400—403, 711—713], поэтому в настоящем разделе будут приведены только несколько типичных примеров влияния гидрофобных взаимодействий на ход органических реакций.

Реакция (5.158) 1-фтор-2,4-динитробензола с феноксид- или тиофеноксид-ионом ускоряется в присутствии мицелл бромида цетилтриметиламмония (ЦТА-бромида) в водной среде в 230 и 1100 раз соответственно [404].



В отсутствие ЦТА-бромида      В присутствии ЦТА-бромида

$k_2^{\text{отн}} (\text{Y}=\text{O})$	1	230
$k_2^{\text{отн}} (\text{Y}=\text{S})$	1	1100

Увеличение скорости взаимодействия находящихся в водной фазе анионов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}^\ominus$  с органическим неэлектролитом 2,4-( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ , распределенным между водной и мицеллярной фазами, в присутствии катионных амфифилов типа ЦТА-бромида можно объяснить одними только электростатическими факторами. Амфифилы, заряд которых по знаку противоположен заряду реагирующего иона, ускоряют взаимодействие последнего с нейтральным соединением и, наоборот, амфифилы замедляют реакции одноименно заряженных ионов с нейтральными веществами. Каталитический эффект возрастает при росте относительной концентрации нейтрального реагента в мицеллах, т. е. при повышении его липофильности. В работе [289] обобщены предсказываемые теорией каталитические эффекты катионных и анионных мицелл в реакциях между органическими соединениями с зарядами различных типов.

Гидрофобные взаимодействия могут заметно повышать скорость реакций даже тогда, когда концентрации исходных веществ намного ниже критической концентрации мицеллообразо-

вания. Так, определение скорости бимолекулярной реакции аминолиза между *n*-нитрофенилдеcanoатом и соответствующим ацетатом, с одной стороны, и *n*-дециламином и этиламином — с другой, показало, что в водной среде аминолиз длинноцепочечного сложного эфира длинноцепочечным амином протекает заметно быстрее [405, 406]. Как показывают приведенные в табл. 5.24 данные, в случае *n*-нитрофенилдеcanoата отношение  $k_2$ дециламин/ $k_2$ этиламин равно 317\*. Иными словами, *n*-дециламин реагирует с длинноцепочечным сложным эфиром почти в 47 раз быстрее, чем можно было бы ожидать, судя по его реакционной способности к *n*-нитрофенилацетату. Такое увеличение наблю-

Таблица 5.24. Константа скорости бимолекулярной реакции  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n + \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_n + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n$  ( $n=0$  или 8) в водном ацетоне (99:1) при 35°C [405]

Сложный эфир	$k_2$ этиламин	$k_2$ дециламин	$k_2$ дециламин/ $k_2$ этиламин
<i>n</i> -Нитрофенилацетат	5,74	39,1	6,8
<i>n</i> -Нитрофенилдеcanoат	0,42	133	317
$k_2$ деcanoат/ $k_2$ ацетат	0,073	3,4	46,6

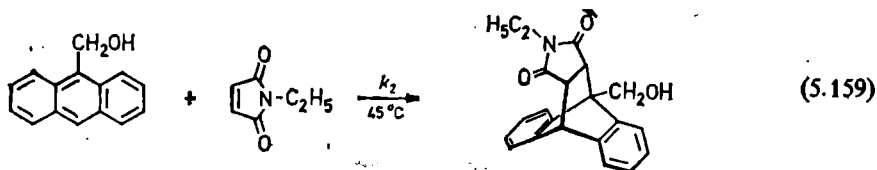
даемой константы скорости реакции лучше всего объясняется предшествующей реакции ассоциацией реагирующих молекул, образующих в водных растворах за счет гидрофобных взаимодействий между их длинноцепочечными углеводородными группами нечто вроде «микромиллелл». Это объяснение косвенно подтверждается тем фактом, что в водном 1,4-диоксане (50:50), где гидрофобные взаимодействия серьезно нарушены, отношение  $k_2$ дециламин/ $k_2$ этиламин уменьшается почти до единицы в случае и того и другого сложного эфира [405].

Реакцию циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру в последние годы удалось значительно усовершенствовать, используя гидрофобные взаимодействия между неполярными реагентами в водной среде. Применение в качестве растворителя воды значительно повышает скорость и селективность реакции Дильса—Альдера. Впервые этот эффект описал Бреслоу и др. [714] и затем широко использовал Грико и др. [715—717]; недавно опубликован соответствующий обзор [718].

В качестве примера можно привести реакцию (5.159) Дильса—Альдера между 9-гидроксиметилантраценом и *N*-этилмалеи-

\* В аналогичной реакции эфиров *n*-нитрофенола с алкиламинами, катализируемой аминами, в воде или водном этаноле при 25°C наблюдался даже более значительный (до 10<sup>7</sup>-кратного) рост скорости реакции [406].

мидом, скорость которой при переходе от биполярного ацетонитрила к неполярному изооктану изменяется совсем немного [714]. Этого и следовало ожидать, учитывая, что в этой реакции образуется изополярный активированный комплекс (см. разд. 5.3.3). Однако в водной среде по сравнению с ацетонитрильной скорость реакции повышается в 211 раз! Добавление хлорида



Растворитель: *изо*-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>    *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH    CH<sub>3</sub>OH    CH<sub>3</sub>CN    H<sub>2</sub>O    H<sub>2</sub>O+4,86M LiCl

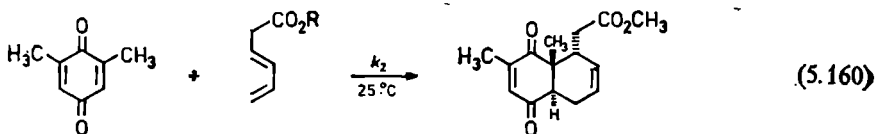
$k_2$ отн    7,4    6,2    3,2    1    211    528

лития, который, как известно, способствует усилению гидрофобных эффектов, позволяет ускорить эту реакцию еще в 2,5 раза. Такой необычный эффект воды легче всего объяснить гидрофобными взаимодействиями, приводящими к ассоциации диена и диенофила в ходе активации [714]. Иногда в реакции Дильса—Альдера с участием циклопентадиена (образующего с диенофилами изомерные *эндо*- и *экзо*-аддукты) применение в качестве растворителя воды способствует повышению отношения *эндо*-аддукт/*экзо*-аддукт [714]. Причина этого заключается в хорошо известном влиянии полярных растворителей на стереоспецифичность данных реакций [124], а также в том, что в водной среде энергетически наиболее выгоден активированный комплекс с минимальной поверхностью.

Реакция (5.160) циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру между 2,6-диметил-*n*-бензохиноном и метиловым эфиром (Е)-гексадиен-3,5-овой кислоты в толуоле даже через семь дней приводит только к следовым количествам циклоаддукта. Если же в качестве растворителя использовать воду, а в качестве диена — натриевую соль той же кислоты, то уже через час образуется 77% циклоаддукта, выделенного в виде метилового эфира после этерификации диазометаном [715, 716]\*. И в этом случае резкое повышение скорости реакции, благодаря чему последняя становится полезной и в препаративном отношении, по-видимому, объясняется гидрофобными взаимодействиями между диеном и

\* При проведении этой реакции Дильса—Альдера в водной среде первоначально образующийся *цис*-циклоаддукт изомеризуется в более устойчивое соединение с *транс*-сочленением колец [716].

диенофилом в водной среде. Аналогичные эффекты наблюдались и в реакции циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру между различными диенами и ионными иммониевыми диенофилами в водном растворе [717].



R = CH<sub>3</sub>: в толуоле, 7сут → следовые количества

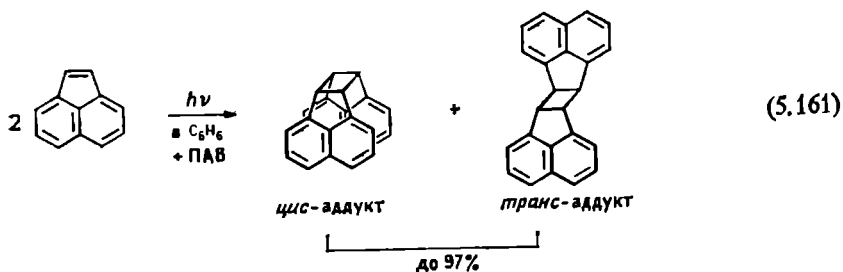
R = Na<sup>⊖</sup>: в воде, 1ч → 77% после этерификации CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Недавно предложено при осуществлении реакции Дильса—Альдера в водных средах солюбилизировать диены с помощью сахаров, в частности глюкозы, используемых в качестве гидрофильной группировки [744]. Обнаружено, что скорость реакции циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру между циклопентадиеном и диметилфумаратом в водных средах возрастает при повышении сольвофобности среды, характеризуемой параметром сольвофобности Абрагама (см. разд. 7.3) [745]. Добавление к реакционной среде β-циклодекстрина еще больше увеличивает скорость этой реакции. Повышение сольвофобности среды и добавление β-циклодекстрина влияет и на диастереоселективность (т. е. на отношение *экзо*-аддукт/*эндо*-аддукт) этой реакции циклоприсоединения, т. е. и β-циклодекстрин, и повышенная сольвофобность среды способствуют образованию большего количества *эндо*-аддукта, поскольку приводящий к последнему активированный комплекс более компактен (обладает меньшей площадью поверхности) [745].

Интересно, что реакции Дильса—Альдера ускоряются не только в водных средах, но и в органических растворителях (например, в этаноле или дихлорметане), если в последних суспендированы глины (например, монтмориллонит) [719]. Предполагается, что механизмы каталитического действия глин и воды близки, поскольку слоистая структура глин способствует прочному захвату ими молекул воды, которые и обуславливают возможность гидрофобных взаимодействий.

Определяемая гидрофобными взаимодействиями ассоциация реагентов в водных средах была обнаружена даже в реакции альдольной конденсации. Так, в водном растворе при 20°C триметилсилиловый эфир циклогексанона присоединяется к бензальдегиду даже в отсутствие катализатора, а образующийся продукт альдольной конденсации имеет преимущественно *син*-конфигурацию (в отличие от аналогичной катализируемой кислотами реакции в неводном растворителе дихлорметане, когда образуется главным образом *анти*-альдоль) [746].

Способность мицелл создавать высокие локальные концентрации ассоциированных органических реагентов при низкой общей концентрации последних в реакционной смеси успешно использовалась в реакциях фотодимеризации; недавно опубликованы соответствующие обзоры [712, 713]. Увеличение концентрации реагентов в единице объема мицеллы способствует повышению вероятности межмолекулярных соударений, в результате чего скорость реакции может возрасти в 1000 раз. Наглядным примером такого эффекта может служить реакция димеризации аценафтилена [720, 721]:



В бензоле в присутствии неионных или анионных поверхностно-активных веществ аценафтилен легко фотодимеризуется даже в концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , в то время как в чистом бензоле при такой концентрации не обнаружено и следовых количеств ни одного из двух возможных изомеров [720]. Кроме того, от типа применяемого поверхностно-активного вещества в небольшой степени зависит отношение *цис*-димер/*транс*-димер [720, 721]. При фотодимеризации 1-замещенных аценафтиленов на величину этого отношения влияет как полярность растворителя, так и присутствие поверхностно-активных веществ. При фотодимеризации в мицеллах и в полярных растворителях отношение *цис*-димер/*транс*-димер примерно одинаково [721].

В этой области химии в большинстве работ основное внимание уделялось влиянию мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на скорости реакций, и лишь в нескольких случаях изучалась возможность использования мицелл для изменения соотношения количеств продуктов конкурирующих реакций. Например, исследуя конкурирующие гидролиз и аминолиз арилсульфатов в водных средах, Фендлер и др. [407] нашли, что катионные поверхностно-активные вещества, например бромид цетилтриметиламмония (ЦТА-бромид), способны изменять баланс





локальной полярности, под влиянием которой находится реагент в мицелле, можно использовать специфические молекулярные зонды — сольватохромные красители (например, N-феноксипиридиновые бетаины) [722—724]. Объем книги позволяет рассмотреть в этом разделе только несколько примеров таких гидрофобных взаимодействий.

### 5.5.9. Жидкие кристаллы как реакционная среда

По своим физическим свойствам жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми телами и жидкостями (см. разд. 3.1 и работу [725]). Жидкие кристаллы не обладают жесткой структурой, характерной для твердых тел, поэтому растворенные в жидкокристаллической среде молекулы в известной степени сохраняют молекулярную и конформационную подвижность. С другой стороны, известное структурное упорядочение жидкокристаллической фазы частично ограничивает конформационную подвижность и движение молекул растворенного в ней вещества. Если молекулы растворителя и растворенного вещества близки по своему строению, то первые могут включаться в жидкокристаллическую фазу без нарушения ее структуры. Очевидно, что реакционная способность молекул, включенных в жидкокристаллическую фазу без нарушения ее структуры, и молекул, находящихся в изотропном растворе, будет различной. Если не считать первого сообщения о влиянии жидких кристаллов на химические реакции, опубликованного Сведбергом еще в 1916 г. [726], то детальное изучение жидких кристаллов как растворителей для осуществления химических реакций началось только в последние годы [713]\*.

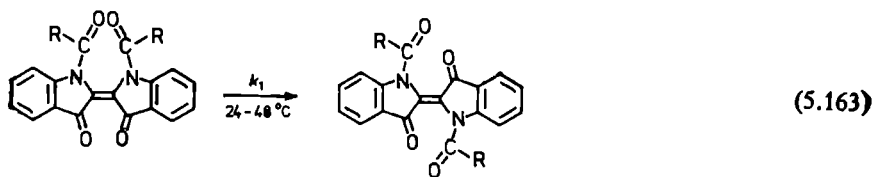
Так, если в результате реакции образуется соединение, которое в силу пространственных факторов может нарушить структуру жидкокристаллической фазы, то такая реакция в жидкокристаллическом растворителе может замедлиться. Иными словами, упорядоченное расположение молекул растворителя затрудняет моно- или бимолекулярные реакции, которые могли бы протекать в изотропных средах. С другой стороны, способность жидких кристаллов ориентировать молекулы растворенных веществ является движущей силой ряда бимолекулярных реакций, особенно если последние контролируются энтропийными факто-

---

\* В недавнем издании *Tetrahedron Symposia-in-Print* (No. 29), озаглавленном «Organic Chemistry in Anisotropic Media», опубликованы 43 тематические работы, посвященные обсуждению различных органических реакций в кристаллических твердых телах, жидких кристаллах, мицеллах, везикулах, монослоях, цеолитах, ассоциатах гость-хозяин, полимерных матрицах и на поверхностях; см. работы: Scheffer J. (ed.), *Tetrahedron*, 43, 1197—1745 (1987), а также Weiss R. G., *Tetrahedron*, 44, 3413 (1988).

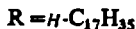
рами и характеризуются жесткими ориентационными ограничениями в процессе активации. По-видимому, реакционную способность веществ в жидкокристаллической фазе определяют главным образом, во-первых, сольватирующие свойства жидкокристаллического растворителя, т. е. эффективность сольватации им молекул растворенного вещества, и, во-вторых, степень искажения реагирующей системы в ходе активации.

Здесь будет представлено только несколько примеров влияния структурно упорядоченных жидкокристаллических растворителей на химические реакции; с недавно опубликованным обзором, посвященным фотохимическим превращениям органических веществ в упорядоченных средах, читатель может ознакомиться в работе [713].



*цис-N,N'*-диацилиндиго

*транс-N,N'*-диацилиндиго



Растворитель

$C_6H_6$   
(48 °C)

$C_6H_5CH_3$   
(48 °C)

Изотропный  
*n*-бутилстеарат  
(46 °C)

Смектический  
*n*-бутилстеарат  
(24 °C)<sup>a</sup>

$k_1$ отн	68	53	31	1 (1)
$\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	93		91	130
$\Delta S^\ddagger$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	-25		-32	+ 88

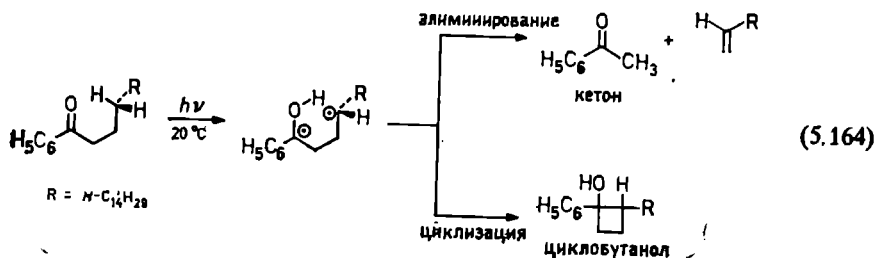
<sup>a</sup> *n*-Бутилстеарат образует эантиотропную смектическую фазу В в интервале температур 14–27 °C [727].

Определены скорость и параметры активации термической *цис*→*транс*-изомеризации *N,N'*-дистеароилиндиго как в изотропных, так и в жидкокристаллических растворителях [727]. В изотропных неполярных растворителях, в том числе в бензоле, толуоле и *n*-бутилстеарате (при температуре выше 27 °C), длинные алкильные цепи бутилстеарата не оказывают никакого влияния на скорость *цис*→*транс*-изомеризации. Напротив, в смектическом жидкокристаллическом *n*-бутилстеарате скорость изомеризации намного ниже. Соответствующие более высокая энтальпия активации и более положительная энтропия активации, очевидно, обусловлены тем, что *цис*→*транс*-изомеризация включает миграцию двух длинных стеароильных цепей. Алкильные цепи производного индиго переплетаются с упорядоченными молекулами растворителя, в результате чего их миграции пре-

пятствуют соседние молекулы *n*-бутилстеарата. Следовательно, причиной наблюдаемого снижения скорости изомеризации в смектическом *n*-бутилстеарате является так называемый «якорный эффект», а не изменение формы изомеризирующейся индигоидной группировки [727].

В жидкокристаллических холестерических фазах наблюдалось также снижение скорости термической *цис*→*транс*-изомеризации тетразамещенного этилена с объемными заместителями [728]. Напротив, параметры активации термической *цис*→*транс*-изомеризации относительно неполярных замещенных азобензолов не зависят от степени упорядоченности растворителя. Отсюда следует, что *цис*-изомеры и соответствующие активированные комплексы с точки зрения их пространственной структуры близки и поэтому примерно одинаково реагируют на окружающий растворитель [729]. Если это так, то изомеризация азобензолов должна осуществляться путем обращения конфигурации, а не вращения; см. реакцию (5.40) в разд. 5.3.2 и работы [527—529, 561]. Эти работы могут служить примером использования жидкокристаллических растворителей для изучения механизмов химических реакций [729].

Упорядочение молекул растворенного вещества в жидкокристаллических растворителях может изменять и отношение выходов продуктов конкурирующих путей реакции. Примером может служить расщепление по Норришу, т. е. фотолиз типа II алкилфенилкетонной с различной длиной алкильной цепи в изотропной, смектической и твердой фазах *n*-бутилстеарата [730]. Показано, например, что при фотолизе *n*-гептадецилфенилкетона (5.164) отношение количества продукта элиминирования к количеству продукта циклизации в значительной степени зависит от природы фазы, причем по сравнению с изотропными *n*-гептаном и *n*-бутилацетатом в смектическом *n*-бутилстеарате это отношение возрастает в 19 раз. Небольшое изменение отношения кетон/циклобутанол при замене *n*-гептановой среды на *n*-бутилацетатную обусловлено повышением полярности растворителя, а в твердом *n*-гептадекане и в жидком *n*-гептане величина этого отношения практически одинакова.



Растворитель	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}^a$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{—C}_4\text{H}_9\text{-}n$	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{—C}_4\text{H}_9\text{-}n^b$
кетон	1,1	1,2	2,2	21 (1)
циклобутанол				

<sup>a</sup> Твердый при 20 °С; т. пл. 22,5 °С [730].

<sup>b</sup> *n*-Бутилстеарат образует энантиотропную смектическую фазу В в интервале температур 14—27 °С [727].

Описанные выше экспериментальные результаты объясняли следующим образом [730]. Циклизация промежуточного 1,4-бирадикала, образующегося при отщеплении  $\gamma$ -атома водорода, возможна только после отклонения фенилзамещенного радикального центра от равновесного положения путем его вращения. Иными словами, фенильная группа должна занять положение, перпендикулярное продольным осям алкилфенилкетона и окружающих его молекул *n*-бутилстеарата, что в свою очередь должно сопровождаться нарушением смектической структуры. Поэтому смектический *n*-бутилстеарат не благоприятствует образованию производного циклобутанола. Напротив, в конкурирующей реакции элиминирования процесс активации требует такой внутримолекулярной перестройки, которая вызывает лишь небольшое искажение структуры жидкокристаллического растворителя. Поэтому в упорядоченном растворителе и образуется преимущественно продукт элиминирования.

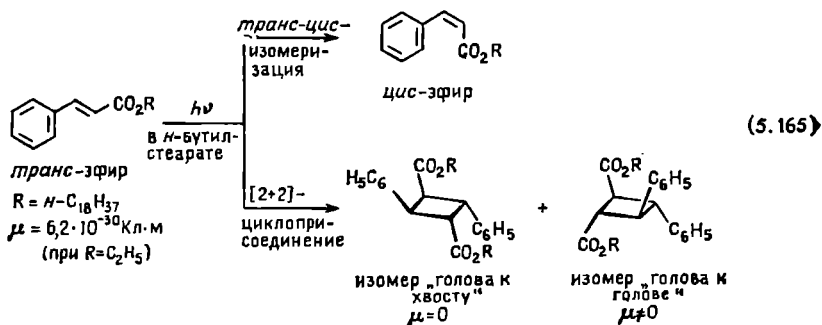
В случае алкилфенилкетонов с более короткими алкильными цепями (например, *n*-бутил- и *n*-децилфенилкетонов) смектический растворитель практически не влияет на относительные выходы продуктов элиминирования и циклизации [730]. Такие кетоны включаются в жидкокристаллическую решетку не так жестко, как *n*-гептадецилфенилкетон, и поэтому могут нарушать локальную смектическую структуру в гораздо большей степени. В связи с этим в жидкокристаллическом растворителе конформации 1,4-бирадикала, ведущие к продукту элиминирования, не обладают никакими преимуществами перед конформациями, из которых образуются продукты циклизации.

В общем случае, чем ближе по размеру и форме молекулы растворенного вещества и молекулы жидкокристаллического растворителя, тем легче это вещество включается в жидкокристаллическую фазу без нарушения его структуры. Если результат химической реакции зависит от степени упорядоченности растворителя, то самые сильные эффекты среды можно ожидать у таких соединений, которые наилучшим образом включаются в жидкокристаллическую структуру. Именно по этой причине в ряду изученных кетонов наибольшие эффекты наблюдались при фотолизе *n*-гептадецилфенилкетона, структура которого очень

близка структуре *n*-бутилстеарата (за исключением концевых фенильной и бутоксиальной групп) [730].

Другим интересным примером является фотодимеризация *n*-октадецил-*транс*-циннамата, изучавшаяся в изотропной, смектической и кристаллической фазах *n*-бутилстеарата [реакция (5.165)] [731].

Облучение эфиров коричной кислоты индуцирует *транс-цис*-изомеризацию, димеризацию и расщепление сложноэфирной связи. В данном случае последнему превращению подвергается менее 5% исходного циннамата. Как и можно было предполагать, повышение начальной концентрации циннамата способствует димеризации и не благоприятствует изомеризации. При *транс-цис*-изомеризации окружающие молекулы растворителя претерпевают лишь небольшие возмущения, поэтому изомеризация протекает практически с одной и той же скоростью в изотропной, смектической и твердой фазах *n*-бутилстеарата. Напротив, региоселективность фотохимической реакции [2+2]циклоприсоединения в очень большой степени зависит от природы фазы. В продуктах обсуждаемой реакции из многих возможных димеров обнаружены только два стереоизомера, изображенные на схеме (5.165). Как оказалось, в смектической и твердой фазах доминирует димеризация по типу *голова к хвосту*. Этот эффект можно объяснить, допустив, что в мезофазе молекулы циннамата реагируют друг с другом не только за счет эффектов растворителя, но и за счет диполь-дипольных взаимодействий. Последние приводят к парным антипараллельным ассоциатам молекул циннамата, которые располагаются между окружающими их молекулами растворителя. Облучение таких антипараллельных ассоциатов преимущественно приводит к димерам типа *голова к хвосту*. Резюмируя, можно сказать, что региоселективность фотодимеризации *n*-октадецил-*транс*-циннамата контролируется двумя факторами — ориентацией молекул циннамата под влиянием упорядоченной структуры растворителя и диполь-дипольными взаимодействиями между молекулами циннамата [731].



Растворитель — н-бутилстеарат	Изотропная фаза (при 32 °С)	Смектическая фаза (при 18 °С) <sup>a</sup>	Твердая фаза (при 8 °С)
голова к хвосту	3,3	14,2	15,1
голова к голове			

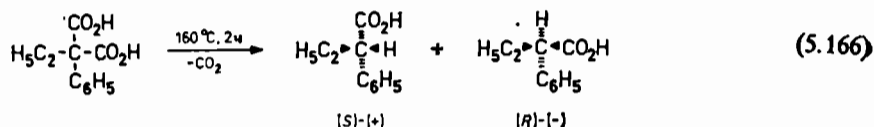
Аналогичные результаты получены при изучении фотодимеризации аценафтилена [реакция (5.161)] [732, 733] (см. разд. 5.5.8). Сообщалось, что по сравнению с изотропным растворителем бензолом, в котором основным продуктом реакции является *цис*-аддукт, в холестерической жидкокристаллической среде наблюдается значительное повышение выхода *транс*-аддукта [733]. Иными словами, упорядоченная структура холестерической мезофазы способствует образованию *транс*-аддукта. На относительные количества образующихся в этой реакции *цис*- и *транс*-аддуктов существенно влияет и начальная концентрация аценафтилена. Известно, что в изотропных растворах димеризация возбужденных синглетных молекул аценафтилена приводит только к *цис*-аддукту, а смесь *цис*- и *транс*-аддуктов образуется из триплетных молекул мономера. Снижение относительного количества *цис*-аддукта в мезофазе объяснялось повышением эффективности триплетной реакции по отношению к синглетной, о чем свидетельствуют результаты определения квантового выхода [732]. В свою очередь повышение эффективности триплетной реакции приписывалось увеличению доли столкновений между молекулами аценафтилена, ориентированными копланарно или плоскопараллельно по отношению к окружающим молекулам растворителя, а не увеличению общего числа столкновений в единицу времени [732]. Детальнее эта реакция фотодимеризации обсуждена в работах [713, 732, 733].

Удивительно, но иногда изменение фазы реакционной среды не оказывает влияния на отношение *эндо*-аддукт/*экзо*-аддукт в реакциях циклоприсоединения по Дильсу—Альдеру. Так, в реакции между 2,5-диметил-3,4-дифенилциклопентадиеноном и диенофилами различного размера (циклопентеном, циклогептеном, инденом и аценафтиленом) отношение *эндо*-аддукт/*экзо*-аддукт остается практически постоянным в изотропном (бензоле), холестерическом (холестерилпропионате) и смектическом жидкокристаллическом растворителях при 105 °С, поскольку активированные *эндо*- и *экзо*-комплексы оказывают, очевидно, одинаковое влияние на упорядоченную структуру жидкокристаллических растворителей [734].

Холестерические жидкие кристаллы представляют собой оптически активные нематические фазы, поскольку их молекулы ориентированы относительно одна другой, образуя надмолекулярную структуру спирального типа. Поэтому можно ожидать,

что холестерические жидкокристаллические растворители будут индуцировать энантиоселективность химических реакций; с обзором, посвященным индукции асимметрии в фотохимических процессах под влиянием хиральных мезофаз, читатель может ознакомиться в работе [713]. Полученные до сих пор результаты представляются не слишком обнадесивающими. Из опубликованных до настоящего времени данных следует, что максимальная степень индукции асимметрии в фотореакциях достигнута при образовании гексагелицена в холестерических фазах, причем энантиомерный избыток правой спирали составил около 1% [735].

Показано, что декарбоксилирование этилфенилмалоновой кислоты в жидкокристаллическом растворителе холестерилбензоате приводит к оптически активной 2-фенилмасляной кислоте с общим выходом 80%, причем энантиомерный избыток (R)-(—)-энантиомера составляет 18% [реакция (5.166)] [765]. Напротив, в изотропном хиральном растворителе борнилацетате декарбоксилирование этилфенилмалоновой кислоты приводит только к рацемической 2-фенилмасляной кислоте [765].



Путем кляйзеновской *орто*-перегруппировки  $\gamma$ -метилаллил-4-толилового эфира в жидкокристаллическом растворителе холестерил-4-нитробензоате получен оптически активный 2-( $\alpha$ -метилаллил)-4-метилфенол, однако абсолютная конфигурация и оптическая чистота последнего не были определены [766]. В литературе приведены различные объяснения неудачным попыткам осуществить индукцию асимметрии при проведении термических реакций в жидкокристаллических средах [736, 737].

Очевидно, в общем случае использование жидкокристаллических растворителей не обеспечивает надежное управление скоростью и стереохимией химических реакций. В каждой конкретной реакции предварительно необходимо тщательно проанализировать все мельчайшие детали строения исходных соединений и активированного комплекса, а также их предпочтительных ориентаций в матрице жидкокристаллического растворителя с учетом степени нарушения упорядоченности структуры растворителя каждым из растворенных веществ. Эффект мезофазы возможен лишь тогда, когда в процессе активации происходят существенные изменения формы реагирующих молекул [734].

### 5.5.10 Эффекты клетки растворителя

Если две частицы при каждом столкновении\* реагируют друг с другом, то скорость соответствующих химических процессов определяется только скоростью, с какой эти частицы способны диффундировать навстречу друг другу. В отличие от газовой фазы, в растворе в течение одного столкновения может происходить множество соударений. Рассмотрим две молекулы сразу после их столкновения или (что в рассматриваемом аспекте эквивалентно) только что образовавшиеся при распаде другой исходной молекулы. Эти пары молекул могут разделиться только в результате диффузии через инертный растворитель. Если в растворе диффузия происходит сравнительно медленно, то именно она определяет наблюдаемые экспериментально скорости реакций, поскольку результирующая скорость всего процесса всегда лимитируется наиболее медленной из ряда последовательных стадий. Такие реакции называют «контролируемыми диффузией (или столкновениями)» [408, 409, 409a]. В принципе константы скорости таких реакций второго порядка можно рассчитать из законов диффузии.

Если энергия активации реакции не превышает  $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), то ее скорость зависит от скорости сближения реагирующих частиц в растворе. Поскольку энергия движения молекулы через инертный растворитель посредством диффузии также составляет около  $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , то в контролируемых диффузией реакциях это движение является наиболее медленной стадией. Почти все реакции рекомбинации радикалов имеют очень низкую энергию активации и в растворителе с обычной вязкостью, как правило, относятся к числу контролируемых диффузией. Так, скорость рекомбинации простых алкильных радикалов в инертных растворителях изменяется в диапазоне от  $10^8$  до  $10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$  [410]. Известно, что к контролируемым диффузией реакциям относится и взаимодействие между противоположно заряженными ионами, например кислотно-основная реакция между сольватированным протоном и гидроксид-ионом. Из всех жидкофазных реакций константа скорости этой реакции является одной из наиболее высоких: в воде при  $25^\circ\text{C}$  она равна  $1,4 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [411].

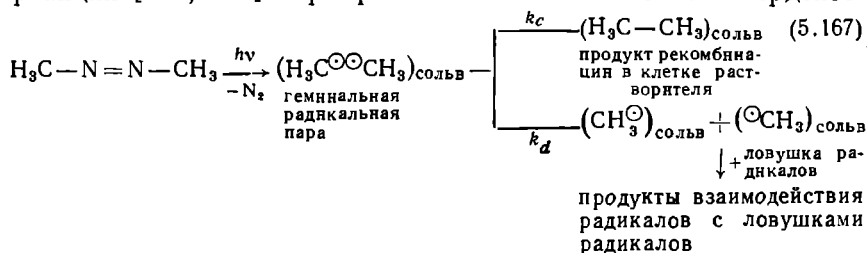
При сближении двух радикалов (или ионов) в результате диффузии или при образовании радикалов из одной молекулы, как, например, при расщеплении инициаторов радикальных реакций, они оказываются как бы в клетке, состоящей из молекул растворителя, что позволило называть этот эффект «эффектом

\* Столкновением называют процесс сближения двух частиц и пребывания их в растворе в этом состоянии в течение нескольких последующих соударений.



клетки растворителя»\*. Для того чтобы частицы распределились в растворителе статистически равномерно, им необходимо диффундировать, предварительно преодолев барьер энергии активации диффузии, поэтому перед окончательным разделением частицы несколько раз соударяются друг с другом, в результате чего они могут рекомбинировать\*\*. Такие реакции называют «реакциями в клетке растворителя» [413].

При разложении азоалканов, пероксидов и других инициаторов радикальных реакций в клетке растворителя может реагировать друг с другом различное число образующихся радикалов, как, например, при фотолизе азометана по реакции (5.167) [415—417]. Эффективность образования свободных радикалов при разложении азометана  $F$  можно описать с помощью константы эффективной скорости  $k_d$ , которая приблизительно отражает эффективность диффузионного разделения пар радикалов, включенных в клетку растворителя, с образованием свободных радикалов. Этот процесс конкурирует с радикал-радикальной реакцией в клетке растворителя, константа скорости которой обозначена символом  $k_c$ . Очевидно, для того, чтобы реакции рекомбинации могли успешно конкурировать с диффузией, они должны протекать очень быстро. Обычно принимают, что  $k_c$  практически не зависит от природы растворителя, поэтому любые изменения в составе продуктов, образующихся в клетке растворителя, объясняют изменениями  $k_d$ . Убедительные свидетельства в пользу существования эффекта клетки растворителя в реакции (5.167) были получены при изучении перекрестных реакций [416, 417]. При фотолизе смеси азометана и пердейте-



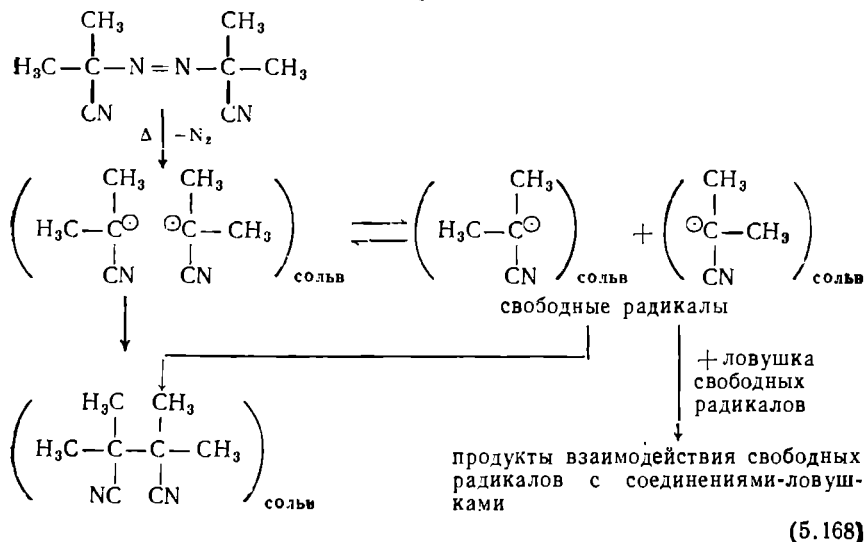
\* Понятие о клетке растворителя, препятствующей разделению двух реагирующих частиц, впервые ввели Франк и Рабинович [412] для объяснения снижения квантового выхода при фотодиссоциации в растворе по сравнению с соответствующими процессами в газовой фазе. Так, при импульсной фотодиссоциации иода в растворе квантовый выход намного меньше единицы. Это говорит о том, что большая часть атомов иода рекомбинирует прежде, чем им удастся ускользнуть из клетки растворителя. Под клеткой растворителя понимают агрегат из молекул растворителя, которые окружают фрагменты, образующиеся при термической или фотохимической диссоциации реагентов.

\*\* В клетке растворителя с рекомбинацией могут конкурировать процессы диспропорционирования радикалов [414] и их взаимодействия с соседними молекулами растворителя.

роазометана в газовой фазе образующиеся радикалы  $\text{CH}_3^\circ$  и  $\text{CD}_3^\circ$  быстро рекомбинируют с образованием  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  в таких отношениях (1:1:2), что становится очевидным, что рекомбинации предшествует неупорядоченное смешение  $\text{CH}_3^\circ$  и  $\text{CD}_3^\circ$ . Если же этот эксперимент повторить в инертном растворителе изооктане, то помимо  $\text{N}_2$  удастся обнаружить только  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  и  $\text{CD}_3\text{CD}_3$ , но не  $\text{CH}_3\text{CD}_3$ . Очевидно, молекулы растворителя препятствуют разделению образующихся из одной исходной молекулы метильных радикалов вплоть до их рекомбинации. Показано, что при высоком давлении эффект клетки можно обнаружить и в газовой фазе, например при фотоллизе азометана в пропане при давлении 49 бар. В этом случае молекулы пропана и реагентов выполняют функции растворителя и предотвращают образование  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  [416].

Эффектами клетки обусловлен и тот факт, что не все радикалы, образующиеся при разложении инициаторов радикальных реакций, например азобисизобутиронитрила (АИБН), способны эффективно инициировать радикальную полимеризацию. Механизм термического разложения АИБН в несколько упрощенном виде представлен на схеме (5.168), где показано, в частности, что при разложении образуются цианопропильные радикалы двух типов, причем радикалы первого типа все еще находятся в клетке растворителя, а радикалы второго типа статистически равномерно распределены в растворе. Добавление к раствору некоторых реакционноспособных соединений, называемых ловушками свободных радикалов, должно предотвращать димеризацию последних. Другими словами, ловушки радикалов должны снизить выход тетраметилсукцинонитрила, образующегося при димеризации свободных (но не находящихся в клетке растворителя) радикалов, до некоторой предельной величины. Последняя в таком случае будет отражать количество тетраметилсукцинонитрила, образующегося в клетке растворителя. Действительно, выход тетраметилсукцинонитрила, образующегося при термическом разложении АИБН в тетрахлоформе при  $80^\circ\text{C}$ , составляет 96% в отсутствие ловушек радикалов и падает до постоянной величины около 19%, если в качестве ловушки свободных радикалов применяется эффективный донор протонов *n*-бутантиол [418]. Отсюда следует, что в описанных условиях 19% радикалов инициаторов полимеризации теряется в результате рекомбинации внутри клетки растворителя и только 81% АИБН является эффективным источником свободных радикалов. В большинстве случаев реальная эффективность АИБН как инициатора радикальных реакций еще ниже, поскольку лишь немногие соединения могут конкурировать с *n*-бутантиолом по способности захватывать свободные радикалы. Доля молекул АИБН, участвующих в полимеризации стирола, возрастает при повышении

концентрации мономера, достигая примерно 68 %, если концентрация стирола в инертном растворителе превышает 2 моль·л<sup>-1</sup> [419]. Радикалы, образующиеся из оставшихся 32% АИБН, очевидно, входят в состав геминальных ионных пар и претерпевают рекомбинацию в клетке растворителя.



Эффекты клетки растворителя наблюдались не только при разложении азоалканов, но и при термическом разложении ряда других соединений, например пероксидов (в том числе диацилпероксидов [420], эфиров пероксикислот [421]), из которых одновременно образуются два радикала. Найдено, например, что частичный термолиз диацетилпероксида, меченного <sup>18</sup>O по карбонильному атому кислорода, в изооктане при 80 °C приводит к тому, что около 38 % всех образующихся при разложении радикальных пар рекомбинируют с образованием диацетилпероксида с выровненной изотопной меткой [420]. Эффекты клетки растворителя обнаружены даже в реакциях, в которых образуются ионы, правда, только при высоком внешнем давлении. Так, сольволиз 2-бромпропана в смеси метанол — этанол (4 : 1) при 46 °C становится контролируемой диффузией реакцией, если давление превышает 40 кбар [738].

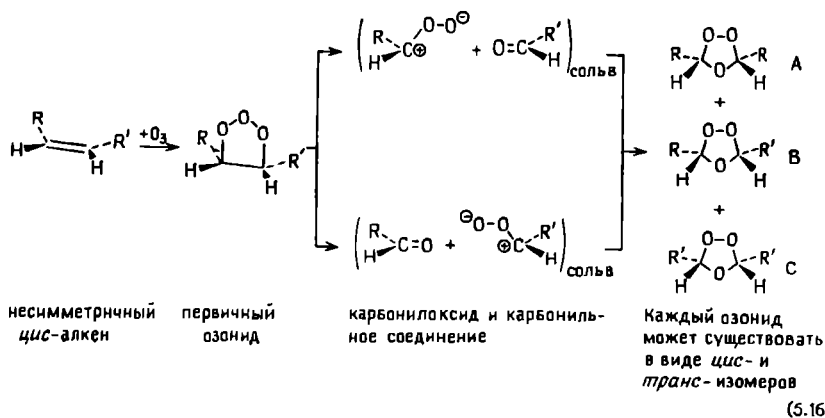
Жидкокристаллические растворители и мицеллярные системы также могут создавать эффект клетки растворителя. По сравнению с изотропными гомогенными растворами жидкие кристаллы и мицеллы способны удерживать две сближившиеся реакционноспособные частицы значительно дольше. Особенно эффективны в проявлении ограничивающих химические реакции

эффектов клетки мицеллярные ассоциаты. В недавно опубликованном обзоре [713] обсуждено влияние ограничения диффузии растворенных веществ в жидких кристаллах и мицеллах на фотохимические процессы (см. также разд. 5.5.8 и 5.5.9).

Путем изучения зависимостей между эффективностью образования свободных радикалов  $F$  и макроскопическими параметрами растворителя, например его вязкостью, предпринимались попытки оценить влияние растворителей на  $k_d$  (а следовательно, и на  $F$ ) расчетным путем [413]. Зависимость доли радикалов, реагирующих в клетке растворителя, от вязкости последнего была продемонстрирована Коти [422], изучавшим разложение ряда диацилпероксидов в  $n$ -пентане и декалине. В более вязком декалине фотолиз смеси двух различных диацилпероксидов привел в основном к симметричным димерам и лишь к небольшому количеству димера смешанного строения, что свидетельствовало о мощном эффекте клетки растворителя. В менее вязком  $n$ -пентане эффект клетки растворителя был выражен слабее и доля образовавшихся продуктов перекрестных реакций была значительно выше. Обычно, однако, не удавалось найти простой зависимости между эффектом клетки растворителя и вязкостью последнего. Мартин и др. [423] в результате изучения фотолиза азометана в большом числе растворителей смогли найти корреляцию между относительным количеством образовавшегося вследствие эффектов клетки растворителя этана и другими макроскопическими параметрами растворителей, а именно внутренним давлением и плотностью энергии когезии (см. разд. 5.4.2).

В заключение этого раздела на примере озонолиза алкенов в неполярных растворителях рассмотрим эффекты клетки растворителя в ион-молекулярных реакциях рекомбинации [739, 740]. Согласно механизму озонолиза, предложенному Криги [424], из несимметрично замещенных алкенов в результате разложения первоначально образующегося неустойчивого первичного озонида должны возникнуть два цвиттерионных и два карбонильных соединения по схеме (5.169). Если рекомбинация цвиттерионных и карбонильных интермедиатов равновероятна в любом их сочетании и если не существует предпочтительного пути расщепления первичного озонида, а эффекты клетки растворителя отсутствуют, то три конечных продукта реакции, озониды А, В и С, должны образовываться в отношениях 1:2:1. Экспериментально найденные выходы озонидов отличаются от величин, предсказываемых законами статистики, причем выход симметричных «перекрестных» озонидов был ниже теоретического и в случае пентена-2 [425], и в случае гексена-2 [426]. Отсюда следует, что реакция рекомбинации частично осуществляется в клетке растворителя. При повышении начальной концентрации алкена выходы «нормальных» и «перекрестных» озо-

нидов приближаются к величинам, соответствующим статистически равновероятной рекомбинации. Не обнаружив озонидов перекрестного строения в продуктах озонлиза гептена-3, Криги предположил, что и образование, и рекомбинация цвиттерионного и карбонильного интермедиатов происходят в клетке растворителя, препятствующей перекрестной рекомбинации [427].



Позднее [428] показано, что неудачная попытка Криги обнаружить перекрестные озониды в продуктах озонлиза гептена-3 объясняется скорее всего низкой концентрацией алкена в этих экспериментах. Обычно концентрации алкенов при озонлизе таковы, что основным продуктом реакции является «нормальный» озонид несимметрично замещенного алкена. Изучение зависимости отношения выхода нормальных озонидов к выходу перекрестных озонидов от концентрации алкена показало, что при разбавлении выход перекрестных озонидов снижается [428] (см. также работу [428a]).

В отличие от неполярных углеводородов в полярных растворителях (например, в дихлорметане или этилацетате) были обнаружены лишь небольшие эффекты клетки растворителя [739, 740]. Повышение полярности растворителя приводит к росту выхода перекрестных озонидов из несимметричных алкенов. Очевидно, более полярная среда ускоряет отдаление друг от друга карбонилоксидного и карбонильного интермедиатов, что и обеспечивает большую степень их независимости в последующих реакциях. Кроме того, в отличие от реакций в неполярных растворителях повышение температуры в полярных средах не сказывается на отношении выходов озонидов, что также обусловлено небольшим вкладом эффектов клетки растворителя. Найдено, что в полярных растворителях, например в  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , при озонлизе смеси эквимольных количеств этилена и тетрадейте-

роэтилена, приводящем к двум нормальным и одному перекрестному озониду, по меньшей мере 90% конечных озонидов образуется вне клетки растворителя, в которой происходила диссоциация первичного озонида. В неполярном растворителе, например в изобутане, выход образующихся вне клетки растворителя конечных озонидов снижается примерно до 10% [741].

Резюмируя можно подчеркнуть, что относительные выходы нормальных и перекрестных озонидов зависят от начальной концентрации алкена, полярности растворителя и температуры. Высокие концентрации алкена, полярная среда и высокая температура способствуют более высокому выходу перекрестных озонидов, причем в благоприятных случаях он может приближаться к теоретическим величинам [739, 740].

Недавно опубликованы подробные обзоры, посвященные реакциям озонирования, в которых обсуждается влияние растворителей не только на относительные выходы нормальных и перекрестных озонидов, но и на общий выход озонидов, а также на отношение *цис*-озонид/*транс*-озонид в реакциях озонлиза *цис*- и *транс*-алкенов [739, 740]. Недавно сообщалось, что при озонлизе 3-арил-1-метилинденов от природы растворителя зависит и отношение выходов конечных *эндо*- и *экзо*-озонидов [742].

### 5.5.11. Влияние внешнего давления и природы растворителей на скорости реакций

На скорость и константы равновесия химических реакций большое влияние может оказывать не только внутреннее давление растворителя (см. разд. 5.4.2 и работы [231, 232]), но и внешнее давление [239, 429—433, 747—750]. Согласно принципу Ле Шателье, скорость реакции должна возрастать при повышении внешнего давления, если объем активированного комплекса меньше суммы объемов реагирующих молекул, и, наоборот, скорость должна снижаться при повышении давления, если справедливо обратное соотношение между объемами исходных молекул и активированного комплекса. Исходя из теории переходного состояния, Эванс и Поляни [434] предложили фундаментальное уравнение, связывающее эффект внешнего давления и константу скорости реакции  $k$ :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (5.170)$$

В этом уравнении константа  $k$  должна быть выражена в независимых от давления единицах концентрации (мольных долях или

единицах молярности) при заданных температуре и давлении\*. Активационный объем  $\Delta V^\ddagger$  определяют как разность между парциальным молярным объемом активированного комплекса вместе с сольватирующими его молекулами растворителя ( $V^\ddagger$ ) и суммой парциальных молярных объемов реагентов вместе с сольватирующими их молекулами растворителя ( $\sum r V^R$ ) при постоянных температуре и давлении, т. е.  $\Delta V^\ddagger = V^\ddagger - \sum r V^R$ , где  $r$  — стехиометрический коэффициент реагента R, а  $V^R$  — его парциальный молярный объем.

Заметные изменения  $\ln k$  обычно наблюдаются только при давлениях в несколько сотен бар. Скорость реакции, как правило, изменяется в 2—4 раза при изменении температуры на 10°C; для достижения такого же эффекта требуется давление около 700 бар, даже при относительно большом активационном объеме, равном  $\pm 40 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  [435]. Обычно величина  $\Delta V^\ddagger$  изменяется в диапазоне от +25 до —25  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , поэтому для изменения скорости реакции в 3 раза необходимо приложить давление около 1200 бар. В работе [749] приведена подробная таблица, отражающая влияние давления на скорости реакций в зависимости от величины отрицательного  $\Delta V^\ddagger$ . Стоящий перед правой частью уравнения (5.170) знак минус означает, что повышение давления ускоряет реакции, сопровождающиеся уменьшением объема при переходе от реагентов к активированному комплексу (отрицательное  $\Delta V^\ddagger$ ), и замедляет реакции, в которых при таком переходе объем возрастает (положительное  $\Delta V^\ddagger$ ). Во многих случаях зависимость  $\ln k$  от давления графически изображается прямой, что свидетельствует о постоянстве  $\Delta V^\ddagger$  при изменении давления. Однако при давлениях выше 10 кбар уравнение (5.170) уже не вполне точно описывает изменение скорости реакций, поскольку активационный объем в таких случаях также зависит от давления и при повышении последнего величина  $\Delta V^\ddagger$  обычно уменьшается.

Изменение активационного объема обусловлено, во-первых, образованием и разрывом химических связей и, во-вторых, взаимодействиями реагентов и активированного комплекса с окру-

\* Если константа  $k$  выражена в зависящих от давления единицах молярности (т. е. в  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), то ее зависимость от давления выражается уравнением

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} - \kappa(n-1) \quad (5.170a)$$

где  $\kappa$  — сжимаемость раствора (обычно равная сжимаемости растворителя), а  $n$  — кинетический порядок реакции. Что касается реакций первого порядка, то уравнения (5.170) и (5.170a) совпадают, однако для реакций второго и более высоких порядков следует учитывать слагаемое, отражающее сжимаемость раствора.

жающими молекулами растворителя. Следовательно,  $\Delta V^\ddagger$  можно рассматривать как сумму собственного изменения молярного объема реагирующих молекул при образовании активированного комплекса  $\Delta V_i^\ddagger$  и изменения молярного объема сольватирующих молекул растворителя в процессе активации  $\Delta V_{e^\ddagger}^{\text{сольв}}$ :

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_i^\ddagger + \Delta V_{e^\ddagger} \quad (5.171)$$

Параметр  $\Delta V_{e^\ddagger}$  связан с уменьшением объема раствора, обычно наблюдающимся при растворении электролитов, которое называется *электрострикцией*. Сжатие растворителя, окружающего ион, лучше всего описывает уравнение Друде—Нернста

$$\Delta V_e = - \frac{N_A z^2 e^2}{2r\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \quad (5.172)$$

При выводе этого уравнения принималось, что растворитель является непрерывной средой с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ , а ион представляет собой сферу радиусом  $r$  и зарядом  $ze$ ;  $N_A$  — число Авогадро. Таким образом, уравнение (5.172) описывает изменение объема моля ионов, обусловленное электростатическими взаимодействиями. Согласно уравнению Друде—Нернста, величина электрострикционного эффекта должна быть пропорциональной квадрату заряда иона, обратно пропорциональной ионному радиусу и должна возрастать пропорционально  $(1/\epsilon_r^2)$  ( $\partial \epsilon_r / \partial p$ ) — параметру, зависящему от природы растворителя. Отсюда следует, что  $\Delta V_e$  сильнее всего изменяется в реакциях, в которых создаются или нейтрализуются заряды, и что это изменение проявляется в зависимости  $\Delta V^\ddagger$  от природы растворителя.

Параметр  $\Delta V_i^\ddagger$  представляет собой изменение объема, обусловленное уменьшением или увеличением длин связей и углов между ними. Именно эта составляющая  $\Delta V^\ddagger$  связана с механизмом реакций, т. е. с изменением положений атомов в активированном комплексе по сравнению с реагентами. Принято считать, что в органических реакциях абсолютная величина  $\Delta V_i^\ddagger$  равна приблизительно  $+10 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  в случае расщепления связи и около  $-10 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при образовании связи [430].

В реакции  $A \rightleftharpoons [X]^\ddagger \rightarrow C + D$  образование  $[X]^\ddagger$  должно сопровождаться удлинением связей, поэтому  $\Delta V_i^\ddagger$  должно быть положительным в мономолекулярных реакциях диссоциации и отрицательным в обратных бимолекулярных реакциях присоединения C к D. Вклад  $\Delta V_{e^\ddagger}$  обусловлен перегруппировкой молекул растворителя в связи с пространственными требованиями реакции и изменением плотности заряда в ходе активации. Последний эффект можно оценить на базе качественной теории эффектов растворителей Хьюза и Ингольда [16, 44] (см. разд. 5.3.1),



в которой ионы и биполярные молекулы считаются сферами, а растворитель характеризуется только его диэлектрической проницаемостью. Возникновение зарядов или повышение их плотности на реагирующих частицах при переходе от начального к переходному состоянию будет сопровождаться усилением межмолекулярных электростатических взаимодействий между растворенным веществом и постоянными или индуцированными диполями сольватирующих его молекул растворителя. В свою очередь такое усиление взаимодействий приведет к уменьшению объема сольватированного активированного комплекса (эффекту *электрострикции*). Поскольку, согласно уравнению (5.172), степень электрострикционного эффекта пропорциональна квадрату заряда сферы, ассоциация ионов с одноименными зарядами будет сопровождаться электрострикцией растворителя и приведет к большому по абсолютной величине отрицательному  $\Delta V_e^\ddagger$ , а ассоциация ионных реагентов с разноименными зарядами приведет к большому положительному  $\Delta V_e^\ddagger$ . Поскольку степень сольватации ионных или сильно биполярных частиц может быть весьма большой, то  $\Delta V_e^\ddagger$  часто намного превышает  $\Delta V_i^\ddagger$ . Таким образом, активационный объем отражает не только разность между собственными объемами реагентов и активированного комплекса, но и различную степень их сольватации. Отсюда следует, что изучение влияния давления на скорость химических реакций является уникальным инструментом для исследования изменения степени сольватации в ходе реакции.

Тот факт, что влияние давления на скорость химических реакций в существенной степени зависит от природы растворителя, известен уже давно, однако первое удовлетворительное объяснение этому явлению было дано лишь в 1953 г. Букананом и Хэйманном [436]. В табл. 5.25 в виде схемы представлены эффекты давления и природы растворителя в зависимости от заряда участвующих в них реагентов, установленные Даком [27, 239]. Как показывают приведенные в табл. 5.25 данные, влияние полярности растворителя на  $\Delta V^\ddagger$  обусловлено более высокой сжимаемостью менее полярных растворителей, благодаря чему под влиянием ионных или биполярных растворенных веществ их объем уменьшается в большей степени, чем объем более полярных растворителей. Меньшая сжимаемость последних объясняется сильными межмолекулярными взаимодействиями, реализующимися и в отсутствие растворенных веществ. Путем аналогичных рассуждений нетрудно прийти к выводу о том, что между  $\Delta V^\ddagger$  и энтропией активации  $\Delta S^\ddagger$  должна существовать корреляция. Действительно, обусловленное интенсификацией электрического поля вокруг молекул растворенного вещества повышение электрострикции соответствует уменьшению как объема, так и энтропии системы из-за частичной потери свободы движения в рас-

Таблица 5.25. Влияние внешнего давления и полярности растворителя на скорость и активационный объем  $\Delta V^\ddagger$  реакций в зависимости от распределения зарядов в реагентах и в активированном комплексе [27, 239]

Тип реакции	Реагенты	Активированный комплекс	Изменение скорости реакции при повышении давления	Изменение $\Delta V^\ddagger$ при повышении полярности растворителя
1	$\text{R} \xrightarrow{+\Delta V^\ddagger} \text{R}$	$\text{R}$	Снижение	Не изменяется
2	$\text{R}_1 + \text{R}_2 \xrightarrow{-\Delta V^\ddagger} \text{R}_1 \cdots \text{R}_2$	$\text{R}_1 \cdots \text{R}_2$	Увеличение	Не изменяется
3	$\text{R}^+ \text{X}^- \xrightarrow{-\Delta V^\ddagger} \text{R}^+ \cdots \text{X}^-$	$\text{R}^+ \cdots \text{X}^-$	Увеличение	Отрицательное, большее по абсолютной величине
4	$\text{R}_1^- \text{R}_2^+ \xrightarrow{+\Delta V^\ddagger} \text{R}_1^- \cdots \text{R}_2^+$	$\text{R}_1^- \cdots \text{R}_2^+$	Снижение	Положительное, большее по абсолютной величине
5	$\text{R}_1 + \text{R}_2 \xrightarrow{-\Delta V^\ddagger} \text{R}_1^+ \cdots \text{R}_2^-$	$\text{R}_1^+ \cdots \text{R}_2^-$	Увеличение	Отрицательное, большее по абсолютной величине
6	$\text{R}_1^+ \text{R}_2^- \xrightarrow{+\Delta V^\ddagger} \text{R}_1^+ \cdots \text{R}_2^-$	$\text{R}_1^+ \cdots \text{R}_2^-$	Снижение	Положительное, большее по абсолютной величине
7	$\text{R}^+ \text{X}^- + \text{Y}^- \xrightarrow{-\Delta V^\ddagger} \text{R}^+ \cdots \text{X}^- \cdots \text{Y}^-$	$\text{R}^+ \cdots \text{X}^- \cdots \text{Y}^-$	Снижение	Положительное, большее по абсолютной величине
8	$\text{R}^+ \text{X}^- + \text{Y}^+ \xrightarrow{-\Delta V^\ddagger} \text{R}^+ \cdots \text{X}^- \cdots \text{Y}^+$	$\text{R}^+ \cdots \text{X}^- \cdots \text{Y}^+$	Снижение	Положительное, большее по абсолютной величине

творителе. Следовательно, в реакциях, зависимость скорости которых от температуры и давления изучена в растворителях с различной полярностью, бóльшие по абсолютной величине отрицательные  $\Delta V^\ddagger$  в принципе должны соответствовать бóльшим по абсолютной величине отрицательным  $\Delta S^\ddagger$ . Действительно, неоднократно сообщалось об обнаружении линейной зависимости  $\Delta S^\ddagger$  от  $\Delta V^\ddagger$  при изучении многих реакций.

Проиллюстрируем представленные в табл. 5.25 закономерности двумя примерами. Характерным примером реакции типа 2

Таблица 5.26. Влияние внешнего давления и полярности растворителя на скорость и активационный объем реакции Дильса—Альдера между изопреном и малеиновым ангидридом при 35 °С [437] [см. реакцию (5.42) в разд. 5.3.3.]

Растворитель	$k_2 \cdot 10^4, \text{ с}^{-1} \text{ а}$ при давлении		$k_2^{\text{отн б}}$	$\Delta V^\ddagger, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , при давлении 1 бар <sup>в</sup>
	1 бар	1336 бар		
Дихлорметан	5,28	26,1	4,9	—39,8
Диметилкарбонат	1,82	—	—	—39,3
Ацетон	2,18	11,8	5,4	—39,0
Диизопропиловый эфир	0,597	3,56	6,0	—38,5
1-Хлорбутан	1,59	9,31	5,9	—38,0
Ацетонитрил	6,25	33,9	5,4	—37,5
Этилацетат	1,22	6,33	5,2	—37,4
1,2-Дихлорэтан	5,50	32,2	5,9	—37,0
Нитрометан	9,86	44,4	4,5	—32,5

$$\Delta \Delta V^\ddagger = 7,3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

<sup>а</sup> При расчете  $k_2$  концентрации выражали в мольных долях.

<sup>б</sup>  $k_2^{\text{отн}} = k_2 (1336 \text{ бар}) / k_2 (1 \text{ бар})$ .

<sup>в</sup> Максимальная погрешность  $\pm 0,8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

является циклоприсоединение по Дильсу—Альдеру\*. В табл. 5.26 приведены результаты изучения изменения активационного объема в этой реакции в зависимости от растворителя [437]. Найденные для реакции большие отрицательные  $\Delta V^\ddagger$  согласуются с тем фактом, что изополярный циклический активированный комплекс по объему всегда меньше реагентов. Как и предполагалось, полярность растворителя сравнительно мало влияет на  $\Delta V^\ddagger$  ( $\Delta \Delta V^\ddagger = 7,3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при переходе от нитрометана к дихлорметану). Отсюда следует, что взаимодействия между активированным комплексом и растворителем слабы и мало от-

\* Влияние высокого давления на реакцию Дильса—Альдера впервые было изучено на примере димеризации циклопентадиена [751].

личаются от взаимодействий между реагентами и растворителем. Проявляющиеся все же небольшие эффекты растворителей можно приписать внутреннему давлению [27, 438], которое изменяет скорости реакций в неполярных средах в том же направлении, что и внешнее давление\*.

Аналогичные эффекты давления были обнаружены в реакциях 1,3-биполярного циклоприсоединения диазодифенилметана к различным алкенам. Полученные результаты не противоречат предположению о том, что эта реакция осуществляется по согласованному механизму с участием изополярного активированного комплекса [752, 753] (см. также разд. 5.3.3). При 1,3-биполярном циклоприсоединении диазодифенилметана к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты при 25°C в *n*-гексане ( $\Delta V^\ddagger = -24 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и в ацетонитриле ( $\Delta V^\ddagger = -15 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) индуцированная растворителем разность  $\Delta \Delta V^\ddagger$  составляет всего лишь  $9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , что согласуется с очень небольшим влиянием растворителя на константу скорости реакции:  $k_2(\text{CH}_3\text{CN})/k_2(n\text{-C}_6\text{H}_{14}) = 3,4$  [752].

Опубликовано сравнительно мало данных о влиянии давления на другие перициклические реакции; см. работу [754] и цитированную в ней литературу. В этой же работе описаны результаты детального изучения влияния растворителей и давления на вырожденные сигматропные перегруппировки, в том числе перегруппировки 5-(триметилсилил)циклопентадиена и бульвалена.

В отличие от реакций с участием изополярных активированных комплексов в реакциях типа 3—8 (табл. 5.25), которые связаны с образованием, нейтрализацией или делокализацией заряда, активационный объем должен зависеть от природы растворителя. Примером могут служить приведенные в табл. 5.27 данные для  $S_N2$ -реакции между триэтиламиноном и иодэтаном [441] — хорошо известной реакции Меншуткина, зависимость скорости которой от давления изучена весьма тщательно [439—445, 755].

В соответствии с правилом для реакций типа 5 (табл. 5.25) повышение давления приводит к росту скорости реакции Меншуткина, причем, более сильному в менее полярных растворителях. Сравнение величин  $\Delta V^\ddagger$  в растворителях различной полярности убедительно показывает, что эффекты электрострикции значительно сильнее проявляются в неполярных растворителях ( $\Delta \Delta V^\ddagger = 15 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при переходе от *n*-гексана к нитробензолу).

\* Внутреннее давление обычных органических растворителей составляет от 1800 до 5000 бар при 25°C [438].

Сообщалось, что для реакции Меншуткина между трифенилфосфином и иодметаном характерны несколько меньшие по абсолютной величине активационные объемы  $\Delta V^\ddagger$ , составляющие при 30°C  $-28,0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  в ацетонитриле и  $-17,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  в чуть более полярном пропиленкарбонате; в пропиленкарбонате эта реакция протекает в 245 раз быстрее, чем в неполярном динизопропиловом эфире [755].

Таблица 5.27. Влияние внешнего давления и полярности растворителя на скорость и активационный объем реакции Меншуткина между триэтиламином и иодэтаном при 50°C [441] (см. также табл. 5.5 в разд. 5.3.1 [59])

Растворитель	$k_2 \cdot 10^6, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при давлении		$k_2^{\text{отн}^a}$	$\Delta V^\ddagger,$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1},$ при давлении 1 бар <sup>б</sup>
	1 бар	1961 бар		
n-Гексан	0,123	1,35	11,0	-51,5
Ацетон	318	2600	8,2	-48,5
Бензол	27,8	—	—	-46,2
Хлорбензол	92,0	627	6,8	-44,6
Метанол	50,6	208	4,1	-40,6
Нитробензол	934	4450	4,8	-37,0

$\Delta \Delta V^\ddagger = 15 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

<sup>a</sup>  $k_2^{\text{отн}} = k_2(1961 \text{ бар})/k_2(1 \text{ бар})$ .

<sup>б</sup> Максимальная погрешность определения  $\Delta V^\ddagger$  равна от  $\pm 1,6$  до  $\pm 2,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Наглядным примером реакции типа 3 (табл. 5.25) является сольволиз 2-хлор-2-метилпропана [см. реакцию (5.13) в разд. 5.3.1]. Поскольку при гетеролизе связи C—Cl в процессе активации эта связь должна удлиняться, можно предположить, что активационный объем реакции будет положительным. Оказалось, однако, что в данной реакции при 30°C в смеси этанол—вода (80 : 20 по объему) наблюдается отрицательный активационный объем ( $\Delta V^\ddagger = -22,2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), свидетельствующий о резком уменьшении объема в процессе сольватации биполярного активированного комплекса (т. е. об эффекте электрострикции) [756]. Обычно активационный объем реакций сольволиза галогеналканов в протонных растворителях составляет от  $-15$  до  $-30 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Резюмируя можно отметить, что растворители, снижающие величину  $\Delta V^\ddagger$  данной реакции за счет эффектов электрострикции, будут увеличивать скорость этой реакции и, наоборот,

растворители, способные повышать  $\Delta V^\ddagger$  реакции, будут снижать ее скорость [27, 239]. Более детально эта проблема обсуждается в работах [27, 239, 430, 433, 435, 439, 747—750]; там же приведены другие примеры реакций различных типов, перечисленных в табл. 5.25. В общем случае изучение эффектов полярности растворителя и внешнего давления позволяет сделать вывод о том, является ли активированный комплекс более биполярным (т. е. более сильно взаимодействует с растворителем), чем реагенты.

При (избыточном) нулевом или малом внешнем давлении эффекты электрострикции обычно довольно сильны, поскольку обычные растворители весьма легко сжимаются; их сжимаемость колеблется в пределах от 50 до 120 Мбар<sup>-1</sup>. Вместе с тем при очень высоком внешнем давлении, составляющем десятки килобар, сжимаемость растворителей резко снижается и при 50 кбар составляет от 2 до 5 Мбар<sup>-1</sup>. В таких условиях и эффект электрострикции окружающего ион растворителя, пропорциональный его сжимаемости, становится очень слабым. При высоком внешнем давлении S<sub>N</sub>1-реакции должны иметь положительный активационный объем, а реакции сольволиза, протекающие по механизму S<sub>N</sub>2, — отрицательный. Следовательно, изучая кинетику реакции при высоком давлении, можно легко различить эти два механизма.

Действительно, обнаружено, что активационный объем реакции сольволиза иодметана в глицериновом растворе (типичной S<sub>N</sub>2-реакции) остается отрицательным до давления 70 кбар, в то время как активационный объем сольволиза 2-хлор-2-метилпропана в глицериновом растворе (типичной S<sub>N</sub>1-реакции) становится положительным при давлении свыше 16 кбар [738].

Показано, кроме того, что сольволиз 2-бромпропана в смеси метанол—этанол (4:1 по объему) при давлении от 13 до 82 кбар осуществляется по механизму S<sub>N</sub>1 [738]. Свидетельством в пользу механизма S<sub>N</sub>1 является тот факт, что активационный объем этой реакции отрицателен при низком давлении, но становится положительным при давлении выше 35 кбар [738].

Наконец, следует отметить, что в последние годы высокое внешнее давление находит все большее применение в органическом синтезе, что отчетливо связано со все возрастающей доступностью аппаратуры, пригодной для осуществления процессов под давлением. Можно предполагать, что повышение внешнего давления приведет к росту скорости следующих органических реакций [749]: во-первых, реакций ассоциации, в которых образование продуктов реакции сопровождается уменьшением числа молекул, например реакций циклоприсоединения

и конденсации; во-вторых, реакций с участием изополярных активированных комплексов, например перегруппировок Коупа и Кляйзена; в-третьих, реакций, осуществляющихся через биполярные активированные комплексы, например  $S_N2$ -реакций Меншуткина и процессов ароматического электрофильного замещения; в-четвертых, реакций, осуществление которых затруднено в силу пространственных факторов. Опубликован подробный обзор, посвященный применению высокого давления в органическом синтезе [749].

Весьма необычной реакционной средой являются надкритические жидкости (НКЖ). Применение НКЖ в экстракции изучалось сравнительно широко и ряд таких жидкостей уже используется в промышленном масштабе [757], однако потенциальные возможности НКЖ как реакционной среды исследованы в значительно меньшей степени. При использовании НКЖ в качестве растворителей появляется возможность управлять их физико-химическими параметрами путем сравнительно небольших изменений давления и температуры. Таким образом можно влиять на растворимость реагентов, их массоперенос и скорости реакций. В частности, в инертных НКЖ константа скорости реакции может существенно меняться в условиях, близких к критической точке растворителя [758].

Например, критической точке диоксида углерода соответствует давление 74 бар и температура 31 °С. Ниже этой температуры  $CO_2$  уже при умеренно высоком давлении (например, при давлении 65 бар и температуре 25 °С) представляет собой обычную жидкость. При температуре выше 31 °С перевести  $CO_2$  в жидкое состояние невозможно даже при сколь угодно большом давлении. В таких условиях  $CO_2$  существует в виде НКЖ, которая ведет себя как газ, но при достаточно высоком давлении по плотности может превосходить жидкий  $CO_2$ . По своим свойствам надкритический  $CO_2$  резко отличается от жидкого диоксида углерода; он обладает большей сжимаемостью, более высоким коэффициентом диффузии, более низкой вязкостью и меньшим поверхностным натяжением. С помощью некоторых эмпирических параметров полярности растворителей (см. гл. 7) было показано, что надкритический  $CO_2$  во многих отношениях подобен углеводородному растворителю с очень низкой полярностью [759].

В надкритическом  $CO_2$  вблизи его критической точки изучена реакция циклоприсоединения по Дильсу — Альдеру между малеиновым ангидридом и изопреном [758]. Константа скорости этой реакции в надкритическом  $CO_2$  при 35 °С и высоком давлении (более 200 бар) близка константе скорости в жидком этилацетате в обычных условиях, однако если при той же температуре (35 °С) давление приближается к критическому

(74 бар), то этот параметр заметно влияет на скорость реакции. Очевидно, если температура и давление близки к параметрам критической точки  $\text{CO}_2$ , то отрицательный активационный объем  $\Delta V^\ddagger$  становится больше по абсолютной величине. Следовательно, в НКЖ вблизи критической точки можно управлять скоростью реакций, изменяя давление. Влияние давления на параметры реакции в НКЖ в известном смысле уникально. В работе [758] обсуждены фундаментальные проблемы кинетики реакций вблизи критической точки в рамках теории переходного состояния. Другие примеры влияния среды на скорости реакций в НКЖ можно найти в работе [771].

### 5.5.12. Изотопные эффекты растворителей

Под изотопным эффектом растворителей обычно понимают изменение кинетики (или смещение равновесия) химических реакций при переходе от обычного растворителя к соответствующему растворителю, содержащему неприродный изотоп одного или нескольких атомов. Поскольку наибольшее относительное изменение массы, а следовательно, и наибольшее (и легче всего измеряемое) изменение того или иного зависящего от молекулярной массы параметра системы, происходит при замещении водорода на дейтерий, то обычно изотопным эффектом растворителя называют отношение какого-либо параметра  $X$  в обычной воде ( $\text{H}_2\text{O}$ ) к тому же параметру в тяжелой воде ( $\text{D}_2\text{O}$ ), т. е.  $X_{\text{H}_2\text{O}}/X_{\text{D}_2\text{O}}$  [446—449, 760, 761]. Об изотопных эффектах других растворителей (например,  $\text{CH}_3\text{OD}$  относительно  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$  относительно  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) известно сравнительно мало [447]. Кинетический изотопный эффект растворителя, т. е. отношение  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$  изменяется в диапазоне от 0,5 до примерно 6, а чаще всего равен 1,5—2,8 [447]. С помощью изотопного эффекта растворителя можно выяснить, принимает ли последний прямое или только косвенное участие в данной реакции. К сожалению, интерпретация наблюдаемых экспериментально эффектов затруднена в силу того, что они обусловлены сочетанием трех факторов. Во-первых, растворитель может быть одним из реагентов. Так, если на скоростьопределяющей стадии происходит расщепление связи  $\text{O—H}$  или  $\text{O—D}$  растворителя, то соответствующий *изотопный эффект* называют *первичным*. Во-вторых, в результате быстрого обмена  $\text{H} \rightleftharpoons \text{D}$  молекулы реагента могут включать атомы дейтерия, так что позднее на скоростьопределяющей стадии будет происходить расщепление этих вновь образовавшихся дейтерированных молекул. В-третьих, могут различаться и межмолекулярные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом (т. е. сольва-



тация растворенного вещества) в меченом и немеченом растворителях. Это приведет к различиям в сольватации реагентов и активированного комплекса, а следовательно, и энергии Гиббса активации реакции. Такой *изотопный эффект* называют *вторичным*. Во многих случаях одновременно вносят свой вклад не только первый и третий, но и второй факторы, и выделить их довольно сложно [762].

Таблица 5.28. Некоторые наиболее важные физические свойства легкой и тяжелой воды [446, 451, 635]

Свойство	Единица измерения	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Относительная молекулярная масса	г·моль <sup>-1</sup>	18,015	20,028
Температура замерзания	°С	0,00	3,81
Температура максимальной плотности	°С	3,98	11,23
Температура кипения (при давлении 1013 бар)	°С	100,00	101,42
Плотность ρ <sup>a</sup>	г·см <sup>-3</sup>	0,997047	1,10448
Молярный объем V <sub>m</sub> <sup>a</sup>	см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	18,069	18,133
Вязкость η <sup>a</sup>	Па·с	8,903·10 <sup>-4</sup>	11,03·10 <sup>-4</sup>
Давление паров p <sup>a</sup>	Па	3166	2737
Теплота испарения ΔH <sub>v</sub> <sup>a</sup>	кДж·моль <sup>-1</sup>	44,04	45,46
Показатель преломления n <sub>D</sub> <sup>25</sup> <sup>a</sup>		1,33250	1,32841
Диэлектрическая проницаемость ε <sub>r</sub> <sup>a</sup>		78,46	77,94
Константа ионизации K <sub>w</sub> <sup>a</sup>	моль·л <sup>-1</sup>	1,81·10 <sup>-16</sup>	3,54·10 <sup>-17</sup>
Дипольный момент μ	Кл·м	6,12·10 <sup>-30</sup>	6,14·10 <sup>-30</sup>
Параметр растворимости δ <sup>a</sup>	МПа <sup>1/2</sup>	47,9 <sup>b</sup>	48,7
Растворимость NaCl, молей в 55,5 молях растворителя <sup>a</sup>		6,1	5,8

<sup>a</sup> При 25°С.

<sup>b</sup> См. табл. 3.3 в разд. 3.2.

В табл. 5.28 сравниваются некоторые физические свойства легкой и тяжелой воды [446, 451, 635].

В то время как диэлектрическая проницаемость и дипольный момент легкой и тяжелой воды практически одинаковы, D<sub>2</sub>O имеет более высокую температуру кипения, теплоту испарения, плотность и вязкость; отсюда следует, что при комнатной температуре структура жидкой D<sub>2</sub>O упорядочена даже больше, чем обычной H<sub>2</sub>O (ср. рис. 2.1 в разд. 2.1). С этим выводом согласуется меньшая растворимость в D<sub>2</sub>O солей, нарушающих структуру воды [446].

Учитывая изложенные факты и допустив, что направление и величина вторичного изотопного эффекта растворителей определяется различной сольватацией реагентов и активирован-

ного комплекса, Свэн и Бадер [450]\* предложили следующие правила: если при образовании активированного комплекса возникновение заряда приводит к нарушению упорядоченной структуры воды, то скорость соответствующей реакции будет более высокой в легкой воде; напротив, если при образовании активированного комплекса структура растворителя восстанавливается (в результате нейтрализации или делокализации заряда), то соответствующая реакция будет быстрее протекать в тяжелой воде. Помимо этих неспецифических эффектов, изотопные эффекты могут влиять и на специфические взаимодействия, например на образование водородных связей между реагентами или активированным комплексом и растворителем. Имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные лишь частично подтверждают простые правила Свэна и Бадера. Большинство изученных систем включает кислотный или основной катализ и, следовательно, вода служит в них одним из реагентов. Поэтому наблюдаемые изотопные эффекты часто являются сочетанием первичных и вторичных эффектов, поскольку любые протоны, способные обмениваться с протонами или дейтеронами растворителя, обуславливают как первичный, так и вторичный изотопные эффекты. Например,  $D_3O^+$  — более сильная кислота, чем  $H_3O^+$ , а  $DO^-$  — более сильное основание, чем  $HO^-$ . Поскольку в реакциях, катализируемых кислотами и основаниями, перенос протона — это неотъемлемая составная часть кинетического изотопного эффекта растворителя и, следовательно, растворитель непосредственно участвует в реакции, то более подробное обсуждение этой темы выходит за рамки настоящей книги. С изотопными эффектами растворителей читатель может ознакомиться детальнее в ряде великолепных и очень подробных обзоров [20, 446—449, 760, 761].

---

\* Другой взгляд на природу изотопных эффектов растворителей высказали Баятон и Шайнер [763]; см. также работу [764].

# 6

## Влияние растворителей на спектры поглощения органических соединений

### 6.1. Введение\*

При изучении спектров поглощения органических соединений в растворителях различной полярности обычно наблюдается влияние природы растворителя на положение, интенсивность и форму подос поглощения [1—4]. Причина этих эффектов заключается в том, что взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя (в том числе ион-дипольные, диполь-дипольные, индуцированного и постоянного диполей, водородные связи и т. д.) прежде всего изменяют разность энергий между основным и возбужденным состояниями поглощающих частиц, содержащих хромофор\*. Влияние среды на спектры поглощения можно изучать, сравнивая спектры в газовой фазе и в растворе или в нескольких растворителях различной природы. Поскольку в большинстве случаев регистрировать спектры поглощения в газовой фазе не удается, то в этой главе будет рассматриваться только второй метод изучения. Такой подход представляется вполне оправданным, поскольку в последние годы появляется все больше данных, свидетельствующих о непрерывном изменении спектральных характеристик при переходе от изолированных молекул (газовой фазы) к слабо или сильно взаимодействующим жидким средам, если только отсутствуют специфические взаимодействия типа ДЭП/АЭП или образование водородных связей [3].

В этой главе мы не будем рассматривать изменения спектральных характеристик, которые обусловлены индуцированной средой химической модификацией молекул, содержащих хромофор, в том числе переносом протона или электрона от растворенного вещества к растворителю или, наоборот, вызванными растворителем ассоциацией, ионизацией, комплексообразованием или равновесной изомеризацией. Во всех теориях, объясняющих влияние растворителей на спектры поглощения, при-

---

\* *Хромофором* обычно называют любую группировку органической молекулы (а иногда и всю молекулу), ответственную за поглощение света в той или иной области спектра. Этот термин впервые был предложен О. Н. Виттом [см. работу: *Witt O. N.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 9, 522 (1876)], хотя первоначально ему придавали иной смысл. Например, в этилене хромофором является группа  $C=C$ , ответственная за поглощение, связанное с переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

нимается, что по своему химическому состоянию и изолированная, и сольватированная молекулы, содержащие хромофор, идентичны, а эффекты среды рассматриваются только как физическое возмущение соответствующих молекулярных состояний хромофоров.

Отсюда следует, что, во-первых, влияние растворителей на спектры поглощения можно использовать для получения информации о взаимодействиях между растворителем и растворенным веществом [1, 4] и, во-вторых, для минимизации соответствующих эффектов рекомендуется регистрировать спектры поглощения в неполярных растворителях, слабо взаимодействующих с растворенным веществом, например в углеводородах, если только это позволяет растворимость изучаемых веществ. При подборе растворителей для спектральных исследований могут оказаться полезными данные, приведенные в табл. А.4 (УФ- и видимые спектры), А.5 (ИК-спектры), А.6 (спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ) и А.7 (спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) (см. приложение), в которых перечислены наиболее распространенные растворители и их спектральные свойства.

## 6.2. Влияние растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах\*

### 6.2.1. Сольватохромные соединения

Под *сольватохромией* понимают индуцированное изменением полярности среды значительное изменение положения (а иногда и интенсивности) полосы поглощения в УФ- и видимом диапазонах. Гипсохромный (или голубой, или коротковолновый) сдвиг при повышении полярности растворителя обычно называют *отрицательным сольватохромным эффектом*, а батохромный (или красный, или длинноволновый) сдвиг — *положительным сольватохромным эффектом*. На какие же соединения влияет таким образом изменение полярности растворителя?

Прежде всего следует отметить, что влияние растворителей на электронные спектры определяется главным образом природой хромофора и электронного перехода ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , переходы с переносом заряда). Для темы этой главы наибольший интерес представляют электронные переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  и с переносом заряда. Органические соединения с хромофорами, содержащими  $\pi$ -электроны, можно разделить на три группы в соответствии с их идеализированными  $\pi$ -элект-

\* См. также работы [5—17].

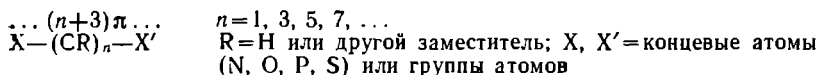
ронными структурами: *ароматические соединения, полиены* (и *полиины*) и *полиметины* (рис. 6.1 [18, 19])\*.

В отличие от соединений с ароматической и полиеновой электронными структурами сопряженные молекулы полиметинов представляют собой цепи с одинаковыми длинами связей



Рис. 6.1. Классификация органических соединений с  $\pi$ -электронной системой по Дану [18, 19]\*.

и чередованием зарядов в этих цепях [18, 19]. Для них характерны следующие общие элементы структуры:



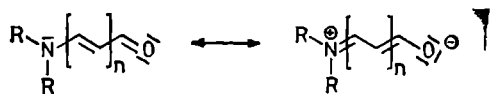
$\text{X}=\text{X}'$  — полиметиновые красители ( $\text{X}=\text{X}'=\text{N}$  — цианины;  $\text{X}=\text{X}'=\text{O}$  — оксонолы)

$\text{X}\neq\text{X}'$  — мерополиметиновые красители ( $\text{X}=\text{N}$ ,  $\text{X}'=\text{O}$  — мероцианины)

Особый интерес представляют ионные *мерополиметиновые* красители (в частности, *мероцианины*), которые по своей электронной структуре занимают промежуточное положение между полиенами и полиметинами, точнее определяемое природой X и X', а также полярностью растворителя [20]. В мерополиметиновых красителях электронодонорная группа D

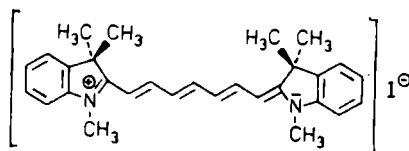
\* Несколько расширенный вариант указанной классификации основных хромофоров по Дене недавно был описан Фабианом в книге: Progress and Trends in Applied Optical Spectroscopy, Fassler D., Feller K.-H., Wilhelm B. (eds.). Teubner-Texte zur Physik, Vol. 13, p. 151—177, Teubner, Leipzig, 1987. Помимо трех классических хромофоров полиенового, ароматического и полиметинового типов в расширенный вариант классификации Дене включены антиароматические (например, [4p]аннулены) и некекулевские (например, бирадикалонидные красители) хромофоров, в результате чего изображенный на рис. 6.1 треугольник превратился в пирамиду с квадратным основанием.

связана с электроноакцепторной группой А через сопряженную систему R. Их электронное строение можно описать с помощью двух мезомерных структур  $D-R-A \leftrightarrow D^{\ominus}-R-A^{\oplus}$ , как это показано ниже на примере винилога мероцианинового красителя ( $n=0, 1, 2, \dots$ ):



Электронный переход в этом красителе связан с внутримолекулярным переносом заряда между электронодонорной и электроноакцепторной группами, в результате которого образуется возбужденная молекула с дипольным моментом  $\mu_e$ , заметно отличающимся от дипольного момента  $\mu_g$  той же молекулы в основном состоянии.

Экспериментально установлено, что значительный сольватохромный эффект характерен только для таких молекул с системой  $\pi$ -электронов, в которых распределение зарядов (а следовательно, и дипольный момент) в основном и возбужденном состояниях существенно различны. По этой причине растворители оказывают только относительно небольшое влияние на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах многих органических веществ, в том числе ароматических соединений, лишенных электронодонорных и (или) электроноакцепторных заместителей, например бензола [21, 22], полиенов (например, ликопина [23], каротиноидов [24]), полиинов (например, полиацетиленов [25]) и симметричных полиметиновых красителей [26—28, 292, 293], например изображенного ниже гептаметинового цианинового красителя [293].



Растворитель	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	757	750	740
$\Delta\lambda$ , нм	17 (всего лишь!)		
Полярность растворителя	→		

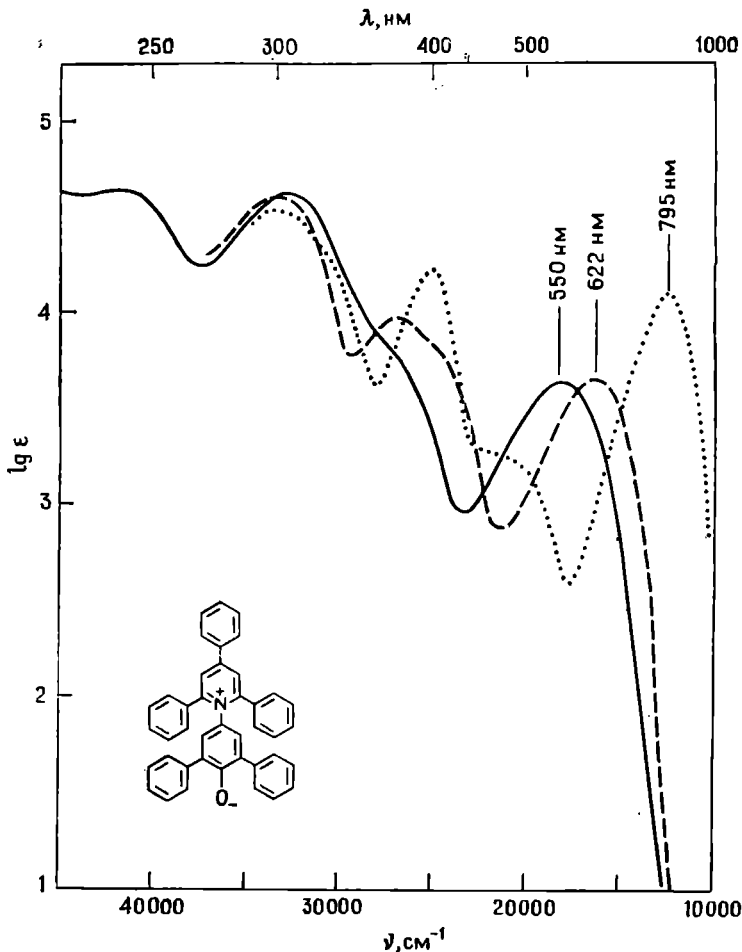


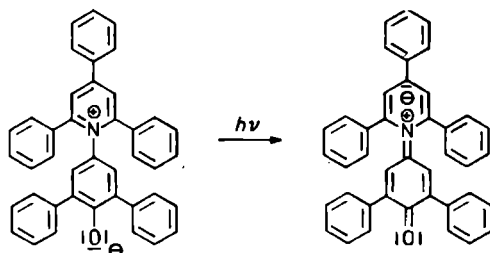
Рис. 6.2. Спектр поглощения в УФ- и видимом диапазонах 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридинио-1)феноксид в этаноле (—), ацетонитриле (---) и 1,4-диоксане (...) при 25 °С [29].

При переходе от метанольного раствора этого красителя к хлороформному наблюдается батохромный сдвиг, равный всего лишь приблизительно  $300 \text{ см}^{-1}$  (17 нм) в случае наиболее длинноволновой полосы поглощения, отвечающей переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  [293].

В отличие от перечисленных неполярных соединений для полярных мерополиметиновых красителей, особенно мероцианинов, характерна очень сильная зависимость спектров погло-

щения в УФ- и видимом диапазонах от природы растворителя, что связано главным образом с изменением величины их дипольного момента при электронном переходе. Так, один из самых мощных сольватохромных эффектов зарегистрирован для N-феноксипиридиниевого бетаина (рис. 6.2 [29]).

При замене дифенилового эфира на водную среду длинноволновая полоса поглощения этого бетаинового красителя сдвигается на  $9730 \text{ см}^{-1}$  (357 нм). Его растворы в метаноле, этаноле, изоамиловом спирте, ацетоне и анизоле имеют красный, фиолетовый, синий, зеленый и желтый цвет соответственно и, таким образом, охватывают весь диапазон видимого света. Чрезвычайно большой индуцированный растворителем сдвиг полосы поглощения, отвечающей переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  с внутримолекулярным переносом заряда, был положен в основу эмпирического параметра полярности растворителей, так называемого параметра  $E_T(30)$  [10, 29, 294] (см. также разд. 7.4). Проявляемый этим соединением мощный сольватохромный эффект можно также использовать для спектроскопического определения воды и других полярных растворителей в бинарных смесях растворителей различной полярности [30, 31, 295, 296]. Опубликован обзор, посвященный применению сольватохромного красителя N-феноксипиридиниевого бетаина в аналитической химии [297].



Растворитель  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}^a$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$   $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $\text{CH}_3\text{OH}$   $\text{H}_2\text{O}^a$

$\lambda_{\text{max}}$ , нм	810	769	677	608	550	515	453
Цвет раствора	—	желтый	зеленый	голубой	фиолетовый	красный	—
Полярность растворителя	—————→						

<sup>a</sup> Очень низкая растворимость.



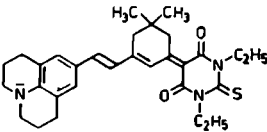
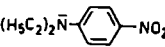
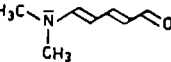
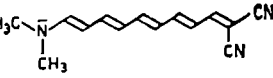
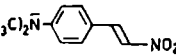
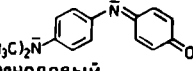

Чрезвычайно высокая чувствительность видимого спектра поглощения этого бетаинового красителя к небольшим изменениям среды обусловила возможность его применения в качестве молекулярного зонда при изучении поверхностей раздела мицеллы и раствора [298, 299], микроэмульсий и фосфолипидных бислоев [299], модельных жидких мембран [300], жестких палочкообразных молекул изоцианидных полимеров [301] и параметров удерживания в жидкостной хроматографии с обращенной фазой [302].

От природы растворителя в очень большой степени зависит не только положение длинноволновой полосы поглощения N-феноксипиридиниевого бетаинового красителя, но и ее ширина и форма. Не так давно [431] опубликованы результаты тщательного изучения формы полосы поглощения бетаинового красителя, содержащего *трет*-бутильные группы вместо фенильных заместителей в *o*- и *o'*-положениях по отношению к фенольному атому кислорода. Детали формы полосы поглощения определяются электронно-колебательными параметрами взаимодействия, в том числе энергией Гиббса реорганизации растворителя, смещениями ядер в молекуле и колебательными частотами. В растворителях-НДВС отмечена характерная асимметричность полосы поглощения (отвечающей переходу с переносом заряда), а именно менее резкое падение интенсивности со стороны больших волновых чисел, что указывает на существенное взаимодействие с молекулярным колебанием с волновым числом около  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Последняя величина близка к вероятным волновым числам валентного колебания связей C—C, C—N и C—O при фотовозбуждении. В протонных растворителях наблюдается другая форма полосы поглощения, что, по-видимому, связано со специфическими взаимодействиями между бетаином и растворителем, например образованием водородных связей [431].

В табл. 6.1 перечислены некоторые из наиболее изученных органических соединений, проявляющих положительный или отрицательный сольватохромный эффект. Другие интересные примеры сольватохромного поведения красителей можно найти в работах [311—314].

Приведенные в табл. 6.1 данные свидетельствуют о том, что при повышении полярности растворителя длинноволновая полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг (положительный сольватохромный эффект), если возбужденное состояние более полярно, чем основное ( $\mu_g < \mu_e$ ; соединения 1—11). Если же основное состояние более полярно, чем возбужденное ( $\mu_g > \mu_e$ ), то наблюдается обратное явление — гипсохромный сдвиг (отрицательный сольватохромный эффект; соединения 12—22). Переходя на язык теории валентных связей можно

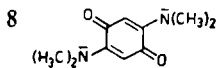
Таблица 6.1. Дипольные моменты 22 сольватохромных соединений  
а также их длинноволновые максимумы поглощения, отвечающие переходам

Соединения	$\mu_g \cdot 10^{30}$ , Кл·м <sup>а</sup>	$\mu_e \cdot 10^{30}$ , Кл·м <sup>а</sup>
1 	—	—
2 	17 <sup>в</sup>	43 <sup>в</sup>
3 	26	—
4 	46	99
5 	26	60
6  феноловый синий	19	25—30
7 	9	—

в основном ( $\mu_g$ ) и возбужденном ( $\mu_e$ ) состояниях [32, 33],  
 $\pi \rightarrow \pi^*$ , в неполярном и полярном растворителях

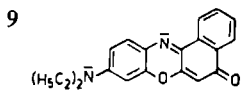
$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (неполярный растворитель)	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (полярный растворитель)	$\Delta\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> б	Литература
17790 (изооктан)	13390 (лутидин — вода, 20 : 80)	4400	[34]
27400 (циклогексан)	23230 (вода)	4170	[35]
30170 ( <i>n</i> -гексан)	26140 (вода)	4030	[37]
18800 (метилциклогексан)	14810 (этанол)	3990	[36]
25000 (циклогексан)	21280 (этанол — вода, 1 : 9)	3720	[38, 432]
18120 (циклогексан)	14970 (вода)	3150	[23, 39—41] <sup>а</sup>
43370 (изооктан)	41220 (вода)	2150	[42]

Соединения	$\mu_{\text{к}} \cdot 10^{30},$ Кл·м <sup>а</sup>	$\mu_{\text{е}} \cdot 10^{30},$ Кл·м <sup>а</sup>
------------	--	--



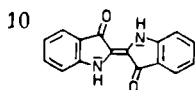
0

0



—

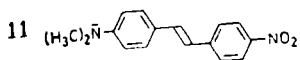
—



0

0

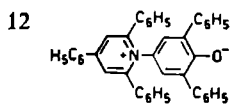
ИНДИГО



28

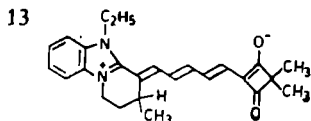
63

б) Соединения с отрицательным сольватохромным эффектом



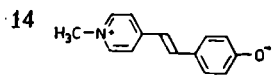
49 г

20 г



—

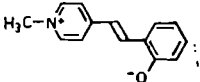
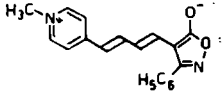
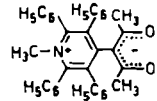
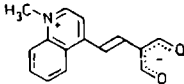
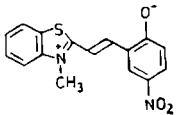
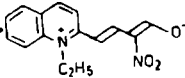

—



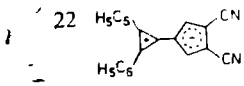
87

—

$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (неполярный растворитель)	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (полярный растворитель)	$\Delta\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> б	Литература
20830 (н-гексан)	18830 (вода)	2000	[43]
19190 (бензол)	18180 (метанол)	1010	[44, 45]
17010 (тетрахлорметан)	16130 (диметилсульфоксид)	880	[46]
24100 (циклогексан)	23500 (метанол)	600	[47, 47а]
12350 (дифениловый эфир)	22080 (вода)	-9730	[29, 30]
14600 (толуол)	24100 (вода)	-9500	[34]
16130 (хлороформ)	22620 (вода)	-6490	[48—50, 50а, 304—309]

Соединения	$\mu_g \cdot 10^{30}$ Кл·м <sup>а</sup>	$\mu_e \cdot 10^{30}$ Кл·м <sup>а</sup>
15 	—	—
16 	97	63
17 	—	—
18 	—	—
19 	—	—
20 	35	—
21 	44	—

$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (неполярный растворитель)	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (полярный растворитель)	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> б	Литература
16080 (хлороформ)	22170 (вода)	-6090	[51]
16390 (пиридин)	21280 (вода)	-4890	[52, 53]
18520 (бензол)	23150 (метанол)	-4630	[54]
17000 (бензол)	21550 (вода)	-4550	[55] !
16640 (толуол)	19760 (метанол)	-3120	[56, 310]
19010 (бензол)	22080 (вода)	-3070	[57] :
19560 (хлороформ)	22060 (вода)	-2500	[58, 59]

Соединения	$\mu_g \cdot 10^{30}$ Кл·м <sup>а</sup>	$\mu_e \cdot 10^{30}$ Кл·м <sup>а</sup>
22 	48	—

<sup>а</sup> Дипольные моменты выражены в кулон-метрах. 1 Д=3,336·10<sup>-30</sup> Кл/м. и результатов измерений [32, 33, 303].

<sup>б</sup>  $\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}$  (неполярный растворитель) —  $\tilde{\nu}$  (полярный растворитель).

<sup>в</sup> Указана величина дипольного момента 4-диметиламинонитробензола.

<sup>г</sup> Указана величина дипольного момента 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(2,4,6-трифе

<sup>д</sup> Сольватохромный эффект фенолового синего в надкритических *ston* K. R., Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1206 (1987).

сказать, что степень и направленность сольватохромного эффекта зависят от того, в какое состояние вносит больший вклад цвиттерионная мезомерная структура — в основное или возбужденное. Особое место занимают квадрупольные мероцианины (соединения 8 и 10), дипольные моменты которых  $\mu_g$  и  $\mu_e$  должны быть равны нулю в силу наличия центра симметрии. Некоторые из упомянутых в табл. 6.1 красителей (соединения 1, 2, 4, 12 и 13) послужили основой при разработке шкалы эмпирических параметров полярности растворителей (см. также разд. 7.4) [10, 294].

Сильный сольватохромный эффект характерен не только для цвиттерионных соединений (например, полярных мерополиметиновых красителей), но и для комплексов ДЭП/АЭП (см. разд. 2.2.6), поглощение которых обусловлено переходом с межмолекулярным переносом заряда. Поскольку при переходе с переносом заряда дипольные моменты основного и возбужденного состояний существенно различаются, то положение соответствующей полосы поглощения также должно заметно зависеть от природы растворителя [7в, 17, 63, 64].

Интересен отрицательный сольватохромный эффект 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида, спектр поглощения которого в УФ- и видимом диапазонах в различных растворителях представлен на рис. 6.3 [65—67]. Наиболее длинноволновая полоса поглощения этого соединения, существующего в основном состоянии в виде ионной пары, соответствует межмолекулярному переносу электрона от иодид-аниона к катиону пиридиния, сопровождающемуся нейтрализацией зарядов. В основ-



Продолжение табл. 6.1

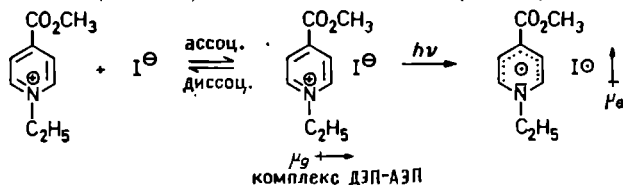
$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (неполярный растворитель)	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> (полярный растворитель)	$\Delta\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> б	Литература
27250 (циклогексан)	28820 (ацетонитрил)	—1570	[60]

Опубликованы обзоры, посвященные обсуждению методов определения  $\mu_e$

иллиридиинио-1)феооксида [61, 62].

жидкостях (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CFCI<sub>3</sub>, CHF<sub>3</sub>) недавно описан в работе: *Kim S., John-*

ном состоянии большой дипольный момент направлен перпендикулярно плоскости пиридинового кольца. Дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии намного меньше и лежит (по меньшей мере в пиридиновом радикале) в плоскости кольца ( $\mu_g > \mu_e$ ;  $\mu_g \perp \mu_e$ ). Рассчитано, что дипольные моменты основного ( $\mu_g$ ) и возбужденного ( $\mu_e$ ) состояний равны  $46 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (13,9 Д) и  $29 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (8,6 Д) соответствен-



но [315]. Сильный отрицательный сольватохромный эффект этого соединения приписывался стабилизации более полярного основного состояния и дестабилизации менее полярного возбужденного состояния при переносе ионной пары в более полярные растворители [65—67]. Предлагалось и альтернативное объяснение, заключающееся в том, что повышение полярности растворителя индуцирует дестабилизацию обоих состояний, однако при этом возбужденное состояние дестабилизируется в большей степени [315]. Характерный для этого соединения ярко выраженный отрицательный сольватохромный эффект был положен в основу эмпирического параметра полярности растворителей, так называемого параметра Z [65—67] (см. разд. 7.4).

Меньший, но также достаточно заметный индуцированный растворителем сдвиг полосы поглощения, отвечающий переходу с переносом заряда, наблюдается в спектрах комплексов ДЭП/АЭП, которые в основном состоянии имеют нейонную, а в возбужденном — ионную природу ( $\mu_g < \mu_e$ ). Примером может служить переход с переносом заряда в комплексе аце-

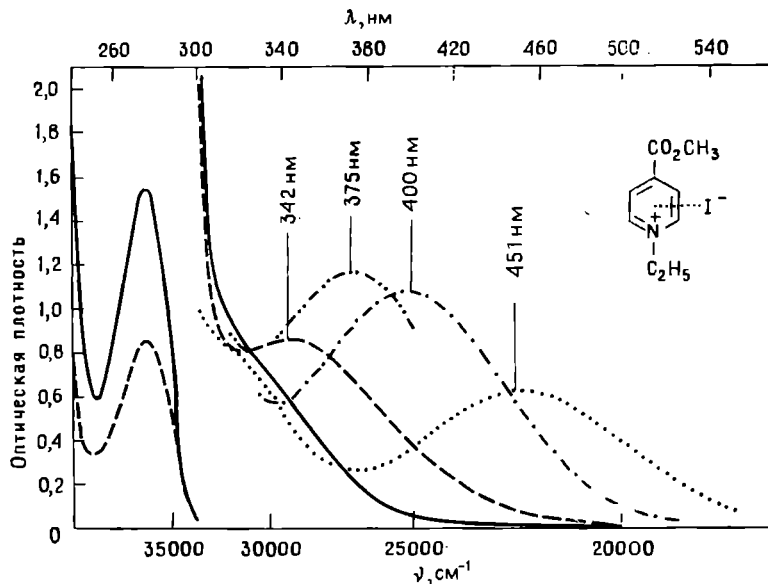
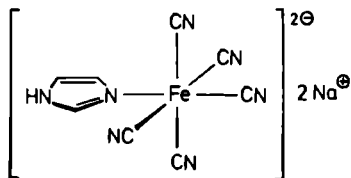
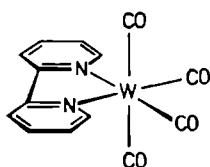


Рис. 6.3. Первая полоса поглощения, отвечающая переходу с переносом заряда, в УФ- и видимом диапазонах 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида в воде (—), метаноле (---), пропаноле-2 (-·-·-), ацетонитриле (- - - -) и *цис*-1,2-дихлорэтилене (...) при 25 °С [65—67].

нафтен/3,5-динитрофталевого ангидрида; соответствующая этому переходу полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг при повышении полярности растворителя [64].

Для металлоорганических соединений, построенных из центрального атома металла и органических лигандов с  $\pi$ -электронной системой, характерны два типа электронных переходов, обусловленных переносом заряда и природой растворителя. В зависимости от относительной электронодонорной и электроноакцепторной способности металла и лиганда переход может быть связан с переносом заряда от металла к лиганду или от лиганда к металлу. Характерный для обоих переходов с переносом заряда сильный сольватохромный эффект был детально изучен на примере комплексов металлов 6 группы с различными органическими лигандами (главным образом ди-

иминовыми производными типа  $-\text{N}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{N}-$  и гетероциклическими аналогами); с опубликованными обзорами читатель может ознакомиться в работах [423, 424]. Здесь будут упомянуты только два наиболее интересных комплекса — 2,2'-бипиридинтетракарбонилвольфрам(0), проявляющий отрицательный сольватохромный эффект с переносом заряда от металла к лиганду [425, 426], и имидазолпентацианоферрат(III), проявляющий положительный сольватохромный эффект с переносом заряда от лиганда к металлу [427].



Растворитель	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	Растворитель	$\text{HCONMe}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
$\lambda_{\text{max}}$ , им	574	474	$\lambda_{\text{max}}$ , им	427	500
$\Delta\lambda$ , им	-100		$\Delta\lambda$ , им	+73	

При переносе заряда от металла к лиганду электрон мигрирует от богатой электронами тетракарбонилвольфрамовой группировки к электроноакцепторной 2,2'-бипиридиновой системе (переход  $d \rightarrow \pi^*$ ) с одновременным изменением поляризуемости и дипольного момента молекулы, приводящим к возбужденному состоянию с уменьшением дипольного момента. При переносе заряда от лиганда к металлу возбуждение сопровождается миграцией электрона от электронодонорного имидазольного кольца к электроноакцепторному пентацианоферратному звену (переход  $\pi \rightarrow d$ ) с близким по величине, но противоположным по знаку изменением поляризуемости и дипольного момента.

Еще более сильный (по сравнению с рассмотренными мономерными биполярными аналогами без центра симметрии) сольватохромный эффект характерен при переносе электрона от металла к лиганду в centrosymmetric биядерных координационных соединениях, не обладающих постоянным дипольным моментом, например в бис(пентакарбонилвольфрам)пирразине  $(\text{CO})_5\text{W}$ —пирразин— $\text{W}(\text{CO})_5$ . Этот факт свидетельствует о том, что в растворах таких комплексных соединений большую роль играют взаимодействия между диполем растворите-

ля и индуцированным диполем растворенного вещества, а также дисперсионные взаимодействия [426]. Аналогичный сольватохромный эффект проявляют и обладающие центром симметрии органические красители 8 и 9 из табл. 6.1.

Недавно описана [428] удачная математическая модель, позволяющая объяснить и предсказать сольватохромный эффект координационных соединений, обусловленный переходом с переносом заряда от металла к лиганду. В соответствии с этой моделью именно изменение полярности связи металл—лиганд при указанном переходе от основного состояния к возбужденному определяет, будет ли сольватохромный эффект положительным, отрицательным или нулевым [428].

Особыми случаями спектров с переносом заряда являются так называемые «спектры с переносом заряда к растворителю» [17, 68], когда анионы растворенных веществ выполняют функции донора, а их сольватная оболочка — акцептора электронов. Классическим примером спектра с переносом заряда к растворителю является спектр поглощения в УФ- и видимом диапазонах раствора иодид-иона, который сильно зависит от природы растворителя [68, 316]. Влияние растворителей на спектры с переносом заряда к растворителю наблюдалось также в растворах солей щелочных металлов в простых эфирах или аминах [317].

### 6.2.2. Теория влияния растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах

Для того чтобы качественно интерпретировать обусловленные растворителем сдвиги полос поглощения в УФ- и видимом диапазонах, при математическом описании системы следует учитывать, во-первых, мгновенный переходный дипольный момент молекул растворенного вещества при поглощении ими света, во-вторых, изменение постоянного дипольного момента молекул растворенного вещества при переходе из основного состояния в возбужденное, в-третьих, индуцированное растворителем изменение дипольного момента молекул растворенного вещества в основном состоянии, в-четвертых, принцип Франка—Кондона [69]. Бейлисс и Макрэ предложили различать в растворах четыре предельных варианта внутримолекулярных электронных переходов [69, 318]:

1) *Раствор неполярного вещества в неполярном растворителе*. В этом случае сольватация растворенного вещества осуществляется с участием только дисперсионных сил. Дисперсионные взаимодействия, имеющие место в любых растворах неизменно индуцируют небольшой bathochromic сдвиг, величина

которого является функцией показателя преломления растворителя  $n$ , интенсивности перехода и размера молекул растворенного вещества. Для описания зависимости между батохромным сдвигом и показателем преломления предлагалась функция  $(n^2-1)/(2n^2+1)$  [69, 70]. Линейные зависимости между последней и  $\Delta\nu$  наблюдались для ароматических соединений (например, бензола [22], фенантрена [71]), полиенов (например, ликопина [23]) и симметричных полиметиновых красителей (например, цианинов [26, 27, 292, 293]).

2) *Раствор неполярного вещества в полярном растворителе.* Если молекулы растворенного вещества не имеют постоянного дипольного момента, то они слабо влияют на ориентацию молекул растворителя; следовательно, и в этом случае должен наблюдаться небольшой батохромный сдвиг, величина которого связана с показателем преломления растворителя  $n$ .

3) *Раствор биполярного вещества в неполярном растворителе.* В этом случае в сольватации участвуют взаимодействия типа диполь — индуцированный диполь, а также дисперсионные взаимодействия. Если при электронном переходе дипольный момент растворенного вещества возрастает, то возбужденное состояние Франка—Кондона\* сольватируется в большей степени за счет взаимодействия биполярных молекул растворенных веществ с молекулами растворителя. В таких случаях следует ожидать батохромный сдвиг, величина которого зависит от показателя преломления растворителя  $n$  и изменения дипольного момента растворенного вещества. Если же в процессе электронного перехода дипольный момент молекул растворенного вещества уменьшается, то возбужденное состояние Франка — Кондона частично десольватируется, в результате

---

\* Принцип Франка — Кондона устанавливает, что поскольку время колебания молекулы (около  $10^{-12}$  с) намного больше времени электронного перехода (около  $10^{-15}$  с), то в процессе электронного перехода ядра хромофора (и окружающих его молекул растворителя) не успевают заметно изменить свои положения; см. работы: *Frank J.*, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1926); *Condon C. U.*, *Phys. Rev.*, **32**, 858 (1928). Следовательно, возбужденные молекулы растворенного вещества в момент своего образования сразу же попадают в клетку растворителя, величина и ориентация которой соответствуют основному состоянию; такие ситуации обычно называют состоянием Франка — Кондона [69]. Затем в результате релаксации система переходит в равновесное возбужденное состояние. Очевидно, что энергия напряженной системы возбужденных молекул и клеток растворителя, находящейся в состоянии Франка — Кондона, выше энергии системы в равновесном состоянии. Поскольку возбужденное состояние Франка — Кондона достигается сразу, то величина эффекта растворителя не точно соответствует степени переноса заряда при электронной активации, как предполагалось при оценке влияния растворителей на скорости реакций, когда активированный комплекс находится в тепловом равновесии со своим окружением.

чего наблюдается гипсохромный сдвиг, пропорциональный по величине двум указанным параметрам. В последнем случае результирующий сдвиг может быть батохромным или гипсохромным в зависимости от относительной величины индуцируемого поляризацией батохромного сдвига и обусловленного десольватацией гипсохромного сдвига.

4) *Раствор биполярного вещества в полярном растворителе.* В этом случае сольватация в основном состоянии обусловлена главным образом диполь-дипольными взаимодействиями, по-

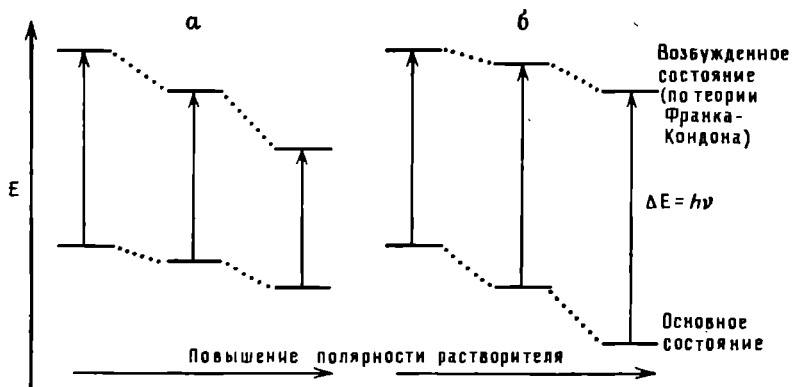


Рис. 6.4. Схема влияния растворителей на энергию электронного перехода в биполярных соединениях в полярных растворителях [2, 69]: а —  $\mu_g < \mu_e$ , т. е. дипольный момент растворенного вещества, находящегося в возбужденном состоянии Франка — Кондона, больше, чем его дипольный момент в основном состоянии; б —  $\mu_g > \mu_e$ .

этому вокруг биполярных молекул растворенного вещества формируется клетка из ориентированных молекул растворителя, способствующая стабилизации основного состояния молекул вещества. Если при электронном переходе дипольный момент растворенного вещества возрастает ( $\mu_g > \mu_e$ ), то возбужденное состояние Франка — Кондона возникает в клетке растворителя, построенной из уже частично ориентированных биполярных молекул растворителя. Бóльшая по сравнению с основным состоянием стабилизация возбужденного состояния при повышении полярности среды приведет к батохромному сдвигу, величина которого зависит от степени изменения дипольного момента растворенного вещества в процессе перехода, величины дипольного момента растворителя и силы взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя. Такая ситуация схематично представлена на рис. 6.4, а.

Если в процессе электронного перехода дипольный момент

молекул растворенного вещества уменьшается, то в возбужденном состоянии Франка — Кондона молекулы находятся в напряженной клетке растворителя, полярные молекулы которой ориентированы таким образом, что они не могут эффективно стабилизировать возбужденное состояние. Поэтому в полярных растворителях энергия основного состояния оказывается ниже энергии возбужденного состояния, что приводит к гипсохромному сдвигу (см. рис. 6.4, б). Налагающийся на последний bathochromный сдвиг, обусловленный поляризацией, обычно по абсолютной величине меньше, поэтому результирующий сдвиг будет также гипсохромным. Аналогично можно определить и индуцированное растворителем смещение максимума поглощения, отвечающего переходам с межмолекулярным переносом заряда (за исключением переноса заряда к растворителю).

Наблюдающийся в спектрах поглощения некоторых соединений сильный сольватохромный эффект (табл. 6.1) не удаётся объяснить изменением одного лишь постоянного дипольного момента в процессе электронного перехода ( $\mu_g \neq \mu_e$ ). Здесь необходимо учитывать и индуцированное клеткой растворителя изменение дипольного момента растворенного вещества в основном состоянии ( $\mu_g \rightarrow \mu'_g$ ) [20, 36, 72—79]. Биполярные молекулы растворенного вещества вызывают электронную поляризацию соседних молекул растворителя, создавая так называемое реакционное поле\*, влияющее на величину дипольного момента  $\mu_g$  основного состояния. Другими словами, обусловленное суммарным (постоянным и индуцированным) дипольным моментом молекул растворителя взаимодействии биполярных молекул растворенного вещества с индуцированным реакционным полем может привести к изменению электронной структуры хромофора\*\*. Отсюда следует, например, что переход к более полярным растворителям должен способствовать превращению полиеновой структуры *a* мерополиметиновых красителей (в частности, изображенного ниже мероцианина, проявля-

---

\* По предложению Онзагера, *реакционным полем* называют электрическое поле, образующееся при взаимодействии идеального неполяризуемого точечного диполя с гомогенной поляризуемой диэлектрической непрерывной средой, в которую помещен этот диполь [80]. Реакционное поле — это электрическое поле, воздействию которого подвергаются молекулы растворенного вещества в силу ориентации и (или) электронной поляризации молекул растворителя под влиянием биполярных молекул того же растворенного вещества.

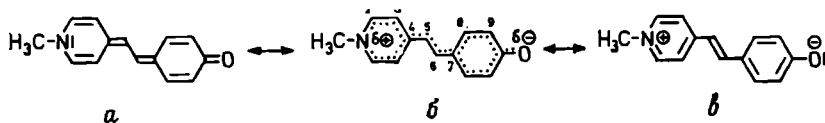
\*\* Образованное молекулами растворителя, которые окружают молекулы растворенного вещества, реакционное поле имеет напряженность порядка  $10^7$  В·см<sup>-1</sup> и может оказывать на спектр поглощения такой же эффект, как и внешнее электрическое поле. Спектральные изменения, индуцированные внешним гомогенным электрическим полем, называют *электрохромным эффектом*. Следовательно, сольватохромный и электрохромный эффекты имеют много общего [13, 81, 82].





Как показывают химические сдвиги резонансных сигналов  $^1\text{H}$  в спектрах ЯМР мерополиметиновых красителей, проявляющих отрицательный сольватохромный эффект (например, фенолового синего), такие красители в основном состоянии имеют полиметиновую электронную структуру *б* в неполярных растворителях и полиеновую *в* — в полярных [50, 78].

Особенно интересен сольватохромный мероцианиновый краситель 4-[2-(1-метилпиридинио-4)этинил]фенолят. При повышении полярности среды его длинноволновая полоса поглощения, отвечающая переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$ , сначала претерпевает bathochromный, а затем гипсохромный сдвиг [309]. Такой эффект полярности среды согласуется с полуэмпирическими расчетами методом МО [308] (см. также соединение 14 в табл. 6.1).



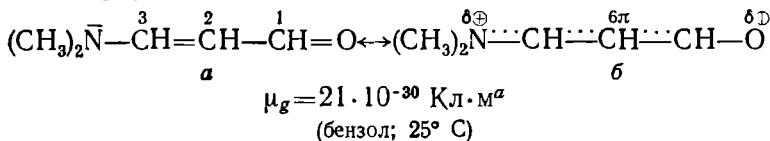
Растворитель	Циклогексан	$\text{CHCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	592	620	442
$\Delta\lambda$ , нм	+28		-178
Полярность растворителя	→		

Такое поразительное обращение сольватохромного эффекта убедительно свидетельствует о том, что по мере повышения полярности среды хиноидная электронная структура *а* этого стильбазолиевого мероцианинового красителя в основном состоянии превращается в полиметиновую *б* и затем в бензоидную *в*. В хлороформе волновое число наиболее длинноволновой полосы поглощения лучше всего согласуется с промежуточной структурой *б*. Результаты расчетов также указывают на возможность обращения сольватохромного эффекта, так как вычислено, что при переходе  $\pi \rightarrow \pi^*$  в неполярных растворителях дипольный момент молекулы в основном состоянии меньше дипольного момента в возбужденном состоянии ( $\mu_g < \mu_e$ ), тогда как в полярных средах наблюдается обратная зависимость [308]. Вычисленные величины длин связей и результирующей  $\pi$ -электронной плотности также согласуются с трансформацией структуры всей молекулы при изменении полярности среды [308]. Расчеты показывают, что в растворителях с умеренной полярностью рассматриваемый мероцианин обладает структурой идеального полиметина со средней длиной связи полиметиновой цепи  $\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(7)}$  около 140 пм. Обнаружен-

ная экспериментально неспособность к фотоизомеризации *транс*-формы этого стильбазолиевого мероцианинового красителя в *цис*-форму также можно объяснить вкладом бензонидной и хиноидной мезомерных структур в электронную структуру его основного состояния [430].

Упомянутые результаты экспериментов и теоретических расчетов не согласуются с моделями сольватохромного эффекта,

Таблица 6.2. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  [77], константы спин-спинового взаимодействия  $^2J(\text{H}, \text{H})$  [73] и волновые числа валентного колебания связи  $\text{C}=\text{O}$  [20] 3-диметиламиноакролеина в зависимости от полярности среды



Растворитель	$\text{CCl}_4$	$\text{CS}_2$	$\text{CDCl}_3$	$\text{CD}_2\text{SOCD}_2$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{D}_2\text{O}$
$\delta^{13}\text{C}_{(1)}$ , млн $^{-1}$	187,6	—	—	188,4	—	190,5
$\delta^{13}\text{C}_{(2)}$ , млн $^{-1}$	101,2	—	—	101,3	—	100,3
$\delta^{13}\text{C}_{(3)}$ , млн $^{-1}$	160,1	—	—	161,6	—	164,4
$\delta^{15}\text{N}$ , млн $^{-16, \text{в}}$	56,8	—	62,4	64,9	—	85,42
$^2J(\text{H}_{(1)}, \text{H}_{(2)})$ , Гц	—	7,95	8,22	—	8,25	9,3
$^2J(\text{H}_{(2)}, \text{H}_{(3)})$ , Гц	—	12,7	12,5	—	12,5	12,2
$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ , см $^{-1 \text{ б}}$	1633 $^{\text{г}}$	—	1620	1620	1624	1592

<sup>а</sup> Hutchinson M. N., Sutton L. E., J. Chem. Soc., 1958, 4382.

<sup>б</sup> Указаны химические сдвиги и волновые числа в недеийтерированных растворителях.

<sup>в</sup> Radeglia R., Wolff R., Bornowski B., Dähne S., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 261, 502 (1980).

<sup>г</sup> В циклогексане.

базирующимися на теории диэлектриков Онзагера, согласно которой растворенное вещество упрощенно считается точечным диполем, а дипольный момент последнего не зависит от природы растворителя.

Помимо изменения электронной структуры в основном состоянии и дипольного момента в процессе электронного перехода обсуждалась и третья возможная причина возникновения сольватохромного эффекта [84]. Если под влиянием взаимодействия с растворителем потенциальные кривые (кривые Морзе) основного и возбужденного состояний мерополиметинового соединения сближаются, то в соответствии с принципом Франка — Кондона должна изменяться относительная интенсивность вибронных (электронно-колебательных) переходов, а сле-

довательно, и положение или форма соответствующей полосы поглощения [84]. Показано, однако, что вклад такого эффекта в сольватохромное смещение полос поглощения невелик или даже равен нулю [37]. Сильное влияние растворителя на форму полосы поглощения, отвечающей переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  несимметричного пирилотрианининового красителя, приписывалось индуцированному растворителем изменению вибронных взаимодействий [319].

Иногда в результате поляризационного взаимодействия с растворителем могут сниматься ограничения, налагаемые внутренней симметрией молекул растворенного вещества, что приводит к появлению новых полос поглощения, отсутствующих в спектре этого вещества в газовой фазе. Хорошо известным примером такого эффекта является запрещенный  $0 \rightarrow 0$  колебательный компонент длинноволнового перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  бензола (при 262 нм в *n*-гексане), появляющийся в растворах бензола в органических растворителях, но отсутствующий в газовой фазе [320].

Следует подчеркнуть, что влияние растворителей на интенсивность полос поглощения в УФ- и видимом диапазонах не удастся даже качественно интерпретировать так же просто, как их влияние на сдвиг полос [85, 308, 309, 321—323].

Выполненные на базе различных моделей количественные расчеты влияния растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах были выполнены Бейлиссом и Макрэ [69], Ошикой [86], Макрэ [70], Липпертом [47], Бакшиевым [87], Билотом и Кавски [88], Вейгангом и Вилдом [71], Абе [89], Липтеем [90, 94], Куном и Швайгом [59, 91], Николем и др. [16, 92], Суппаном [93], Кампасом [95], Гермером [95а], Нольте и Дене [956], Бекареком [324] и Мазуренко [325]. Опубликовано много обзоров, в которых обсуждаются лежащие в основе расчетов теоретические модели [1, 4, 13—17], а также причины расхождений с ранее опубликованными расчетными данными [1, 15, 16, 90, 318].

Согласно модели сольватохромного эффекта Макрэ — Бейлисса [69, 70], являющейся прямым продолжением теории реакционного поля Онзагера [80], электронный переход из основного состояния (*g*) сольватохромного соединения в возбужденное состояние (*e*) можно описать уравнением [318]

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{eg}^{sol} = \tilde{\nu}_{eg}^0 - [(\mu_g \mu_e \cos \varphi - \mu_g^2) \cdot 1/a_w^3] [L(\epsilon_r) - L(n^2)] - \\ - [(\mu_e^2 - \mu_g^2) \cdot 1/a_w^3] [L(n^2)] \end{aligned} \quad (6.1)$$

Здесь  $\tilde{\nu}$  — энергия перехода растворенного вещества в газовой фазе ( $\tilde{\nu}_{eg}^0$ ) и в растворе ( $\tilde{\nu}_{eg}^{sol}$ ),  $a_w$  — радиус полости, в кото-

рой размещается молекула растворенного вещества,  $\mu_g$  и  $\mu_e$  — постоянные дипольные моменты молекулы в основном и возбужденном состояниях,  $\varphi$  — угол между диполями основного и возбужденного состояний. Кроме того,  $L(\epsilon_r)$  и  $L(n^2)$  — функции реакционного поля, определяемые уравнением  $L(x) = 2(x-1)/(2x+1)$ , где  $x = \epsilon_r$  или  $n^2$ , а  $\epsilon_r$  и  $n$  — статическая относительная диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя соответственно. Выражения  $[L(\epsilon_r) - L(n^2)]$  и  $L(n^2)$  — это необходимые параметры растворителя, а  $\mu_g$ ,  $\mu_e$ ,  $\varphi$  и  $a_w$  — константы, зависящие от природы растворенного вещества, но не зависящие от природы растворителя. Как уже упоминалось выше, такое допущение не вполне корректно, поскольку любая биполярная молекула поляризуема и, следовательно, на нее может воздействовать реакционное поле.

Модель сольватохромного эффекта Макрэ — Бейлисса и ее модифицированные варианты недавно были подвергнуты тщательному изучению и проверке Брейди и Карром [318], а также Эренсоном [318], которые, в частности, обратили внимание на ряд несоответствий в этой модели. Проверка других моделей, базирующихся на теории реакционного поля также продемонстрировала их ограниченную применимость [318].

Более строгий подход к описанию корреляций между поглощением в УФ- и видимом диапазонах спектра и эффектом растворителей предложен Липтеем [33, 90, 94]. В этом подходе зависящее от природы растворителя изменение волнового числа полосы поглощения, соответствующей электронному переходу от основного состояния ( $g$ ) к возбужденному ( $e$ ), описывается уравнением

$$\begin{aligned} hca\Delta\tilde{\nu}_{eg}^{sol} = hca(\tilde{\nu}_{eg}^{sol} - \tilde{\nu}_{eg}^0) = & (W_{Ce}^{FC} - W_{Cg}) + (W_{De}^{FC} - W_{Dg}) - \\ & - 1/2(\tilde{\mu}_e - \tilde{\mu}_g) f' (1 - f'\alpha_e)^{-1} (\mu_e - \mu_g) - (\tilde{\mu}_e - \tilde{\mu}_g) f (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g - \\ & - \tilde{\mu}_g (1 - f'\alpha_e)^{-1} (1 - f\alpha_g)^{-2} f(\alpha_e - \alpha_g) [1/2(1 - f'\alpha_g) f\mu_g + \\ & + (1 - f\alpha_g) f'(\mu_e - \mu_g)] \end{aligned} \quad (6.2)$$

Здесь  $\tilde{\nu}_{eg}^0$  и  $\tilde{\nu}_{eg}^{sol}$  — волновые числа полос поглощения указанного перехода в газовой фазе и в растворе соответственно,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме,  $a$  — постоянная пересчета ( $a = 10^2 \text{ м}^{-1} \cdot \text{см}$ ) (следовательно,  $\nu_{eg}$  имеет размерность  $\text{см}^{-1}$ )\*.

\* Допустив, что растворитель приближенно можно рассматривать как гомогенную и изотропную диэлектрическую среду, в которой молекулы растворенного вещества располагаются в сферических полостях (тогда тензор  $\mathbf{f}_a$  упрощается до скалярного параметра  $f_a$ ), и что дипольный момент молекул растворенного вещества можно представить как точечный диполь, локализо-

Первое слагаемое в правой части уравнения (6.2) представляет собой разность между энергией, расходуемой на образование полости в растворителе для молекулы в основном состоянии, и энергией, расходуемой на образование полости в растворителе для молекулы, находящейся в возбужденном состоянии Франка—Кондона. Так как в большинстве электронных переходов размеры молекул при возбуждении изменяются незначительно, обычно принимают, что  $W_{ce}^{FC} - W_{cg} = 0$ . Второе слагаемое отражает дисперсионное взаимодействие между молекулой растворенного вещества и окружающими ее молекулами растворителя, приближенно равно  $W_{De}^{FC} - W_{Dg} = -hcaD_{eg}f'$ , где  $D_{eg}$  — параметр, практически не зависящий от природы растворителя. Согласно уравнению (6.4), дисперсионные взаимодействия определяются показателем преломления  $n$  растворителя. Третье и четвертое слагаемые уравнения (6.2) описывают изменение энергии, обусловленное уменьшением или увеличением дипольного момента молекулы растворенного вещества при возбуждении. Величина третьего слагаемого определяется изменением дипольного момента и в еще большей степени показателем преломления растворителя, а величина четвертого слагаемого зависит от дипольного момента основного состояния, изменения дипольного момента при возбуждении и диэлектрической проницаемости растворителя. Наконец, пятое слагаемое определяется изменением поляризуемости ( $\alpha_e - \alpha_g$ ) молекул растворенного вещества при возбуждении\*.

Если молекулы растворенного вещества неполярны, то третье, четвертое и пятое слагаемые уравнения (6.2) обращаются в нуль; тогда влияние растворителя будет определяться дисперсионными взаимодействиями и только второе слагаемое будет вносить весомый вклад в решение уравнения. По сравнению с газовой фазой в такой ситуации растворитель будет индуцировать сдвиг полосы поглощения на 70—3000  $\text{см}^{-1}$  в сторону меньших волновых чисел (результатирующий батохромный сдвиг), определяемый только функцией  $f'$  [см. уравнение (6.4)]. Если возбуждение сопровождается достаточно большим

\_\_\_\_\_

ванный в центре этой сферы, тензоры  $f$  и  $f'$  в уравнении (6.2) можно описать уравнениями

$$f = f'1 = [2(\epsilon_r - 1)/4\pi\epsilon_0 a_w^3 (2\epsilon_r + 1)] 1 \quad (6.3)$$

$$f' = f'1 = [2(n^2 - 1)/4\pi\epsilon_0 a_w^3 (2n^2 + 1)] 1 \quad (6.4)$$

В этих уравнениях  $\epsilon_r$  и  $\epsilon_0$  — относительная диэлектрическая проницаемость раствора и вакуума соответственно,  $n$  — показатель преломления раствора (при  $v \rightarrow 0$ ), а  $a_w$  — радиус указанной сферы.

\* В работах [33, 94] предлагалось дополнить уравнение (6.2) еще двумя слагаемыми, описывающими флуктуации реакционного поля.

изменением дипольного момента, то необходимо учитывать третье и четвертое слагаемые. Увеличение дипольного момента вызывает батохромный, а уменьшение — гипсохромный сдвиг полосы поглощения. Рассчитано, что при радиусе взаимодействия молекулы  $a_w = 6 \cdot 10^{-8}$  см, дипольном моменте  $\mu_g = 20 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (6 Д) и изменении дипольного момента  $\mu_e - \mu_g = 100 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (30 Д) переход от газовой фазы к неполярному растворителю ( $\epsilon_r = 2$ ) будет сопровождаться сдвигом полосы поглощения приблизительно на  $4000 \text{ см}^{-1}$ , а переход от неполярной среды к умеренно полярному растворителю ( $\epsilon_r = 30$ ) — на  $12000 \text{ см}^{-1}$  [90]. Последнее слагаемое уравнения (6.2) вносит заметный вклад только при большом  $\mu_g$  или  $(\mu_e - \mu_g)$ , однако при этих условиях два предшествующих слагаемых обычно намного больше и именно они, по сути дела, будут определять результирующий эффект растворителя. Поэтому в первом приближении последним слагаемым уравнения (6.2) обычно можно пренебречь [33, 90]. Следует подчеркнуть также, что в силу принятых при выводе уравнения (6.2) ряда допущений не следует ожидать, что оно будет описывать влияние растворителей на поглощение в УФ- и видимом диапазонах с высокой точностью [33, 90].

Дене и другие предложили микроструктурную модель сольватохромного эффекта, в которой сочетаются концепции индуцированного растворителем изменения молекулярной структуры и непрерывной среды растворителя, окружающей сольватохромную молекулу; эта модель качественно и количественно удовлетворительно описывает сольватохромный эффект, проявляемый простыми мероцианиновыми красителями [956]. Полученные с помощью этой модели данные для 5-диметиламинопентадиен-2,4-аля-1 хорошо согласуются с экспериментально найденными величинами энергии перехода, силы осциллятора,  $\pi$ -электронной плотности и энергии  $\pi$ -связей [956]; см. также работы [326, 327].

Совсем недавно был предложен более общий подход к расчету индуцированных растворителями сдвигов максимумов полос поглощения (и эмиссии), в основе которого лежит расчет энергии заряженной сферы в растворителе с неравновесной поляризацией с помощью термодинамического цикла. Интересно, что полученные таким путем математические выражения для индуцированного растворителем сдвига полосы поглощения оказались эквивалентными описанным выше уравнениям, полученным ранее Макрэ, Ошикой, Липпертом, Липтеем и другими методом реакционного поля в рамках модели точечного диполя для молекул растворенного вещества; см. работу: *Brunschwig B. S., Ehrenson S., Sutin N.*, J. Phys. Chem. **91**, 4714 (1987).

### 6.2.3. Специфические эффекты растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах

Описанные в предыдущих разделах закономерности влияния растворителей на электронный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  в принципе должны быть справедливы и для переходов  $n \rightarrow \pi^*$  (и  $n \rightarrow \sigma^*$ ) в азотистых гетероциклах и соединениях с гетероядерными двойными связями типа  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{X} \\ \diagdown \end{array}$  или  $\text{—N}=\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$  и т. д. Например, возбужденное состояние карбонильной группы\*, обусловленное переходом  $n \rightarrow \pi^*$ , менее биполярно, чем основное состояние. В процессе возбуждения один  $n$ -электрон несвязывающей орбитали атома кислорода переходит на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь, делокализованную по всей карбонильной группе. Такой переход электрона атома кислорода эквивалентен резкому увеличению вклада мезомерной структуры  $\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C}^{\ominus}=\text{O}^{\ominus} \\ \diagup \end{array}$ , обладающей намного меньшим или даже противоположно направленным дипольным моментом. Действительно, показано, что дипольный момент  $\mu_e(n \rightarrow \pi^*)$  низшего синглетного возбужденного состояния  $n \rightarrow \pi^*$  бензофенона, равный  $5 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (1,5 Д), вдвое меньше дипольного момента основного состояния ( $\mu_g = 10 \cdot 10^{-30}$  Кл·м или 3 Д) [32, 33, 96]. При переходе к более полярным средам такое уменьшение дипольного момента должно сопровождаться гипсохромным сдвигом полосы поглощения, соответствующей переходу  $n \rightarrow \pi^*$  (отрицательным сольватохромным эффектом). Кроме того, протонные растворители способны образовывать водородные связи с неподеленной электронной парой атома кислорода, в результате чего энергия  $n$ -состояния снижается еще больше, тогда как энергия  $\pi^*$ -состояния в первом приближении не меняется. Таким образом, наблюдаемый экспериментально при повышении полярности растворителя гипсохромный сдвиг полосы поглощения карбонильных соединений, отвечающей переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , можно объяснить как кооперативный эффект, обусловленный воздействием на молекулы растворенного вещества электростатических сил и водородных связей [97—106]. Этот хорошо известный гипсохромный сдвиг можно приписать также индуцируемой полярным растворителем более эффективной общей и специфической сольватации основного состояния и (или) менее эффективной сольватации менее биполярного возбужденного состояния  $n \rightarrow \pi^*$ . Представленные на рис. 6.5 данные убедительно показывают, что основной причиной на-

\* Здесь под возбужденным состоянием снова подразумевается возбужденное состояние Франка—Кондона, когда сольватные оболочки основного и возбужденного состояний идентичны.

блюдающегося при добавлении этанола к раствору пиридазина в *n*-гексане гипсохромного сдвига полосы поглощения, отвечающей переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , является образование водородных связей [98].

Наблюдающийся в растворителях-ДВС гипсохромный сдвиг полосы поглощения, отвечающей переходу  $n \rightarrow \pi^*$  карбонильной группы, находил различные объяснения [328, 329]. Согласно

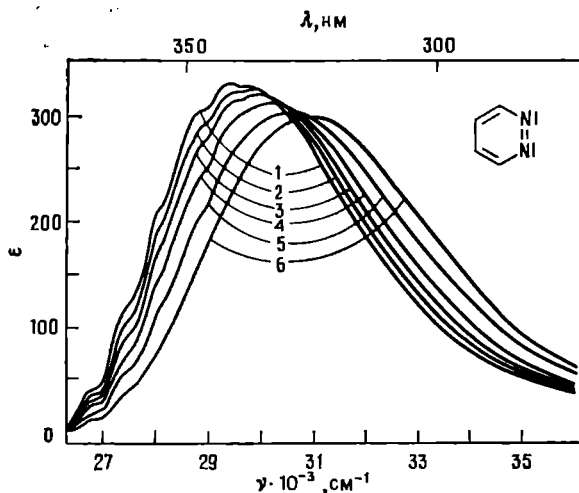


Рис. 6.5. Сдвиг полосы поглощения, отвечающей переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , в УФ- и видимом спектрах раствора пиридазина в смесях *n*-гексан — этанол при повышении концентрации этанола от нуля до 3,2% (по объему) (концентрация пиридазина  $c = 1,01 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) [98]. Кривые 1—6 зарегистрированы при последовательном повышении концентрации этанола: 1—0,0; 2—0,0343; 3—0,0686; 4—0,137; 5—0,274; 6—0,549 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

результатам расчетов методом МО, гипсохромный сдвиг в системе формальдегид—вода обусловлен главным образом индуцированными водородными связями изменениями внутренней геометрии компонентов этой системы [329]. В соответствии с принципом Франка—Кондона такие изменения геометрии молекул должны сопровождаться изменением тонкой структуры колебательной полосы, соответствующей переходу  $n \rightarrow \pi^*$ . Иными словами, в этой системе гипсохромный сдвиг обусловлен не различиями в степени стабилизации основного и возбужденного состояний за счет водородных связей (считается, что последние примерно одинаковы в обоих состояниях), а перераспределением интенсивностей составляющих тонкой структуры полосы поглощения, отвечающей переходу  $n \rightarrow \pi^*$  [329].

Изучение перехода  $n \rightarrow \pi^*$  в бензофеноне в растворителях-НДВС, например в 1,2-дихлорэтане и ацетонитриле, в ко-



торых водородные связи образуются в незначительной степени, показало, что такие полярные растворители также индуцируют гипсохромный сдвиг (табл. 6.3) [102, 104], который, однако, меньше сдвига, индуцируемого образованием водородных связей. Так, полоса поглощения, отвечающая переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в бензофеноне, смещается на  $680 \text{ см}^{-1}$  при переходе от *n*-гексана к ацетонитрилу (эти растворители не образуют водородных связей) и на  $2200 \text{ см}^{-1}$  при переходе от *n*-гексана к воде; послед-

Таблица 6.3. Зависимость волновых чисел максимумов поглощения в УФ-спектре бензофенона, отвечающих переходам  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ , от полярности растворителя [104]

Растворители	$\tilde{\nu}(n \rightarrow \pi^*)$ , $\text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\pi \rightarrow \pi^*)$ , $\text{см}^{-1}$
<i>n</i> -Гексан	28 860	40 400
Циклогексан	28 860	40 240
Диэтиловый эфир	29 070	40 160
1,2-Дихлорэтан	29 370	39 600
Диметилсульфоксид	29 370	—
<i>N,N</i> -Диметилформамид	29 330	—
Ацетонитрил	29 540	39 920
Бутанол-1	29 990	39 600
Пропанол-1	29 900	39 600
Этанол	30 080	39 680
Метанол	30 170	39 600
Вода	Около 31 060 (плечо)	38 830

	$\Delta\tilde{\nu} = -2200 \text{ см}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu} = 1570 \text{ см}^{-1}$
--	---	--

ний сдвиг обусловлен главным образом образованием водородных связей (табл. 6.3). Показано, что энергия перехода  $n \rightarrow \pi^*$  карбонильной группы в различных растворителях пропорциональна частоте валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в ИК-спектрах в тех же растворителях; этот факт свидетельствует о важности стабилизации основного состояния растворителями [102].

Для выяснения вопроса о том, влияют ли растворители на основное или возбужденное ( $n \rightarrow \pi^*$ ) состояние некоторых кетонов (ацетона, ацетофенона и бензофенона), использовали сочетание спектроскопических и калориметрических методов [106]. Оказалось, что энтальпия переноса молекул, находящихся в возбужденном состоянии Франка—Кондона\*, из неполярных

\* Энтальпию переноса молекул, находящихся в возбужденном состоянии Франка—Кондона, из одного растворителя в другой рассчитывают по разности между энергиями возбуждения и разности между теплотой растворения молекул в основном состоянии в двух изучаемых растворителях (определяемой калориметрическим методом) [106].

растворителей-НДВС (например, диметилформаида) в полярный протонный растворитель (например, метанол) отрицательна и превышает соответствующую отрицательную энтальпию переноса молекул в основном состоянии. Иными словами, в отличие от общепринятой точки зрения наблюдающийся при переходе к полярным протонным растворителям гипсохромный сдвиг обусловлен в основном влиянием растворителя на возбужденное ( $n \rightarrow \pi^*$ ) состояние Франка—Кондона карбонильных соединений. Чтобы объяснить такой вывод, пришлось допустить, что в возбужденном состоянии Франка—Кондона в протонных растворителях-ДВС ориентационное напряжение больше, чем в полярных растворителях-НДВС [106]. Другие исследователи, однако, справедливо указывали, что такое объяснение гипсохромного сдвига не учитывает необходимости преодоления взаимодействий между молекулами растворителя при образовании полостей, способных вместить молекулы растворенного вещества в основном и возбужденном состояниях [303а, 330]. Энтальпия переноса вещества из одного растворителя в другой определяется взаимодействиями как между растворенным веществом и растворителем, так и между молекулами растворителя. Подробнее эта проблема обсуждена в работах [106, 303а, 329, 330].

В карбонильных соединениях в отличие от перехода  $n \rightarrow \pi^*$  при переходе  $\pi \rightarrow \pi^*$  дипольный момент  $\mu_e(\pi \rightarrow \pi^*)$  возбужденного состояния группы  $\text{>C=O}$  не только коллинеарен дипольному моменту основного состояния  $\mu_g$ , но и превышает его (например, для бензофенона  $\mu_g = 10 \cdot 10^{-30}$  Кл·м,  $\mu_e(\pi \rightarrow \pi^*) = 16 \cdot 10^{-30}$  Кл·м [107]). Следовательно, при переходе от неполярного растворителя к полярному полоса поглощения, соответствующая переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$ , должна претерпевать батохромный сдвиг, а полоса поглощения, отвечающая переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , — гипсохромный сдвиг. Примером таких различных по направлению сдвигов полос поглощения при изменении полярности растворителя может служить представленный на рис. 6.6 спектр бензофенона, а также данные, приведенные в табл. 6.3. Это явление можно использовать для обнаружения переходов типа  $n \rightarrow \pi^*$  или  $\pi \rightarrow \pi^*$  в карбонильных соединениях [98, 109]. Возможность идентификации таких же переходов в замещенных азобензолах обсуждена, например, в работе [331].

Изучено также влияние растворителей на положение полос поглощения, соответствующих переходам  $n \rightarrow \pi^*$  в других хромофорах, в том числе  $\text{>C=S}$  в тиокарбонильных соединениях [332],  $\text{>N}^{\oplus}\text{—O}^{\ominus}$  в N-оксидах [65, 333],  $\text{>N}^{\oplus\oplus}\text{—O}^{\ominus}$  в аминоксильных

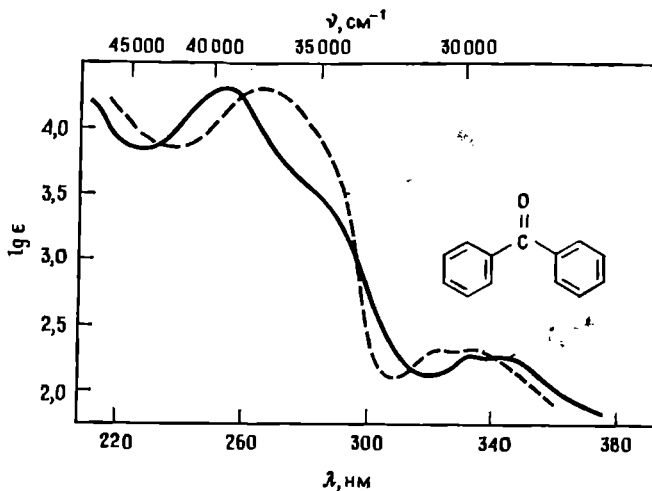
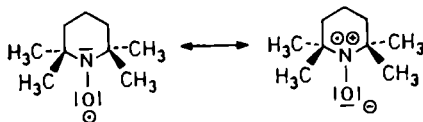


Рис. 6.6. Спектр поглощения бензофенона в УФ- и видимом диапазонах в циклогексане (—) и этаноле (---) при 25 °С [104, 108].

радикалах [334—336] и  $\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$  в 1,1-диазенах [337]. Например, для 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксильного-1 радикала характерен сравнительно большой отрицательный сольватхромный эффект слабой полосы поглощения, соответствующей переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , в то время как на интенсивную полосу поглощения в УФ-диапазоне, отвечающую переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$ , природа растворителя практически не влияет [334, 336].



Растворитель	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\lambda_{\text{max}}^{n \rightarrow \pi^*}$ , нм	477	461	446	424
$\Delta\lambda$ , нм	—53			

При переходе от  $n$ -гексана к воде полоса поглощения в видимом диапазоне спектра, отвечающая переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , претерпевает гипсохромный сдвиг на 53 нм. Отрицательный сольватхромный эффект, проявляемый этим аминоксильным радикалом, был положен в основу предложенной недавно спект-

роскопической шкалы полярности растворителей, названной  $E_{\text{в}}$ -шкалой Льюисовой кислотности [336]; см. разд. 7.4.

Заметное влияние растворителей на полосу поглощения, соответствующую переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в бензофеноне [110] и 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксильном-1 радикале [338], сольобилизованных с помощью мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, использовалось также для изучения молекулярно-микроскопической полярности окружения мицеллы, в которой осуществляется электронный переход.

В сольватации насыщенных соединений, имеющих гетероатом с неподеленной электронной парой, способный участвовать в переходе  $n \rightarrow \sigma^*$ , важную роль играют специфические водородные связи. При повышении полярности среды (особенно в протонных растворителях) соответствующие полосы поглощения претерпевают заметный гипсохромный сдвиг [111]. Сравнение спектров поглощения воды, аммиака, сероводорода и фосфина в диапазоне вакуумного ультрафиолета в водных растворах и газовой фазе или в неполярных растворителях-НДВС была непосредственно продемонстрирована общность правила об индуцированном повышении полярности среды гипсохромном сдвиге полос поглощения, отвечающих переходу  $n \rightarrow \sigma^*$  [111].

#### 6.2.4. Влияние растворителей на спектры флуоресценции

Молекулы, возбуждающиеся под действием непрерывного или импульсного излучения в растворе, в зависимости от полярности могут до возвращения в основное состояние взаимодействовать различными путями с соседними молекулами растворителя. В частности, взаимодействие возбужденных молекул с растворителем часто отражается на их времени жизни и форме полос испускания в спектрах флуоресценции.

Рассматривая влияние растворителя на положение полосы испускания, необходимо принимать во внимание конечное время релаксации  $\tau_R$  при переориентации молекул растворителя, которые окружают молекулу растворенного вещества (последняя существует в возбужденном состоянии Франка—Кондона), и конечное время жизни  $\tau_e$  возбужденных молекул [112—116, 339, 340].

Если  $\tau_R \gg \tau_e^*$ , то эмиссия произойдет раньше, чем переориентация молекул растворителя сольватной оболочки. Началь-

\* При комнатной температуре в жидких растворах время вращательной релаксации  $\tau_R$  молекул растворителя составляет  $10^{-12}$ — $10^{-10}$  с, а время жизни  $\tau_e$  возбужденного синглетного состояния — около  $10^{-8}$  с. Следовательно, при таких обстоятельствах обычно выполняется условие  $\tau_R \ll \tau_e$ . При понижении температуры  $\tau_R$  резко возрастает, тогда как  $\tau_e$  почти не зависит от температуры, поэтому при низких температурах возможны ситуации, когда  $\tau_R \approx \tau_e$ . В твердых растворах обычно  $\tau_R \gg \tau_e$ .

ным состоянием процесса эмиссии является возбужденное состояние Франка—Кондона, а конечным — равновесное основное состояние. Следовательно, волновое число полосы испускания должно быть равно волновому числу поглощенного света. Если же  $\tau_R \ll \tau_e$  (рис. 6.7), то после электронного возбуждения может произойти переориентация молекул растворителя; в таком случае возникает релаксировавшее возбужденное состояние,

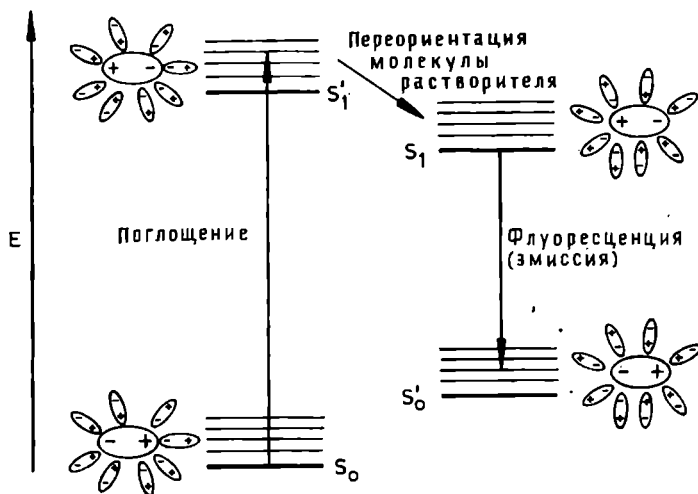


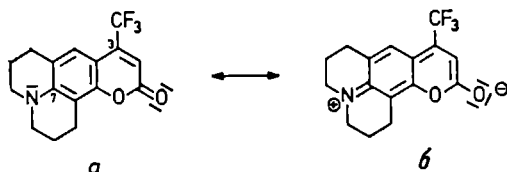
Рис. 6.7. Влияние переориентации молекулы растворителя в возбужденном состоянии на полосу испускания полярной молекулы с переворачиванием диполя при возбуждении. Здесь  $S_0'$  и  $S_1'$  — основное и возбужденное состояния Франка—Кондона соответственно;  $S_0$  и  $S_1$  — соответствующие состояния при равновесии;  $\tau_R \ll \tau_e$  [116].

в котором устанавливается иное равновесие сольватации. Именно последнее служит источником флуоресценции при комнатной температуре. Аналогично после эмиссии возникает основное состояние Франка—Кондона, существующее до тех пор, пока молекулы растворителя не переориентируются в соответствии с равновесным основным состоянием.

В общих чертах влияние растворителей на спектры испускания флуоресценции объяснил Липперт [76, 47]. Если, например, дипольный момент флуоресцирующей молекулы в возбужденном состоянии больше ее дипольного момента в основном состоянии, то усиление взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя будет сопровождаться резким снижением энергии испускаемого фотона; следовательно, полоса флуоресценции будет претерпевать аномально боль-

шой красный сдвиг Стокса волнового числа. Иными словами, если  $\mu_g < \mu_e$ , то полоса испускания флуоресценции сместится в сторону более длинных волн (см., например, соединение 11 в табл. 6.1) [76, 47]\*.

Показательно влияние растворителей на спектры поглощения и испускания лазерного красителя, представляющего собой производное 7-амино-4-трифторметилкумарина и проявляющего положительный сольватохромный эффект. Из-за структурной жесткости вращение аминной группы в этом соединении невозможно [341].



Растворитель	Циклогексан	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Δλ, им
Поглощение, λ <sub>max</sub> , нм	393	409	418	421	430	+37
Флуоресценция, λ <sub>max</sub> , нм	455	501	521	531	549	+94
τ <sub>e</sub> · 10 <sup>9</sup> , с	4,3	5,4	5,6	3,4	—	

При переходе к более полярным растворителям и полоса поглощения, и полоса испускания этого красителя претерпевают bathochromic сдвиг, причем сдвиг последней полосы заметно больше. Это говорит о том, что поглощение фотона сопровождается внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) в основном состоянии менее биполярной молекулы, в котором доминирует мезомерная структура *a*, в результате чего возникает сильнобиполярное возбужденное состояние, в которое существенный вклад вносит мезомерная структура *b*. Испускает фотон именно эта планарная возбужденная молекула с ВПЗ и временем жизни τ<sub>e</sub>. Повышение полярности среды стабилизирует возбужденное состояние с ВПЗ по сравнению с основным состоянием молекулы, в результате чего и наблюдается длинноволновой сдвиг максимума флуоресценции [341].

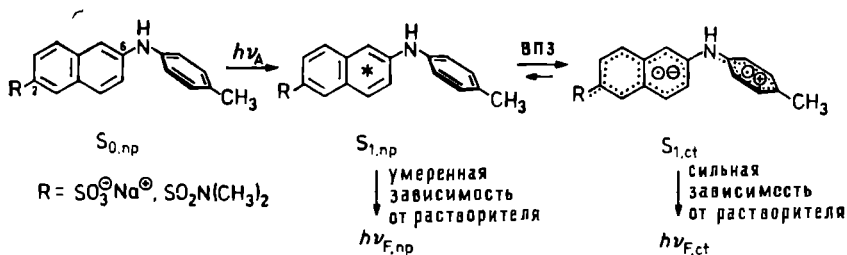
В случае 7-диэтиламино-4-трифторметилкумарина, аминогруппа которого не испытывает затруднений при вращении, наблюдался другой конкурирующий путь перехода из возбужден-

\* Такие индуцированные растворителем сдвиги полос поглощения и испускания использовались для расчета дипольных моментов возбужденного электронного состояния молекул [32, 33, 47, 303]. Дипольные моменты возбужденного состояния молекул определяли также путем измерения поляризации флуоресценции под воздействием внешнего электрического поля [32, 33].

ного состояния в основное. В этом случае планарная возбужденная молекула с ВПЗ в результате поворота аминогруппы трансформируется в изогнутую молекулу с внутримолекулярным переносом заряда, которая переходит в основное состояние без излучения фотона [341]. Определены зависящие от растворителя константы скорости перехода возбужденных молекул в основное состояние как без испускания, так и с испусканием фотона [341].

Существование двух взаимопревращающихся возбужденных молекул (нормальной и изогнутой) может привести к усложнению как самих спектров флуоресценции, так и характера их зависимости от природы растворителя. Такие усложненные спектры флуоресценции впервые обнаружили Липперт и др. [342] при изучении 4-(N,N-диметиламино)бензонитрила; впоследствии их правильную интерпретацию дали Грабовский и др. [343]. Эти исследователи показали, что именно изогнутое возбужденное состояние с ВПЗ является причиной обусловленной растворителем длинноволновой флуоресценции этого нитрильного соединения. Недавно опубликован подробный обзор, в котором рассмотрены теория изогнутого возбужденного состояния с ВПЗ и все случаи бихромофорных органических соединений с двумя состояниями флуоресценции [344].

Другими хорошо изученными примерами зависимости двойственной флуоресценции от природы растворителя являются 6-ариламинонафталинсульфонаты-2 (АНС); ниже изобра-



жены процессы поглощения и испускания фотонов этими соединениями (индексы np и ct означают «непланарный» и «перенос заряда» соответственно) [119, 120, 340].

В отличие от максимумов поглощения для АНС природа растворителя сильно влияет на положение максимумов флуоресценции, причем в разной степени в растворителях разной полярности. Флуоресценция АНС обусловлена двумя различными возбужденными состояниями — аполярным локально возбужденным состоянием  $S_{1,np}$  и цвиттерионным возбужденным состоянием  $S_{1,ct}$ , образующимся из  $S_{1,np}$  путем внутримолекулярного переноса заряда или электрона. Первая полоса испу-

скания, преобладающая в неполярных растворителях, лишь немного сдвигается при повышении полярности растворителя, что согласуется с переходом  $S_{1,np} \rightarrow S_0$  между двумя состояниями с близким разделением зарядов. Вторая полоса испускания, наблюдавшаяся в более полярных средах, очень чувствительна к полярности растворителя, что и следует ожидать в случае перехода  $S_{1,ct} \rightarrow S_0$  между двумя состояниями с совершенно различным разделением зарядов [119, 120, 340].

Превращение первоначально образующегося состояния  $S_{1,np}$  в состояние  $S_{1,ct}$  путем внутримолекулярного переноса электрона осуществляется очень быстро, причем между скоростью этого превращения и временем диэлектрической релаксации растворителя существует определенная (но не линейная) зависимость; это связано с тем, что окружение молекулы АНС в возбужденном состоянии отличается от окружения молекулы растворителя [120, 340]. Иными словами, внутримолекулярный перенос заряда в существенной степени определяется процессами диэлектрической релаксации молекул растворителя, окружающих молекулу АНС. Вообще представляется весьма вероятным, что именно переориентация молекул растворителя является тем фактором, который определяет возникновение и затухание возбужденных состояний с ВПЗ молекул АНС и других хромоморфных органических соединений [120, 340]. Недавно на базе двух упрощенных молекулярно-микроскопических моделей, описывающих роль молекул растворителя, Косовер [340] предположил детальный механизм быстрого внутримолекулярного переноса электрона в АНС и 4-(N,N-диметиламино)бензонитриле.

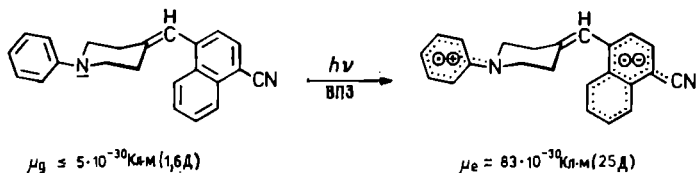
Диэлектрическое трение служит мерой динамического взаимодействия заряженных или биполярных молекул растворенного вещества с окружающими их полярными молекулами растворителя. Хайнз и др. [339] использовали концепцию диэлектрического трения для объяснения зависимости максимумов флуоресценции соединений от природы растворителя и времени сдвигов. Если молекулы растворителя сильно взаимодействуют с молекулами растворенного вещества как в основном, так и в возбужденном состояниях (что может быть связано с особым распределением зарядов в этих состояниях), то относительно медленная реориентация молекул растворителя позволит наблюдать изменение спектра флуоресценции в диапазоне времени от наносекунд до пикосекунд. Такая зависящая от времени флуоресценция (ЗВФ) теоретически проанализирована в рамках концепции о динамической неравновесной сольватации возбужденных молекул в полярных растворителях. Показано, что сдвиг ЗВФ пропорционален зависящему от времени диэлектрическому трению поглощаю-



щей биполярной молекулы. Иными словами, скорость релаксации спектра флуоресценции непосредственно отражает динамическую характеристику растворителя, а именно скорость реориентации его полярных молекул, составляющих ближайшее окружение флуоресцирующей молекулы растворенного вещества. Это явление аналогично динамическим эффектам полярных растворителей на химические реакции (см. разд. 5.1 и работу [463], цитированную в этой главе). Диэлектрическое трение является причиной отклонений реальной константы скорости быстрых химических реакций от величины, вычисленной из теории переходного состояния, согласно которой при переходе от исходных веществ к активированному комплексу и далее к продуктам реакции в любой момент достигается равновесная сольватация. К зависящей от времени флуоресценции ближе всего должны быть быстрые, зависящие от растворителя химические реакции, в ходе которых происходит заметное разделение зарядов подобно рассмотренному выше переносу заряда после поглощения молекулой фотона [339, 340].

Наибольшее влияние полярности растворителя на спектр флуоресценции отмечено в случае 1-фенил-4-(4-цианоафтил-1-метилена)пиперидина, претерпевающего при возбуждении перенос заряда. Биохромофорная палочкообразная молекула этого соединения построена из электронодонорной (Д) и электроноакцепторной (А) группировок, разделенных удлинённой циклоалкильной группой [345]. Спектр поглощения этого пиперидинового производного практически не зависит от полярности растворителя и, как и можно было предполагать, очень близок к сумме спектров его двух разделённых циклоалкильной группой хромофоров — N,N-диалкиланилина (Д) и 1-винилнафталина (А). Напротив, флуоресценция того же соединения не имеет сходства со спектрами двух изолированных хромофоров Д и А. Для спектра флуоресценции указанного пиперидинового производного характерна одна довольно широкая полоса испускания, максимум которой претерпевает сильный батохромный сдвиг при повышении полярности среды ( $\Delta\lambda = 282$  нм при переносе из *n*-гексана в ацетонитрил). Варьируя полярность среды, можно добиться того, что максимум флуоресценции будет находиться практически в любой точке видимого спектра, что позволит с помощью этого соединения визуально оценивать полярность растворителя. Такой сдвиг максимума испускания типичен для высокобиполярных или цвиттерионных возбуждённых состояний с ВПЗ. Дипольный момент  $\mu_e$  возбуждённого состояния, равный  $83 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, свидетельствует о полном разделении зарядов на расстояние, разделяющее электронодонорную и электроноакцепторную группировки. Отсюда следует, что при возбуждении происходит практически полный

перенос электрона, несмотря на то что группы Д и А непосредственно не контактируют и не связаны посредством какой-либо  $\pi$ -электронной системы, способствующей их мезомерному взаимодействию [345]. Сочетание сильного сольватохромного эффекта с высоким квантовым выходом флуоресценции делает это бихромное пиперидиновое производное удобным для флуорометрического определения полярности растворителей [345].



Растворитель	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\Delta\lambda$ , нм
Флуоресценция	412	478	531	579	627	694	+282(1)
$\lambda_{\text{max}}$ , нм							
$\tau_e \cdot 10^9$ , с	1,2	15	13	9	1	—	

Другие интересные примеры ярко выраженного влияния растворителей на спектры флуоресценции описаны Дэйвисом [17, 117] (комплекс типа ДЭП/АЭП гексаметилбензола и тетрахлорфталевого ангидрида), Истманом [118] (ароматические соединения и азотистые гетероциклы), Косовером и др. [346] (8-фениламинонафталинсульфонаты-1) и [347] (*син*-биманы), Крейзигом и др. [348] (бензо[*g*]хинолин) и [349] (1,3,4-оксадиазолиминины-2), Вернером и др. [350] (метилантроаты), Капомаккиа и др. [351] (бензо[*a*]пирен), Догрой и др. [352] (5-аминоиндазол), Джонсоном и др. [353] (N-этил-3-ацетилкарбазол), Вангом [354] (2-замещенные инданоны-1), Халперном и др. [355] (1-азабицикло[2.2.2]октан), Штаабом и др. [429] (4,5,7,8-тетрациано[2.2]парациклофан) и Лангхальсом [433] (4-аминофталимид) (другие примеры приведены в работе [344]).

Спектры флуоресценции органических соединений с короткоживущими (менее 1 нс) и долгоживущими (более 10 нс) электронно-возбужденными состояниями в бинарных смесях растворителей использовались Суппаном для изучения явления *избирательной* (или *селективной*) *сольватации* биполярных молекул [394]. Даже в смесях идеальных растворителей энергия эмиссии, отвечающей переходу  $\pi^* \rightarrow \pi$ , часто далеко не линейно зависит от мольной доли полярного растворителя. Отсутствие линейной зависимости обусловлено как неспецифическим взаимодействием растворителя с растворенным веществом, описы-

ваемым диэлектрическим обогащением сольватной оболочки биполярных молекул растворенного вещества, так и специфической ассоциацией последних с молекулами растворителя вследствие, например, взаимодействия типа ДЭП/АЭП или образования водородных связей. И специфические, и неспецифические взаимодействия приводят к индуцированным молекулами растворенного вещества локальным молекулярно-микроскопическим негомогенностям в бинарной смеси растворителей, т. е. к так называемой селективной или избирательной сольватации (см. разд. 2.4).

Различная сольватация молекул, находящихся в основном или возбужденном состоянии, приводит не только к сдвигу максимума флуоресценции, но и к изменению относительных интенсивностей электронно-колебательных элементов тонкой структуры полос испускания. Например, усиление взаимодействия растворителя с растворенным веществом может сопровождаться заметным повышением интенсивности запрещенных правилами симметрии вибронных полос, отвечающих слабым электронным переходам [320, 359]. Особенно хорошо изучено влияние растворителей на спектр флуоресценции пирена, впервые описанное Накадзимой [356] и позднее использованное Донгом и Винником [357] для разработки эмпирического параметра полярности растворителей, так называемой  $P_u$ -шкалы (см. разд. 7.4).

В спектре испускания  $\pi^* \rightarrow \pi$  мономерного пирена имеется пять хорошо разрешенных главных вибронных полос в диапазоне от 370 до 400 нм, обозначаемых римскими цифрами от I до V (так, что полоса перехода  $0 \rightarrow 0$  обозначается цифрой I и т. д.). При повышении полярности среды интенсивность полосы I ( $0 \rightarrow 0$ ) возрастает в большей степени, чем интенсивность полосы III ( $0 \rightarrow 2$ ). Отношение интенсивностей вибронных полос I и III может служить количественной мерой полярности растворителя ( $P_u = I_I/I_{III}$ ), хотя точное определение величины этого отношения весьма затруднительно [358]. Точный механизм индуцированного полярными растворителями повышения интенсивности полос, отвечающих запрещенным правилам симметрии вибронным переходам, пока еще не нашел удовлетворительного объяснения [357, 359].

Флуоресцирующие органические соединения широко используются в качестве молекулярно-микроскопических зондов при биофизических исследованиях локального окружения в растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, дисперсиях фосфолипидов и мембранах. Во всех этих исследованиях принималось, что особенности локального окружения зонда отражаются на его характеристиках (т. е. на положении и интенсивности максимумов испускания, тонкой вибронной струк-

туре, квантовом выходе, времени жизни возбужденного состояния, поляризации флуоресценции) (см. соответствующий обзор [360]).

В результате широкого теоретического и экспериментального изучения были предложены математические выражения, описывающие влияние растворителей на спектры испускания органических соединений, которые сходны с уравнением (6.2) [4, 13—16, 90]. Так, для описания влияния растворителей на разность между волновым числом поглощения  $\tilde{\nu}_{eg}^{sol(a)}(g \rightarrow e)$  и соответствующего испускания  $\tilde{\nu}_{eg}^{sol(f)}(e \rightarrow g)$  в условиях, когда  $\tau_R \ll \tau_e$ , Липтей предложил уравнение (6.5) [33, 90], в котором не учтены эффекты, связанные с изменением поляризуемости:

$$hca\Delta\tilde{\nu} = hca(\tilde{\nu}_{eg}^{sol(a)} - \tilde{\nu}_{eg}^{sol(f)}) = hca(\tilde{\nu}_{eg}^{0(a)} - \tilde{\nu}_{eg}^{0(f)}) + \frac{2}{4\pi\epsilon_0 a_w^3} \left[ \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] |\mu_e - \mu_g|^2 \quad (6.5)$$

Здесь  $\tilde{\nu}_{eg}^{0(a)}$  и  $\tilde{\nu}_{eg}^{0(f)}$  — волновые числа максимумов полос поглощения и флуоресценции соответственно в газовой фазе; другие символы имеют тот же смысл, что и в уравнении (6.2). Уравнение (6.5) широко применялось для оценки изменения дипольных моментов по зависимостям спектров флуоресценции от природы растворителя. Основным источником погрешностей здесь является невысокая точность определения радиуса взаимодействия  $a_w$  молекул растворенного вещества, поскольку  $\Delta\tilde{\nu}$  пропорционально третьей степени  $1/a_w$ .

### 6.2.5. Влияние растворителей на спектры дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма

Под дисперсией оптического вращения (ДОВ) понимают изменение оптической активности в зависимости от волнового числа плоскополяризованного света, проходящего через слой хирального соединения. Круговой (циркулярный) дихроизм (КД) — это превращение плоскополяризованного света в эллиптически-поляризованный при его прохождении через хиральное вещество вследствие дихроичного поглощения, характеризуемого разностью коэффициентов поглощения света, циркулярно поляризованного влево и вправо. КД и наблюдающиеся в растворах некоторых хиральных веществ аномальные кривые ДОВ представляют собой различные проявления так называемого *эффекта Коттона* [121—124]. Необходимым условием для возникновения эффекта Коттона является поглощение све-

та хиральным веществом в УФ или видимом диапазонах. Положение максимума полосы поглощения в этих диапазонах практически совпадает с положением максимума КД и с точкой пересечения кривой ДОВ координаты волновых чисел (т. е. с таким волновым числом, при котором оптическое вращение равно нулю). Отсюда следует, что любые взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, влияющие на положение и интенсивность полос поглощения в УФ и видимом спектрах, должны влиять и на спектры ДОВ и КД [121—124].

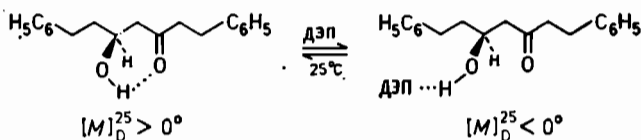
Большинство работ по изучению ДОВ и КД проводилось на хиральных кетонах, поскольку полоса поглощения, отвечающая переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в карбонильных хромофорах, расположена в удобном для измерений диапазоне около  $33\,300\text{ см}^{-1}$  (300 нм)\*. Замена одного растворителя на другой сопровождается изменением характеристик эффекта Коттона на кривых ДОВ или КД. Эти характеристики включают волновое число экстремумов ДОВ или максимума КД и интенсивность эффекта Коттона, оцениваемую по вращательной силе ( $R$ ), эллиптичности ( $\theta$ ), дифференциальному поглощению ( $\Delta\epsilon$ ) или амплитуде ДОВ ( $a$ ) [361]. Так, наблюдаемому при повышении полярности растворителя или его способности образовывать водородные связи гипсохромному сдвигу полосы поглощения, соответствующей переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в карбонильных хромофорах (см. разд. 6.2.3), отвечает аналогичное смещение максимумов в сторону больших волновых чисел на кривых КД и ДОВ. Обычно максимум кривой КД для полосы поглощения, отвечающей переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , располагается примерно при 297 нм в *n*-гексане, 295 нм в 1,4-диоксане, 293 нм в ацетонитриле, 290 нм в этаноле или метаноле, 283 нм в 2,2,2-трифторэтаноле [361]. Индуцированный повышением полярности среды гипсохромный сдвиг полосы перехода  $n \rightarrow \pi^*$  в карбонильных хромофорах обусловлен главным образом стабилизацией *n*-орбитали молекул растворенного вещества за счет сольватации, особенно с участием водородных связей (в протонных растворителях). Кроме того, наблюдаемый экспериментально гипсохромный сдвиг может быть связан и с перераспределением интенсивностей элементов тонкой структуры полосы перехода  $n \rightarrow \pi^*$  при усилении взаимодействий между растворителем и растворенным веществом [328, 329] (эта проблема уже обсуждалась в разд. 6.2.3).

---

\* Если хромофор хирального соединения сильно поглощает свет в УФ- и видимом диапазонах, то такие соединения пропускают недостаточно света и поэтому зарегистрировать их кривые ДОВ и КД обычно не удается.

При переходе к более полярным растворителям, кроме того, наблюдается повышение интенсивности эффекта Коттона. Соответствующее изменение  $\Delta\epsilon$  можно объяснить, допустив, что прочный комплекс растворитель — растворенное вещество обладает большей симметрией, чем комплекс со слабо сольватированным веществом [361]. Типичные примеры влияния растворителей на эффект Коттона карбонильных и других соединений с гетероядерной группировкой  $X=O$  приведены в работах [125] (производные камфоры), [126] и [328] (кетостероиды), [127] ( $\alpha$ -силлилкетоны), [128] (циклические лактоны и лактамы), [129] (урацилнуклеозиды) и [130] ( $\alpha$ -хлорсульфоксиды).

При изучении кривых ДОВ некоторых карбонильных соединений в растворителях различной полярности обнаружено изменение знака оптического вращения. Например, (S)-5-гидрокси-1,7-дифенилгептанон-3 вращает вправо в хлороформе (молярное вращение  $[M]_D^{25} = +39,6^\circ$ ) и влево в метаноле ( $[M]_D^{25} = -7,6^\circ$ ), а соответствующий ацетат вращает вправо и в том, и в другом растворителе [363]. Отсюда следует, что изменение величины и направления оптического вращения при повышении полярности растворителя обусловлено взаимодействием между  $\beta$ -кетольной группировкой и растворителем.



Растворитель	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$	1,4-Диоксан	Ацетон	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{OH}$
$[M]_D^{25}$ ( $c = 0,025$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ )	+48,8°	+39,6°	+39,6°	+13,5°	-2,5°	-7,6°	-7,6°

Считается, что индуцированное растворителем изменение оптического вращения  $\beta$ -кетолов является результатом конформационных превращений, обусловленных в свою очередь образованием и разрывом внутримолекулярной водородной связи. В растворителях, не являющихся донорами электронной пары, преобладает конформер с внутримолекулярной водородной связью, в котором гидроксильная и карбонильная группы расположены в одной плоскости. Повышение электронодонорной способности растворителя вызывает разрыв внутримолекулярной водородной связи и последующую сольватацию  $\beta$ -кетольной группировки за счет конкурирующего образования межмо-

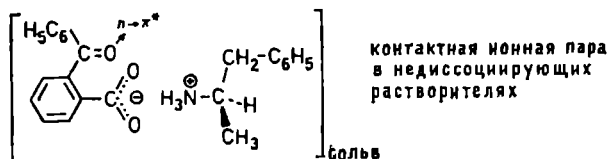
лекулярной водородной связи; подробнее эта проблема обсуждена в работах [363, 364].

Другой причиной влияния растворителей на эффект Коттона, соответствующий переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , является индуцированное растворителем смещение положения равновесия между различными конформерами карбонильного соединения (см. разд. 4.4.3). Различная степень сольватации находящихся в равновесии конформеров может смещать это равновесие в ту или иную сторону и таким образом изменять интенсивность или даже знак эффекта Коттона. В этом отношении показательное поведение (+)-*транс*-2-хлор-5-метилциклогексанона: при переходе от водного раствора к *n*-гексановому знак эффекта Коттона этого соединения меняется на противоположный [362] (см. уравнение равновесной реакции (32а)  $\rightleftharpoons$  (32б) в разд. 4.4.3). Молярное вращение этого конформационно подвижного  $\alpha$ -хлоркетона (найденное путем измерения кривых ДОВ в 28 растворителях) очень резко изменяется при повышении полярности среды: так, величина  $[M]^{25}_{330}$  равна  $-1819^\circ$  в циклогексане,  $-428^\circ$  в диэтиловом эфире,  $+382^\circ$  в воде и  $+680^\circ$  в диметилсульфоксиде. По-видимому, это изменение связано со смещением диаксиально-диэкваториального равновесия в сторону более биполярного диэкваториального конформера при повышении полярности среды; подробнее это явление обсуждено в разд. 4.4.3 и работе [364].

Ахиральные симметрично построенные соединения могут проявлять оптическую активность в присутствии хиральных молекул растворителя, поскольку последние способны индуцировать асимметрию. Например, при изучении КД растворов ахиральных карбонильных соединений бензила и бензофенона в хиральном растворителе (R,R)-(-)-бутандиоле-2,3 неожиданно была обнаружена оптическая активность в области, соответствующей переходу  $n \rightarrow \pi^*$  [131, 365]. Это явление, впервые описанное для органических молекул Босничем [131], называют *индуцированной оптической активностью* [365]. Очевидно, что хиральные молекулы протонного растворителя будут создавать асимметричное окружение и индуцировать оптическую активность в карбонильном хромофоре даже тогда, когда молекулы хирального растворителя ориентированы в сольватной оболочке совершенно неупорядоченно [365].

В растворе эквимольных количеств 2-бензоилбензойной кислоты и хирального (R)-(-)-амфетамина в неполярных растворителях индуцируется сильный КД в диапазоне поглощения карбонильной группы, отвечающего переходу  $n \rightarrow \pi^*$  [132]. Повышение полярности среды сопровождается уменьшением положительной молярной эллиптичности  $[\theta]$  от  $+1320$  в тетра-хлорметане до  $+229$  в ацетонитриле и почти до нуля в мета-

ноле (при длине волны около 320 нм).



Причина этого явления, очевидно, заключается во взаимодействии кетокислоты и хирального амина, в результате которого образуется солеобразная контактная ионная пара, а индуцированный КД возникает благодаря близости противоположно заряженных ионов в контактной ионной паре в недиссоциирующих растворителях. В таком случае повышение степени диссоциации ионной пары в более полярных средах должно снижать эллиптичность КД, что и наблюдалось в эксперименте [132].

### 6.3. Влияние растворителей на инфракрасные спектры

Колебательный спектр молекулы А—В определяется не только прочностью связи между А и В; на характер спектра оказывают заметное влияние также различные факторы окружения молекулы. Межмолекулярные взаимодействия влияют на различные характеристики ИК-спектров, индуцируя изменение волнового числа, интенсивности и полуширины полос поглощения. Типичным примером могут служить два участка ИК-спектра 1,1-дихлорэтена, представленные на рис. 6.8. При повышении полярности среды одна полоса поглощения [ $\tilde{\nu}_{as}(\text{CH}_2)$ ] смещается в сторону меньших, а другая [ $\gamma(\text{CH}_2)$ ] — в сторону больших волновых чисел. Вместе с тем усиление взаимодействия с растворителем сопровождается повышением интенсивности поглощения и увеличением полуширины обеих полос. Очевидно, специфическое и неспецифическое взаимодействия растворителя с растворенным веществом по-разному влияют на два типа колебаний в молекуле 1,1-дихлорэтена.

Параметры таких индуцированных растворителем изменений характеристик ИК-спектров широко использовали для спектроскопического изучения взаимодействий растворителя с растворенным веществом [1—4, 367], особенно образования между ними водородных связей [134, 135, 367]. Опубликованы обзоры, посвященные обсуждению результатов эксперименталь-



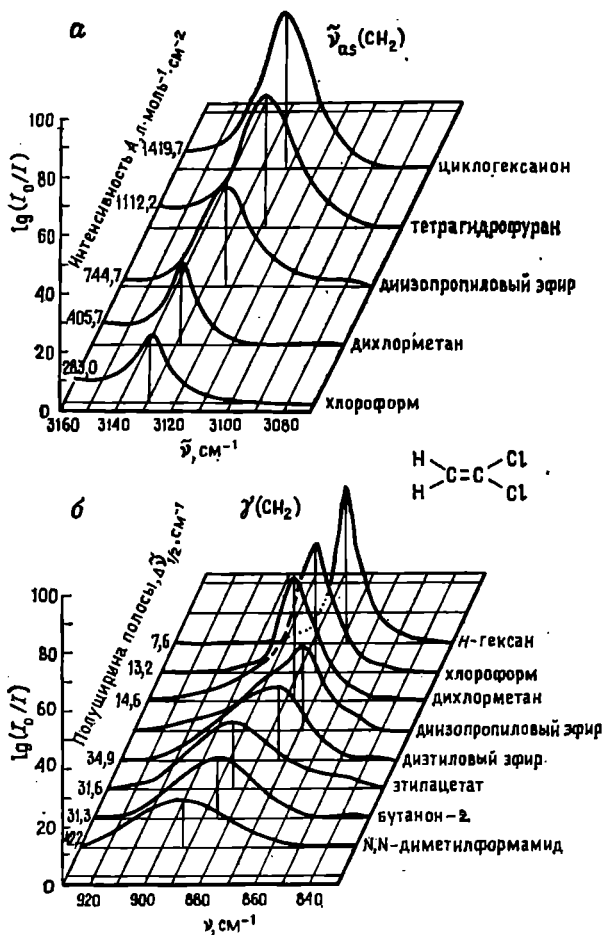


Рис. 6.8. ИК-спектр 1,1-дихлорэтена  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ . Здесь показано влияние растворителей: *а* — на волновое число  $\tilde{\nu}$  и интенсивность  $A$  полосы антисимметричного валентного колебания  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CH}_2)$ ; *б* — на волновое число  $\tilde{\nu}$  и полуширину  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  полосы внеплоскостного деформационного колебания  $\gamma(\text{CH}_2)$  [366].

ного изучения эффектов растворителей и теоретическому объяснению сдвигов полос поглощения [1—4, 136—144]. В табл. А.5 (см. приложение) приведены диапазоны прозрачности в инфракрасной области растворителей, обычно применяемых в ИК-спектроскопии.

Сдвиг волнового числа  $\tilde{\Delta \nu}$  обычно определяют как разность между волновыми числами максимумов поглощения в газовой

**Таблица 6.4.** Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах ацетона (валентное колебание связи C=O) [145—148, 368], [2H] метанола (валентное колебание связи O—D [149] и 1-хлорпропана (валентное колебание связи C—Cl) [150] в различных растворителях, расположенных в порядке повышения их полярности

Растворители	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ , см <sup>-1</sup> (Me <sub>2</sub> C=O) <sup>а</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{O—D}}$ , см <sup>-1</sup> (CH <sub>3</sub> O—D) <sup>б</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{C—Cl}}$ , см <sup>-1</sup> (n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl) <sup>а, в</sup>
Газовая фаза ( $\tilde{\nu}^0$ )	1738	2720	743
n-Гексан	1721,5	2696	735
Триэтиламин	1719,5	2406 (!)	—
Тетрахлорметан	1718	2689	—
Дисульфид углерода	1718	—	730
Бензол	1717	2668	725
Тетрагидрофуран	1716,5	2575	—
Этилацетат	—	2631	723,5
1,4-Диоксан	1715	2592	722,5
Ацетон	1715	2597	721
Ацетонитрил	1713,5	2617	720
N,N-Диметилформамид	1713	2554	—
Нитрометан	1711,5	2661	719 (!)
Дихлорметан	1711,5	2677	—
Диметилсульфоксид	1709	2528	—
Этанол	1708,5 <sup>г</sup>	—	—
Метанол	1707,5 <sup>д</sup>	—	—
Этадиол-1,2	1703,5	—	—
Анилин	1703	2511	—
Вода	1697,5 (!)	—	—
	$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}^0-$ $-\tilde{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$ =40,5 см <sup>-1</sup>	$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}^0-$ $-\tilde{\nu}_{\text{Et}_3\text{N}}$ =314 см <sup>-1</sup>	$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}^0-$ $-\tilde{\nu}_{\text{CH}_3\text{NO}_2}$ =24 см <sup>-1</sup>

<sup>а</sup> В разбавленных растворах.

<sup>б</sup> Концентрация CH<sub>3</sub>OD 0,04 моль·л<sup>-1</sup>.

<sup>в</sup> *транс*-Конформер.

<sup>г</sup> С плечом при 1718 см<sup>-1</sup>.

<sup>д</sup> С плечом при 1717 см<sup>-1</sup>.

фазе  $\tilde{\nu}^0$  и в изучаемом растворителе  $\tilde{\nu}^s$ . В растворах максимумы полос поглощения, отвечающих всем простым валентным колебаниям, смещаются в сторону меньших волновых чисел (примером может служить валентное колебание  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  карбонильных соединений), а максимумы полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям, — в сторону больших волновых чисел (например, внеплоскостное деформационное колебание связи C—X в галогенбензолах). В наибольшей степени эффектам растворителей подвержены валентные колебания связей X<sup>δ+</sup>=O<sup>δ-</sup> (X=C, N, P, S), X<sup>δ+}</sup>—H<sup>δ-</sup> (X=C, N, O, S, галоген) и C<sup>δ+}</sup>—X<sup>δ-</sup> (X=галоген). В табл. 6.4 приведены три ти-

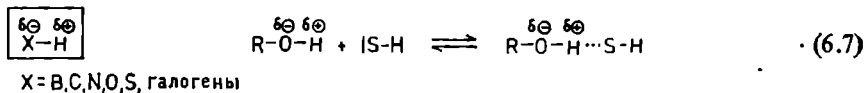
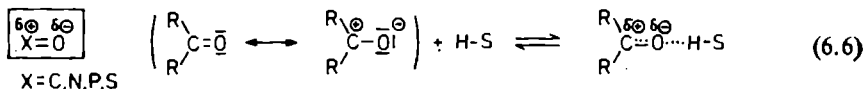
пичных примера [145—150, 368]. Во всех трех случаях при повышении полярности среды валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{D}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$  сдвигаются в сторону меньших волновых чисел. Особенно большие сдвиги характерны для  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  в растворителях-ДВС (например, в  $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{D}}$  в растворителях-АВС (например,  $\text{Et}_3\text{N}$ ), что обусловлено образованием водородных связей. Если между растворителем и растворенным веществом реализуются только неспецифические взаимодействия (как это имеет место в растворителях-НДВС и НАВС), то соответствующие полосы поглощения монотонно смещаются от одного экстремального положения к другому.

Детально изучено влияние растворителей на валентные колебания в следующих органических соединениях:  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  в пиридинах-4 [151], тропонах и трополонах [152], бензофеноне и  $\text{N,N}$ -диметилформамиде [154], ацетофеноне [155], алифатических альдегидах [157],  $\text{N}$ -метилацетамиде [369], сложных эфирах и диалкилкарбонатах [370];  $\tilde{\nu}_{\text{N}=\text{O}}$  в нитрозильном производном протопорфирина [371];  $\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{O}}$  в триарилфосфиноксиде [153] и триэтилфосфиноксиде [372];  $\tilde{\nu}_{\text{S}=\text{O}}$  в диметилсульфоксиде [154, 373];  $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{H}}$  в хлоралканах [160], хлороформе [374] и  $n$ -октане [375];  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  в алкинах-1 [133, 138];  $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{Cl}}$  в галогеналканах [150, 161];  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$  в нитрилах [156];  $\tilde{\nu}_{\text{Si}-\text{H}}$  в силанах [159];  $\tilde{\nu}_{\text{N}-\text{H}}$  в пирроле [158],  $\text{N}$ -метилацетамиде [369] и  $\text{N}$ -метиланилинах [376];  $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{H}}$  в трет-бутилгидропероксиде [377]. Исчерпывающий перечень опубликованных ранее данных о влиянии растворителей на ИК-спектры составлен Халламом (см. стр. 420 в работе [134]).

Изменение волнового числа колебания находящейся в растворе молекулы является сложной функцией свойств этой молекулы и растворителя и может быть описано с помощью параметров слабого неспецифического электростатического взаимодействия (диполя с диполем или с индуцированным диполем и т. д.), а также сильного специфического взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества, обычно типа водородных связей [140]. Следует иметь в виду, что по сравнению со временем переориентации молекул растворителя продолжительность колебательных переходов очень мала (например, частота валентного колебания связи  $\text{O}-\text{H}$  равна приблизительно  $10^{14} \text{ c}^{-1}$ ), поэтому колебательные переходы часто удается наблюдать даже в короткоживущих частицах, например в частицах, образующихся при столкновениях молекул в жидкой фазе (комплексы столкновения) [140].

Наблюдающийся экспериментально батохромный сдвиг полосы валентного колебания связи  $\text{C}=\text{O}$  в ацетоне в раствори-

телях-НДВС (см. табл. 6.4) в первом приближении можно объяснить изменением дипольного момента группы  $C=O$ , обусловленным относительными вкладами двух мезомерных структур:



Изменение внешнего окружения влияет на относительные вклады двух мезомерных структур и волновое число полосы поглощения примерно так же, как и изменение внутреннего химического окружения [146]. Так, полоса поглощения  $\tilde{\nu}_{C=O}$  ацетона смещается от 1721,5  $\text{см}^{-1}$  в *n*-гексане к 1709  $\text{см}^{-1}$  в полярном растворителе-НДВС диметилсульфоксиде [368] (табл. 6.4). Однако в протонных растворителях на этот неспецифический эффект накладывается взаимодействие с участием водородных связей [см. уравнение (6.6)], поэтому даже менее полярный растворитель-ДВС анилин индуцирует больший батохромный сдвиг полосы поглощения  $\tilde{\nu}_{C=O}$  (до 1703  $\text{см}^{-1}$ ), чем более полярный диметилсульфоксид (еще больший сдвиг индуцирует только вода) [368].

В этом отношении особенно хорошо изучена камфора [378] (рис. 6.9). В ИК-спектре камфоры характеристики полосы поглощения валентного колебания связи  $C=O$  свидетельствуют о том, что в газовой фазе карбонильная группа свободна (т. е. не участвует ни в каких взаимодействиях), а в *n*-гептане, тетрагидрометане и пиридине участвует в неспецифических взаимодействиях с растворителем; об этом говорят резкие одинарные пики (рис. 6.9, б—г). Однако в протонных растворителях, например в метаноле, появляются две полосы поглощения (рис. 6.9, д), отнесенные к неспецифически сольватированной камфоре ( $\tilde{\nu}_{C=O}=1745,4 \text{ см}^{-1}$ ) и специфическому эквимольному комплексу камфора—метанол (1:1) ( $\tilde{\nu}_{C=O}=1732,2 \text{ см}^{-1}$ ) типа представленного в уравнении (6.6). Для мощного донора водородных связей гексафторпропанол-2 также характерны две полосы валентных колебаний карбонильной группы, одна из которых ( $\tilde{\nu}_{C=O}=1723,2 \text{ см}^{-1}$ ) отнесена к комплексу камфора—гексафторпропанол-2 (1:1), а другая, смещенная в сторону низких волновых чисел, — к комплексам более сложного состава [378].

Дифференцировать эффекты, обусловленные специфическими взаимодействиями растворителя с растворенным веществом и неспецифическими электростатическими взаимодействиями между ними, непросто и часто эта проблема не решается однозначно [367]. Экспериментальные данные показывают, что зависимость волнового числа валентных колебаний  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  от растворителя является сложной функцией многих переменных,

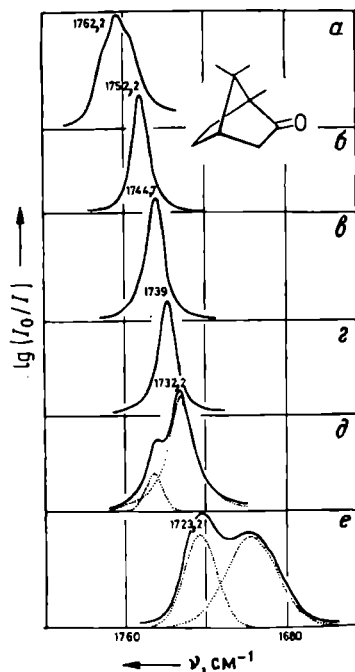


Рис. 6.9. Полоса поглощения валентного колебания  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  в ИК-спектре камфоры: *a* — в газовой фазе; *b* — в *n*-гептане; *в* — в тетрахлорэтане; *г* — в пиридине; *д* — в метаноле; *е* — в гексафторпропаноле-2 [378].

в том числе параметров электростатического, неспецифических дисперсионного и индукционного взаимодействий, специфических взаимодействий типа ДВС/АВС, а также пространственных эффектов [134]. Обнаружены линейные зависимости между волновым числом максимума полосы поглощения валентного колебания  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  некоторых карбонильных соединений и индуцированными растворителями сдвигами полос поглощения, соответствующих переходам  $n \rightarrow \pi^*$ , в их УФ- и видимом спектрах, а также химическими сдвигами  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ ) [367, 368].

В отличие от групп типа  $\text{X}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$  в биполярных группировках  $\text{X}^{\delta+}-\text{N}^{\delta-}$  способный специфично сольватироваться концевой атом несет заряд противоположного знака. Поэтому наиболь-

ший сдвиг  $\tilde{\nu}_{\text{X-H}}$  индуцируют не растворители-ДВС, а растворители, являющиеся основаниями Льюиса (АВС или ДЭП) [162, 163]. Так, в соответствии с уравнением (6.7) полоса поглощения, отвечающая валентному колебанию  $\nu_{\text{O-D}}$  в ИК-спектре  $\text{CH}_3\text{OD}$ , претерпевает наибольший батохромный сдвиг в относительно слабополярном растворителе-АВС триэтиламин и значительно меньший — в полярных растворителях-НАВС, например в нитрометане и ацетонитриле [149] (см. табл. 6.4). Поскольку волновое число  $\tilde{\nu}_{\text{O-D}}$  является мерой взаимодействия между растворенным веществом-донором водородных связей и растворителем-ДЭП, то зависимость  $\tilde{\nu}_{\text{O-D}}$  в ИК-спектре  $\text{CH}_3\text{OD}$  [149] или  $\tilde{\nu}_{\text{O-H}}$  в ИК-спектре фенола от природы растворителя была положена в основу эмпирического параметра льюисовой основности растворителей (см. разд. 7.4).

С помощью так называемого графика Беллами—Халлама—Уильямса можно установить, вызываются ли индуцированные растворителями сдвиги в ИК-спектрах разных соединений одними и теми же факторами [162]. Если биполярные группы типа  $\text{X=O}$ ,  $\text{X-H}$  и  $\text{C-Hal}$  ( $\text{Hal}$  = галоген) одинаково взаимодействуют с растворителем, то зависимость  $\Delta\nu/\tilde{\nu}^0$  (в нескольких растворителях) одного соединения от  $\Delta\nu/\tilde{\nu}^0$  другого соединения (в тех же растворителях) будет выражаться прямой. Очевидно, что изучение таких зависимостей может оказаться полезным при отнесении полос поглощения к биполярным связям (см., например, работы [164, 165]).

Теория индуцированных растворителем сдвигов полос поглощения в ИК-спектрах впервые была разработана в 1937 году Кирквудом [166], а также Бауэром и Магатом [167]. Уравнение (6.8), называемое уравнением Кирквуда—Бауэра—Магата, было разработано на основе теории реакционного поля Онзагера [80] с помощью простой модели двухатомного осциллятора, расположенного в сферической полости в непрерывном однородном растворителе с макроскопической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$ :

$$\frac{\Delta\nu}{\tilde{\nu}^0} = \frac{\nu^0 - \nu^s}{\nu^0} = C \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad (6.8)$$

В этом уравнении  $\nu^0$  и  $\nu^s$  — частота колебаний в газовой фазе и в растворителе с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  соответственно,  $C$  — константа, зависящая от размеров и электрических свойств колеблющегося диполя молекул растворенного вещества. Положенная в основу уравнения (6.8) электростатическая модель предполагает, что частоты колебаний в молекулах растворенного вещества (около  $10^{14}$  с<sup>-1</sup>) влияют только на электронный вклад в поляризацию растворителя.

Поскольку частота релаксации молекулярного диполя намного меньше ( $10^{10}$ — $10^{12}$  с<sup>-1</sup>), то ориентация диполей не связана с колебательным взаимодействием, поэтому уравнение (6.8) можно модифицировать следующим образом [158, 168]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = \frac{\nu^0 - \nu^s}{\nu^0} = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (6.9)$$

Здесь  $n$  — показатель преломления растворителя. Оба уравнения, которые нашли довольно широкое применение и были проверены на большом числе соединений [136—144], оказались справедливы только в случае разбавленных растворов в неполярных растворителях, где можно пренебречь специфическими взаимодействиями. Если же  $\Delta\nu$  измеряли в полярных растворителях, то расчеты по уравнению Кирквуда—Бауэра—Магата обычно дают чрезмерно большие величины  $\Delta\nu/\nu^0$ . Отклонения от этого уравнения приписывались влиянию водородных связей и образования молекулярных комплексов, т. е. таких взаимодействий, которые не учитываются моделью Кирквуда—Бауэра—Магата.

Впоследствии неоднократно предпринимались попытки модифицировать и совершенствовать уравнения (6.8) и (6.9) [169—172]; опубликован соответствующий обзор [1]. Предложенные Бакингом [170] уравнения (6.10) и (6.11) обеспечивают (в отсутствие специфических взаимодействий) лучшее соответствие с экспериментально найденными индуцированными растворителями сдвигами полос поглощения в ИК-спектрах.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = C_1 + C_2 \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{для полярных растворителей}) \quad (6.10)$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = C_1 + \frac{1}{2}(C_2 + C_3) \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad (\text{для неполярных растворителей}) \quad (6.11)$$

В этих уравнениях  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  — константы, характерные для изучаемого вещества; их можно оценить с помощью уравнения (6.11). На графике зависимости найденных экспериментально сдвигов полос поглощения в ИК-спектре изучаемого вещества в неполярных растворителях от функции их диэлектрической проницаемости  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  отрезок, отсекаемый прямой на оси координат, отвечает  $C_1$ , а тангенс угла наклона прямой — сумме  $(C_2 + C_3)$ . Константы  $C_2$  и  $C_3$  можно затем определить с помощью уравнения (6.10), измерив сдвиги в ИК-спектрах в полярных растворителях.

В уравнении Бакингема (6.10) учтен тот факт, что влияние полярности растворителя [характеризуемой функцией  $f(\epsilon_r) = (\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ ] не зависит от влияния его полярности

[характеризуемой функцией  $f(n^2) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ ] на частоту колебаний в молекуле растворенного вещества в ИК-диапазоне. Допустив, что в растворе образуются комплексы столкновения между растворителем и растворенным веществом, обуславливающие взаимную корреляцию изменения полярности и полярности, Бекарек и другие дополнили уравнение (6.10) третьим сложным слагаемым  $f(\epsilon_r) \cdot f(n^2)$  [379]. С помощью полученного таким путем уравнения (6.12) было достигнуто

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = C_1 + C_2 f(\epsilon_r) + C_3 f(n^2) + C_4 f(\epsilon_r) \cdot f(n^2) \quad (6.12)$$

удивительно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными для целого ряда зависящих от природы растворителя типов валентных колебаний в ИК-спектрах [379]. Интересно, что лучшее, чем при использовании уравнения (6.10), соответствие с экспериментом достигается даже тогда, когда оставляют только третье сложное слагаемое  $f(\epsilon_r) \cdot f(n^2)$ , пренебрегая первыми двумя слагаемыми уравнения (6.12), что свидетельствует о преобладающей роли соответствующего фактора в индуцированных растворителем сдвигах полос поглощения в ИК-спектрах [380].

Другие, более сложные подходы к расчету влияния среды на сдвиги полос поглощения в ИК-диапазоне спектра рассмотрены в хорошем, детальном обзоре Луцкого и др. [1]. Согласно Луцкому, даже для очень простых молекул расчет величин  $\Delta\nu/\nu^0$  с достаточно высокой точностью пока еще сталкивается с непреодолимыми трудностями. Этот факт объясняет, почему столь широкое распространение нашли корреляции между  $\Delta\nu/\nu^0$  и эмпирическими параметрами полярности растворителей с использованием линейных зависимостей энергии Гиббса. Более того, основой для ряда таких эмпирических параметров послужили именно индуцированные растворителем изменения характеристик ИК-спектров, например параметра  $G$  Шлайера и др. [154] (см. разд. 7.4).

Известное внимание уделялось также изучению изменения интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах при переходе от газовой фазы к растворам; эта проблема рассматривалась как с теоретической [168, 170, 173—175], так и с экспериментальной точки зрения [176—181]. В общем случае переход от одного растворителя к другому относительно мало влияет на интенсивность полос поглощения в ИК-диапазоне спектра. Обычно интегральная интенсивность полосы поглощения в полярном растворителе выше, чем в неполярном, а в последнем выше, чем в газовой фазе (см., например, рис. 6.8, а [366]). Между влиянием растворителя на интенсивность полосы поглощения и относительным сдвигом последней  $\Delta\nu/\nu^0$  часто обна-



руживается четкий параллелизм; наглядным примером может служить полоса поглощения, отвечающая валентному колебанию связи  $C=O$  в ацетоне [179]. Если имеют место специфические взаимодействия, то растворитель сильнее влияет на интенсивность полос поглощения. Так, при переходе от трихлорметанового раствора к триэтиламиновому интенсивность полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию связи  $C-D$  в дейтерохлороформе, возрастает в 36 раз [182]. Для расчета относительных интенсивностей полос поглощения в газовой фазе и в растворе предложено много уравнений [168, 170, 173—175]. Все математические модели предсказывают повышение интенсивности в растворах, однако количественно рассчитать такое повышение не позволяет ни одна модель.

#### 6.4. Влияние растворителей на спектры электронного парамагнитного резонанса

С точки зрения влияния растворителей наибольший интерес представляют три параметра спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) органического радикала —  $g$ -фактор радикала, константа изотропного сверхтонкого расщепления (КСТР) от любого ядра в изучаемом радикале с отличным от нуля спином, ширина различных линий в спектре [2, 183—186, 390]. Величина  $g$ -фактора определяется напряженностью магнитного поля, при которой неспаренный электрон свободного радикала вступает в резонанс с постоянной частотой спектрометра ЭПР (обычно равной 9,5 ГГц). Константа изотропного СТР связана с распределением спиновой плотности  $\pi$ -электрона (называемой также населенностью спина) в  $\pi$ -радикалах. Ширина линий связана с зависящими от температуры динамическими процессами, например с внутримолекулярным вращением или переносом электрона. Несколько вполне современных обзоров, посвященных изучению органических радикалов в растворах, опубликовано в сборнике [390].

На рис. 6.10 приведен интересный пример сильного влияния растворителей на характер спектра ЭПР. Здесь изображена часть спектра ЭПР (расположенная в относительно слабом поле) устойчивого (его можно очищать перегонкой без разложения!) 4-метоксикарбонил-1-метилпиридинильного радикала в трех растворителях в порядке повышения полярности растворителей [381]. Судя по КСТР( $^1H$ ) и КСТР( $^{14}N$ ), растворитель влияет на распределение спинов, что и является причиной изменения характеристик спектра. В свою очередь распределение спинов изменяется вследствие индуцированной растворителем поляризации карбонильной группы, сопряженной с пиридинильным кольцом и копланарной ему.

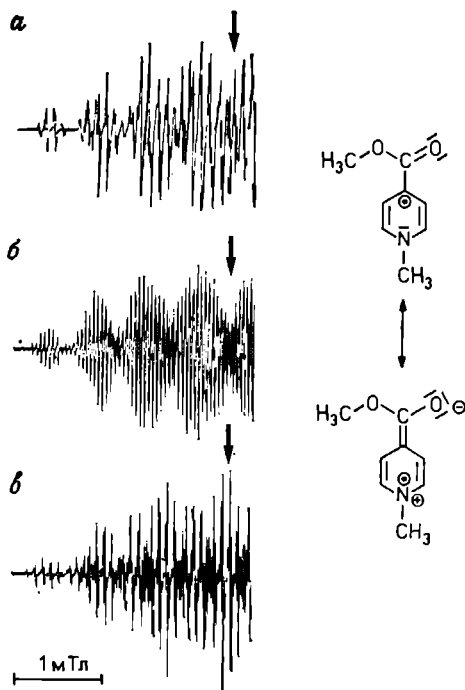


Рис. 6.10. Спектры ЭПР (изображена часть спектров, расположенная в слабом поле) 4-метоксикарбонил-1-метилпиридинильного радикала в 2-метилпента-не (а), бензоле (б), N,N-диметилформамиде (в) (стрелками указан центр спектра ЭПР) [381].

Влияние растворителей на ширину линий и величину  $g$ -факторов изучалось лишь на крайне ограниченном числе органических радикалов, хотя опубликовано множество данных о зависимости КСТР в спектрах ЭПР органических свободных радикалов от природы растворителя. Так, зависимость КСТР свободных радикалов от полярности растворителя отмечалась в спектрах ЭПР кетиллов [187, 188], *o*- и *n*-бензосемихиноновых анион-радикалов [183, 189—195, 382], семидионов\* [196], фенокси-радикалов [197—200], нитроароматических анион-радикалов [201—205, 383], диалкил- и диариламиниллоксидов (нитроксилов) [206—218, 335, 384—388], ациламиниллоксидов [219], азометинаминиллоксидов [220], радикалов тиоиндиго [221] и пиридинил-радикалов [222, 381, 389].

\* Семидионы — это винилоли супероксидного анион-радикала  $^{\ominus}\bar{O}-\bar{O}|^{\ominus} \leftrightarrow \bar{O}|^{\ominus}-\bar{O}^{\ominus}$ , получаемые одиозлектронным восстановлением сопряженных алифатических или циклоалифатических diketонов [196]. Фенилогами супероксидного анион-радикала являются бензосемихиноны.

Изучалось влияние растворителей на  $g$ -факторы анион-радикала  $n$ -бензосемихинона [191], ди-трет-бутиламинилоксида [212], 2,2,6,6-тетраметилпиперидон-4-оксила-1 [216] и производных нитрозилпротопорфирина [371]. По-видимому, причиной уменьшения или увеличения  $g$ -фактора являются изменения в распределении неспаренного электрона и спин-орбитальном взаимодействии. При добавлении метанола к раствору анион-

Таблица 6.5.  $g$ -Факторы и константы изотропного сверхтонкого расщепления КСТР( $^{14}\text{N}$ ) и КСТР( $^{17}\text{O}$ ) 2,2,6,6-тетраметилпиперидон-4-оксила-1 в 10 растворителях, расположенных в порядке повышения полярности [216]

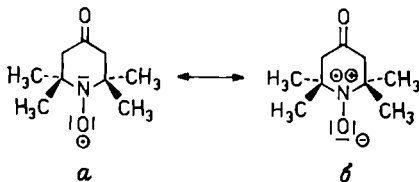
Растворитель	$g$ -Фактор	КСТР( $^{14}\text{N}$ ), мТл	КСТР( $^{17}\text{O}$ ), мТл
Бензол	2,0062	1,445	1,929
Толуол	2,0063	1,447	1,952
$N,N$ -Диметилформамид	2,0062	1,466	1,940
Дихлорметан	2,0061	1,477	1,936
Диметилсульфоксид	2,0060	1,490	1,974
Бутаиол-1	2,0060	1,501	1,911
Формамид	2,0060	1,528	1,888
Этадиол-1,2	2,0061	1,540	1,872
Диэтиловый эфир	—	1,594	1,784
Вода	2,0058	1,601	1,786

$\Delta g = 0,0005 \approx \approx 0,02\%$	$\Delta \text{КСТР}(^{14}\text{N}) = -0,156 \text{ мТл} \approx \approx 11\%$	$\Delta \text{КСТР}(^{17}\text{O}) = +0,143 \text{ мТл} \approx \approx 7\%$
--	---	--

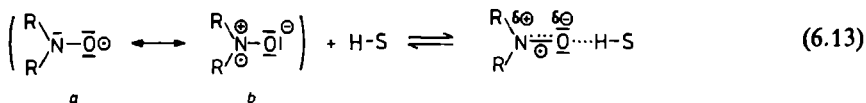
радикала нитробензола в гексаметилфосфотриамиде наблюдалось резкое изменение ширины линий [205].

В табл. 6.5 приведены примеры влияния среды на  $g$ -факторы и КСТР меченного  $^{17}\text{O}$  аминилоксидного радикала следующей структуры [216]:



Растворитель влияет как на  $g$ -фактор, так и на КСТР этого нейтрального аминилоксидного радикала. КСТР( $^{14}\text{N}$ ) имеет самое высокое значение в полярных протонных растворителях,

например в воде, и самое низкое — в неполярных растворителях-НДВС, например в бензоле. Обратная зависимость характерна для КСТР( $^{17}\text{O}$ ). Иными словами, если в данном растворителе возрастает КСТР( $^{14}\text{N}$ ), то КСТР( $^{17}\text{O}$ ) убывает. Такой характер изменения КСТР при повышении полярности растворителя можно объяснить в рамках теории валентной связи, рассмотрев относительные вклады двух главных мезомерных структур *a* и *b* в реальную электронную структуру:



Поскольку КСТР( $^{14}\text{N}$ ) и КСТР( $^{17}\text{O}$ ) определяются спиновой плотностью неспаренного  $\pi$ -электрона на атомах азота и кислорода соответственно, то эффекты, благоприятствующие повышению вклада биполярной структуры *b* (относительно структуры *a*), приведут к увеличению КСТР( $^{14}\text{N}$ ) и уменьшению КСТР( $^{17}\text{O}$ ). Как полярность растворителя, так и его способность образовывать водородные связи будут оказывать примерно одинаковое влияние на относительные вклады мезомерных структур *a* и *b*, поскольку в соответствии с уравнением (6.13) в образовании водородной связи преимущественно должна участвовать неподеленная электронная пара структуры *b*. Таким образом, чем выше полярность растворителя и его способность образовывать водородные связи, тем больше увеличение электронной плотности на атоме кислорода и спиновой плотности на атоме азота и, следовательно, тем больше вклад структуры *b*. Соответствующее очень небольшое уменьшение *g*-факторов в полярных растворителях также связано с перераспределением спиновой плотности и ослаблением спин-орбитального взаимодействия, сопровождающего снижение плотности неспаренного электрона на атоме кислорода [216]. По мере повышения полярности растворителя и снижения спиновой плотности на атоме кислорода *g*-фактор аминилоксида несколько приближается к величине, характерной для свободного спина  $g = 2,00232$  (табл. 6.5).

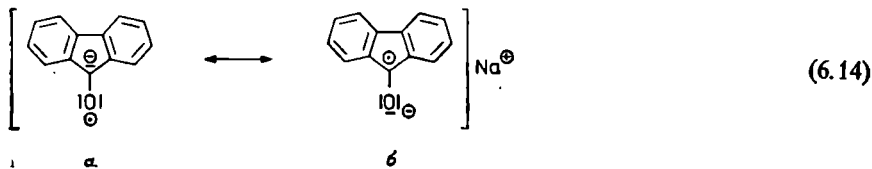
Аналогичное влияние растворителей на КСТР наблюдалось и для других аминилоксидов, таких, как дифениламинилоксид [207, 212], ди-*трет*-бутиламинилоксид [218, 385], *трет*-бутиламинилоксид [213, 217], 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксид-1 [384, 387, 388]. Предлагалось использовать константы СТР( $^{14}\text{N}$ ) ди-*трет*-бутиламинилоксида и двух других аминилоксидов как эмпирические параметры полярности растворителей, поскольку непосредственное изменение КСТР( $^{14}\text{N}$ ) в большинстве раствори-

телей не представляет затруднений [218, 389] (см. разд. 7.4).

Сравнение КСТР ( $^{14}\text{N}$ ), величин  $\bar{\nu}$  валентного колебания связей  $\text{N—O}$  в ИК-спектрах и величин  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , соответствующих переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , в УФ- и видимом спектрах, показывает, что группы  $\text{C=O}$  и  $\text{N—O}^\ominus$  сольватируются примерно одинаково [335]. Например, между КСТР ( $^{14}\text{N}$ ) ди-*трет*-бутиламинилоксида в ряде растворителей и величинами  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , соответствующими переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в том же соединении, обнаружена линейная зависимость [335].

Одними из первых радикалов, поведение которых изучалось в растворах с помощью спектроскопии ЭПР, были семихиноны. В растворах семихиноны наблюдались в виде анион-радикалов [189, 191, 193—195, 382] и протонированных нейтральных радикалов [192]. Особенно интересен *n*-бензосемихинон, поскольку в его карбонильную группу можно ввести меченые атомы  $^{13}\text{C}$  и  $^{17}\text{O}$ . Так как в молекуле этого соединения имеются также четыре атома углерода, связанные с атомами водорода, то в спектре ЭПР удастся зарегистрировать три константы СТР [КСТР ( $^1\text{H}$ ), ( $^{13}\text{C}$ ) и ( $^{17}\text{O}$ )], на которые влияет природа растворителя. Показано, например, что КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) атомов углерода *n*-бензосемихинонового анион-радикала, соседних с атомами кислорода, заметно зависят от полярности растворителя [189]: величина этой константы в ацетонитриле или диметилсульфоксиде равна 0,213 мТл, а в воде — всего лишь 0,04 мТл [189]. Как и в случае аминилоксидов, перераспределение спиновой плотности в молекуле семихинона изменяет величину *g*-фактора [191]. В случае *n*-бензосемихинонового анион-радикала  $g = 2,00469$  в воде и 2,00541 в диметилсульфоксиде [191].

Особенно хорошо изучен кетильный анион-радикал натрий-флуоренона-9 [см. реакцию (6.14)]. Влияние растворителя на КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) этого соединения, обогащенного  $^{13}\text{C}$  в кетильной группе, изучалось в полярных растворителях-НДВС и их бинарных смесях с толуолом и тетрагидрофураном [391].



Растворитель	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$	<i>N</i> -Метил-пирролидон	$\text{CH}_3\text{CONMe}_2$	$\text{HCONMe}_2$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$
КСТР ( $^{13}\text{C}$ ), мТл	0,176	0,224	0,230	0,275	0,320

Повышение анионсольватирующей способности чистых растворителей сопровождается увеличением КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) свободного анион-радикала от 0,176 мТл в ГМФТ до 0,320 мТл в ДМСО. Несущий отрицательный заряд атом кислорода карбонильной группы притягивает положительно заряженный конец полярных молекул растворителя, которые в свою очередь индуцируют снижение электронной плотности вокруг ядра атома углерода, т. е. увеличение вклада мезомерной структуры  $b$  в основное электронное состояние, что и приводит к росту КСТР ( $^{13}\text{C}$ ).

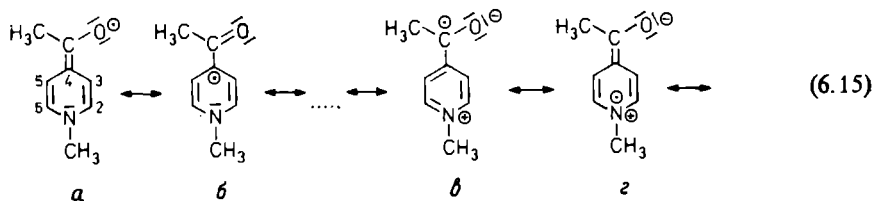
Добавление небольших количеств полярных растворителей-НДВС к растворам кетильного радикала натрийфлуоренона-9 в толуоле, в котором имеются диамагнитные димеры или более сложные ассоциаты, дает хорошо разрешенную картину сверхтонкого расщепления. Сначала увеличение мольной доли полярного растворителя-НДВС приводит к уменьшению КСТР ( $^{13}\text{C}$ ), и когда мольная доля такого растворителя достигает 0,2—0,3, то в силу превращения ассоциатов в мономерные контактные ионные пары КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) приближается к минимальной величине. При дальнейшем повышении мольной доли растворителя-НДВС до 0,6 (и при условии, что концентрация анион-радикала составляет около  $10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ ) КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) остается постоянной до тех пор, пока ионные пары не диссоциируют на свободные ионы. Далее величина КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) определяется природой растворителя в соответствии с данными, приведенными в уравнении (6.14) [391]. Следовательно, контролируя изменение КСТР ( $^{13}\text{C}$ ) в зависимости от природы растворителя, можно изучать процессы образования и диссоциации ионных пар из катионов и анион-радикалов (см. разд. 2.6).

Гендель, Фрид и Френкель [183] разработали теорию (называемую теорией ГФФ), которая позволяет учесть такие эффекты растворителей. В основу этой теории положено допущение о том, что между молекулами растворителя и атомами кислорода (или другими гетероатомами) свободного радикала образуются локализованные комплексы, в которых изменена электроотрицательность атомов O и, как следствие, перераспределена спиновая плотность в системе  $\pi$ -электронов свободного радикала. При создании модели Френкель и другие обращали особое внимание на радикалы, содержащие биполярные заместители (или гетероатомы), и постулировали, что каждый такой заместитель способен образовывать локализованный комплекс с одной молекулой растворителя. Результаты применения этой теории в сочетании с расчетом спиновых плотностей методом ВМО к влиянию растворителей на КСТР ( $^1\text{H}$ ) анион-радикала *n*-бензосемихинона даже на количественном

уровне хорошо согласуются с экспериментальными данными [183]. Лакхерст и Оргел [187] показали, однако, что выполненный с помощью теории ГФФ расчет характеристик спектров ЭПР кетильного радикала флуоренона-9 в смесях N,N-диметилформамида с метанолом приводит к гораздо менее удовлетворительным результатам.

Теория влияния растворителей на КСТР в спектрах ЭПР разрабатывалась также с помощью методов реакционного поля (Реддох и др. [385] и Абе и др. [392]). Первая группа исследователей предположила, что ни одну из моделей непрерывного реакционного поля нельзя считать вполне удовлетворительной. В связи с этим была предложена диполь-дипольная модель, в которой рассматривается только поле, обусловленное дипольным моментом одной молекулы растворителя, а не множество различных реакционных полей; эта модель была положена в основу расчета КСТР ди-*трет*-бутиламинилоксидного радикала [385]. Абе и др., однако, обнаружили пропорциональную зависимость между КСТР и параметром реакционного поля Блока и Уолкера [393], если из рассмотрения исключить протонные растворители [392]. Такая зависимость наблюдалась в случае ди-*трет*-бутил- и диариламинилоксидных, 4-метоксикарбонил-1-метилпиридинильного (рис. 6.10) и 4-ацетил-1-метилпиридинильного радикалов (см. ниже) [392].

В заключение заслуживает упоминания один пример чрезвычайно сильного влияния растворителей на величину КСТР органического радикала. В зависимости от природы растворителя КСТР ( $^1\text{H}$ ) протонов гетероароматического кольца и ацетильной группы изображенного ниже [см. реакцию (6.15)] нейтрального 4-ацетил-1-метилпиридинильного радикала изменяются в 2—3 раза [222, 381, 389]. Ранее известное максималь-



Растворитель	$(\text{CH}_2)_4\text{O}$	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
КСТР( $^1\text{H}$ ) при С-2, мТл	0,294	0,270	0,252	0,210	0,164
КСТР( $^1\text{H}$ ) при С-3, мТл	0,048	0,073	0,086	0,138	0,185
КСТР( $^1\text{H}$ ) ацетильной группы, мТл	0,195	0,231	0,261	0,410	0,541

ное изменение КСТР под влиянием растворителей в случае аминилоксидов [216, 218] и некоторых нитроароматических анионов [204] не превышало 50%.

Следует отметить также, что при переходе от тетрагидрофуранового раствора к водному КСТР ( $^1\text{H}$ ) при С-2 уменьшается, а КСТР ( $^1\text{H}$ ) при С-3 возрастает. И в этом случае необычная зависимость КСТР от природы растворителя лучше всего объясняется в рамках теории валентной связи, т. е. путем оценки относительного вклада неполярных мезомерных структур *a*, *b* и т. д. и биполярных мезомерных структур *в*, *г* и т. д. в действительную электронную структуру радикала. В слабополярных средах большие спиновые плотности наблюдались в положениях С-2, С-4 и С-6, а для протонов ацетильной группы и в положениях С-3 и С-5 типичны относительно небольшие КСТР. Напротив, в более полярных растворителях, благоприятствующих вкладу биполярных мезомерных структур, наблюдается уменьшение КСТР ( $^1\text{H}$ ) при С-2 и С-6 и одновременное увеличение КСТР протонов ацетильной группы, а также при атомах С-3 и С-5 [222]. В протонных средах биполярные структуры могут стабилизироваться еще и за счет образования водородных связей с отрицательно заряженным карбонильным атомом кислорода.

Совершенно противоположные эффекты среды наблюдались в спектрах ЭПР растворов анион-радикалов в недиссоциирующих растворителях. Если последние обладают низкой диэлектрической проницаемостью, то в силу образования ионных пар в спектрах ЭПР анион-радикалов может возникнуть специфическое сверхтонкое расщепление линий, обусловленное взаимодействием между неспаренным электроном и ядром диамагнитного противоиона (катиона) [204, 223—225, 391]. Так, в спектре ЭПР ионной пары типа  $\text{Na}^+\text{A}^\ominus$  каждая резонансная линия, отвечающая  $\text{A}^\ominus$ , вследствие взаимодействия с ядром  $^{23}\text{Na}$ , имеющим ядерный спин  $I=3/2$ , расщепляется на четыре линии (квартет). В общем случае, чем сильнее сольватирован катион и, следовательно, чем больше диссоциирована ионная пара, тем меньше будет соответствующая константа СТР. Сильное связывание катиона растворителем приведет к уменьшению его эффективного сродства к электрону. В конечном счете между анионом и катионом могут внедряться молекулы растворителя, в результате чего образуется сольватноразделенная ионная пара (см. рис. 2.14 в разд. 2.6). Процесс образования последних может происходить скачкообразно или путем постепенного увеличения расстояния между катионом и анионом, чему особенно благоприятствуют растворители, эффективно сольватирующие катионы, например диалкилолигоэтиленгликоли (глимы) (см. разд. 5.5.5).



В отношении таких эффектов растворителей приходится с сожалением констатировать, что спектры ЭПР анион-радикалов в большинстве случаев изучали в растворителях эфирной природы, в которых почти всегда наблюдается взаимодействие анионов с катионом металла (образование ионной пары). Как правило, в растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью, например в ацетоне, N,N-диметилформамиде или ацетонитриле, не удается обнаружить индуцированное атомом металла сверхтонкое расщепление. В растворах нафталинидов [204] и флуоренидов-9 [391] в бинарных смесях растворителей наблюдалось постепенное изменение КСТР при повышении содержания растворителя, эффективнее сольватирующего катион. Затруднения в изучении спектров ЭПР анион-радикалов, связанные с образованием ионных пар, часто удается преодолеть, если вместо солей металлов взять соли тетраалкиламмония. Степень сольватации ионов повышается и при понижении температуры, поэтому при охлаждении часто удается зарегистрировать спектры ЭПР не только ионных пар, но и свободных анион-радикалов. В работе Шарпа и Саймонса [204] собраны опубликованные данные о влиянии растворителей и катионов на индуцированное металлом сверхтонкое расщепление резонансных линий в спектрах ЭПР ионных пар.

## 6.5. Эффекты растворителей в спектроскопии ядерного магнитного резонанса

### 6.5.1. Неспецифические эффекты растворителей и химические сдвиги в спектрах ЯМР

На положение и ширину резонансных линий, а также на величину констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) в спектрах ЯМР (высокого разрешения) изучаемого вещества влияют соседние молекулы как того же вещества, так и других соединений. В спектрах ЯМР растворов положение резонансной линии часто зависит от концентрации изучаемого вещества. Такой эффект легко обнаружить, зарегистрировав спектры при нескольких концентрациях и затем экстраполировав полученные данные на бесконечное разбавление. Влияние растворителей на химические сдвиги в спектрах ЯМР удобнее всего оценивать, сравнивая химический сдвиг в изучаемом растворителе с химическим сдвигом в неполярном растворителе, свойства молекул которого (в особенности геометрическая форма, поляризуемость и магнитная восприимчивость) изотропны в максимально возможной степени. Обычно в качестве стандартных инертных растворителей применяют тетрахлорме-

тан, *n*-гексан и циклогексан. В табл. А.6 и А.7 (см. приложение) указаны характерные резонансные сигналы  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  растворителей, обычно используемых в спектроскопии ЯМР.

В общем случае в спектроскопии ЯМР можно различать два типа эффектов растворителей: во-первых, смещения химических сдвигов, обусловленные различиями в объемной магнитной восприимчивости  $\chi_m$  (иногда обозначаемой также  $\chi_v$ ) растворенного вещества и растворителя, и, во-вторых, смещения химических сдвигов, обусловленные взаимодействиями между молекулами растворителя и растворенного вещества. Поскольку эффект объемной магнитной восприимчивости зависит от формы образца и, следовательно, не представляет интереса с точки зрения химии, то обычно вводят соответствующие поправки. Если два образца, имеющие форму коаксиальных цилиндров, оси которых перпендикулярны направлению приложенного магнитного поля, различаются по своей магнитной восприимчивости на  $\Delta\chi_m$ , то поправка на магнитную восприимчивость определяется уравнением

$$\delta_{\text{испр}} = \delta_{\text{эсп}} + \frac{2\pi}{3} \Delta\chi_m \cdot 10^6 = \delta_{\text{эсп}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_m^{\text{стандарт}} - \chi_m^{\text{раствор}}) \cdot 10^6 \quad (6.16)$$

Следовательно, эффектам межмолекулярных взаимодействий могут быть приписаны только такие смещения химических сдвигов, которые превышают рассчитанную с помощью уравнения (6.16) величину. Обычно применение внутреннего стандарта автоматически компенсирует эффект объемной магнитной восприимчивости, но если сравниваются химические сдвиги в различных растворителях, то следует иметь в виду, что и сам стандарт также может быть подвержен эффектам растворителей. Последние минимальны, если в спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в качестве внутреннего стандарта используется тетраметилсилан.

Взаимодействия между растворителем и растворенным веществом могут иметь неспецифический характер (таковы, например, дисперсионные, диполь-дипольные, индуцированный диполь-дипольные взаимодействия), а в протонных и ароматических растворителях могут быть и специфическими. Зависимость спектров ЯМР от природы растворителей впервые обнаружили Батнер-Би и Глик [226], а также независимо Ривз и Шнейдер [227] в 1957 г. С тех пор влияние растворителей на химические сдвиги (и константы спин-спинового взаимодействия) различных соединений интенсивно изучалось многими исследователями; неоднократно публиковались и соответствующие обзоры [1—4, 228—237].

В табл. 6.6 приведен ряд интересных примеров влияния растворителей на химические сдвиги различных ядер в спектрах

ЯМР катиона [238, 239], двух биполярных молекул [240, 241] и аполярной молекулы [242, 243].

В то время, как влияние растворителей на химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  аполярного тетраметилсилана сравнительно мало ( $\Delta\delta=0,5-1,5$  млн $^{-1}$ ), в случае биполярных молекул, например 4-фторнитрозобензола и триэтилфосфиноксида, наблюдаются гораздо большие смещения химических сдвигов ( $\Delta\delta=3-25$  млн $^{-1}$ ), а величина  $\Delta\delta$  таллиевого иона превышает 2000 млн $^{-1}$  (!).

Ион  $^{205}\text{Tl}^{\oplus}$  отличается от других катионов чрезвычайно высокой чувствительностью к химической природе среды. Индуцированное растворителями смещение химических сдвигов для этого катиона превышает 2600 млн $^{-1}$  [238, 239]. Для сравнения можно указать, что максимальные индуцированные растворителями смещения химических сдвигов составляют всего лишь 6 млн $^{-1}$  в случае  $^7\text{Li}^{\oplus}$  [244], 20 млн $^{-1}$  в случае  $^{23}\text{Na}^{\oplus}$  [245, 396] и 130 млн $^{-1}$  в случае  $^{133}\text{Cs}^{\oplus}$  [246]. Поразительное влияние растворителей на химический сдвиг  $^{205}\text{Tl}^{\oplus}$  делает этот ион чрезвычайно полезным при изучении обычной и избирательной сольватации [247] (см. разд. 2.4). Огромные индуцированные растворителем смещения химических сдвигов обнаружены также в спектрах ЯМР солей  $^{59}\text{Co}$  и его комплексов [395]. Показано, что такие большие смещения химических сдвигов не удастся объяснить каким-либо одним макроскопическим свойством растворителя. Часто обнаруживается корреляция между химическим сдвигом катиона и донорным числом Гутмана растворителя, являющимся мерой его льюисовой основности (см. табл. 2.3 в разд 2.2.6) [245, 246]. Индуцированные растворителем смещения химических сдвигов можно рассматривать как меру силы электростатических и ковалентных взаимодействий между катионом и растворителем, выполняющим функции льюисова основания.

Относительно большие индуцированные растворителем смещения химических сдвигов  $^1\text{H}$  наблюдались также в спектрах ЯМР органических катионов, в том числе 1-метилпиридиния [248], 1,4-диэтилпиридиния [249], 1-метилхинолиния [250] и иона тропилия [250].

Как показано на примере 4-фторнитрозобензола (табл. 6.6), индуцированные растворителем смещения химических сдвигов в спектрах ЯМР биполярных молекул частично можно объяснить (но не описать количественно) в рамках теории валентной связи [241]. При повышении полярности растворителя резонансный сигнал  $^{19}\text{F}$  этого соединения постепенно смещается в слабое поле. Чем выше полярность среды, тем больше степень разделения зарядов в этой биполярной молекуле (что связано с увеличением вклада биполярной мезомерной структуры в ос-

Таблица 6.6. Индуцированное растворителями смещение химических сдвигов<sup>а</sup> в спектрах ЯМР иона таллия (<sup>205</sup>Tl<sup>+</sup>) [238, 239], триэтилфосфиноксида (<sup>31</sup>P) [240, 367], 4-фторнитрозобензола (<sup>19</sup>F) [241] и тетраметилсилана (<sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H) [242, 243]

Растворители	$\delta(^{205}\text{Tl})$ в TlCl <sub>3</sub>	$\delta(^{31}\text{P})$ в (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PO <sup>в</sup>	$\Delta\delta(^{19}\text{F})$ в 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sup>г</sup>	$\delta(^{13}\text{C})$ в (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si <sup>д</sup>	$\delta(^1\text{H})$ в (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si <sup>е</sup>
n-Гексан	—	0,00	—	0,19	—
Циклогексан	—	—	10,50	0,16	-0,04
1,2-Диаминозтан	2147	—	—	—	—
1-Аминобутан	1896	—	—	—	—
Бензол	—	3,49	11,50	-0,26	0,30
Тетрахлорметан	—	3,64	11,10	-0,82	-0,16
1,4-Диоксан	—	4,59	11,60	-0,07	—
Ацетон	—	5,33	12,45	0,09	0,03
Пиридин	644	6,04	12,55	-0,34	0,34
N,N-Диметилформамид	126	6,82	12,85	-0,11	—
Диметилсульфоксид	369	8,22	13,20	—	—
Дихлорметан	—	8,67	12,90	-0,18	-0,08
Хлороформ	—	9,83	12,95	-0,53	-0,14
Формамид	96	16,95	13,05	—	—
Метанол	—	17,60	12,45	0,51	—
Вода	0	23,35	—	—	—
	$\Delta\delta =$ = 2147 млн <sup>-1</sup>	$\Delta\delta =$ = 23,35 млн <sup>-1</sup>	$\Delta\Delta\delta =$ = 2,70 млн <sup>-1</sup>	$\Delta\delta =$ = 1,33 млн <sup>-1</sup>	$\Delta\delta =$ = 0,50 млн <sup>-1</sup>

<sup>а</sup> Указаны химические сдвиги в млн<sup>-1</sup>; положительный знак соответствует парамагнитному сдвигу в слабое поле.

<sup>б</sup> Химические сдвиги экстраполированы на нулевую концентрацию аниона; стандартным растворителем является вода, химический сдвиг в которой принят равным нулю.

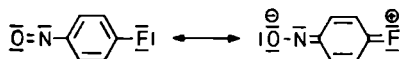
<sup>в</sup> Химические сдвиги экстраполированы на бесконечное разбавление и отнесены к химическим сдвигам в n-гексане; введены поправки на различия в объемной магнитной восприимчивости между n-гексаном и изучаемым растворителем.

<sup>г</sup> Химические сдвиги отнесены к химическому сдвигу <sup>19</sup>F фторбензола (внутреннего стандарта) в условиях сильного разбавления («параметры экранирования» [241]).

<sup>д</sup> Приведены кажущиеся химические сдвиги <sup>13</sup>C тетраметилсилана (ТМС) (20 мл в 100 мл растворителя), отнесенные к химическому сдвигу <sup>13</sup>C чистого ТМС в отсутствие растворителей.

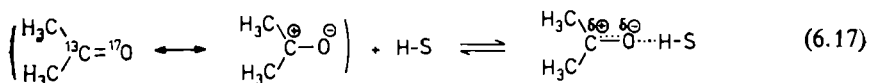
<sup>е</sup> Указаны химические сдвиги <sup>1</sup>H ТМС (20 мл в 100 мл растворителя), отнесенные к химическому сдвигу <sup>1</sup>H чистого ТМС в отсутствие растворителей.

новное электронное состояние) и тем сильнее дезэкранирован атом фтора, что и вызывает смещение резонансного сигнала  $^{19}\text{F}$  в полярных растворителях в слабое поле.



Аналогично объясняли и одну из причин наблюдающегося при повышении полярности среды сдвига резонансного сигнала  $^{31}\text{P}$  в слабое поле в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  триэтилфосфиноксида  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O} \leftrightarrow \text{Et}_3\text{P}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus}$  [240, 367]. Высокая чувствительность химического сдвига  $^{31}\text{P}$  триэтилфосфиноксида к природе растворителя обуславливает возможность применения этого биполярного соединения в качестве зонда для изучения взаимодействий растворителя с растворенным веществом. Так, Гутман и др. [240] предложили по химическим сдвигам  $^{31}\text{P}$  этого соединения оценивать lyonсову кислотность растворителей (соответствующий параметр называют «акцепторным числом») (см. табл. 2.5 в разд. 2.2.6 и разд. 7.4). Обнаружена линейная зависимость между химическими сдвигами  $^{31}\text{P}$  и волновыми числами  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  валентного колебания связи  $\text{P}=\text{O}$  в ИК спектрах триэтилфосфиноксида в ряде растворителей [367].

Методом ЯМР изучали также влияние растворителей на биполярность связи  $\text{X}=\text{O}$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{P}, \text{S}$ ), особенно в карбонильных соединениях, например алифатических кетонах и сложных эфирах [251—254, 367, 397, 398]. Как показано ниже на примере ацетона, химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  и  $^{17}\text{O}$  карбонильной группы очень чувствительны к природе растворителей, особенно протонных, способных образовывать водородные связи с карбонильным атомом кислорода [251, 253, 367, 397].



Растворитель:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{HCONMe}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$

$\Delta\delta$ ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ ), млн $^{-1}$ а, б	-1,3	-0,8	0	+0,7	+2,1	+3,7	+9,1	+9,1
$\Delta\delta$ ( $\text{C}=\text{O}$ ), млн $^{-1}$ а, в	+5	0	0	-2	-4	-12	-37	-40

<sup>а</sup> Химические сдвиги указаны относительно чистого ацетона в отсутствие растворителя; отрицательный знак указывает на диамагнитный сдвиг в сильное поле.

<sup>б</sup> При 15,1 МГц [251].

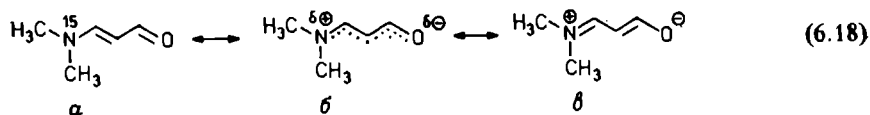
<sup>в</sup> При 7,65 МГц [254].

Приведенные данные показывают, что повышение полярности растворителя сопровождается дезэкранированием  $^{13}\text{C}$  и уси-

лением экранирования  $^{17}\text{O}$  [уравнение (6.17)] [254]. Очевидно, что между индуцированными растворителем сдвигами химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{17}\text{O}$  существует определенная связь. Качественно такую зависимость объясняли изменением полярности карбонильной группы, т. е. изменением относительных вкладов двух мезомерных структур, с помощью которых описывается электронное состояние молекулы ацетона. Кроме того, на примере ацетона, ацетофенона и этилацетата было показано, что между индуцированными растворителем сдвигами химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  и соответствующими частотами валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в ИК-спектрах (в тех же растворителях) существует линейная зависимость [253, 367].

Хорошо изучены также зависимости химических сдвигов от природы растворителя в спектрах ЯМР многих других биполярных соединений, в том числе биполярных алифатических соединений ( $^{13}\text{C}$ ) [399], замещенных ароматических углеводородов ( $^1\text{H}$ ) [252, 255, 400], гетероциклических ароматических соединений ( $^1\text{H}$ ) [255, 256],  $\text{N,N}$ -диметилбензамида ( $^{13}\text{C}$ ) [401], мерополиметиновых красителей ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ ) [20, 50, 73, 75, 77, 78, 402], пиридиний- $\text{N}$ -феноксидных бетаиновых красителей ( $^{13}\text{C}$ ) [403, 404], хлороформа ( $^{13}\text{C}$ ) [257], пиридиноксида-1 ( $^{13}\text{C}$ ) [258], фторпиридинов ( $^{19}\text{F}$ ) [259], 4'-замещенных 4-фторфенилбензолов ( $^{19}\text{F}$ ) [260] и трифенилфосфиноксида ( $^{31}\text{P}$ ) [261]. Другие примеры описаны в работах [248—261]; см. также обзоры [1—4, 228—237].

Особенно тщательно изучено влияние растворителей на химические сдвиги в спектрах ЯМР 3-диметиламиноакролеина. Как показал анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  [20, 50, 73, 75, 78],  $^{13}\text{C}$  [77, 402] и  $^{15}\text{N}$  [402], этот виниллог формамида обладает полиеноподобной  $\pi$ -электронной структурой *a* в неполярных растворителях и биполярной полиметиновой структурой *b* в полярных средах (см. уравнение (6.18) и табл. 6.2 в разд. 6.2.2).



Растворитель:  $\text{C}_6\text{H}_6$  1,4-Диоксан  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$   $\text{HCONMe}_2$   $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$   $\text{CH}_3\text{OH}$   $\text{H}_2\text{O}$

$\delta$ ( $^{15}\text{N}$ ), млн $^{-1}$ <sup>a</sup>	55,6	57,0	59,2	62,2	64,9	72,9	85,4
---	------	------	------	------	------	------	------

<sup>a</sup>  $c = 0,5$  моль·л $^{-1}$ ; в качестве внешнего стандарта применяли насыщенный водный раствор  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Как и можно было предполагать, повышение полярности среды сопровождается усилением экранирования ядра  $^{15}\text{N}$  и связанным с этим значительным смещением резонансного сигнала  $^{15}\text{N}$  меченного  $^{15}\text{N}$  мероцианина в слабое поле. Между индуцированным растворителем смещением химического сдвига  $^{15}\text{N}$  и энергией Гиббса активации вращения диметиламиногруппы вокруг связи  $^{15}\text{N}-\text{C}$  ( $\Delta G^{\neq}_{\text{вращ}}$ ) существует линейная зависимость [402]. Эту зависимость можно объяснить, если учесть плотность  $\pi$ -электронов связи  $\text{N}-\text{C}$  в 3-диметиламиноакролеине; повышение полярности среды способствует делокализации неподеленной электронной пары азота и, таким образом, смещению резонансных сигналов  $^{15}\text{N}$  в слабое поле и увеличению  $\Delta G^{\neq}_{\text{вращ}}$ .

По сравнению с ионными и биполярными соединениями индуцированные растворителями смещения химических сдвигов в спектрах ЯМР неполярных веществ, например тетраметилсилана, обычно невелики (табл. 6.6). Детальное изучение спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  незамещенных ароматических углеводородов с чередующимися и нечередующимися двойными и одинарными связями в алифатических и ароматических растворителях-НДВС показало, что диапазон изменения химических сдвигов (относительно химического сдвига бензола) составляет всего лишь от  $-1,4$  до  $+1,0$  млн $^{-1}$  (положительные величины указывают на сдвиг в слабое поле) [405]. Оказалось, что на спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих ароматических соединений влияет полярность и поляризуемость растворителей, а для ароматических растворителей обнаружен еще и специфический эффект, называемый *индуцированным ароматическим растворителем сдвигом* (ИАРС; см. ниже). Между индуцированными растворителями смещениями химических сдвигов и вычисленным распределением зарядов в молекуле ароматического соединения не обнаружено простой зависимости. Возможно, при взаимодействии растворителей с ароматическими веществами большую роль играют полярные эффекты высших порядков [405].

В заключение можно сказать, что константа экранирования данного ядра в данной молекуле определяется не только распределением электронной плотности в этой молекуле, но и природой среды. Наблюдаемая константа экранирования  $\sigma_{\text{набл}}$  представляет собой сумму констант экранирования в изолированной молекуле  $\sigma_0$  и экранирования, обусловленного средой  $\sigma_{\text{среда}}$ , т. е.

$$\sigma_{\text{набл}} = \sigma_0 + \sigma_{\text{среда}} \quad (6.19)$$

Константу  $\sigma_{\text{среда}}$  можно описать уравнением

$$\sigma_{\text{среда}} = (H_0 - H)/H_0 \quad (6.20)$$

Здесь  $H_0$  — напряженность магнитного поля, обеспечивающая резонанс ядра изолированной молекулы в газовой фазе,  $H$  —

напряженность магнитного поля, которая приводит к тому же эффекту в изучаемой среде. Бакингом, Шефер и Шнейдер [262] предположили, что  $\sigma_{\text{среда}}$  представляет собой сумму пяти различных параметров в соответствии с хорошо известным уравнением

$$\sigma_{\text{среда}} = \sigma_b + \sigma_a + \sigma_w + \sigma_e + \sigma_s \quad (6.21)$$

Параметр  $\sigma_b$  отличен от нуля только в тех случаях, когда применяется внешний стандарт; он отражает различие в диамагнитной объемной восприимчивости изучаемого раствора и стандартного образца. Величина  $\sigma_b$  зависит от формы образца [см. уравнение (6.16)]. Если образец имеет сферическую форму (или если применяется внутренний стандарт), то  $\sigma_b$  равно нулю. Параметр  $\sigma_a$ , связанный с анизотропией магнитной восприимчивости молекул некоторых растворителей, особенно важен для дискообразных и палочкообразных молекул, например ароматических растворителей и дисульфида углерода соответственно. Параметр  $\sigma_a$  оценивают экспериментально по величине отклонений характеристик метана от рассчитанных на базе параметров  $\sigma_b$  и  $\sigma_w$ . Параметр  $\sigma_w$  — это сдвиг в слабое поле, который, как полагают, обусловлен слабыми дисперсионными силами (силами Ван-дер-Ваальса), действующими между молекулами растворителя и растворенного вещества [263]. Этот параметр определяют путем использования неполярных изотропных веществ (например, метана) в неполярных изотропных растворителях (например, тетрахлорметане) и внешнего стандарта с введением поправок на различия в магнитной восприимчивости. Величина  $\sigma_w$  возрастает при повышении поляризуемости молекул растворителя. Параметр  $\sigma_e$  отражает вклад полярного эффекта, обусловленного специфическим распределением зарядов в биполярной молекуле растворенного вещества [262, 264, 265]. Биполярные молекулы индуцируют возникновение дипольного момента в соседних молекулах растворителя. Создаваемое таким образом электрическое поле  $E$  (или реакционное поле по Онзагеру [80]) немного изменяет химические сдвиги ядер растворенного вещества. Очевидно, что величина этого эффекта должна зависеть от дипольного момента и поляризуемости молекул растворенного вещества, а также от диэлектрической проницаемости растворителя, т. е. от  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  [262, 264]. Все перечисленные выше параметры вносят свой вклад в индуцируемые растворителем смещения химических сдвигов ядер в биполярных молекулах. Обычно их описывают как индуцированное растворителем смещение химических сдвигов ядер изучаемого вещества относительно химических сдвигов внутреннего стандарта (обычно тетраметилсилана) в разбавленном растворе в неполярном стандартном



растворителе типа циклогексана. Наконец, пятый параметр  $\sigma_s$  введен в правую часть уравнения (6.21) для учета специфических взаимодействий растворителя с растворенным веществом, обусловленных, например, образованием водородных связей или комплексов типа ДЭП/АЭП. Для соединений-ДЭП в протонных растворителях (или наоборот) параметр  $\sigma_s$  по величине обычно намного превосходит все другие параметры, входящие в правую часть уравнения (6.21).

Каждый из параметров, составляющих константу  $\sigma_{\text{среда}}$ , был предметом ряда отдельных специальных исследований. Обычно

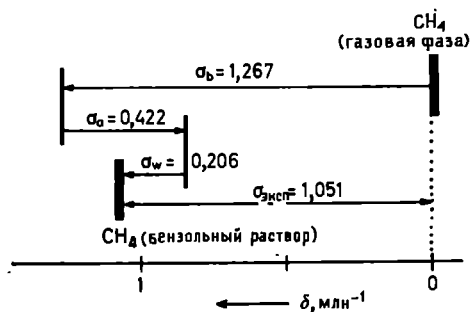


Рис. 6.11. Индуцированные растворителем химические сдвиги в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  метана при переходе от газовой фазы к бензольному раствору [3, 266].

оказывается, что  $\sigma_b$  и  $\sigma_w$  вызывают парамагнитный сдвиг (т. е. резонансный сигнал появляется при меньшей напряженности магнитного поля),  $\sigma_a$  вызывает диамагнитный сдвиг в растворителях с дискообразными молекулами, например в бензоле, и парамагнитный сдвиг в растворителях, молекулы которых имеют симметричную цилиндрическую или палочкообразную форму, как, например, молекула дисульфида углерода. Что же касается  $\sigma_s$ , то соответствующий эффект может индуцировать как парамагнитный, так и диамагнитный сдвиг в зависимости от положения ядра по отношению к полярным группам молекулы изучаемого вещества [262].

На рис. 6.11 на примере простой молекулы метана представлена схема, поясняющая разделение индуцированного растворителем смещения химического сдвига  $^1\text{H}$  на отдельные составляющие [3, 266].

Поскольку константа экранирования  $\sigma$  и химический сдвиг  $\delta$  взаимосвязаны, то на практике часто применяют другую форму уравнения (6.21):

$$\Delta\delta_{\text{набл}} = \delta_b + \delta_a + \delta_w + \delta_e + \delta_s \quad (6.22)$$

Здесь  $\Delta\delta_{\text{набл}}$  — обусловленное растворителем смещение химического сдвига, наблюдающееся при переходе от газовой фазы к конденсированному состоянию.

Имеются обзоры, в которых подробно обсуждены многочисленные попытки количественного расчета и математического описания первых четырех параметров уравнений (6.21) и (6.22) [1, 3, 232, 233, 235, 267, 268, 398, 406, 407], поэтому здесь эта проблема рассматриваться не будет. Уэбб и др. [406] утверждали, что большинство из рассматриваемых неспецифических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества невозможно описать математически достаточно точно, поэтому с квантовохимической точки зрения разделение константы  $\sigma_{\text{среда}}$  на отдельные составляющие не имеет глубокого смысла (см. также работу [1]). Сравнение экспериментально найденных и вычисленных величин смещения химических сдвигов, индуцированного растворителем, часто затруднено из-за того, что большинство экспериментальных данных получено на жидких образцах, тогда как желательным было бы сравнивать химические сдвиги (и константы спин-спинового взаимодействия) в растворах с соответствующими характеристиками изолированных молекул в газовой фазе [406]. Суть проблемы состоит в том, что по определению смещение химических сдвигов — это сложный параметр, в который могут вносить свой вклад различные эффекты растворителей [235]. Уэбб и др. подчеркивали, что в связи с многочисленными допущениями, принятыми при построении моделей взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества, не должно казаться неожиданным часто плохое (по крайней мере, в количественном отношении) соответствие между экспериментально найденным и вычисленным влиянием растворителей на параметры ЯМР [406].

### 6.5.2. Специфические эффекты растворителей и химические сдвиги в спектрах ЯМР

Что касается специфических эффектов растворителей, то на положение резонансных сигналов ядер растворенных веществ влияют в основном образование водородных связей и использование ароматических растворителей; последние обуславливают так называемые *индуцированные ароматическим растворителем сдвиги* (ИАРС). В таких случаях взаимодействия между молекулами растворенного вещества и соседними молекулами растворителя приводят к ассоциатам более или менее определенного строения. Если образуется несколько ассоциатов и время жизни данного ядра в каждом из них мало, то наблюдается один усредненный резонансный сигнал.

Большое смещение резонансных сигналов протонов, участвующих в водородных связях, было обнаружено еще в 1951 г. [268, 296], и с тех пор влияние водородных связей на химические сдвиги  $^1\text{H}$  детально изучалось в самых разнообразных системах; этой проблеме посвящено несколько подробных обзоров [232—235, 270—272]. Обычно участие протона в образовании водородной связи обуславливает парамагнитный сдвиг соответствующего резонансного сигнала в слабое поле; этот эффект сильнее выражен в растворителях, являющихся мощными донорами электронных пар. Как правило, чем прочнее водородная связь, тем больше изменение химического сдвига участвующего в этой связи протона. Поскольку в масштабе времени типичного эксперимента ЯМР обычно водородные связи образуются и разрушаются очень быстро, то в спектре не наблюдаются сигналы, отвечающие ассоциатам с различными типами водородных связей.

В качестве доноров протонов изучались соединения с группами  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{SH}$  и  $\text{CH}$ . Исследованы самые разнообразные процессы с участием водородных связей — от самоассоциации хлороформа до образования внутри- и межмолекулярных водородных связей амбифункциональными молекулами (например, карбоновыми кислотами, *o*-аминофенолами). Множество примеров приведено в опубликованных недавно обзорах [270—272]. В частности, широко изучены химические сдвиги протонов гидроксильных групп, особенно чувствительные к водородным связям. Почти всегда образование водородной связи с участием протона гидроксильной группы сопровождается смещением резонансного сигнала этого протона в слабое поле примерно на  $10 \text{ млн}^{-1}$ . Очень сильное смещение химических сдвигов протонов в слабое поле наблюдается в спектрах ЯМР енолов и фенолов с внутримолекулярной водородной связью. В растворах биполярных соединений в протонных растворителях, например в воде, образование водородных связей представляет собой наиболее важный тип межмолекулярных взаимодействий.

Интересна также зависимость от природы растворителя спектра ЯМР  $^1\text{H}$  фенилацетилена. В табл. 6.7 указаны химические сдвиги алкинового протона этого углеводорода в ряде растворителей [273]. В большинстве растворителей (за исключением ароматических) алкиновый протон дезэкранируется. Соответствующий сдвиг резонансного сигнала в слабое поле объясняли слабым специфическим взаимодействием между алкином (как донором протонов) и электронодонорными группировками растворителя [273]. В ароматических растворителях сдвиг сигнала алкинового протона в сильное поле обусловлен магнитной анизотропией молекул таких растворителей (см. ни-

же). В целом эффективность растворителей при смещении химического сдвига протона  $\equiv\text{C}-\text{H}$  изменяется примерно в таком же порядке, как и при смещении частоты валентного колебания связи  $\text{N}-\text{H}$  пиррола (в разбавленных растворах) [162]. Величину химического сдвига протона хлороформа в исследуемом растворителе (при бесконечном разбавлении) относительно химического сдвига протона хлороформа в циклогексане предложено использовать в качестве меры основности растворителей-ДЭП (см. табл. 3.5 в разд. 3.3.1) [143, 274, 275].

Таблица 6.7. Химические сдвиги алкинового протона в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  фенилацетилена при бесконечном разбавлении [273]

Растворители	$\delta(\equiv\text{C}-\text{H})$ , млн $^{-1}$	$\Delta\delta$ , млн $^{-1}$ <sup>a</sup>
Толуол	2,64	-0,10
Бензол	2,71	-0,03
Циклогексан	2,74	0,00
Нитрометан	3,26	0,52
Ацетонитрил	3,35	0,61
Нитробензол	3,44	0,70
1,4-Диоксан	3,50	0,76
Ацетон	3,61	0,87
Пиридин	4,10	1,36
N,N-Диметилформамид	4,35	1,61

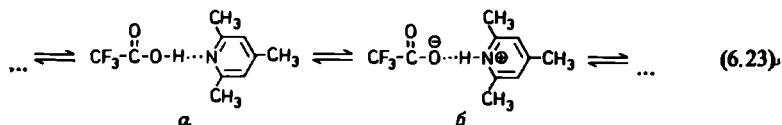
<sup>a</sup>  $\Delta\delta = \delta(\text{растворитель}) - \delta(\text{циклогексан})$ .

Причину большого изменения химических сдвигов протонов, участвующих в водородных связях, нельзя искать в одних лишь электростатических взаимодействиях. С одной стороны, очевидно, что в системе с водородной связью  $\text{X}-\text{H}\cdots|\text{Y}$  электрическое поле  $|\text{Y}$  должно изменять электронную природу ковалентной связи  $\text{X}-\text{H}$  таким образом, что протон будет дезэкранироваться. С другой стороны, протон может испытывать влияние анизотропии соседней группы  $|\text{Y}$ . Если протон связан примерно с центром  $\pi$ -электронного облака ароматического растворителя, то эффект кольцевого тока приводит к большому сдвигу резонансного сигнала этого протона в сильное поле (табл. 6.7), намного превосходящему смещение химического сдвига в слабое поле, обусловленное любым другим фактором. Водородная связь с участием  $\pi$ -электронов ароматического или гетероциклического кольца представляет собой единственный тип водородной связи, который приводит к сдвигу резонансного сигнала протона в сильное поле.

Влияние водородной связи на химический сдвиг атома — акцептора протонов  $Y$  (и  $X$ ) исследовано гораздо менее детально. Известно, например, что водородная связь влияет на химический сдвиг  $^{17}O$  гидроксильной группы. Изучалось влияние растворителей на химические сдвиги  $^{17}O$  в молекулах воды, метанола и уксусной кислоты [276]. Оказалось, что химический сдвиг атома кислорода гидроксильной группы смещается в слабое поле сильнее, если  $O$  является донором протонов, и слабее, если  $O$  выполняет функции акцептора протонов [276]. В протонных растворителях довольно сильно смещаются также химические сдвиги  $^{13}C$  и  $^{17}O$  ацетона [251, 254] [см. уравнение (6.17) в предыдущем разделе] и  $^{31}P$  триэтилфосфиноксида [240] (см. табл. 6.6), что, очевидно, также обусловлено образованием водородных связей.

Наблюдающееся в протонных растворителях большое смещение резонансного сигнала  $^{59}Co$  в спектре  $(n-Bu)_4N^+Co(CN)_6^-$  рекомендовалось использовать как меру способности таких растворителей создавать водородные связи [395]. В протонных растворителях, образующих с цианидными лигандами водородные связи типа  $^{59}Co-C\equiv N \cdots H-S$ , наблюдается сдвиг резонансного сигнала  $^{59}Co$  в слабое поле. С помощью  $^{59}Co$  удается обнаружить различие даже между  $H_2O$  и  $D_2O$ ; в этом случае разность химических сдвигов, равная приблизительно  $1 \text{ млн}^{-1}$ , свидетельствует о том, что  $D_2O$  является менее эффективным донором водородных связей [395].

Индукцированные растворителем смещения резонансных сигналов протонов, участвующих в водородных связях, обнаружены в случае взаимодействий не только между *растворителем* и *растворенным веществом*, но и между *двумя растворенными веществами*. В качестве примера можно привести хорошо изученный комплекс (1:1) с межмолекулярной водородной связью между трифторуксусной кислотой (ДВС) и 2,4,6-триметилпиридином (АВС); см. уравнение (6.23) [408], а также уравнение (4.29) в разд. 4.4.1.



Растворитель	$C_6H_6$	$C_6H_5Cl$	$CH_2Cl_2$	$ClCH_2CH_2Cl$	$CH_3CN$
$\delta$ (ОН), $\text{млн}^{-1}$ <sup>a</sup>	19,02	18,92	18,10	18,00	16,95

<sup>a</sup> В смеси эквимольных количеств кислоты и основания;  $c=0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  [408].

Наиболее удовлетворительное объяснение наблюдаемого индуцированного растворителями смещения химического сдвига  $^1\text{H}$ , составляющего около  $2 \text{ млн}^{-1}$ , в этом случае заключается в допущении существования двух минимумов потенциальной энергии при образовании водородной связи, т. е. наличия быстрого превращения с переносом протона ковалентного  $a$  и ионного  $b$  комплексов, стабилизированных водородной связью. При повышении полярности среды равновесие реакции с переносом протона смещается в сторону ионного комплекса  $b$ .

В заключение следует подчеркнуть, что спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  оказалась одним из наиболее чувствительных методов качественного и количественного изучения водородных связей [270—272, 277] (см. также разд. 2.2.5).

По сравнению с изотропными растворителями, например 2,2-диметилпропаном (неопентаном) или тетрахлорметаном, в магнитно анизотропном растворителе, молекулы которого имеют дискообразную форму, например в бензоле, резонансные сигналы протонов биполярных соединений обычно смещены в сильное поле; см. также приведенное выше обсуждение параметра  $\sigma_a$  в уравнении (6.21). Такое специфическое индуцированное растворителем смещение резонансного сигнала протонов изучаемого вещества при замене стандартного алифатического растворителя на ароматический растворитель называют *индуцированным ароматическим растворителем сдвигом* (ИАРС)\*; последний определяют уравнением [278, 279]

$$\Delta\delta(\text{ИАРС}) = \delta_{\text{АР}} - \delta_{\text{Р}} \quad (6.24)$$

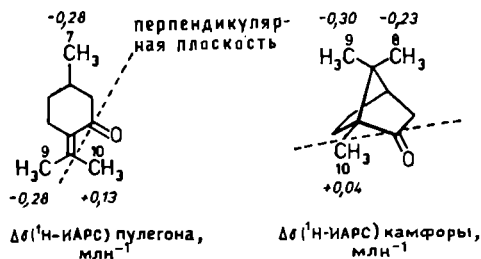
Здесь  $\delta_{\text{АР}}$  — химический сдвиг резонансного сигнала протона в ароматическом растворителе (например, в  $\text{C}_6\text{H}_6$  или  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), а  $\delta_{\text{Р}}$  — химический сдвиг того же сигнала в алифатическом растворителе (например, в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CDCl}_3$ ). Положительная величина  $\Delta\delta(\text{ИАРС})$  соответствует сдвигу в слабое поле по сравнению с положением сигнала в алифатическом растворителе. Величина  $\Delta\delta(\text{ИАРС})$  может достигать  $\pm 1,5 \text{ млн}^{-1}$ , что позволяет использовать эффект ИАРС для решения многих структурных, стереохимических и конформационных проблем [3, 232—234, 408]. Возможность применения для тех же целей  $\Delta\delta(^{13}\text{C}\text{-ИАРС})$  пока не ясна, так как химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  изменяются в гораздо более широком диапазоне, чем сдвиги  $^1\text{H}$ , и поэтому эф-

\* ИАРС близки химические сдвиги, индуцированные лантанидными реагентами. В последних изменение химического сдвига резонансного сигнала обусловлено не эффектом растворителя, а образованием комплекса с лантанидной солью. По сути дела, механизмы смещения резонансных сигналов под влиянием ароматических растворителей и диамагнитных лантанидных реагентов весьма близки [415].

фекты анизотропии растворителя вносят сравнительно небольшой вклад в спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  [409].

Отчетливо выраженная магнитная анизотропия бензола позволяет выявить тонкие взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, которые не удается обнаружить другими методами. Так, ИАРС позволяет дифференцировать аксиальные и экваториальные протоны или метильные группы, соседние с карбонильными группировками. В бензоле (относительно тетрахлорметана) ИАРС протонов аксиальной 2-метильной группы циклогексанонного кольца равен от  $-0,2$  до  $-0,3$  млн $^{-1}$  (в сильное поле), а протонов экваториальной метильной группы — от  $+0,05$  до  $+0,10$  млн $^{-1}$  (в слабое поле) [3]. Этот факт можно использовать для выяснения стереохимии  $\text{C}_{(2)}$  в циклогексанонных системах и определения положения конформационного равновесия 2-метилциклогексанона.

Так называемое «правило карбонильной плоскости» позволяет дифференцировать протоны, расположенные за кетонной группой или перед ней [408, 410, 411]. Если представить себе плоскость, перпендикулярную плоскости  $\text{C}_{(\alpha)}-\text{CO}-\text{C}_{(\alpha')}$  и проходящую через карбонильный атом углерода, то величина  $\Delta\delta$ (ИАРС) будет положительной у протонов, расположенных перед этой плоскостью (т. е. ближе к атому кислорода), и отрицательной у протонов, находящихся за ней. Например,  $\Delta\delta$ (ИАРС) протонов 10-метильной группы терпенового кетона пулегона положителен, а протонов 7- и 9-метильных групп — отрицателен, поскольку первая метильная группа расположена перед карбонильной плоскостью, а две другие — за ней [412]. Аналогичные результаты были получены и при изучении камфоры, сигналы протонов 10-метильной группы которой в бензоле (относительно тетрахлорметана) смещаются в слабое поле, а протонов 8- и 9-метильных групп — в сильное поле [412]. Другие примеры применения правила карбонильной плоскости можно найти в работе [408]. Интересно, что если в качестве растворителя вместо бензола взять гексафторбензол, то наблюдается обратная зависимость  $\Delta\delta$ (ИАРС) от положения протона в молекуле [412, 413].



Сравнением химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  в спектрах указанных терпеновых кетонов (пулегона и камфоры) с еще одним стандартным соединением — трет-бутилциклогексаном — определены  $\Delta\delta(^{13}\text{C}\text{-ИАРС})$  этих кетонов [409]. Оказалось, что правило карбонильной плоскости выполняется и в применении к индуцированному ароматическим растворителем сдвигам  $^{13}\text{C}$  карбонильных соединений [409]. Очевидно, специфическое пространственное расположение молекул ароматического растворителя вокруг биполярной карбонильной группы влияет одинаково на ядра как  $^1\text{H}$ , так и  $^{13}\text{C}$ .

В результате изучения ИАРС в органических соединениях другого строения аналогичные правила плоскости были предложены для лактонов, лактамов и ангидридов карбоновых кислот; в обзоре [3] подробно описаны многочисленные успешные применения эффекта ИАРС.

В ходе работ по исследованию природы эффекта ИАРС были определены химические сдвиги протонов камфоры в различных растворителях [279]. Оказалось, что между величинами  $\Delta\delta(^1\text{H}\text{-ИАРС})$  8- и 9-метильных групп в более чем 50 ароматических растворителях существует почти идеальная линейная зависимость; этот факт можно обобщить в виде следующего уравнения:

$$\Delta\delta(\text{ИАРС}) = (\text{свойство растворенного вещества}) \times \\ \times (\text{параметр растворителя}) \quad (6.25)$$

Здесь под свойством растворенного вещества подразумеваются факторы, связанные только со структурой и стереохимией его молекулы, а параметр растворителя пропорционален концентрации бензольных колец в среде [279]. Основываясь на этих данных, Ласло и др. предложили модель кластера, построенного из молекул растворенного вещества и растворителя, которая и была положена в основу большинства теоретических описаний эффекта ИАРС [279]. В модели Ласло принимается, что эффект ИАРС обусловлен частичной ориентацией молекул ароматического растворителя вокруг биполярного центра молекулы растворенного вещества, причем эта ориентация обусловлена слабыми межмолекулярными взаимодействиями между молекулярными диполями растворенного вещества и молекулярными квадрупольными растворителя [413]. Время жизни таких неустойчивых комплексов в шкале времени типичного эксперимента ЯМР должно быть очень малым, и регистрируемый спектр ЯМР будет представлять собой усредненный спектр всех разнообразных комплексов. Точная стехиометрия и стереохимия этих нестабильных комплексов неизвестны, но в них, по видимому, молекулы бензола обращены своей плоскостью к положительному концу молекулярного диполя растворенного вещества. Именно



в силу этого обладающие магнитной анизотропией молекулы бензола индуцируют смещение резонансных сигналов протонов, расположенных вблизи положительного конца диполя, в сильное поле. Периферия молекулы бензола, вероятно, сближена с отрицательным концом молекулярного диполя растворенного вещества, поэтому резонансные сигналы протонов, расположенных вблизи этого диполя, смещаются в слабое поле. В работе [413] описана наиболее устойчивая ориентация молекул бензола вокруг молекулярного диполя растворенного вещества.

Наблюдающийся в ароматическом растворителе гексафторбензоле противоположный эффект ИАРС легко объяснить, если учесть отличающееся от бензола распределение зарядов в молекуле гексафторбензола [413]. Сильная поляризация связи F—H приводит к тому, что несущие частичный отрицательный заряд атомы фтора гексафторбензола стремятся сближаться с положительно заряженным концом молекулярного диполя растворенного вещества. Иными словами, молекула гексафторбензола расположена так, что ее ребро находится ближе к этому концу диполя, а молекула бензола обращена к последнему своей плоскостью [413].

Изучение методами многомерной статистики  $\Delta\delta(^1\text{H-ИАРС})$  простых эфиров с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта показало, что эффект ИАРС можно описать с помощью одного параметра растворителя [414]. Рассчитанный указанными методами единственный параметр растворителя можно далее связать с параметром растворителя Ласло [см. уравнение (6.25)], полученным путем изучения ИАРС камфоры. Эти результаты согласуются с моделью усреднения во времени нестабильных комплексов, в которой эффект ИАРС является произведением специфического параметра формы молекул и параметра растворителя [уравнение (6.25)]. Последний параметр интерпретировали как величину, связанную с молярным объемом растворителя и электронными эффектами заместителей в молекулах ароматического растворителя [414, 417]. Поскольку обуславливающие эффект ИАРС взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества слабы, то с ними могут конкурировать взаимодействия между молекулами растворителя. В этой связи становится понятным, что способ упаковки молекул растворителя (выраженный в молярных объемах) действительно может влиять на величину  $\Delta\delta(\text{ИАРС})$ .

Описанная модель Ласло, а также другие не обсуждавшиеся здесь попытки объяснения эффекта ИАРС были предметом анализа и критики, однако удовлетворительная альтернативная модель эффекта до сегодняшнего дня не предложена [416].

В спектроскопии ЯМР применялись и другие магнитно анизотропные растворители, в частности жидкие кристаллы [281—

283]. Известно, что жидкие кристаллы — это частично упорядоченные системы (см. разд. 3.1 и 5.5.9 [280]). В среде жидкокристаллических растворителей небольшие анизотропные молекулы растворенных веществ частично ориентированы. Например, в такой среде возможно быстрое вращение молекулы растворенного вещества только вокруг одной из трех ее осей, что приводит к некоторому усреднению сигналов, но все же допускает возможность взаимодействия между магнитными диполями ядер, а также известную анизотропию химических сдвигов. Если молекулы растворенного вещества не могут вращаться с достаточно высокой скоростью, обеспечивающей усреднение диполь-дипольных взаимодействий (как это обычно бывает в газовой или жидкой фазе), то наблюдаются довольно сложные спектры ЯМР с большой шириной линий. Тем не менее положение и число линий в спектрах ЯМР веществ, растворенных в жидкокристаллических средах, позволяет определить углы между связями, относительные длины связей и знаки констант спин-спинового взаимодействия. Например, ограничение вращения индуцирует магнитную неэквивалентность ядер  $^1\text{H}$  бензола, благодаря чему удается определить их различающиеся химические сдвиги и константы взаимодействия между *орто*-, *мета*- и *пара*-протонами.

Наконец, следует упомянуть об интересном применении хиральных растворителей для определения оптической чистоты и абсолютной конфигурации различных веществ с помощью спектроскопии ЯМР. Экспериментально обнаружено, что в спектрах ЯМР смесей энантиомеров в некоторых оптически активных растворителях наблюдается небольшое расщепление ряда пиков (хиральные растворители перечислены в приложении, табл. А.2). Так, Пиркл и др. [284], изучая спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  энантиомеров 2,2,2-трифтор-1-фенилэтанола в оптически активном 1-(нафтил-1)этилаmine, обнаружили, что каждый энантиомер характеризуется своими резонансными сигналами, что объясняется сильными специфическими и неспецифическими взаимодействиями, в результате которых образуются лабильные диастереомерные сольваты. Последние достаточно сильно отличаются друг от друга, и поэтому некоторые эквивалентные ядра энантиомеров оказываются в различном магнитном окружении. Другим интересным примером образования диастереомерных сольватов, которые удается идентифицировать с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , являются продукты сольватации (—)-кокаина (R)- или (S)-метилфенилкарбинолом [418].

### 6.5.3. Влияние растворителей на константы спин-спинового взаимодействия

При замене одного растворителя на другой в общем случае изменяются не только химические сдвиги, но и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) в спектрах ЯМР изучаемых соединений. Отражающее спин-спиновое взаимодействие расщепление резонансных линий наблюдается при изотропном взаимодействии ядерных спинов через связывающие электроны. Если взаимодействуют два ядра А и В, то магнитное поле, испытываемое ядром А, видоизменяется под влиянием на связывающие А и В электроны ( $I+1$ ) спиновых ориентаций ядра В и наоборот. Следовательно, индуцированное растворителем увеличение или уменьшение КССВ должно отражать изменение электронной структуры молекулы изучаемого вещества. Изменить электронную структуру молекулы в основном состоянии проще всего, подвергнув ее воздействию внешнего электрического поля. Можно предполагать, что в результате ряда из описанных выше (см. разд. 2.2) взаимодействий растворителя с растворенным веществом такое электрическое поле (реакционное поле) возникает в полости, в которой находится молекула растворенного вещества. Хотя влияние растворителей на величину КССВ экспериментально наблюдали очень часто, попытки обобщения и систематизации полученных результатов пока что были не очень успешными. В обзорах Смита [236], Бэрфилда и Джонстона [237] и Хансена [419] даны исчерпывающие сведения о влиянии растворителей на КССВ, а также обсуждены некоторые теории, с помощью которых пытались объяснить экспериментальные результаты.

В одной из самых ранних публикаций из числа посвященных главным образом изучению влияния растворителей на величину КССВ Эванс [285] сообщил о том, что диапазон изменения КССВ  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  в молекуле хлороформа в 13 изученных растворителях — от циклогексана ( $J=208,1$  Гц) до диметилсульфоксида ( $J=217,7$  Гц) — составляет 9,6 Гц. Ласло определил КССВ  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  хлороформа в двух других гетероциклических (азотистом и кислородсодержащем) растворителях — пиридине ( $J=215,0$  Гц) и 1,4-диоксане ( $J=213,0$  Гц) [286]. Наблюдавшиеся при повышении основности и полярности растворителя изменения КССВ  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  объясняли эффектами водородных связей и реакционного поля. В результате образования водородной связи может возрасти длина связи С—Н в молекуле хлороформа, что должно было бы привести к уменьшению КССВ  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ , однако в силу электростатического отталкивания возрастает вклад 2s-орбитали углерода, что приводит к увеличению указанной КССВ; такой конечный ре-

зультат и наблюдается в эксперименте [285, 286]. Иными словами, смещение электронной плотности от атома водорода к атому углерода повышает вклад  $2s$ -орбитали углерода в связь C—H и увеличивает КССВ  ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$ . Определяющая роль водородных связей в изменении величины КССВ  ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$  была подтверждена изучением раствора бромформа в 30 растворителях [287]. Влияние растворителей на  ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$  рассчитано также с помощью теории конечных возмущений [420]. Согласно этим расчетам, влияние растворителей на  ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$  обусловлено главным образом изменением электронной структуры молекул изучаемого вещества в результате их взаимодействия с молекулами растворителя [420]. От природы растворителя зависит и КССВ  ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$  в молекуле пиридиноксида-1 [258].

Подводя итог нашему обсуждению можно отметить, что при повышении полярности и основности растворителей КССВ  ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$  и константы большинства других взаимодействий, осуществляющихся через одну связь, всегда возрастают, хотя и в небольшой степени. Максимальное наблюдавшееся в эксперименте относительное увеличение КССВ  ${}^1J$  составляет 7%, а в случае взаимодействий удаленных атомов эта величина еще меньше [236, 419].

Константа осуществляющегося через две связи спин-спинового взаимодействия  ${}^2J({}^1\text{H}-{}^1\text{H})$  между геминальными атомами водорода может изменяться на 2—80%; такие константы всегда меньше (в алгебраическом смысле) в более полярных растворителях [236, 288]. Типичным примером может служить  $\alpha$ -хлоракрилонитрил, для которого  ${}^2J({}^1\text{H}-{}^1\text{H})$  определена в различных растворителях [289, 290]. В молекуле фтороформа КССВ  ${}^2J({}^1\text{H}-{}^{19}\text{F})$  при переходе от одного растворителя к другому изменяется всего лишь на 1%, уменьшаясь (в алгебраическом смысле) при усилении электростатического взаимодействия между молекулами растворителя и фтороформа [421]. КССВ  ${}^2J({}^1\text{H}-{}^1\text{H})$  могут быть положительными или отрицательными; в этой связи следует помнить, что кажущееся уменьшение положительной и кажущееся увеличение отрицательной КССВ, по сути дела, отражают один и тот же процесс — КССВ становится более отрицательной или уменьшается в алгебраическом смысле.

Определенной зависимости между КССВ  ${}^3J(\text{A}-\text{B})$  (когда взаимодействие осуществляется между вицинальными атомами через три связи) и полярностью растворителя не обнаружено [236, 237]. Если КССВ  ${}^3J(\text{A}-\text{B})$  вообще зависит от природы растворителя, то часто повышение полярности среды сопровождается увеличением этого параметра. Примером такой зависимости может служить уже упоминавшееся в табл. 6.2 изменение  ${}^3J({}^1\text{H}-{}^2\text{H})$  в молекуле 3-диметиламиноакролеина [20, 73]

(см. также соответствующее обсуждение в разд. 6.2.2). Детально изучены КССВ  ${}^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ ,  ${}^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$  и  ${}^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  в дифторалкенах [291]. Рассчитана зависимость  ${}^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H})$  для моно-, ди- и трифторэтанов от диэлектрической проницаемости растворителя, причем достигнуто удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными [422]. Обнаруженная в случае некоторых производных этана зависимость КССВ  ${}^3J$  от природы растворителя может быть обусловлена конформационными факторами: действительно, известно, что КССВ  ${}^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$  зависит от двугранного угла между связями С—Н.

## Эмпирические параметры полярности растворителей

### 7.1. Линейные зависимости между энергиями Гиббса

Взаимосвязи между эффектами растворителей и реакционно-способностью органических соединений (см. гл. 4 и 5), а также их спектрами поглощения (см. гл. 6) изучаются уже более столетия (см. гл. 1). Чаще всего химики-органики пытались объяснить эти эффекты различной *полярностью* растворителей. В свою очередь под полярностью растворителя обычно понимают его способность сольватировать находящиеся в нем заряженные или полярные частицы. Понять на качественном уровне, что такое полярность растворителя, в принципе нетрудно, сложнее дать четкое определение этому параметру и еще труднее оценить его количественно. Неоднократно предпринимались попытки описать полярность растворителей количественно с помощью тех или иных физических параметров, например диэлектрической проницаемости, дипольного момента или показателя преломления (см. разд. 3.2). В максимально упрощенных теоретических подходах в качестве точной меры полярности растворителя предлагалось использовать его относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_r$ . Такие подходы, однако, часто приводили к неудовлетворительным результатам, поскольку в них растворитель рассматривался как однородная, лишенная любых элементов структуры среда и игнорировал тот факт, что растворитель состоит из отдельных молекул, способных к различным взаимодействиям как друг с другом, так и с молекулами растворенного вещества, причем специфические взаимодействия (например, образование водородных связей или комплексов типа ДЭП/АЭП) часто преобладают над всеми другими типами взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Неадекватно описывает полярность растворителя и дипольный момент его молекулы, поскольку распределение зарядов в молекуле в общем случае зависит не только от дипольного момента, но и от моментов высших порядков, в том числе квадрупольного и октупольного [121]. В этой связи становится понятным, что желательнее иметь более общее определение часто употребляемого термина *полярность растворителя*.

Согласно предложению, высказанному автором этой книги в 1965 г., полярность растворителя определяется как его способ-

ность сольватировать реагенты или активированные комплексы, а также молекулы в основном и возбужденном состояниях [1, 3]. В свою очередь сольватирующая способность растворителя зависит от *всех* специфических и неспецифических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества, в том числе электростатических взаимодействий между ионами, ориентационных взаимодействий между биполярными молекулами, индукционными и дисперсионными взаимодействиями, образованием водородных связей, переносом заряда, а также сольвофобными взаимодействиями (см. гл. 2). При этом не учитываются только такие взаимодействия, которые приводят к определенным химическим изменениям молекул растворенного вещества, например к протонированию, окислению, восстановлению, комплексообразованию. Очевидно, что определяемую таким образом полярность растворителя нельзя описать каким-либо одним физическим параметром, например диэлектрической проницаемостью. Действительно, очень часто не удается обнаружить какой-либо корреляции между диэлектрической проницаемостью [или той или иной ее функцией, например  $1/\epsilon_r$ ,  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ ] и логарифмом скорости или константой равновесия зависящей от природы растворителя химической реакции. Вероятно, вообще не существует такого макроскопического физического параметра, с помощью которого можно было бы учесть все многочисленные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, осуществляющиеся на молекулярном уровне. До настоящего времени сложность взаимодействий между растворителем и растворенным веществом не позволяет найти достаточно общие математические выражения, с помощью которых можно было бы вычислить скорости или константы равновесия реакций в растворителях различной полярности.

В такой ситуации неоднократно предпринимались попытки найти другие пути оценки полярности растворителей. Отсутствие надежных методов теоретического расчета эффектов растворителей и невозможность определения «полярности растворителя» с помощью простых физических констант стимулировали поиск эмпирических параметров полярности растворителей, в основу которых были бы положены хорошо изученные, не вызывающие экспериментальных трудностей стандартные процессы, зависящие от природы растворителя. Обычно выбирают скорость какой-либо реакции, константу равновесия или спектральную характеристику и допускают, что с помощью этого параметра можно оценивать характеристики большого числа других зависящих от растворителя процессов. Если найти подходящий, достаточно чувствительный к природе растворителя процесс, можно принять, что он будет отражать все возможные

типы взаимодействий между растворителем и растворенным веществом, в том числе и реализующиеся в других процессах, также зависящих от природы растворителя. Тогда изменяющийся в зависимости от природы растворителя тот или иной параметр этого процесса может служить эмпирической мерой полярности растворителей, или, точнее, эмпирической мерой их сольватирующей способности в данном стандартном процессе. Такой стандартный процесс можно рассматривать как инструмент, регистрирующий состояние сольватной оболочки стандартного растворенного вещества и суммирующий эффекты всех разнообразных межмолекулярных взаимодействий, в том числе ион-дипольных, диполь-дипольных, диполя с индуцированным диполем, образования водородных связей и т. п. Конечно, наиболее полезными должны быть стандартные процессы, механизм которых наиболее детально изучен на молекулярном уровне.

Стандартным процессам, применяющимся для эмпирической оценки полярности растворителей, посвящены обзоры [1—9, 122—124].

В идеальном варианте таким путем удастся найти количественную меру (эмпирический параметр) полярности растворителя, с помощью которой затем можно рассчитать абсолютные или относительные скорости или константы равновесия многих реакций, а также максимумы поглощения в различных растворителях. Поскольку такой эмпирический параметр отражает суммарный эффект всех осуществляющихся в растворе межмолекулярных взаимодействий, то он описывает полярность растворителя точнее, чем любой конкретный физический параметр. При последующем применении эмпирических параметров полярности растворителя, однако, неявно допускается, что между растворителем и как стандартным, так и изучаемым веществом реализуются одни и те же типы взаимодействий. Очевидно, что это допущение может быть справедливым только тогда, когда речь идет о влиянии растворителей на сходные процессы. Следовательно, нельзя ожидать, что данная эмпирическая шкала растворителей, в основу которой положен конкретный эмпирический параметр и определенный стандартный процесс, будет универсальна и применима к любым реакциям и всем спектральным характеристикам. Всякое сравнение эффекта растворителя в изучаемом процессе с параметром полярности растворителя по сути дела напоминает сравнение со стандартным процессом.

В химии такой подход, т. е. эмпирическая оценка полярности растворителей с помощью реального химического или физического стандартного процесса, весьма обычен. В частности, такой подход лежит в основе предложенного еще в 1937 г.



хорошо известного уравнения Гаммета, позволяющего рассчитать зависимости скорости реакций и положения химических равновесий от природы заместителей в бензольном кольце; здесь роль стандартного процесса играет ионизация *мета*- или *пара*-замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С [10]. Обычно функциональная взаимосвязь между параметрами заместителей или растворителя и различными зависимыми от заместителя или растворителя процессами имеет форму *линейной зависимости между энергиями Гиббса*, или, как часто говорят до сих пор, *линейной зависимости свободных энергий* [11—15, 125—127].

Рассмотрим такой ряд реакций, в котором одна реакция лишь немного отличается от другой. Эти отличия могут быть связаны со структурой исходных реагентов (например, с наличием различных заместителей) или с составом реакционной среды (например, при проведении одной реакции в нескольких различных растворителях или в нескольких смесях растворителей). Оказалось, что между изменением константы скорости или равновесия в одном ряду реакций и изменением того же параметра в другом близком ряду реакций часто существует простая зависимость. Так, график зависимости логарифма константы скорости или равновесия реакций одного ряда от логарифма того же параметра реакций другого ряда часто представляет собой прямую, которую можно описать уравнением

$$\lg k_i^B = m \lg k_i^A + c \quad (7.1)$$

Здесь  $k_i^A$  и  $k_i^B$  — константы скорости или равновесия реакций рядов А и В соответственно при условии, что в обоих рядах реакций происходят одни и те же изменения структуры реагентов или реакционной среды.

Взаимосвязь между константой равновесия реакции  $K$  и разностью между стандартными молярными энергиями Гиббса продуктов реакции и реагентов  $\Delta G^\circ$  выражается уравнением

$$\lg K = - \frac{\Delta G^\circ}{\ln 10 \cdot RT} \quad (7.2)$$

Аналогично константу скорости реакции  $k$  можно выразить через стандартную молярную энергию активации  $\Delta G^\ddagger$  с помощью уравнения

$$\lg \left( \frac{k}{RT/N_A h} \right) = - \frac{\Delta G^\ddagger}{\ln 10 \cdot RT} \quad (7.3)$$

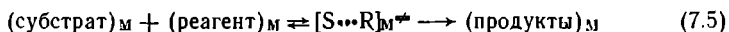
Отсюда следует, что уравнение (7.1) по сути дела описывает взаимосвязь между стандартными молярными энергиями Гиб-

бса\*. Линейную зависимость между энергиями Гиббса часто удобнее выразить в виде отношения констант скоростей реакций, т. е. относя константы всех реакций ряда к константе стандартной реакции этого ряда; тогда уравнение (7.1) преобразуется в выражение

$$\lg(k_i^B/k_0^B) = m \cdot \lg(k_i^A/k_0^A) \quad (7.4)$$

Здесь  $k_0^A$  и  $k_0^B$  — константы, соответствующие стандартному растворителю или стандартному заместителю.

Подобные уравнения полезны в двух отношениях. Во-первых, с их помощью можно изучать механизмы реакций. Действительно, наличие корреляции типа линейной зависимости между энергиями Гиббса для изучаемого ряда реакций и стандартного ряда свидетельствует о близости механизмов реакций как первого, так и второго рядов. Во-вторых, линейные зависимости между энергиями Гиббса позволяют рассчитывать скорости реакций или константы равновесий в зависимости от природы заместителя или растворителя. Рассмотрим реакцию между субстратом и реагентом в среде  $M$ , которая приводит сначала к активированному комплексу, а затем к продуктам реакции\*\*:



Немного изменить реакцию и получить таким образом ряд реакций можно тремя путями.

а. Во-первых, видоизменить субстрат, введя в его молекулу различные заместители. В случае *мета*- и *пара*-замещенных производных бензола такой путь приводит к известному уравнению Гаммета:

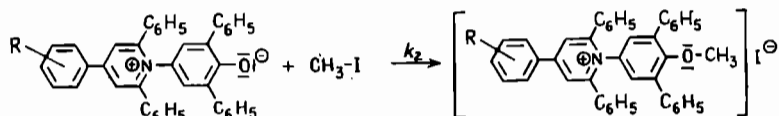
$$\lg k_X - \lg k_0 = \lg(k_X/k_0) = \sigma \cdot \rho \quad (7.6)$$

в котором  $k_X$  — константа скорости или равновесия реакции с участием *мета*- или *пара*-замещенного субстрата, а  $\sigma$  и  $\rho$  — константа заместителя и реакции соответственно (по определе-

\* Линейные зависимости между энергиями Гиббса относятся к так называемым «внетермодинамическим» зависимостям. В последних деталильные модели сочетаются с основными концепциями термодинамики. Построение той или иной модели исключает абсолютно строгое соблюдение законов термодинамики, однако внутермодинамические зависимости дают такую информацию, которую невозможно получить другими путями. Хотя линейные зависимости между энергиями Гиббса не вытекают непосредственно из основных законов термодинамики, они предполагают существование реальной связи между зависимыми параметрами, которая и может быть использована в последующих расчетах.

\*\* Называя одно из реагирующих веществ «субстратом», а другое «реагентом», мы поступаем в известной степени произвольно, тем не менее такая терминология удобна при изучении химической реакционной способности. В данном ряду реакций изменениям всегда подвергается субстрат, а не реагент. Катализатор всегда относят к реагентам.

нию для стандартной реакции  $\rho=1$ ) [10]. На рис. 7.1 представлен график типичного уравнения Гаммета для  $S_N2$ -реакции алкилирования подметаном N-феноксипиридиниевых бетаинов



[16]. Как и можно было предполагать, в этом ряду  $S_N2$ -реакций (с отрицательной константой  $\rho$ ) электронодонорные заместители ускоряют реакцию, а электроноакцепторные группировки замедляют ее.

б. Во-вторых, модифицировать реагент и таким путем получить, например, зависимость между энергиями Гиббса, называемую уравнением катализа Бренстеда—Педрерсена, предло-

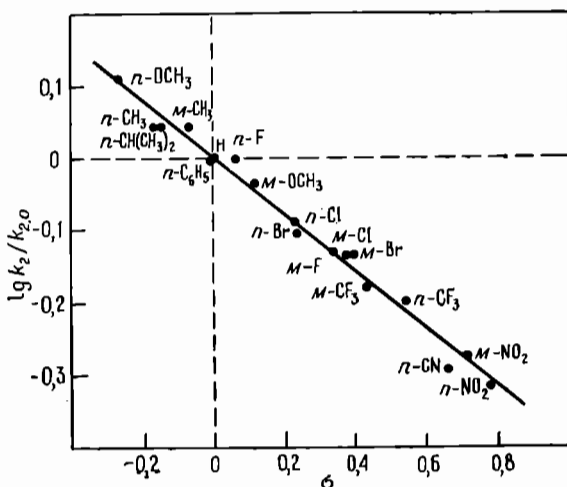
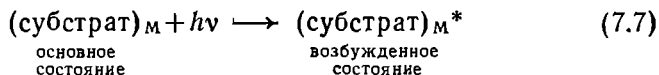


Рис. 7.1. Описываемая уравнением Гаммета зависимость между параметром  $\sigma$  заместителей и логарифмом константы относительной скорости  $S_N2$ -реакции алкилирования подметаном замещенных N-феноксипиридиниевых бетаинов в хлороформе при 25 °C [16].

женного в результате изучения катализируемого основаниями разложения нитрамида [17]. Оно устанавливает количественную взаимосвязь между силой кислоты или основания и их эффективностью в роли катализатора в реакциях общего кислотного или основного катализа: чем сильнее кислота (или основание), тем более эффективным катализатором она является. Это правило, предложенное еще в 1924 г., явилось первым примером линейных зависимостей между энергиями Гиббса.

в. Наконец, можно изменять реакционную среду  $M$ , оставив все другие параметры реакции без изменений. Если данная реакция достаточно чувствительна к природе растворителя, то таким образом можно прийти к искомым эмпирическим параметрам растворителей [1—9, 122—124]. С термодинамической точки зрения изменение сольватации можно рассматривать так же, как и модифицирование свойств субстрата путем введения различных заместителей: иными словами, можно считать, что молекулы сольватной оболочки эквивалентны непрочно связанным заместителям [18]. Между влиянием заместителей и растворителей на химическую реакционную способность есть, однако, одно существенное различие; изменять химические свойства субстрата путем замены заместителя можно только скачкообразно, тогда как растворители, особенно их смеси, позволяют модифицировать реакционную способность субстрата непрерывно. Эмпирические параметры полярности растворителей, в основу которых положены количественные характеристики их влияния на скорости реакций и положение химического равновесия, рассматриваются в разд. 7.2 и 7.3.

Точно так же, как при выводе уравнения (7.5), можно рассуждать и при изучении возбуждения субстрата фотонами  $h\nu$  в среде  $M$ . Хотя обычно с помощью линейных зависимостей между энергиями Гиббса описывают только реакционную способность (в виде скоростей реакций или положения равновесия), аналогичная методология может быть распространена и на различные физико-химические характеристики, в том числе на спектроскопические свойства веществ, участвующих в реакциях данного ряда, например на поглощение в УФ-, видимом и ИК-диапазонах [19], а также на параметры резонансных сигналов в спектроскопии ЯМР [20]. Спектроскопические свойства веществ часто удается определить с гораздо большей точностью и в гораздо более разнообразных условиях, чем кинетические параметры реакции



Для того чтобы получить соответствующий ряд реакций, субстрат в уравнении (7.7) можно видоизменять двумя путями.

а. Во-первых, ввести в молекулу субстрата различные заместители и тогда изменение спектроскопических характеристик описать модифицированным уравнением Гаммета (7.8), предложенным Косовером, Гофманом и Валленфелсом [21]. В этом уравнении  $E_{T,x}$  и  $E_{T,0}$  — энергии электронного перехода (в кДж·

$$\frac{E_{T,x} - E_{T,0}}{\ln 10 \cdot RT} = \sigma \rho_A \quad (7.8)$$

·моль<sup>-1</sup> или ккал·моль<sup>-1</sup>) замещенного и незамещенного субстрата соответственно,  $\sigma$  — константа Гаммета заместителя, а  $\rho_A$  — так называемая «константа поглощения» [22, 23]. Множитель  $1/(\ln 10 \cdot RT)$  введен для перевода разности энергий перехода в параметр с размерностью, соответствующей размерности константы заместителей Гаммета, которая обычно связана

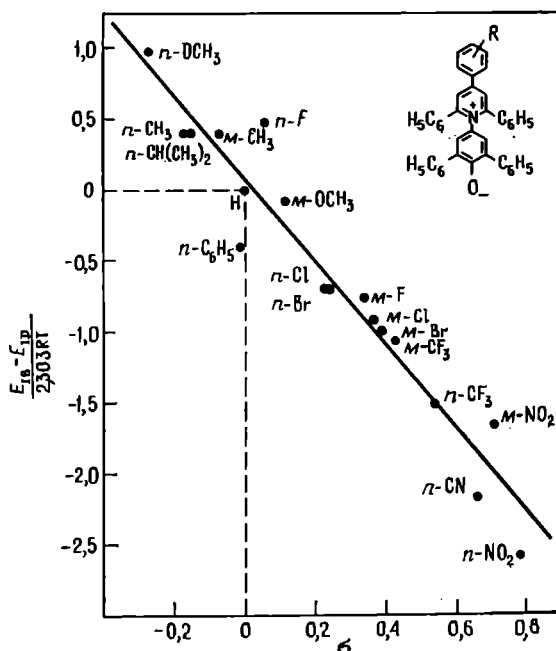


Рис. 7.2. Описываемая уравнением Гаммета зависимость между параметром заместителя  $\sigma$  и параметром энергии перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  (ему отвечает длинноволновая полоса поглощения) в замещенных N-феноксипиридиниевых бетаинах в метаноле при 25 °С [23] (ср. рис. 6.2 в гл. 6).

с константами скорости и равновесия реакций. На рис. 7.2 представлен типичный график такого уравнения Гаммета для длинноволновой полосы поглощения, отвечающей переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  в N-феноксипиридиниевых бетаинах [23].

Как и можно было предполагать, электроноакцепторные заместители индуцируют батохромный сдвиг этой полосы поглощения (характерной для перехода с внутримолекулярным переносом заряда; см. разд. 6.2.1), а электронодонорные заместители вызывают гипсохромный сдвиг.

б. Если растворитель М, в котором должен быть растворен субстрат, достаточно сильно влияет на положение полосы по-

глощения этого субстрата, то с помощью спектров поглощения последнего можно создать спектроскопическую шкалу полярности растворителей. Соответствующие эмпирические параметры полярности растворителей рассматриваются в разд. 7.4. Лучше других изучена спектроскопическая шкала полярности растворителей, в основу которой положены особенности поглощения сольватохромных N-феноксипиридиновых бетаинов, уже упоминавшихся в разд. 6.2.1; их формулы изображены на рис. 7.1 и 7.2.

Ранее при применении линейных зависимостей энергий Гиббса для описания определенного набора экспериментальных данных, полученных в результате изучения ряда реакций, считались вполне удовлетворительными достаточно простые уравнения с одним параметром типа уравнения Гаммета. Позднее для моделирования одновременного влияния на химическую реакцию или спектроскопические свойства нескольких факторов были предложены более сложные уравнения с несколькими параметрами, каждый из которых описывает один из факторов [15]. Описание эффектов растворителей с помощью таких уравнений с несколькими параметрами обсуждается в разд. 7.7.

Простые и сложные линейные зависимости между энергиями Гиббса в общем случае можно интерпретировать с двух точек зрения [126, 127].

а. Традиционно принято рассматривать такие зависимости как своеобразное описание сочетаний реальных фундаментальных химических или физических эффектов, всегда сопутствующих химическим реакциям. В таком случае отклонения от указанных зависимостей следует рассматривать как результат появления наряду с известными эффектами новых, ранее не учитывавшихся факторов. Если последние удастся обнаружить и описать количественно, то в принципе можно будет рассчитать и соответствующие химические процессы (т. е. химические реакции и равновесия), поэтому представляется вполне вероятным, что когда-то в далеком будущем отпадет необходимость в фундаментальных экспериментальных исследованиях. Здесь основные трудности связаны с подысканием соответствующих рядов реакций, с помощью которых можно обнаружить все **основные эффекты**, и с оценкой величины отклонения, свидетельствующей о появлении другого основного эффекта.

б. Линейные зависимости между энергиями Гиббса можно рассматривать также с хемометрической\* точки зрения как логически оправданные линеаризации (выполняемые с помощью эмпирических моделей подобия) очень сложных неизвестных

---

\* Здесь под хемометрией понимается анализ многомерных химических данных с помощью статистических методов, например анализа главных компонентов или факторного анализа (см. разд. 3.5).

функциональных зависимостей. Иными словами, линейные зависимости между энергиями Гиббса здесь рассматриваются как приближенные модели с ограниченной сферой применения, каждая из которых достаточно точно описывает только ряд родственных реакций. Так, если с помощью одной модели можно рассчитать параметры производных бензола, то для описания реакций замещенных алифатических соединений понадобится другая модель. Точно так же в случае эффектов растворителей одна модель применима для описания стандартных сольватохромных красителей-НДВС, а другая — для сольватохромных красителей-ДВС. В противоположность традиционной интерпретации отсюда следует, что данная линейная зависимость между энергиями Гиббса не обязательно должна быть универсальной. В любом новом ряду реакций могут появиться такие закономерности, которые невозможно предсказать, даже если известны закономерности многих других, ранее изученных модельных химических процессов. Иными словами, наблюдаемые в ряду химических реакций данные можно разделить на две группы, одна из которых включает данные, совпадающие с данными для других рядов реакций, а другая — данные, специфичные только для изучаемого ряда, причем часто вторая группа данных вносит более или менее существенный вклад. Чем больше первая группа данных, тем теснее сходство между новым рядом реакций и другими, ранее изученными рядами. Применение методов факторного анализа и анализа главных компонентов к матрице химических данных позволяет объективно оценить сферу возможного использования данной линейной зависимости между энергиями Гиббса, не прибегая к допущениям о соответствии той или иной однопараметрической модели части матрицы данных.

Интересное обсуждение вопроса о том, являются ли линейные зависимости между энергиями Гиббса фундаментальными законами химии или же только эмпирическими правилами, имеющими ограниченную сферу применения, приведено в работах [126, 127]. Предпринимались попытки оценить два подхода к интерпретации линейных зависимостей между энергиями Гиббса исходя из практической применимости соответствующих моделей. Вольд и Съэстрём [126] подчеркивали, что с точки зрения математики правильной представляется вторая интерпретация. Напротив, Тафт и Камлет [127] указывали, что с более приемлемой для химиков-экспериментаторов описательной точки зрения предпочтение следует отдать первой интерпретации. Однозначно ответить на этот вопрос пока что невозможно.

Недавно опубликован обзор, в котором обсуждены эмпирические подходы к описанию влияния растворителей на химические процессы в растворах [289].

## 7.2. Равновесные эмпирические параметры полярности растворителей

Впервые попытка найти эмпирическую взаимосвязь между константой равновесия и полярностью растворителя была предпринята К. Х. Мейером еще в 1914 г. [24]. Изучая влияние растворителей на кето-енольную таутомерию  $\beta$ -дикарбонильных соединений, он обнаружил, что константы таутомерного равновесия различных  $\beta$ -дикарбонильных соединений в одном ряду растворителей пропорциональны друг другу (см. табл. 4.2 в разд. 4.3.1). Наличие такой зависимости позволило рассматривать константу таутомерного равновесия  $K_T$  как произведение двух независимых констант:

$$K_T = \frac{[\text{енол}]}{[\text{дикетон}]} = L \cdot E \quad (7.9)$$

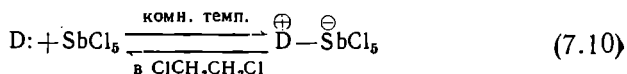
Здесь  $E$  — так называемая *енольная постоянная*, являющаяся мерой способности  $\beta$ -дикарбонильного соединения к енолизации (по определению для этилацетата  $E=1$ ); следовательно, так называемая *десмотропная постоянная*  $L$  — это мера енолизующей способности растворителя. По определению  $L$  равно константе таутомерного равновесия этилацетата ( $E=1$ ) в различных растворителях [24]. По-видимому, десмотропная постоянная была первым эмпирическим параметром растворителя, описывающим относительную эффективность сольватации дикетонного и енольного таутомеров  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Десмотропная постоянная была определена только для нескольких растворителей и вскоре забыта.

Указанному первому эмпирическому параметру растворителей можно противопоставить один из последних, предложенный Илиелом и Хоуфером в 1973 г. [25] и основанный на влиянии растворителей на конформационное равновесие 2-изопропил-5-метокси-1,3-диоксана (см. табл. 4.9 в разд. 4.4.3). В общем случае полярные растворители смещают это равновесие в сторону *аксиального цис*-изомера, обладающего большим дипольным моментом. Связанное с этим равновесием стандартное изменение молярной энергии Гиббса —  $\Delta G^\circ_{\text{осн}}$  предложено называть параметром  $D_1$  (здесь  $D$  означает диоксан, а 1 — число атомов углерода в алкоксильной группе). Параметр  $D_1$  определен для 17 растворителей; его рекомендуют применять для оценки влияния растворителей на положение других равновесий и скорости различных реакций [25].

Другой подход к поиску эмпирических параметров растворителей предложил Гутман в 1966 г. [26, 27]. Поскольку скорость многих химических реакций в большой степени зависит от координационных взаимодействий между реагентом — акцептором



электронных пар (АЭП) и растворителем — донором электронных пар (ДЭП) (см. разд. 2.2.6 и 2.6), Гутман предложил в качестве эмпирического параметра льюисовой основности растворителей так называемые *донорные числа*  $DN$ . При этом для оценки нуклеофильности растворителя в качестве стандартного соединения был предложен пентахлорид сурьмы, поскольку он легко образует координационные связи, принимая электронную пару от растворителя-ДЭП. Донорным числом называют абсолютную величину молярной энтальпии образования аддукта пентахлорида сурьмы и растворителя-ДЭП ( $D:$ ); которую определяют калориметрически в сильно разбавленном растворе в инертном 1,2-дихлорэтаноле при комнатной температуре [26]. Аналогичные результаты были получены и при определении энтальпии образования того же аддукта в другом стандартном инертном растворителе — тетрачлорметане [28].



Донорное число растворителя  $DN \equiv -\Delta H_{D-\text{SbCl}_5}$ , ккал·моль<sup>-1</sup>

Донорные числа изменяются в диапазоне от 2,7 (нитрометан, слабый донор электронов) до 38,8 (гексаметилфосфотриамид, очень эффективный донор электронов); см. табл. 2.3 в разд. 2.2.6. Непосредственно, т. е. калориметрически, определены донорные числа около 50 растворителей [26—28, 128]. Донорные числа определяют и другими методами, например с помощью спектроскопии ЯМР <sup>23</sup>Na [29, 129], <sup>27</sup>Al [130] и <sup>1</sup>H [131]. Донорные числа растворителей-ДЭП можно оценить визуально с помощью цветных реакций, если вместо SbCl<sub>5</sub> применять комплексные соединения меди(II), никеля(II) или ванадила(IV) [132]. Донорные числа некоторых растворителей приведены в табл. 2.3 в разд. 2.2.6, а также в работе Маркуса [133], где дан и соответствующий критический анализ.

Поскольку размерность донорных чисел выражена во внесистемных единицах (ккал·моль<sup>-1</sup>), Маркус рекомендовал применять вместо  $DN$  нормализованные донорные числа  $DN^N$ ; по определению  $DN^N = DN / (38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1})$  [138]. Для градуировки шкалы параметров  $DN^N$  использовали не обладающий электронодонорными свойствами растворитель 1,2-дихлорэтан ( $DN = DN^N = 0,0$ ) и эффективный донор электронов гексаметилфосфотриамид (ГМФТ;  $DN = 38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $DN^N = 1,0$ ). Хотя известны растворители, являющиеся лучшими донорами электронов, чем ГМФТ, целесообразно выбирать в качестве второго стандартного растворителя именно ГМФТ, поскольку он обладает максимальным из непосредственно (т. е. калориметриче-

ски) измеренных значений  $DN$  [133]\*. В табл. 2.3 (разд. 2.2.6) включены также параметры  $DN^N$ .

Донорные числа, определенные в разбавленных растворах в инертном 1,2-дихлорэтано\*\* , отражают способность отдавать электроны изолированных молекул растворителей-ДЭП, а для чистых неразбавленных ассоциированных растворителей-ДЭП характерна повышенная электронодонорная способность [134]. Для таких высокоструктурированных неразбавленных растворителей-ДЭП (например, воды, спиртов, аминов) был предложен особый параметр — донорное число неразбавленного растворителя ( $DN_{\text{неразб}}$ ) [135], позволяющий объяснить и учесть типичные для таких растворителей отклонения в зависимостях химических сдвигов ЯМР  $^{23}\text{Na}$  [136] и параметров ЭПР [137] от донорного числа. К сожалению, между опубликованными в литературе величинами  $DN_{\text{неразб}}$ , найденными различными методами, имеются очень большие расхождения, поэтому они не включены в табл. 2.3 (разд. 2.2.6); параметры  $DN_{\text{неразб}}$  обсуждены в работе [133].

Считается, что донорные числа представляют собой параметр, который позволяет полуколичественно оценить взаимодействия растворителя-ДЭП с растворенным веществом; следовательно, этот параметр должен быть особенно полезен при изучении других взаимодействий типа ДЭП/АЭП в координационной химии. Многочисленные примеры применения донорных чисел приведены в работах Гутмана [26, 27, 30] (см. также работы [113, 133]). Показано, что корреляциям с донорными числами параллельны корреляции на базе собственных значений высших занятых молекулярных орбиталей молекул растворителей-ДЭП [139]. Обнаружена хорошая корреляция между донорными числами растворителей-НДВС и их сродством к протону в газовой фазе, откуда следует, что донорные числа отражают собственные свойства молекул растворителей [140].

Понятие о донорных числах критиковали как с концептуальной [141], так и с экспериментальной [28, 133, 138, 265] точек

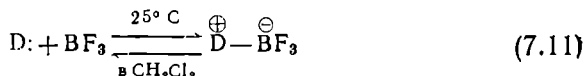
---

\* В работах Гутмана для ГМФТ приводится донорное число  $38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  [26, 27], однако недавно Боллинггер и др. сообщили о том, что, согласно результатам их измерений,  $DN$  этого растворителя равно  $50,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  [128], что свидетельствует о серьезных затруднениях, возникающих при определении льюисовой основности этого растворителя-ДЭП относительно  $\text{SbCl}_5$ .

\*\* Очевидно, что 1,2-дихлорэтан не всегда химически инертен. Например, растворитель-ДЭП триэтиламин в присутствии  $\text{SbCl}_5$  легко взаимодействует с 1,2-дихлорэтаном, образуя четвертичную соль, поэтому определение  $DN$  триэтиламина дает завышенную величину [128]. Даже в растворе ГМФТ и  $\text{SbCl}_5$  в 1,2-дихлорэтано имеется немного заряженных частиц, образование которых вносит заметный вклад в определяемую экспериментально энтальпию комплексобразования [138].

зрения. В частности, по этой причине был продолжен поиск других эмпирических параметров льюисовой основности.

Так, Гал и Мариа [138, 142] недавно определили льюисову основность 75 растворителей-НДВС с помощью предложенного ими другого эмпирического параметра стандартной молярной энтальпии  $\Delta H^\circ_{D-BF_3}$  образования аддукта (1:1) растворителя-ДЭП с газообразным трифторидом бора в разбавленном дихлорметановом растворе при 25 °С; величины  $\Delta H^\circ_{D-BF_3}$  были определены с большой точностью калориметрическим методом



Параметры  $\Delta H^\circ_{D-BF_3}$  ряда растворителей приведены в табл. 2.4 (разд. 2.2.6). Этот параметр льюисовой основности охватывает больше растворителей и представляется более надежным, чем параметр  $DN$ . Аналогично на базе стандартной молярной энтальпии образования комплексов с трифторидом бора в дихлорметановом растворе определены относительные основности 88 карбонильных соединений (сложных эфиров, карбонатов, альдегидов, кетонов, амидов, производных мочевины, карбаматов) [143]. Соответствующие величины  $\Delta H^\circ_{CO-BF_3}$  изменяются в диапазоне от 33 кДж·моль<sup>-1</sup> (ди-трет-бутилкетон) до 135 кДж·моль<sup>-1</sup> (3-диэтиламино-5,5-диметилциклоксен-2-он).

Сравнительный анализ различных параметров льюисовой основности дан в недавно опубликованной работе Перссона [144].

Определены константы равновесия и скорости реакций электронодонорных растворителей с координационно ненасыщенным пентакарбонилхромом, образующимся при импульсном фотолизе гексакарбонилхрома, и на этой основе предложены эмпирические параметры растворителей для реакций с участием металлоорганических соединений, например каталитической олигомеризации бутадиена [31].

Другой, более общий подход к оценке взаимодействий типа ДЭП/АЭП между льюисовыми кислотами и основаниями предложен Драго [32]. Этот подход позволяет учесть взаимодействия не только между растворителем и реагентом, но и между двумя любыми реагентами [см. уравнение (2.12) и табл. 2.6 в разд. 2.2.6].

Показано, что влияние растворителя на таутомерное равновесие оснований Шиффа пиридоксаль-5'-фосфата также может служить модельным процессом для оценки полярности растворителей, а также локальной полярности активных центров ферментов, с которыми связан пиридоксаль-5'-фосфат [32a].

Наконец, следует упомянуть об эмпирическом параметре гидрофобности, который определяют, изучая распределение ве-

щества между двумя несмешивающимися жидкостями (см. разд. 2.2.7, посвященный гидрофобным взаимодействиям). Гидрофобные (липофильные) свойства органических соединений играют важную роль в их взаимодействиях с биохимическими системами. В связи с этим неоднократно предпринимались попытки найти меру для количественной оценки гидрофобности органических веществ. Одним из таких параметров гидрофобности, оказавшимся весьма полезным в токсикологии, фармакологии и экологии, является коэффициент распределения в системе октанол-1 — вода (коэффициент Ганча — Лео)  $K_{o/v}$  или  $P_{o/v}$  [см. уравнение (7.12)]. Здесь  $c_i$  (октанол-1) и  $c_i$  (вода) — молярные концентрации растворенного вещества  $i$  в состоянии

$$K_{o/v} = \frac{c_i(\text{октанол-1})}{c_i(\text{вода})} \equiv P_{o/v} \quad (7.12)$$

равновесия в несмешивающихся октанольной и водной фазах [145—148]. В качестве параметра гидрофобности часто применяют также логарифм коэффициента распределения в системе октанол-1 — вода. Определены параметры  $P_{o/v}$  огромного числа органических веществ, особенно тех из них, которые обычно применяются в качестве растворителей. Параметр  $\lg P_{o/v} = 3,90$  для *n*-гексана означает, что этот гидрофобный растворитель концентрируется преимущественно в октанольной фазе; напротив, параметр  $\lg P_{o/v} = -1,35$  для диметилсульфоксида свидетельствует о его гидрофильности. В работе [149] приведены параметры  $\lg P_{o/v}$  102 органических растворителей, а также корреляции между  $\lg P_{o/v}$  и некоторыми сольватохромными параметрами растворителей. Коэффициенты распределения в системе октанол-1 — вода использовались во многих биохимических исследованиях, точнее — при количественном изучении взаимосвязей между структурой и биологической активностью. Так, еще Ганч показал, что коэффициент распределения между этими двумя растворителями является довольно точной мерой участия данного органического вещества в липофильных или гидрофильных взаимодействиях. Например, параметр  $\lg P_{o/v}$  непосредственно отражает легкость транспорта лекарственных препаратов через мембраны и их связывания с гидрофобными поверхностями. Давно известна взаимосвязь между наркотическим эффектом различных веществ и их коэффициентом распределения. Сообщалось о многочисленных применениях параметра гидрофобности  $\lg P_{o/v}$  в различных уравнениях типа линейной зависимости между энергиями Гиббса [145—148].

Изучая коэффициенты распределения ароматических соединений в системе октанол-1 — вода, Ганч предложил также особый параметр гидрофобности  $\pi_x$  органического заместителя X,

определяемый уравнением [146—148]

$$\pi_x = \lg P_{o/v}^{C_8H_5X} - \lg P_{o/v}^{C_6H_6} \quad (7.12a)$$

В этом уравнении  $P_{o/v}^{C_8H_5X}$  и  $P_{o/v}^{C_6H_6}$  — коэффициенты распределения между октанолом-1 и водой соединения  $C_8H_5X$  и бензола соответственно. Положительная величина  $\pi_x$  (например,  $\pi_{CH_3} = +0,56$ ) означает, что по сравнению с атомом водорода ( $X=H$ ) такой заместитель способствует лучшему переносу соответствующего ароматического соединения в органическую фазу. Напротив, если параметр  $\pi_x$  отрицателен (например,  $\pi_{OH} = -0,67$ ), то такой заместитель смещает равновесие в сторону большей концентрации ароматического вещества в водной фазе. Параметры заместителей  $\pi_x$  также широко применялись при количественном изучении зависимостей между структурой и биологической активностью, особенно в фармакологии.

Другой параметр микроскопической гидрофобности заместителей  $MH$  (от английского *microscopic hydrophobicity*) предложен Менгером и др. [150]. Добавление солей аммония  $RNMe_3^+X^-$  ( $R$  = алкил или арил,  $X^-$  — ион галогена) к  $10^{-5}$  М раствору 4-нитрофениллаурата в воде частично или полностью разрушает ассоциаты последнего, образующиеся в водной среде. Смещение равновесия ассоциации дезэкранирует сложноэфирную группу лаурата, в результате чего возрастает константа скорости основного гидролиза этого сложного эфира. Чем более гидрофобна группа  $R$  соли аммония, тем более эффективно последняя разрушает ассоциаты и тем в большей степени ускоряет гидролиз 4-нитрофениллаурата [150].

Шмидт и др. [290] предложили эмпирический параметр  $SI^*$ , позволяющий оценить влияние растворителя на константы экстракции [290]; в работе [291] этот параметр обсужден в сравнении с другими параметрами полярности растворителей. Параметр  $SI^*$  неоднократно применяли для количественного описания влияния растворителей на константы экстракции и коэффициенты распределения в различных системах, применяющихся в процессах экстракции [291].

Недавно Абрагам и другие предложили параметр, позволяющий количественно оценить сольвофобный эффект\* растворите-

---

\* Сольвофобный или гидрофобный эффект достаточно просто обнаружить экспериментально по низкой растворимости данного органического вещества в воде (или в другой высокоструктурированной жидкости) и относительно высокой растворимости в неводных средах. Определяемый таким образом сольвофобный (гидрофобный) эффект не следует путать с сольвофобным (гидрофобным) взаимодействием в растворе между двумя или несколькими молекулами растворенного вещества (см. разд. 2.2.7). Сольвофобный (гидрофобный) эффект связан только с взаимодействиями между растворителем и растворенным веществом [282].

лей [282]. Показано, что стандартные молярные энергии Гиббса переноса неполярных гидрофобных веществ  $X$  ( $X$  = аргон, алканы и подобные им вещества) из воды ( $W$ ) в другие растворители ( $S$ ) можно описать несколькими линейными уравнениями типа

$$\Delta G_i^\circ(X, W \rightarrow S) = MR_T + D \quad (7.126)$$

Здесь  $R_T$  — параметр растворенного вещества  $X$ , а параметры  $M$  и  $D$  характеризуют растворитель. Параметры  $M$  отнесены к воде, т. е. для воды  $M=0$  по определению. Для наиболее гидрофобного растворителя  $n$ -гексадекана  $M=-4,2024$ ; таким образом, сольвофобность других растворителей можно описать с помощью параметра  $S_p$ , определяемого уравнением

$$S_p = 1 - \frac{M(\text{растворитель})}{M(n\text{-гексадекан})} = 1 + \frac{M(\text{растворитель})}{4,2024} \quad (7.12в)$$

При выводе этого уравнения принято, что параметры сольвофобности  $S_p$  для воды и  $n$ -гексадекана равны единице и нулю соответственно.

С помощью параметра  $S_p$  можно без труда количественно оценить сольвофобность любого растворителя относительно двух стандартных растворителей — воды ( $S_p=1$ ) и  $n$ -гексадекана ( $S_p=0$ ) при 298 К. Показано, что сольвофобность уменьшается в следующем ряду чистых растворителей: вода > формамид > этиленгликоль > метанол > этанол > пропанол-1 > пропанол-2 > бутанол-1 >>  $n$ -гексадекан [282]. Шнайдер и др. [283] впервые обнаружили линейную зависимость между  $S_p$  гидрофобных растворителей и константой скорости реакции Дильса — Альдера между циклопентадиеном и диэтилфумаратом в этих растворителях (см. также разд. 5.5.8).

Наконец, следует упомянуть параметр, описывающий *мягкость* растворителей. Согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, жесткость иона (или молекулы) определяется как мера сопротивления изменению или деформации его электронного облака (см. разд. 3.3.2). Можно предполагать, что жесткость (или мягкость) растворителей играет определенную роль в сольватации жестких и мягких соединений. Для оценки мягкости растворителей Маркус предложил параметр  $\mu$  (от греческого *malakos*, что значит «мягкий»), определяемый [см. уравнение (7.12г)] как поделенная на 100 разность между средним значением стандартных молярных энергий Гиббса переноса ионов натрия и калия из воды ( $W$ ) в данный растворитель ( $S$ ) и соответствующей энергией переноса ионов серебра [285]:

$$\mu = \left\{ \frac{1}{2} [\Delta G_i^\circ(\text{Na}^\oplus, W \rightarrow S) + \Delta G_i^\circ(\text{K}^\oplus, W \rightarrow S)] - \Delta G_i^\circ(\text{Ag}^\oplus, W \rightarrow S) \right\} \frac{1}{100} \quad (7.12г)$$

Поскольку вода является жестким растворителем, то для жестких и мягких ионов должны быть характерны свои специфические зависимости энергии Гиббса переноса ионов из воды (стандартного растворителя) в другой растворитель от мягкости последнего. Если ионы имеют одинаковый заряд и приблизительно равны по величине, то жесткие ионы должны предпочтительно концентрироваться в водной среде, а мягкие — в более мягких растворителях. Параметру  $\mu$  дано указанное в уравнении (7.12г) определение, потому что по величине ион  $\text{Ag}^{\oplus}$  занимает промежуточное положение между жесткими ионами  $\text{Na}^{\oplus}$  и  $\text{K}^{\oplus}$ . Определены параметры  $\mu$  34 органических растворителей: так,  $\mu$  2,2,2-трифторэтанола, воды, пиридина и N,N-диметилформамида равны  $-0,12$ ,  $0,00$  (по определению),  $0,64$  и  $1,35$  соответственно. Если в молекуле растворителя имеется электронодонорный атом кислорода, азота или серы, то мягкость растворителей возрастает в ряду O-доноры (спирты, кетоны, амиды) < N-доноры (нитрилы, пиридины, амины) < S-доноры (тиоэфиры, тиоамиды). Описаны различные применения этого параметра мягкости растворителей [285].

Недавно предложен другой параметр мягкости  $S_p$ , соответствующий энергии Гиббса переноса ионов серебра из бензонитрила в изучаемый растворитель [292]. Судя по этому параметру, мягкость перечисленных ниже 10 мягких растворителей возрастает в ряду бензонитрил < бутанонитрил < ацетонитрил < < пропанонитрил < 2-меркаптоэтанол < 2,2''-тиодизэтанол < < тетрагидротиофен < гексаметилфосфотриамид < N,N-диметилтиоформамид < N-метилтиопирролидон-2 [292].

В работе [287] описаны другие параметры электронодонорной способности растворителей-ДЭП по отношению к мягким (например,  $\text{HgBr}_2$ ) и жестким (например,  $\text{Na}^{\oplus}$ ) акцепторам электронов.

### 7.3. Кинетические эмпирические параметры полярности растворителей

Принципиальная возможность оценки полярности растворителей, исходя из кинетических параметров реакций, очевидна, поскольку полярность растворителя оказывает очень большое влияние на скорость многих реакций (см. гл. 5) [33, 34]. Уинстейн и сотр. [35—37] предприняли попытку найти наиболее общий эмпирический параметр полярности растворителей исходя из их влияния на скорости химических реакций. Они обнаружили, что  $S_{N1}$ -реакция сольволиза 2-хлор-2-метилпропана (трет-бутилхлорида) резко ускоряется в полярных, особенно протонных растворителях [см. реакцию (5.13) в разд. 5.3.1]. Грюнвальд и Уинстейн [35] ввели параметр «ионизирующей

способности» растворителей  $Y$ , определяемый уравнением

$$Y = \lg k_A^{трет-БуСl} - \lg k_0^{трет-БуСl} \quad (7.13)$$

Здесь  $k_0^{трет-БуСl}$  — константа скорости реакции первого порядка сольволиза трет-бутилхлорида при 25 °С в стандартном растворителе — водном этаноле (80% этанола по объему;  $Y=0$ );  $k_A^{трет-БуСl}$  — константа скорости той же реакции в изучаемом растворителе. Внимание авторов привлекала именно эта реакция, поскольку считается, что она протекает только по механизму  $S_N1$ , причем ее скорость определяет стадия ионизации связи  $C-Cl$ . Выбрав стандартную реакцию и стандартный растворитель, можно записать соответствующую зависимость в форме уже известной нам линейной зависимости между энергиями Гиббса:

$$\lg k_A - \lg k_0 = \lg (k_A/k_0) = mY \quad (7.14)$$

В этом уравнении  $m$  — параметр субстрата (реагента), определяющий его чувствительность к изменению «ионизирующей способности» среды, а  $Y$  — параметр, характеризующий данный растворитель. Для оценки параметров  $m$  и  $Y$  различных систем принято, что  $Y=0$  для водного этанола (80% этанола по объему), а  $m=1$  для реакции сольволиза трет-бутилхлорида. Можно предполагать, что уравнение (7.14) окажется справедливым в случае реакций, аналогичных стандартной  $S_N1$ -реакции замещения. Бросается в глаза сходство между параметрами  $Y$  и  $m$  в уравнении (7.14) и параметрами  $\sigma$  и  $\rho$  в уравнении Гаммета (7.6). Известны параметры  $Y$  некоторых чистых, главным образом протонных растворителей и различных бинарных смесей органических растворителей с водой или вторым органическим растворителем [35, 36]. Параметры  $Y$  наиболее распространенных растворителей приведены в табл. 7.1. Следует отметить, что параметр  $Y$  стандартного растворителя расположен приблизительно в середине соответствующей шкалы. Между параметрами  $Y$  бинарных смесей растворителей и составом последних нет линейной зависимости.

В основу предложенного Коппелем и Пальмом [38] параметра полярности растворителей, учитывающего только неспецифические взаимодействия, также положены константы скорости сольволиза трет-бутилхлорида при 120 °С в различных растворителях. Для подтверждения  $S_N1$ -механизма сольволиза трет-бутилхлорида Шлайер и сотр. [39] сравнили скорости сольволиза этого соединения и 1-бромадамантана в большом числе растворителей. Они предположили, что если в скоростьопределяющую стадию сольволиза трет-бутилхлорида заметный вклад вносят процессы элиминирования или нуклеофильного содействия растворителя, то между скоростями сольволиза трет-бутил



Таблица 7.1. Кинетические эмпирические параметры растворителей в порядке уменьшения их полярности

Растворители	$\gamma$ [35, 36]	$\lg k_1^a$	X [51]	$\rho^b$	$\Omega$ [52]
Вода	3,493	-1,180	—	—	0,869 <sup>к</sup>
Муравьиная кислота	2,054	-0,929	—	—	—
2,2,2-Трифторэтанол	1,045 <sup>в,г</sup>	—	—	—	—
Формаид	0,604	—	—	—	0,825 <sup>к</sup>
Метанол — вода (80 : 20 по объему)	0,381	—	—	—	—
Этанол — вода (80 : 20 по объему)	0,000	-2,505	—	—	—
Бензоат тетра- <i>n</i> -гексиламмония)	-0,39 <sup>д</sup>	—	—	—	—
Ацетон — вода (80 : 20 по объему)	-0,673	—	—	—	—
1,4-Диоксан — вода (80 : 20 по объему)	-0,833	—	—	—	—
Метанол	-1,090	-2,796	0,91	-1,89	0,845
Уксусная кислота	-1,675	-2,772	0,00	—	0,823
Этанол	-2,033	-3,204	—	-2,02	0,718
Пропанол-2	-2,73	—	—	—	—
трет-Бутанол	-3,26	—	—	—	—
Диметилсульфоксид	—	-3,738	1,6	—	—
Нитрометан	—	-3,921	—	0,041	0,680
Ацетонитрил	—	-4,221	0,04	-0,328	0,692
N,N-Диметилформаид	-3,5 <sup>е</sup>	-4,298	0,8	-0,222	0,620
Уксусный ангидрид	—	-4,467	—	—	—
1,2-Дихлорэтан	—	—	—	-0,420	0,600
Дихлорметан	—	—	—	-0,553	—
Пиридин	—	-4,670	—	—	0,595
Ацетон	—	-5,067	—	-0,824	0,619
Хлороформ	—	—	—	-0,886	—
Хлорбензол	—	—	-1,9	-1,15	—
1,2-Диметоксиэтан	—	—	—	—	0,543
1,4-Диоксан	—	—	—	-1,43	—
Этилацетат	—	-5,947	—	-1,66	—
Тетрагидрофуран	—	-6,073	—	-1,54	—
Бензол	—	—	—	-1,74	0,497 <sup>ж</sup>
Тетрахлорметан	—	—	-4,8	-2,85	—

Продолжение табл. 7.1

Растворители	$\gamma$ [35, 36]	$\lg k_1^a$	X [51]	$\mathcal{F}^b$	$\Omega$ [52]
Диэтиловый эфир	—	-7,3	—	-2,92	0,466 <sup>н</sup>
Циклогексан	—	—	—	-4,15	0,595 <sup>ж</sup>
Декалин	—	—	—	—	0,537 <sup>з</sup>
Триэтиламин	—	—	—	—	0,445
n-Гексан	—	—	—	~-5	—

<sup>a</sup> Логарифм константы скорости ионизации 4-метоксинеофилтозилата при 75 °С [37].

<sup>b</sup> Логарифм константы скорости  $S_N2$ -реакции между трис(n-пропил)-амином и иодметаном при 20 °С [49, 50].

<sup>в</sup> *Shiner V. J., Dowd W., Fisher R. D., Hartshorn S. R., Kessick M. A., Milakofsky L., Rapp M. W.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4838 (1969).

<sup>г</sup> *Sunko D. E., Szele I., Tomič M.*, Tetrahedron Lett, **1972**, 1827, 3617.

<sup>д</sup> *Swain C. G., Ohno A., Roe D. K., Brown R., Maugh T.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2648 (1967).

<sup>е</sup> *Ross S. D., Labes M. M.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4155 (1957).

<sup>ж</sup> *Jones W. M., Walbrick J. M.*, J. Org. Chem., **34**, 2217 (1969).

<sup>з</sup> *King J. F., Pews R. G.*, Can. J. Chem., **43**, 847 (1965).

<sup>и</sup> *Braun R., Sauer J.*, Chem. Ber., **119**, 1269 (1986); при 20 °С.

<sup>к</sup> *Lattes A., Rico I., de Savignac A., Samii A. A.*, Tetrahedron, **43**, 1725 (1987).

хлорида и 1-бромадамантана не будет четкой зависимости, поскольку в случае производного адамантана невозможны ни элиминирование, ни нуклеофильная атака со стороны, противоположной уходящему заместителю. Обнаруженная экспериментально очень хорошая корреляция между скоростями сольволиза этих двух соединений свидетельствует о том, что скоростьопределяющая стадия сольволиза *трет*-бутилхлорида не включает элиминирования и осуществляется без участия растворителя как нуклеофильного агента. Хорошие корреляции обнаружены также между скоростями сольволиза *трет*-бутилхлорида и 1-тозилоксиадамантана [40] или 2-тозилоксиадамантана [41]. Недавно подтверждено, что сольволиз *трет*-бутилгелптафторбутиратов в водном этаноле и родственных растворителях происходит без участия механизма  $S_N2$  [151]. В большинстве случаев кинетика сольволиза *трет*-бутильных производных лучше всего объясняется механизмом  $S_N1$  с электрофильным содействием протонных растворителей, которые образуют прочные водородные связи с уходящей группой. Иными словами, скорость ионизации *трет*-бутилгалогенидов должна определяться главным образом полярностью и электрофильностью растворителя, а не его нуклеофильностью [152] [см. реакцию (5.135) в разд. 5.5.7]. Однако в соответствии с данными Бентли и др. [153], Кевилла и др.

[155], а также Бантона и др. [156] в настоящее время принято считать, что сольволиз *трет*-бутилхлорида сопровождается хотя и слабым, но все же заметным нуклеофильным содействием растворителя. Вероятно, исключительно по механизму  $S_N1$  осуществляется сольволиз только 1- и 2-адамантильных производных, жесткая клеткообразная структура которых исключает возможность нуклеофильной атаки молекулы растворителя со стороны, обратной уходящему заместителю. Об этом свидетельствует тот факт, что в нуклеофильных и слабонуклеофильных растворителях, например в трифторуксусной кислоте, гексафторизопропаноле или трифторэтаноле, относительная скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида аномально низка в сравнении со скоростью сольволиза 1-хлорадамантиана [153]. Сравнительный анализ сольволиза 1-бромадамантиана и *трет*-бутилбромиды (с атакой растворителем со стороны, обратной уходящему заместителю, и без такой атаки) дан в работе [157].

Уравнение Грюнвальда — Уинштейна (7.14) оказалось справедливым для довольно большого числа реакций. Линейная зависимость между  $\lg k_1$  и  $Y$  обнаружена в случае реакций сольволиза различных третичных галогеналканов и вторичных алкилсульфонатов, т. е. реакций, протекающих, как и стандартная реакция, по механизму  $S_N1$ . Менее удовлетворительные результаты дало применение уравнения (7.14) к реакциям, осуществляющимся по смешанному механизму (например, к сольволизу вторичных галогеналканов) и механизму  $S_N2$  (например, к сольволизу первичных галогеналканов). Применение уравнения (7.14) к реакциям сольволиза в различных бинарных смесях растворителей часто приводит к хорошо известной картине дисперсии данных, т. е. к такой ситуации, когда отвечающая каждой бинарной системе зависимость графически описывается прямой с характерным углом наклона, несколько отличающимся от углов наклона прямых для других бинарных систем [35, 36]. Иными словами, в таких случаях параметр субстрата  $m$  также зависит от природы растворителя. Если бы уравнение (7.14) соблюдалось совершенно строго, то все точки были бы расположены на одной прямой. Указанные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что скорость реакции зависит не только от ионизирующей способности растворителя (мерой которой является параметр  $Y$ ), но и от его нуклеофильности. Очевидно, чем больше вклад механизма  $S_N2$ , тем сильнее нуклеофильное содействие растворителя. Отсюда следует, что по характеру изменения параметра  $m$  можно судить о степени участия нуклеофильного растворителя в реакции. Для  $S_N1$ - и  $S_N2$ -реакций параметры составляют около 1,00 и 0,25—0,35 соответственно. Промежуточные значения  $m$  типичны для реакций с участием вторичных производных углеводородов, ме-

ханизм сольволиза которых является промежуточным между  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ . Механизм реакций с нуклеофильным содействием растворителя, в которых промежуточно образуется ионная пара, сольватированная нуклеофильным растворителем, получил название « $S_{N2}$ (промежуточный)» [см. уравнение (5.136) в разд. 5.5.7]. Иными словами, предполагается, что возможен постепенный переход от механизма  $S_{N2}$ (одноступенчатого) к  $S_{N2}$ (промежуточному) и далее к  $S_{N1}$ (лимитирующему) [41, 153]. Влияние растворителей на реакции, протекающие по механизмам  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ , обсуждалось в разд. 5.5.7.

Позднее с целью учета нуклеофильного содействия растворителей Уинстейн и др. [42] предложили уравнение с 4 параметрами\*

$$\lg(k_A/k_0) = mY + lN \quad (7.15)$$

Здесь  $m$  и  $l$  — параметры субстрата,  $Y$  — параметр ионизирующей способности растворителя,  $N$  — мера нуклеофильности растворителя, причем параметр  $l$  описывает чувствительность субстрата к изменению нуклеофильности растворителя. Это уравнение преобразуется в упрощенное уравнение Уинстейна (7.14), если слагаемое  $lN$  постоянно или вносит пренебрежимо малый вклад. С помощью двух стандартных субстратов, один из которых весьма чувствителен к нуклеофильности растворителя (например, бромметан [43] или метилтозилат [44];  $l=1,00$ ), а на поведение другого (например, трет-бутилхлорида [43] или 2-тозилоксиадамантиана [44];  $l=0,00$  и  $m=1,00$ ) этот параметр практически не влияет, обобщенное уравнение Уинстейна (7.15) было детально проверено Петерсоном и др. [43], а также Шлайером и др. [44]\*\*. Уравнение (7.15) хорошо описывает

\* В первоначальном варианте это уравнение было выражено в частных производных [42]:

$$d \lg k = \left( \frac{\partial \lg k}{\partial Y} \right)_N dY + \left( \frac{\partial \lg k}{\partial N} \right)_Y dN$$

Если частные производные постоянны и равны  $m$  и  $l$  соответственно, то данное уравнение преобразуется в уравнение (7.15).

\*\* Например, параметр нуклеофильности  $N$  в уравнении (7.15) определялся преобразованием этого уравнения и его решением относительно  $N$  с привлечением данных, полученных при экспериментальном изучении сольволиза метилтозилата:

$$N = \lg(k_A/k_0)_{CH_3OTs} - 0,3Y_{OTs}$$

В последнем уравнении  $\lg(k_A/k_0)_{CH_3OTs}$  — логарифм константы скорости сольволиза метилтозилата при 50°C в любом растворителе ( $k_A$ ), отнесенной к константе скорости сольволиза в водном этаноле (80% этанола по объему) ( $k_0$ ). Параметр чувствительности  $m$  сольволиза метилтозилата к ионизирующей спо-

сольволиз таких различных по свойствам субстратов, как метилтозилат и 2-тозилоксиадамантан [44].

Бертли и др. [44, 154] предложили другой вариант уравнения (7.15) с тремя параметрами, один из которых  $Q$  зависит от природы субстрата

$$\lg(k_A/k_0) = (1 - Q) \cdot \lg(k_A/k_0)_{\text{CH}_3\text{OTs}} + Q \cdot \lg(k_A/k_0)_{2\text{-AdOTs}} \quad (7.16)$$

В ряду изученных соединений предельные варианты отражают реакции сольволиза метилтозилата и 2-тозилоксиадамантана, протекающие по механизмам  $S_N2$  (одноступенчатый) и  $S_N1$  (лимитирующий) соответственно. Уравнение (7.16) позволяет оценить, в какой степени изучаемое соединение по своей реакционной способности приближается к метилтозилату ( $S_N2$ ;  $Q=0$ ) или к 2-тозилоксиадамантану ( $S_N1$ ;  $Q=1$ ).

Если сольволиз данного соединения протекает только по механизму  $S_N1$  без нуклеофильного содействия растворителя и анхимерного содействия, то уравнение (7.16) упрощается до выражения

$$\lg(k_A/k_0) = Q \cdot \lg(k_A/k_0)_{2\text{-AdOTs}} = m Y_{\text{OTs}} \quad (7.17)$$

имеющего ту же форму, что и первоначальное уравнение Уинстейна (7.14), если принять, что  $Q$  и  $m$  эквивалентны. В то же время в отличие от уравнения (7.14) в уравнение (7.17) введен другой параметр ионизирующей способности растворителя  $Y_{\text{OTs}}$ , отражающий скорость сольволиза 2-тозилоксиадамантана, причем параметр  $m$  равен единице, если константа скорости сольволиза этого субстрата в любом растворителе ( $k_A$ ) отнесена к константе скорости той же реакции в водном этаноле (80% этанола по объему) ( $k_0$ ) при 25 °C [44, 154, 158]. 2-Тозилокси-

сности  $Y$  растворителя определяли с помощью ряда растворителей с различными  $Y$ , но постоянным  $N$ ; поскольку нуклеофильность уксусной и муравьиной кислот, по-видимому, одинакова, то соответствующая величина  $m=0,3$  для метилтозилата представляется вполне обоснованной для ее использования в уравнении (7.15). Наконец, в силу чрезвычайно большого влияния нуклеофильности растворителя на скорость сольволиза метилтозилата было принято, что параметр  $l$  в данном случае равен 1,00. Параметр  $Y$  этого уравнения определяли путем изучения сольволиза 2-тозилоксиадамантана (а не трет-бутилхлорида) с тем, чтобы все данные были отнесены к одной уходящей группе (OTs). Рассчитанные таким путем величины  $N$  (обозначаемые также  $N_{\text{OTs}}$  [158]) изменяются от  $-5,56$  ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) до  $0,2$  (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) [44, 158].

Основой для расчета другого параметра нуклеофильности растворителей  $N$ , входящего в уравнение (7.15), послужили результаты изучения сольволиза гексафторфосфата триэтилоксония — положительно заряженного субстрата, для которого параметр электрофильности в уравнении (7.15) должен быть минимальным [160]. Этот параметр  $N$  определяли с помощью уравнения

$$N = \lg(k_A/k_0)_{\text{Et}_3\text{O}^{\oplus}} - 0,55 Y^{\oplus}$$

В этом уравнении  $Y^{\oplus} = \lg(k_A/k_0)_{\text{мет-BuSMe}_2^{\oplus}}$  при 50 °C [160].

адамantan представляет собой вторичное производное, но претерпевает сольволиз по механизму  $S_N1$  с константой скорости  $k_c^*$ , причем скоростьопределяющая стадия образования контактной ионной пары осуществляется без заметного содействия растворителя [154]. Параметр ионизирующей способности растворителей  $Y_{OTs}$  отражает изменение скорости сольволиза более чем в  $10^8$  раз, причем сам параметр изменяется от 4,57 в случае трифтороуксусной кислоты до  $-3,74$  в случае трет-бутанола [158]; определенное значение параметра  $Y_{OTs}$  можно приписать даже такому ионизирующему растворителю, как водная серная кислота [159]. Параметр  $Y_{OTs}$  оказался очень полезным при анализе корреляций скорости сольволиза других соединений [153, 154]. Обнаружена, например, линейная зависимость между  $Y_{OTs}$  и логарифмом константы скорости сольволиза 1-тозилоксиадамантиана, а также спектроскопическим параметром полярности растворителя  $E_T(30)$  [158] (см. разд. 7.4). Между  $Y_{OTs}$  и параметром Уинштейна  $Y$  существует *нелинейная* зависимость [158].

Недавнее очень точное экспериментальное определение кинетических параметров убедительно показало, что входящий в уравнение Уинштейна в его первоначальной форме (7.14) параметр  $Y$  можно применять только в тех случаях, когда уходящей группой является хлорид-анион [153, 158—166], что, вероятно, объясняется различной степенью специфической сольватации уходящих групп разными растворителями. Если учесть природу уходящих групп  $X$ , то связать скорость сольволиза различных веществ  $RX$  со скоростью сольволиза стандартного соединения можно с помощью общего уравнения

$$\lg(k_A/k_0)_{RX} = mY_X \quad (7.18)$$

Недавно были определены параметры  $Y_X$  для различных уходящих групп  $X$  (при  $m=1,00$ ) в реакциях сольволиза 1-Х-адамантианов ( $X=Cl$  [153],  $Br$  [153],  $I$  [161], пикрил [162],  $^*SMe_2$  [163]) и 2-Х-адамантианов ( $X=OTs$  [44, 158],  $OSiO_3$  [162, 166],  $OSO_2CF_3=OTf$  [164, 166], пикрил [166]). Определены также параметры  $Y_{OTs}$  в реакции сольволиза 1-тозилоксиадамантиана ( $X=OTs$  [158, 162]) и параметры  $Y_{OTf}$  (характере-

\* Уинштейн предположил, что в реальных ситуациях сольволиз всегда сопровождается или нуклеофильным содействием растворителя (и тогда включает процессы как замещения, так и элиминирования; константа скорости сольволиза, протекающего по такому механизму, обозначается символом  $k_s$ ), или анхимерным содействием (тогда константа скорости обозначается символом  $k_A$ ), а  $k_c$  — константа скорости гипотетической реакции, в которой степень нуклеофильного содействия растворителя и анхимерного содействия приближается к нулю. Под анхимерным содействием (от греческого *anchi+meros*, что означает соседние части) понимают участие соседних групп в стадии ионизации; см., например, реакцию (7.20).

ризирующие уходящую трифторметилсульфогруппу) в реакции сольволиза 7-трифторметилсульфонорборнана [165]. Найденные параметры  $Y_X$  учитывают эффекты специфической сольватации уходящих групп независимо от механизма сольволиза, выводы о котором позволяет сделать изучение кинетики реакций.

В настоящее время имеется достаточно данных, чтобы можно было оценить характер изменения различных параметров  $Y_X$ . Сравнительный анализ этих параметров и обсуждение корреляций между ними даны в работе [166]. Оказалось, например, что относительные скорости  $S_N1$ -сольволиза различных соединений с одной и той же уходящей группой, расположенной в голове мостика, почти не зависят от природы растворителя [167].

В опубликованной совсем недавно работе Абрагама и др. [288] обсуждены параметры Уинштейна  $Y$  и  $N$  и их модификации в рамках линейной зависимости между энергиями сольватации Камлета и Тафта (см. разд. 7.7).

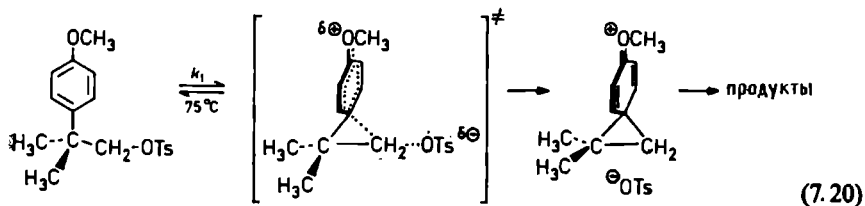
Свэн и др. [45] предложили уравнение (7.19) с четырьмя параметрами, близкое по форме уравнению (7.15)

$$\lg(k_A/k_0) = c_1 d_1 + c_2 d_2 \quad (7.19)$$

Здесь параметры  $d_1$  и  $d_2$  описывают нуклеофильность и электрофильность растворителя соответственно, а  $c_1$  и  $c_2$  — степень чувствительности соединения к этим свойствам растворителя. Как и в рассмотренных выше уравнениях,  $k_0$  — это константа скорости реакции в стандартном растворителе — водном этаноле (80% этанола по объему). Уравнение Свена имеет статистический характер, поскольку в отличие от двухпараметрического уравнения (7.15) ( $m$  и  $l$ ) здесь имеются 4 переменных. С помощью определенных стандартных систем рассчитано множество значений параметров  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , удовлетворяющих большому числу экспериментально найденных констант скорости реакций [45]. Несмотря на то что с помощью уравнения Свена были получены удовлетворительные результаты для большого числа растворителей и субстратов, оно неоднократно подвергалось критике за отсутствие связи между входящими в его состав параметрами и конкретными физико-химическими свойствами компонентов системы [42, 46]. В частности, параметры субстрата  $c_1$  и  $c_2$  не отражают механизма реакций; например, трет-бутилхлориду приписан больший параметр  $c_1$ , чем бромметану, откуда следует, что бромметан (подвергающийся сольволизу по механизму  $S_N2$ ) должен быть менее чувствительным к нуклеофильности растворителя, чем трет-бутилхлорид (сольволизирующийся по механизму  $S_N1$ ).

Для оценки ионизирующей способности растворителей предлагалась также другая модельная система, потенциально обладающая рядом преимуществ по сравнению с реакцией сольволи-

за *трет*-бутилхлорида. Эта модельная система включает сольволиз или деградацию 4-метоксинеофилтозилата при 75 °С, осуществляющуюся, как это показано на схеме (7.20), при анхимерном содействии β-арильной группы [37]. Этот реагент ли-



шен ряда недостатков, свойственных *трет*-бутилхлориду и представляющих известные неудобства в экспериментальных исследованиях. Так, *трет*-бутилхлорид весьма летуч и поэтому взять точную навеску этого вещества непросто; кроме того, он чрезвычайно быстро сольволизуется в высокополярных растворителях, а в негидроксильных растворителях константу скорости его сольволиза обычно определить не удастся. В этой связи Уинстейн и др. [37] предложили в качестве стандартной системы для оценки полярности растворителей (в том числе неполярных и растворителей-НДВС) реакцию сольволиза 4-метоксинеофилтозилата, константу скорости ионизации которого обычно обозначают символом  $k_1$  (см. табл. 7.1) или  $k_{\text{ион}}$ . Параметр\*  $\lg k_1$  (или  $\lg k_{\text{ион}}$ ) эквивалентен параметру  $Y$  для протонных растворителей, но в отличие от последнего его можно определить и для растворителей-НДВС, для которых найти  $Y$  в принципе невозможно (поскольку в таких средах *трет*-бутилгалогениды преимущественно претерпевают дегидрогалогенирование).

Считается, что 4-метоксинеофилтозилат, являясь первичным производным, тем не менее подвергается сольволизу по механизму  $S_N1$  с согласованным анхимерным содействием β-арильной группы без участия нуклеофильных растворителей и «внутреннего возврата» контактной ионной пары [37]. Более сложную картину влияния растворителей на сольволиз β-арилалкилтозилатов предложили Шлайер и др. Они показали, что при сольволизе первичных и вторичных β-арилалкильных производных конкурируют два механизма — с содействием β-арильной группы ( $k_A$ ) и без ее содействия ( $k_S$ ), причем каждый из механизмов приводит к своим продуктам реакции [168]. Причина этого заключается в конкурирующем замещении уходящей группы соседней арильной группой или молекулами растворителя

\* В знак признания научных заслуг Уинстейна Барлетт [47] предложил называть параметр  $\lg k_1$  ( $\lg k_{\text{ион}}$ ) «параметром Уинстейна» и обозначать его символом  $W$ .



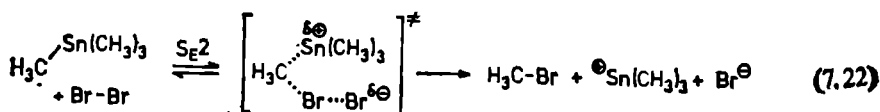
ля. Применяв менее нуклеофильный растворитель или введя в арильную группу электронодонорный заместитель, можно повысить кинетический эффект  $\beta$ -арильной группы. Отсюда следует, что как мере ионизирующей способности растворителей параметру  $\lg k_1$  ( $\lg k_{\text{ион}}$ ) свойственны те же ограничения, что и параметру  $Y$  [см. приведенное выше обсуждение уравнения (7.14)].

В качестве модельных реакций для оценки полярности растворителей применяли не только  $S_N1$ -реакции. Так, Другар и Декроок [48] в качестве параметра полярности растворителей предложили использовать  $\lg k_2$  реакции Меншуткина ( $S_N2$ ) между три-*n*-пропиламино и иодметаном при 20 °С; этот параметр получил обозначение  $\mathcal{P}$  [см. уравнение (7.21)].

$$\mathcal{P} = \lg [k_2 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I}] \quad (7.21)$$

Лассо и Жюнжер [49, 50] определили константу скорости этой реакции в 78 растворителях. Некоторые из довольно большого числа известных параметров  $\mathcal{P}$  приведены в табл. 7.1.

В отличие от параметра  $Y$ , в основе которого лежат кинетические характеристики реакции нуклеофильного замещения, Гиллен и Насильски [51] предложили параметр полярности растворителей, исходя из константы скорости реакции алифатического электрофильного замещения, а именно реакции брома с тетраметилоловом



Вероятно, в полярных растворителях эта реакция протекает через ациклический биполярный активированный комплекс (т. е. по механизму  $S_E2$ ), в то время как в менее полярных средах существенный вклад вносит и механизм с участием циклического активированного комплекса ( $S_F2$ ) [51]. Предложенная этими авторами соответствующая линейная зависимость между энергиями Гиббса выражается уравнением (7.23), в котором  $k_A$  и  $k_0$  — константы скорости реакции (7.22) в данном растворителе  $A$  и ледяной уксусной кислоте соответственно. Последний растворитель является стандартным ( $X=0$  по определению).

$$\lg (k_A/k_0)_1 = \rho X \quad (7.23)$$

Параметр  $X$  характеризует данный растворитель, а параметр  $\rho$  — данную реакцию; по определению для реакции (7.22)  $\rho=1$ . Пока что определены параметры  $X$  только семи растворителей (см. табл. 7.1). Параметры  $X$  и  $Y$  не вполне эквива-

лентны, поскольку электрофильный и нуклеофильный характеры растворителя по-разному влияют на скорость реакции. По-видимому, реакции электрофильного замещения (7.22) способствует взаимодействие нуклеофильного растворителя с уходящей группой  $\text{SnMe}_3$ . В пользу этого предположения говорит корреляция между параметром  $X$  и константами спин-спинового взаимодействия  $^2J(^{117}\text{Sn}, ^1\text{H})$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$   $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$  в соответствующих растворителях, поскольку  $^2J(^{117}\text{Sn}, ^1\text{H})$  можно рассматривать как меру нуклеофильности растворителя по отношению к Sn [51].

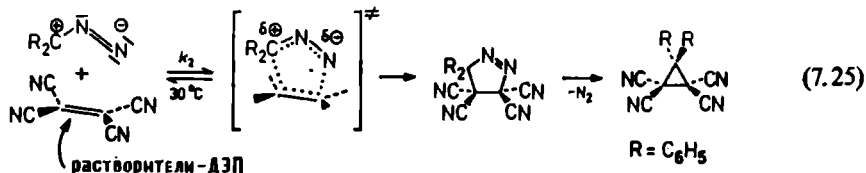
Берсон и др. [52] предложили эмпирический параметр полярности растворителей  $\Omega$ , в основу которого положено заметное (хотя и сравнительно небольшое) влияние растворителей на скорость некоторых реакций [4+2] циклоприсоединения (реакций Дильса—Альдера). Эти исследователи обнаружили зависимость отношения выхода *эндо*-аддукта к выходу *экзо*-аддукта в реакции Дильса—Альдера между цикlopентадиеном и метилакрилатом от природы растворителя, используемого в качестве реакционной среды. Более полярные растворители благоприятствуют повышению выхода *эндо*-аддукта [см. уравнение реакции (5.43) в разд. 5.3.3]. Позднее Прицков и др. [53] показали, что повышение полярности среды приводит не только к увеличению отношения [эндо-аддукт]/[экзо-аддукт], но и к небольшому повышению абсолютной скорости реакции Дильса—Альдера между цикlopентадиеном и производными акриловой кислоты. Природа этих эффектов обсуждена в разд. 5.3.3. Поскольку реакция (5.43) контролируется кинетическими факторами, то отношение [эндо-аддукт]/[экзо-аддукт] эквивалентно отношению констант удельных скоростей соответствующих реакций, поэтому, согласно Берсону [52], параметр  $\Omega$  определяется следующим образом:

$$\lg(k_{\text{эндо}}/k_{\text{экзо}}) = \lg[\text{эндо-аддукт}]/[\text{экзо-аддукт}] \equiv \Omega \quad (7.24)$$

Определены параметры  $\Omega$  14 растворителей, изменяющиеся в диапазоне от 0,445 (триэтиламин) до 0,869 (вода) (см. табл. 7.1). Слабая растворимость реагентов в полярных средах затрудняет нахождение параметра  $\Omega$  других растворителей.

Реакции Дильса—Альдера близки реакции 1,3-биполярного [2+2] циклоприсоединения, на скорость которых растворитель оказывает даже еще меньшее влияние [см. реакцию (5.44) в разд. 5.3.3]. Нагаи и др. [169] нашли, что исключением из этого правила является реакция (7.25) 1,3-биполярного циклоприсоединения между диазодифенилметаном и тетрацианэтиленом (ТЦЭ), осуществляющаяся в неосновном хлороформе в 180 раз быстрее, чем в растворителе-ДЭП 1,2-диметоксиэтане. При повышении основности среды константа скорости этой ре-

акции второго порядка уменьшается. Такой эффект растворителей можно интерпретировать в рамках взаимодействий между основным растворителем-ДЭП и ТЦЭ — мягкой льюисовой кислотой, акцептором  $\pi$ -электронов. Иными словами, в растворителях-ДЭП один из реагентов стабилизируется благодаря специфической сольватации, что и приводит к снижению скорости реакции. Этот факт позволил предложить реакцию (7.25) как стандартную систему и ввести эмпирический параметр  $D_{\pi}$



льюисовой основности растворителей по отношению к мягким акцепторам  $\pi$ -электронов:

$$\lg(k_0/k_A) = D_{\pi} \quad (7.26)$$

В этом уравнении  $k_0$  и  $k_A$  — константы скорости реакции (7.25) при 30 °С в бензоле (стандартный растворитель;  $D_{\pi} = 0$  по определению) и в другом растворителе соответственно [169]. Определены параметры  $D_{\pi}$  34 растворителей [169]. По сравнению с другими эмпирическими параметрами льюисовой основности, определяемыми с помощью довольно жестких льюисовых кислот [например, параметрами  $DN$ ,  $B$  и  $\beta$ , определяемыми по отношению к  $SbCl_5$ ,  $CH_3OD$  и 4-нитрофенолу соответственно; см. уравнения (7.10), (7.34) и (7.51) соответственно], для ароматических растворителей (т. е. мягких доноров электронов) характерны относительно большие параметры  $D_{\pi}$ . Эти параметры успешно применяли при анализе реакций диазодифенилметана с различными мягкими акцепторами  $\pi$ -электронов, в том числе с другими цианалкенами и хинонами [170].

#### 7.4. Спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей

Спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей выведены из зависимости спектров поглощения в ИК-, УФ- и видимом диапазонах, а также спектров ЯМР и ЭПР некоторых стандартных соединений от природы растворителя (см. гл. 6) [1—9]. На возможность использования сольватохромных красителей как индикаторов полярности среды впервые указали Брукер и др. [54] в 1951 г., однако первая достаточно обширная спектроскопическая шкала полярности растворителей была создана лишь в 1958 г. Косовером [5, 55].

В качестве модельного процесса Косовер [5, 55] использовал длинноволновое поглощение, отвечающее переходу с межмолекулярным переносом заряда (МПЗ) в 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодиде. Это соединение проявляет отчетливый отрицательный сольватохромный эффект (его формула и спектр поглощения в УФ и видимом диапазонах приведены на рис. 6.3 в разд. 6.2.1). Переход от пиридинового раствора к метанольному сопровождается гипсохромным сдвигом указанной полосы поглощения на 105 нм. Этот сдвиг обусловлен большей стабилизацией основного электронного состояния (ионной пары) по сравнению с первым возбужденным состоянием (радикальной парой) в более полярных средах. Условия, необходимые для проявления сольватохромного эффекта, в общих чертах уже обсуждались в разд. 6.2.2. Косовер назвал *параметром полярности растворителя*  $Z$  молярную энергию электронного перехода с МПЗ  $E_T$  (выраженную в ккал·моль<sup>-1</sup>) 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида в этом растворителе:

$$E_T \text{ (ккал·моль}^{-1}\text{)} = hc\tilde{\nu}N_A = 2,859 \cdot 10^{-3}\tilde{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)} \equiv Z \quad (7.27)$$

В этом уравнении  $h$  — постоянная Планка,  $\tilde{\nu}$  — волновое число фотона, индуцирующего электронное возбуждение,  $N_A$  — число Авогадро. Например, параметр  $Z$  метанола равен 83,6; это означает, что для перевода 1 моля 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида, растворенного в метаноле, из основного электронного состояния в первое возбужденное состояние необходимо затратить 83,6 ккал энергии\*. Чем сильнее (относительно возбужденного состояния) — менее биполярной радикальной пары) растворитель стабилизирует основное состояние — ионную пару, тем больше энергия электронного перехода, а следовательно, и величина параметра  $Z$ . Большая величина параметра  $Z$  характерна для высокополярных растворителей. Основы применения параметра  $Z$  как меры полярности растворителей обсуждены в разд. 6.2.1 (см. также работы [5, 55, 171, 172]). В работе [171] рассмотрено альтернативное объяснение отрицательного сольватохромного эффекта замещенных пиридинийиодидов.

Параметры  $Z$  изменяются в диапазоне от 94,6 ккал·моль<sup>-1</sup> (вода) до приблизительно 60 ккал·моль<sup>-1</sup> (изооктан). Первоначально были определены параметры  $Z$  21 чистого раствори-

\* Для перевода в единицы СИ можно воспользоваться соотношениями  $1 \text{ ккал·моль}^{-1} = 4,184 \text{ кДж·моль}^{-1}$ ,  $E_T \text{ (кДж·моль}^{-1}\text{)} \text{ или } Z \text{ (кДж·моль}^{-1}\text{)} = = 1,196 \cdot 10^{-2} \tilde{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)}$ . Выбранная для параметра  $Z$  размерность ккал·моль<sup>-1</sup> облегчает его сравнение с энергетическими характеристиками химических реакций и энергией активации, которые в литературе чаще всего выражают в ккал·моль<sup>-1</sup>. Поэтому во избежание недоразумений размерность  $Z$  обычно не переводят в единицы кДж·моль<sup>-1</sup>.

теля и 35 их бинарных смесей [5, 56], а также растворов некоторых электролитов [57] и поверхностно-активных веществ [58]. Затем усилиями других исследователей этот перечень был расширен до 45 чистых растворителей. Гриффитс и Пью [172] определили параметры  $Z$  41 другого чистого растворителя, а также собрали опубликованные ранее данные и рассмотрели связь  $Z$  с другими параметрами полярности растворителей. В табл. 7.2 перечислены параметры  $Z$ , а также некоторые другие спектроскопические параметры полярности растворителей.

Определение параметров  $Z$  связано с рядом серьезных затруднений. Во-первых, непосредственное измерение  $Z$  возможно только в диапазоне от хлороформа ( $Z=63,2$  ккал·моль<sup>-1</sup>) до водного этанола (70% этанола по объему;  $Z=86,4$  ккал·моль<sup>-1</sup>). В высокополярных растворителях длинноволновая полоса поглощения, отвечающая переходу с МПЗ, настолько сильно смещена в сторону более коротких длин волн, что ее перекрывает более интенсивная полоса поглощения пиридиниевого иона, отвечающая переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Поэтому параметр  $Z$  воды определяли экстраполяцией параметров  $Z$  водных ацетона, этанола и метанола на нулевую концентрацию органического компонента с помощью графика зависимости от параметра Уинстейна  $Y$ . Поскольку экстраполяция включала довольно значительный диапазон концентраций, то Гриффитс и Пью [172] сочли необходимым проверить предложенный первоначально для воды параметр  $Z$ , равный 94,6 ккал·моль<sup>-1</sup>; согласно результатам этих исследователей параметр  $Z$  воды имеет меньшую величину (91,8 ккал·моль<sup>-1</sup>). Во-вторых, стандартное соединение — 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодид — нерастворимо во многих неполярных растворителях. Параметры  $Z$  последних удалось рассчитать с помощью более растворимых вспомогательных стандартов — *трет*-бутилоксикарбонил-1-этилпиридинийиодида и пиридиноксида-1 [5, 55].

Величина параметра  $Z$  зависит от температуры и давления. Так, по мере повышения температуры отвечающая переходу с МПЗ полоса поглощения замещенных пиридинийгалогенидов претерпевает гипсохромный сдвиг [59] и соответственно уменьшается параметр  $Z$ , что связано с ослаблением взаимодействий между растворителем и пиридинийгалогенидом при более высокой температуре. Показано, кроме того, что отвечающая переходу с МПЗ полоса поглощения 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида при повышении давления (до 1920 бар) претерпевает батохромный сдвиг в метаноле и этаноле и гипсохромный сдвиг в других растворителях, например в ацетоне и *N,N*-диметилформамиде, что объясняли повышением полярности растворителей (за исключением низших спиртов) при увеличении внешнего давления [60].

Таблица 7.2. Спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей (25 °С; 1013 мбар)  
(растворители расположены в порядке уменьшения полярности)

Растворителя	Z, ккал·моль <sup>-1</sup> [5, 55, 172]	S [65]	$\chi_R$ , ккал·моль <sup>-1</sup> [77]	$\chi_B$ , ккал·моль <sup>-1</sup> [77]	$\Phi$ [79]	G [86]	КССВ ( <sup>14</sup> N), мТл [89]
Вода	94,6	0,1540	—	68,9	0,545	—	1,7175
2,2,2-Трифторэтанол	—	—	—	—	0,475	—	—
2,2,3,3-Тетрафторпропанол-1	86,3	—	—	—	—	—	—
Этиленгликоль	85,1	0,0679	40,4	—	0,295	—	1,6364
Этанол — вода (80 : 20 по объ- ему)	84,8	0,0650	—	—	—	—	—
2-Аминоэтанол	84,4 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—
Метанол	83,6	0,0499	43,1	63,0	0,285	—	1,6210
Формаид	83,3	0,0463	—	—	0,245	—	—
Этанол	79,6	0,0000	43,9	60,4	0,255	—	1,6030
Уксусная кислота	79,2	0,0050	—	—	0,37	—	1,6420
Октанол-2	78,6 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—
Пропанол-1	78,3	—0,0158	44,1	—	—	—	—
Монометилловый эфир диети- легликоля	78,1 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—
N-Метилацетамид	77,9 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—	—
Бутанол-1	77,7	—0,0240	44,5	56,8	—	—	1,6018
Тетрагидротниофеидноксид-1,1	77,5 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—	—
Пропанол-2	76,3	—0,0413	44,5	56,1	0,19	—	1,5973
Пропилкарбионат	72,4 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—

Растворители	Z, ккал·моль <sup>-1</sup> [5, 55, 172]	S [65]	χ <sub>R</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup> [77]	χ <sub>B</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup> [177]	Φ [79]	G [85]	КССВ (°N), мТл [89]
2-Метилпропанол-2	71,3	-0,1047	—	—	0,130	—	1,5860
Ацетонитрил	71,3	-0,1039	45,7	53,7	0,135	93	1,5666
Нитрометан	71,2 <sup>в</sup>	-0,134	44,0	—	—	99	1,5759
Диметилсульфоксид	71,1	—	42,0	—	0,115	—	1,5692
N,N-Диметилформамид	68,4	-0,1416	43,7	51,5	0,135	—	1,5635
N,N-Диметилацетамид	66,9 <sup>б</sup>	—	43,0	—	—	—	—
Иодид три- <i>n</i> -гексил- <i>n</i> -гептил- аммония, расплав (т. пл. 95,7 °С)	66,4 <sup>г</sup>	—	—	—	—	—	—
Ацетон	65,5	-0,1748	45,7	50,1	—	—	1,5527
Нитробензол	—	-0,218	42,6	—	—	100 <sup>в</sup>	—
Диэтиловый эфир диэтиленгли- коля	65,2 <sup>а</sup>	—	—	—	—	—	—
Бензонитрил	65,0 <sup>в</sup>	—	43,3	—	—	—	—
Дихлорметан	64,7	-0,1890	44,9	47,5	—	100	1,5752
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	64,3 <sup>е</sup>	-0,083	—	—	—	—	—
Пиридин	64,0	-0,1970	43,9	50,0	—	94	1,5608
<i>цис</i> -1,2-Дихлорэтилен	63,9 <sup>д</sup>	—	—	—	—	—	—
1,2-Дихлорэтан	63,4 <sup>е</sup>	-0,151	—	—	—	95	1,5655
Хлороформ	63,2	-0,2000	44,2	—	0,095	106	1,5863
Гексаметилфосфотриамид	62,8 <sup>ж</sup>	—	—	—	0,115	—	—
1,1-Дихлорэтан	62,1 <sup>е</sup>	—	—	—	—	—	—
Диметиловый эфир триэтилен- гликоля	61,3 <sup>в</sup>	—	—	—	—	90 <sup>в</sup>	—
Фторбензол	60,2 <sup>д</sup>	—	—	—	—	—	—

Растворители	Z, ккал·моль <sup>-1</sup> (5, 55, 172)	S [85]	Х <sub>R</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup> (77)	Х <sub>B</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup> (77)	Φ [70]	G [85]	КССВ(14N), МТЛ [80]
Ди- <i>n</i> -бутнловый эфир	60,1 <sup>a</sup>	-0,286	48,6	—	—	61	—
<i>o</i> -Дихлорбензол	60,0 <sup>d</sup>	—	—	—	—	—	—
Этилацетат	59,4 <sup>e</sup>	-0,210	47,2	—	—	—	—
Бромбензол	59,2 <sup>d</sup>	-0,164	44,6	—	—	—	1,5479
1,2-Диметоксиэтан	59,1	—	—	—	—	—	1,5424
Этокснбензол (фенетол)	58,9 <sup>b</sup>	—	—	—	—	89 <sup>a</sup>	—
Тетрагндрофуран	58,8 <sup>b</sup>	—	46,6	—	0,10	—	1,5373
Хлорбензол	58,0 <sup>d</sup>	-0,182	45,2	—	—	—	1,5472
2-Метилтетрагндрофуран	55,3	—	—	—	—	—	—
1,4-Дноксан	—	-0,179	48,4	—	0,115	86	1,5452
Диэтиловый эфир	—	-0,277	48,3	—	0,08	64	1,5334
Бензол	54	-0,215	46,9	—	0,02	80	1,5404
Толуол	—	-0,237	47,2	41,7	—	74	1,5347
Дисульфид углерода	—	-0,240	—	—	—	74	1,5289
Тетрахлорметан	—	-0,245	48,7	—	-0,01	69	1,5331
Триэтиламин	—	-0,285	49,3	—	—	62	—
<i>n</i> -Гексан	—	-0,337	50,9	—	0,07	44	1,5134
Циклогексан	—	-0,324	50,0	—	0,035	49	—
Газовая фаза	—	-0,556	—	—	—	0	—

<sup>a</sup> White W. N., Wolfarth E. F., J. Org. Chem. 35, 2196 (1970).

<sup>b</sup> Drago R. S., Hart D. M., Carlson R. L., J. Am. Chem. Soc. 87, 1900 (1965); Drago R. S., Purcell K. F., in Non-Aqueous Solvent Systems, Waddington T. C. (ed.), p. 211ff, Academic Press, London, New York, 1965.

<sup>c</sup> King J. F., Pews R. G., Can. J. Chem. 43, 847 (1965).

<sup>d</sup> Gordon J. E., J. Am. Chem. Soc. 87, 4347 (1965).

<sup>e</sup> Walling C., Wagner P. J., J. Am. Chem. Soc. 86, 3368 (1964).

<sup>f</sup> Emslie P. H., Foster R., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 255 (1965).

<sup>g</sup> Dubois J. E., Bienvenüe A., Tetrahedron Lett. 1966, 1809.



В последнее время параметры  $Z$  широко применяются для установления эмпирических корреляций между полярностью растворителей и другими зависящими от растворителя процессами, в том числе с переходами  $n \rightarrow \sigma^*$  в галогеналканах [61],  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  в 4-метилпентен-3-оне-2 [62],  $\pi \rightarrow \pi^*$  в феноловом голубом [62], переходом с МПЗ в тропилийюдиде [63], а также с многочисленными кинетическими параметрами (в том числе реакций Меншуткина и Финкельштейна [62]). Пиридинийиодидные звенья, включенные в полимерную цепь путем сополимеризации, использовались в качестве сольватохромных датчиков для изучения локальной полярности в синтетических полимерах [173]. Между параметрами  $Z$  и величинами диэлектрической проницаемости растворителей корреляции не обнаружено. Методики определения полярности растворителей с помощью эмпирических параметров, в том числе и параметра  $Z$ , уже включены в некоторые практикумы по физической органической химии [64].

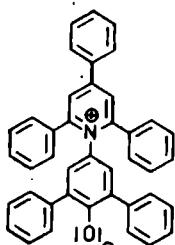
Для описания эффектов растворителей в общем виде Браунштейн предложил уравнение

$$\lg k_A - \lg k_0 = \lg (k_A/k_0) = SR \quad (7.28)$$

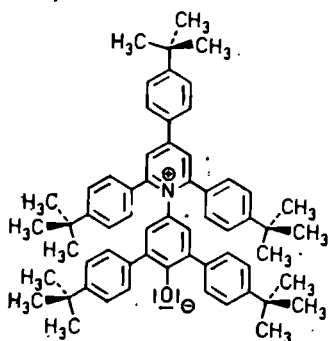
аналогичное уравнению Гаммета (7.6) [65]. В этом уравнении  $k_A$  — константа скорости реакции или равновесного превращения или функция сдвига полосы поглощения в различных растворителях,  $k_0$  — тот же параметр в стандартном растворителе — безводном этаноле ( $S=0,00$  по определению). Параметры  $S$  и  $R$  характеризуют растворитель и характер зависимости измеряемого параметра от природы растворителя соответственно. При выборе стандартного процесса Браунштейн [65] остановился на связанном с МПЗ электронном переходе в том же сольватохромном красителе, который ранее использовал Косовер [55], приписав ему значение  $R=1$ . Установив стандартный растворитель и стандартный процесс, можно рассчитать параметры  $R$  и  $S$  для других реакций и растворителей соответственно. Данные, приведенные в работе Косовера, позволили рассчитать параметры  $S$  для 58 растворителей и параметры  $R$  для 9 реакций. Затем были вычислены 158 параметров  $S$  и 78 параметров  $R$ , в том числе параметры  $R$  для поглощения в УФ-, ИК- и видимом диапазонах, химических сдвигов в спектрах ЯМР, скоростей реакций и положения равновесий [65]. Параметры  $S$  представляют собой статистическое среднее между различными параметрами полярности растворителя, включая  $Z$  и  $Y$ , и, следовательно, не могут быть отнесены к какому-либо конкретному модельному процессу. В принципе такой обобщенный подход весьма интересен, однако многие корреляции, применяющиеся для расчета параметров  $R$  и  $S$ , носят приближенный ха-

рактир. Возможно, что совмещение слишком большого числа различных зависимых от растворителя процессов является чрезмерным упрощением.

Указанные выше затруднения практического характера, возникающие при определении параметров  $Z$ , могут быть преодолены, если в качестве стандартного соединения взять *N*-феноксипиридинийбетановые красители, например соединение 44. Для таких красителей характерен отрицательный сольватохромный эффект полосы поглощения, отвечающей переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  с внутримолекулярным переносом заряда; это соединение уже рассматривалось в разд. 6.2.1, его спектр поглощения в УФ- и видимом диапазонах представлен на рис. 6.2, а величина дипольного момента в основном и возбужденном состояниях указана в табл. 6.1 (соединение 12).



44



45

Димрот и Райхардт [66] предложили параметр полярности растворителей  $E_T(30)$ , основанный на зависимости от растворителя энергии электронного перехода, которому соответствует полоса длинноволнового поглощения сольватохромного *N*-феноксипиридинийбетанового красителя 44 (соединение 30 в работе [66]). В соответствии с уравнением (7.27) параметр  $E_T(30)$  данного растворителя равен энергии электронного перехода (выраженной в ккал·моль<sup>-1</sup>) бетанового красителя 44 в этом растворителе [2, 66—68]. (О переходе к единицам СИ см. подстрочное примечание на стр. 516.) Основное преимущество красителя 44 перед соединением, применявшимся Косовером, заключается в том, что для него зависящая от растворителя полоса поглощения расположена в области более длинных волн, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект в чрезвычайно широком диапазоне — от  $\lambda=810$  нм (дифениловый эфир;  $E_T(30)=35,3$  ккал·моль<sup>-1</sup>) до  $\lambda=453$  нм (вода,  $E_T(30)=63,1$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Поскольку большая часть этого диапазона приходится на видимую область спектра, то с по-

мощью красителя 44 полярность растворителей можно оценить даже визуально. Действительно, раствор соединения 44 имеет красный цвет в метаноле, фиолетовый в этаноле, зеленый в ацетоне, голубой в изоамиловом спирте и желто-зеленый в анизоле [66]. Интересно, что с помощью бинарных смесей растворителей различной полярности можно получить раствор соединения 44 практически любого цвета видимого спектра. До настоящего времени неизвестно другое соединение, гипсохромный сдвиг которого был бы так же велик, как у бетаинового красителя 44; при переходе от раствора 44 в дифениловом эфире к его водному раствору экспериментально наблюдается гипсохромный сдвиг, превышающий 350 нм ( $\Delta E_T$  около 28 ккал·моль<sup>-1</sup> или 117 кДж·моль<sup>-1</sup>). В силу такого исключительно большого индуцированного растворителями смещения полосы поглощения параметр  $E_T(30)$  является очень удобной и чувствительной мерой полярности растворителей, причем большие величины  $E_T(30)$  соответствуют более полярным растворителям. Определены параметры  $E_T(30)$  более 270 чистых органических растворителей [66, 174—176] и большого числа бинарных смесей растворителей [68—72, 124, 177—192]. В табл. 7.3 приведены параметры  $E_T(30)$  индивидуальных растворителей. Эти данные показывают, что величины  $E_T(30)$  известны для большего числа растворителей, чем величины любого другого эмпирического параметра полярности растворителей\*.

Некоторые расхождения между приведенными в табл. 7.3 и опубликованными ранее [66, 174] величинами  $E_T(30)$  объясняются применением более совершенных методов очистки органических растворителей и регистрацией УФ- и видимых спектров сильно разбавленных растворов красителя [175, 176]. Известны параметры  $E_T(30)$  различных бинарных смесей растворителей, в том числе смесей спирты—вода [68, 124, 177—181], простые эфиры—вода [68, 70, 72, 180, 182], полярные растворители-НДВС—вода [68, 70, 178, 180, 181, 183, 184], спирты—спирты [180, 184—186], полярные растворители-НДВС—спирты [183—187] и многие другие [68—72, 124, 177—190]. Изучены также параметры  $E_T(30)$  бинарных смесей ограниченно растворимых друг в друге растворителей [191]. Лангхальс опубликовал обзор, в котором обсуждена полярность бинарных смесей растворителей [192].

Стандартный бетаиновый краситель 44 малорастворим в воде и менее полярных средах и совсем нерастворим в неполярных средах, например в алифатических углеводородах. Для решения проблемы определения параметра  $E_T(30)$  в неполярных

\* В приложении (табл. А.1) представлены физические свойства 100 важнейших органических растворителей, расположенных в порядке уменьшения параметра  $E_T^N$ .

Таблица 7.3. Эмпирические параметры полярности  $E_T(30)$  [уравнение (7.27)] и нормализованные параметры  $E_T^N$  [уравнение (7.29)] для 271 органического растворителя при 25 °С и давлении 1 бар; параметры соответствуют энергии электронного перехода, отвечающего длинноволновой полосе поглощения в УФ- и видимом диапазонах пиридиный-N-феноксидных красителей (44) и (45), обладающих отрицательным сольватохромным эффектом [66, 174—176]

Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> а	$E_T^N$
Тетраметилсилан	(30,7) <sup>б,д,е</sup>	0,000
<i>Алканы и циклоалканы</i>		
2-Метилбутан	(30,9) <sup>б,е</sup>	(0,006) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Пентан	(31,0) <sup>б,е</sup>	(0,009) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Гексан	(31,0) <sup>б,е</sup>	(0,009) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Гептан	(31,1) <sup>б,е</sup>	(0,012) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Октан	(31,1) <sup>б,е</sup>	(0,012) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Нонан	(31,0) <sup>б,е</sup>	(0,009) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Декан	(31,0) <sup>б,е</sup>	(0,009) <sup>б</sup>
<i>n</i> -Додекан	(31,1) <sup>б,е</sup>	(0,012) <sup>б</sup>
Циклогексан	(30,9) <sup>б,е</sup>	(0,006) <sup>б</sup>
<i>цис</i> -Декалин (цис-декагидро- нафталин)	(31,2) <sup>б,е</sup>	(0,015) <sup>б</sup>
<i>Галогеналканы и галогеналкены</i>		
Дихлорметан	40,7 <sup>е</sup>	0,309
Дибромметан	39,4 <sup>з</sup>	0,269
Диодметан	36,5 <sup>з</sup>	0,179
Хлороформ	39,1 <sup>г,д,е</sup>	0,259
Дейтерохлороформ	39,0 <sup>г,д</sup>	0,256
Бромформ	37,7 <sup>д</sup>	0,216
Тетрахлорметан	32,4 <sup>е</sup>	0,052
Бромэтан	37,6 <sup>г,д</sup>	0,213
1,1-Дихлорэтан	39,4 <sup>г,д</sup>	0,269
1,2-Дихлорэтан	41,3 <sup>к</sup>	0,327
1,2-Дибромэтан	38,3 <sup>и</sup>	0,235
1,1,1-Трихлорэтан	36,2 <sup>г,д</sup>	0,170
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	39,4 <sup>к</sup>	0,269
1-Хлорпропан	37,4 <sup>г,д</sup>	0,207
1,3-Дихлорпропан	40,2 <sup>к</sup>	0,293
1,2-Дибромпропан	39,1 <sup>и</sup>	0,259
Хлорциклогексан	36,9 <sup>к</sup>	0,191
1,1-Дихлорэтилен	37,0 <sup>д</sup>	0,194
Трихлорэтилен	35,9 <sup>г,д</sup>	0,160
<i>Алкиларены и галогенарены</i>		
Бензол	34,3 <sup>е,ж</sup>	0,111
Толуол	33,9 <sup>е,ж</sup>	0,099
(Трифторметил)бензол	38,5 <sup>ж</sup>	0,241
1,4-Диметилбензол ( <i>n</i> -ксилол)	33,1 <sup>е</sup>	0,074
1,3,5-Триметилбензол (мезити- лен)	32,9 <sup>ж</sup>	0,068
1,2,3,4-Тетраметилбензол	33,0 <sup>ж</sup>	0,071
Этинилбензол (фенилацетилен)	37,2 <sup>е</sup>	0,201
Циклогексилбензол	34,2 <sup>д</sup>	0,108
Тетралин (1,2,3,4-тетрагидро- нафталин)	33,7 <sup>к</sup>	0,093
Фторбензол	37,0 <sup>ж</sup>	0,194
1,2-Дифторбензол	39,3 <sup>ж</sup>	0,265

Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> а	$E_T^N$
1,3-Дифторбензол	37,3 <sup>ж</sup>	0,204
1,4-Дифторбензол	36,4 <sup>ж</sup>	0,176
1,3,5-Трифторбензол	33,2 <sup>ж</sup>	0,077
Пентафторбензол	38,4 <sup>ж</sup>	0,238
Гексафторбензол	34,2 <sup>ж</sup>	0,108
Хлорбензол	36,8 <sup>ж</sup>	0,188
1,2-Дихлорбензол	38,0 <sup>ж</sup>	0,225
1,3-Дихлорбензол	36,7 <sup>ж</sup>	0,185
1,2,4-Трихлорбензол	36,2 <sup>ж</sup>	0,170
Бромбензол	36,6 <sup>ж</sup>	0,182
1,2-Дибромбензол	37,6 <sup>ж</sup>	0,213
1,3-Дибромбензол	36,5 <sup>ж</sup>	0,179
2,5-Дибром-1-метилбензол	34,7 <sup>ж</sup>	0,123
Иодбензол	36,2 <sup>ж</sup>	0,170
1-Метилнафталин	35,3 <sup>ж</sup>	0,142
1-Хлорнафталин	37,0 <sup>д</sup>	0,194
1-Иоднафталин	36,9 <sup>ж</sup>	0,191
<i>Алифатические и циклоалифатические спирты</i>		
Метанол	55,4 <sup>е</sup>	0,762
Бензиловый спирт	50,4 <sup>л</sup>	0,608
Этанол	51,9 <sup>г.д</sup>	0,654
Этанол — вода (80 : 20 по объему)	53,7 <sup>г.д</sup>	0,710
1-Фенилэтанол	46,7 <sup>л</sup>	0,494
2-Фенилэтанол	49,5 <sup>л</sup>	0,580
2-Цианэтанол	59,6 <sup>м</sup>	0,892
2-Хлорэтанол	55,5 <sup>м</sup>	0,765
2,2,2-Трихлорэтанол	54,1 <sup>к</sup>	0,722
2,2,2-Трифторэтанол	59,8 <sup>е</sup>	0,898
Пропанол-1	50,7 <sup>г.д</sup>	0,617
2,2,3,3-Тетрафторпропанол-1	59,4 <sup>г.д</sup>	0,886
3-Фенилпропанол-1	48,5 <sup>л</sup>	0,549
Пропанол-2	48,4 <sup>е</sup>	0,546
1,1,1,3,3,3-Гексафторпропанол-2	65,3 <sup>е</sup>	1,068
Бутанол-1	50,2 <sup>г.д</sup>	0,602
Бутанол-2	47,1 <sup>г.д</sup>	0,506
2-Метилпропанол-1 (изобу- танол)	48,6 <sup>д</sup>	0,552
2-Метилпропанол-2 (трет-бута- нол)	43,3 (30 °С) <sup>е</sup>	0,389
Пентанол-1	49,1 <sup>д,л</sup>	0,568
Пентанол-2	46,5 <sup>г.д</sup>	0,488
Пентанол-3	45,7 <sup>г.д,м</sup>	0,463
3-Метилбутанол-1 (изоамило- вый спирт)	49,0 <sup>д</sup>	0,565
2-Метилбутанол-2 (трет-амило- вый спирт)	41,1 <sup>м</sup>	0,321
Циклопентанол	47,0 <sup>л</sup>	0,503
Гексанол-1	48,8 <sup>д</sup>	0,559
Циклогексанол	46,9 <sup>д</sup>	0,500
Гептанол-1	48,5 <sup>л</sup>	0,549
3-Этилпентанол-3	38,5 <sup>м</sup>	0,241
2,4-Диметилпентанол-3	40,1 <sup>м</sup>	0,290

Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> ■	$E_T^N$
Октанол-1	48,3 <sup>д</sup>	0,543
3-Этил-2,4-диметилпентанол-3	37,9 <sup>м</sup>	0,222
Деканол-1	47,7 <sup>л</sup>	0,525
Додеканол-1	46,7 <sup>л</sup>	0,494
Пролеи-2-ол-1 (аллиловый спирт)	52,1 <sup>д</sup>	0,660
Пролин-2-ол-1 (пропаргиловый спирт)	(53,0) <sup>в,д</sup>	(0,688) <sup>в</sup>
2-Аминоэтанол	51,8 <sup>г,д</sup>	0,651
2-Аминобутанол-1	50,2 <sup>д</sup>	0,602
1-Аминопропанол-2	50,1 <sup>к</sup>	0,599
2-Метоксизэтанол	52,3 <sup>г,д</sup>	0,667
2-Этоксизэтанол	51,0 <sup>д,к</sup>	0,627
2-( <i>n</i> -Бутокси)этанол	50,2 <sup>д</sup>	0,602
Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	56,3 <sup>г,д</sup>	0,790
Пропандиол-1,2	54,1 <sup>н</sup>	0,722
Пропандиол-1,3	54,9 <sup>о</sup>	0,747
Глицерин (пропантриол-1,2,3)	57,0 <sup>н</sup>	0,812
Бутандиол-1,2	52,6 <sup>к</sup>	0,676
Бутандиол-1,3	52,8 <sup>н</sup>	0,682
Бутандиол-1,4	53,5 <sup>к</sup>	0,704
Бутандиол-2,3	51,8 <sup>к</sup>	0,651
Диэтиленгликоль	53,8 <sup>г,д</sup>	0,713
Триэтиленгликоль	53,5 <sup>г,д</sup>	0,704
Тетраэтиленгликоль	52,2 <sup>д</sup>	0,664
2-(Гидроксиметил)фуран (фуруриловый спирт)	(50,3) <sup>в,д</sup>	(0,605) <sup>в</sup>
2-(Гидроксиметил)тетрагидрофуран	50,3 <sup>д</sup>	0,605
<i>Ароматические спирты (фенолы)</i>		
Фенол	61,4 (40 °С) <sup>п</sup>	0,948
2-Метилфенол ( <i>o</i> -крезол)	52,5 <sup>п</sup>	0,673
3-Метилфенол ( <i>m</i> -крезол)	53,4 <sup>п</sup>	0,701
4-Метилфенол ( <i>p</i> -крезол)	60,8 (40 °С) <sup>р</sup>	0,929
2-Этилфенол	51,0 <sup>п</sup>	0,627
4-Этилфенол	61,2 (40 °С) <sup>п</sup>	0,941
2-Изопропилфенол	50,1 <sup>п</sup>	0,599
2-( <i>трет</i> -Бутил)фенол	49,0 <sup>п</sup>	0,565
4-( <i>n</i> -Бутил)фенол	59,5 <sup>п</sup>	0,889
2,4-Диметилфенол (2,4-ксиленол)	50,8 <sup>п</sup>	0,620
2-Изопропил-5-метилфенол (тимол)	48,9 (40 °С) <sup>п</sup>	0,562
5-Изопропил-2-метилфенол (карвакрол)	51,6 <sup>п</sup>	0,645
2-Хлорфенол	55,4 <sup>п</sup>	0,762
3-Хлорфенол	60,8 <sup>п</sup>	0,929
2-(Метоксикарбонил)фенол (метилсалицилат)	45,4 <sup>п</sup>	0,454
2-(Этоксикарбонил)фенол (этилсалицилат)	44,7 <sup>п</sup>	0,432

Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> в	$E_T^N$
<i>Алифатические, циклоалифатические и ароматические простые эфиры и ацетали</i>		
Диэтиловый эфир	34,5 <sup>е</sup>	0,117
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	34,0 <sup>с</sup>	0,102
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	(33,0) <sup>б,е</sup>	(0,071) <sup>б</sup>
<i>трет</i> -Бутилметиловый эфир	35,5 <sup>д</sup>	0,148
Дибензиловый эфир	36,3 <sup>ж</sup>	0,173
Дифениловый эфир	35,3 (30 °C) <sup>г,д</sup>	0,142
Этилвиниловый эфир	36,2 <sup>д</sup>	0,170
Диметоксиметан	35,8 <sup>д</sup>	0,157
1,2-Диметоксизтан	38,2 <sup>г,д</sup>	0,231
Диметиловый эфир диэтиленгликоля	38,6 <sup>г,д</sup>	0,244
Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	37,5 <sup>г,д</sup>	0,210
Диметиловый эфир триэтиленгликоля	38,9 <sup>г,д</sup>	0,253
Метилоксиран (пропиленоксид)	39,8 <sup>д</sup>	0,281
2-(Хлорметил)оксиран (эпихлоргидрин)	44,5 <sup>д</sup>	0,426
Фуран	36,0 <sup>ж</sup>	0,164
Тетрагидрофуран	37,4 <sup>г,д</sup>	0,207
2-Метилтетрагидрофуран	36,5 <sup>г,д</sup>	0,179
2,5-Диметилтетрагидрофуран (смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров)	35,5 <sup>к</sup>	0,148
1,3-Диоксолан	43,1 <sup>д</sup>	0,383
Тетрагидропиран	36,6 <sup>д</sup>	0,182
3-Метилтетрагидропиран	36,1 <sup>к</sup>	0,167
5-Ацетил-5-метил-1,3-диоксан	41,5 <sup>г,д</sup>	0,333
1,4-Диоксан	36,0 <sup>г,д,е</sup>	0,164
Метоксибензол (анизол)	37,1 <sup>ж</sup>	0,198
Метилфенилсульфан (тиоанизол)	37,0 <sup>ж</sup>	0,194
1,2-Диметоксибензол (вератрол)	38,4 <sup>д</sup>	0,238
Этоксibenзол (фенетол)	36,6 <sup>ж</sup>	0,182
<i>Алифатические, циклоалифатические и ароматические кетоны</i>		
Ацетон	42,2 <sup>г,д</sup>	0,355
Бутанон-2	41,3 <sup>г,д</sup>	0,327
Пентанон-2	41,1 <sup>с</sup>	0,321
Пентанон-3	39,3 <sup>г,д</sup>	0,265
3-Метилбутанон-2 (изопропилметилкетон)	40,9 <sup>г</sup>	0,315
Гексанон-2	40,1 <sup>г</sup>	0,290
3,3-Диметилбутанон-2 ( <i>трет</i> -бутилметилкетон)	39,0 <sup>д</sup>	0,256
4-Метилпентанон-2 (изобутилметилкетон)	39,4 <sup>г,д</sup>	0,269
Гептанон-4	38,9 <sup>у</sup>	0,253
2,4-Диметилпентанон-3 (диизопропилкетон)	38,7 <sup>д</sup>	0,247
Нонанон-5 (ди- <i>n</i> -бутилкетон)	37,5 <sup>с</sup>	0,210

Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> а	$E_T^N$
2,6-Диметилгептанон-4 (дизо- бутилкетон)	38,0 <sup>д</sup>	0,225
Циклопентанон	39,4 <sup>л</sup>	0,269
Циклогексанон	39,8 <sup>г</sup>	0,281
Фенилэтанон (ацетофенон)	40,6 <sup>ж</sup>	0,306
Пентандион-2,4 (ацетилаце- тон)	49,2 <sup>д</sup>	0,571
<i>Карбоновые кислоты и ангидриды карбоновых кислот</i>		
Муравьиная кислота	(54,3) <sup>в,д</sup>	(0,728) <sup>в</sup>
Уксусная кислота	(51,7) <sup>в,д</sup>	(0,648) <sup>в</sup>
Пропионовая кислота	(50,5) <sup>в,д</sup>	(0,611) <sup>в</sup>
Уксусный ангидрид	(43,9) <sup>в,д,ф</sup>	(0,407) <sup>в</sup>
<i>Алифатические и ароматические сложные эфиры</i>		
Метилформиат	45,0 <sup>к</sup>	0,441
Этилформиат	40,9 <sup>д</sup>	0,315
Метилацетат	40,0 <sup>г,д</sup>	0,287
Этилацетат	38,1 <sup>г,д</sup>	0,228
Этилхлорацетат	39,4 <sup>к</sup>	0,269
Винилацетат	38,0 <sup>д</sup>	0,225
<i>n</i> -Пропилацетат	37,5 <sup>д</sup>	0,210
<i>n</i> -Бутилацетат	38,5 <sup>к</sup>	0,241
Триацетат глицерина (триаце- тин)	41,6 <sup>г</sup>	0,336
Метилакрилат	44,5 <sup>д</sup>	0,426
Ацетоуксусный эфир	49,4 <sup>д</sup>	0,577
4-Бутиролактон	44,3 <sup>д</sup>	0,420
Диметилкарбонат	41,1 <sup>д</sup>	0,321
Диэтилкарбонат	37,0 <sup>л</sup>	0,194
1,3-Диоксоланон-2 (этиленкар- боат)	48,6 (40 °С) <sup>д</sup>	0,552
4-Метил-1,3-диоксоланон-2 (пропиленкарбонат)	46,6 <sup>д</sup>	0,491
Этилбензоат	38,1 <sup>д</sup>	0,228
Диметилфталат	40,7 <sup>д</sup>	0,309
<i>Амиды и цианамиды</i>		
Формамид	56,6 <sup>г,д</sup>	0,799
<i>N</i> -Метилформамид	54,1 <sup>г,д</sup>	0,722
<i>N,N</i> -Диметилформамид	43,8 <sup>г,д</sup>	0,404
<i>N,N</i> -Диметилтиоформамид	44,0 <sup>к</sup>	0,410
<i>N</i> -Метилацетамид	52,0 (30 °С) <sup>г,д</sup>	0,657
<i>N,N</i> -Диметилацетамид	43,7 <sup>г,д</sup>	0,401
<i>N,N</i> -Диэтилацетамид	41,4 <sup>к</sup>	0,330
Пирролидинон-2	48,3 <sup>д</sup>	0,543
1-Метилпирролидинон-2	42,2 <sup>г,д</sup>	0,355
1-Метилгексагидроазелинон-2 ( <i>N</i> -метил-ε-капролактам)	41,6 <sup>к</sup>	0,336
<i>N,N</i> -Диметилцианамид	43,8 <sup>к</sup>	0,404
<i>N,N</i> -Диэтилцианамид	43,3 <sup>к</sup>	0,389
<i>N,N</i> -Диизопропилцианамид	42,0 <sup>к</sup>	0,349
Пирролидинкарбонитрил-1 ( <i>N</i> -цианпирролидин)	42,6 <sup>к</sup>	0,367
Пиперидинкарбонитрил-1 ( <i>N</i> -цианпиперидин)	42,1 <sup>в</sup>	0,352



Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> ■	$E_T^N$
Морфолинкарбонитрил-4 (N-цианморфолин)	42,8 <sup>к</sup>	0,373
<i>Производные мочевины</i>		
Тетраметилмочевина	41,0 <sup>г.д</sup>	0,318
Тетраэтилмочевина	43,1 <sup>д</sup>	0,383
N,N,N',N'-Тетраметилгуанидии	39,3 <sup>г.д</sup>	0,265
1,3-Диметилимидазолидинон-2	42,5 <sup>д</sup>	0,364
1,3-Диметилгексагидропиримидинон-2	42,1 <sup>д</sup>	0,352
<i>Алифатические и ароматические нитрилы</i>		
Ацетонитрил (этанонитрил)	45,6 <sup>е</sup>	0,460
Пропанонитрил	43,7 <sup>г.д</sup>	0,401
Акрлонитрил	46,7 <sup>д</sup>	0,494
Бутаонитрил	43,1 <sup>д</sup>	0,383
n-Пентанонитрил (валеронитрил)	42,4 <sup>к</sup>	0,361
(Цианметил) бензол (фенилацетонитрил)	42,7 <sup>ж</sup>	0,370
Бензонитрил (цианбензол)	41,5 <sup>ж</sup>	0,333
<i>Нитроалканы и нитроарены</i>		
Нитрометан	46,3 <sup>г.д</sup>	0,481
Нитроэтан	43,6 <sup>г.д</sup>	0,398
2-Нитропропан (содержащий 3,5% по объему 1-нитропропана)	42,8 <sup>д</sup>	0,373
Нитробензол	41,2 <sup>ж</sup>	0,324
<i>Алифатические, циклоалифатические и ароматические амины</i>		
1,1-Диметилэтиламин (трет-бутиламин)	36,8 <sup>д</sup>	0,188
1,2-Диаминоэтан	42,0 <sup>г.д</sup>	0,349
Диэтиламин	35,4 <sup>г.д</sup>	0,145
Триэтиламин	(32,1) <sup>б,е</sup>	(0,043) <sup>б</sup>
Три-n-бутиламин	(32,1) <sup>б,е</sup>	(0,043) <sup>б</sup>
Пирролидин	39,1 <sup>к</sup>	0,259
Пиперидин	35,5 <sup>г.д</sup>	0,148
Морфолин	41,0 <sup>д</sup>	0,318
Анилин	44,3 <sup>г.д</sup>	0,420
2-Хлоранилин	45,5 <sup>п</sup>	0,457
N-Метиланилин	42,5 <sup>д</sup>	0,364
N,N-Диметиланилин	36,5 <sup>ж</sup>	0,179
<i>Гетероциклические ароматические соединения</i>		
Пиридин	40,5 <sup>е,ж</sup>	0,302
2-Метилпиридин (2-пикколин)	38,3 <sup>г.д</sup>	0,235
3,4-Диметилпиридин (3,4-лутидин)	38,9 <sup>е,ж</sup>	0,253
2,6-Диметилпиридин (2,6-лутидин)	36,9 <sup>ж</sup>	0,191
2,6-Ди-трет-бутилпиридин	34,0 <sup>ж</sup>	0,102
2,4,6-Триметилпиридин (коллидин)	36,4 <sup>ж</sup>	0,176
2-Фторпиридин	42,4 <sup>е,ж</sup>	0,361
2-Хлорпиридин	41,9 <sup>х</sup>	0,346

Растворители	$E_T(30)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	$E_T^N$
3-Бромпиридин	39,7 <sup>е,ж</sup>	0,278
2,6-Дифторпиридин	43,3 <sup>ж</sup>	0,389
Пентафторпиридин	36,3 <sup>ж</sup>	0,173
2-Цианпиридин	44,2 (30 °C) <sup>к</sup>	0,417
Хниолин	39,4 <sup>г,д</sup>	0,269
<i>Фосфорсодержащие соединения</i>		
Триметилфосфат	43,6 <sup>у</sup>	0,398
Триэтилфосфат	41,7 <sup>у</sup>	0,340
Три- <i>n</i> -пропилфосфат	40,5 <sup>у</sup>	0,302
Три- <i>n</i> -бутилфосфат	39,6 <sup>у</sup>	0,275
Гексаметилфосфотриамид	40,9 <sup>г,д</sup>	0,315
Гексаметилфосфотиотриамид	39,5 (30 °C) <sup>к</sup>	0,272
Бис(диметиламид) метилфос- фоновой кислоты	42,3 <sup>д</sup>	0,358
<i>Сернистые соединения</i>		
Серовуглерод (дисульфид угле- рода)	32,8 <sup>е</sup>	0,065
Диметилсульфоксид	45,1 <sup>е</sup>	0,444
N,N,N',N'-Тетраэтилсульфамид	41,0 <sup>к</sup>	0,318
Тиофен	35,4 <sup>ж</sup>	0,145
Тетрагидротиофен	36,8 <sup>к</sup>	0,188
Тетрагидротиофеидноксид-1,1 (сульфолан)	44,0 <sup>д</sup>	0,410
3-Метилтетрагидротиофендиок- сид-1,1 (3-метилсульфолан)	43,0 <sup>к</sup>	0,380
1,3,2-Диоксатриоланоксид-2 (этиленсульфит)	50,0 <sup>к</sup>	0,596
Бис(2-гидроксизтил)сульфан	54,5 <sup>к</sup>	0,735
1-Метилпирролидинтион-2	42,8 <sup>к</sup>	0,373
<i>Другие соединения</i>		
Диоксид углерода (в жидком или надкритическом состоя- нии при 69 бар)	(33,8) (24 °C) <sup>д</sup>	0,096
<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	49,7 <sup>ч</sup>	0,586
Изопропилнитрат	43,1 <sup>д</sup>	0,383
(2S, 3S)-(+)-Бис(диметилами- но)-2,3-диметоксибутан	36,6 <sup>д</sup>	0,182
3-Метилкоксазолидинон-2	45,0 <sup>к</sup>	0,441
Бензоат тетра- <i>n</i> -гексиламмония	44,3 <sup>г,д</sup>	0,420
<i>Вода и тяжелая вода</i>		
Оксид дейтерия (99,75%)	62,8 <sup>д</sup>	0,991
Вода	63,1 <sup>г,д</sup>	1,000

<sup>a</sup> Поскольку в первой публикации Димрота, Райхардта и др. [66] стандартный бетаниновый краситель (44) имел порядковый номер 30, то его молярная энергия перехода была обозначена символом  $E_T(30)$ .

<sup>б</sup> В скобках указаны параметры  $E_T(30)$ , рассчитанные на базе соответствующей молярной энергии перехода более липофильного бетанинового красителя (45) с пятью *трет*-бутильными группами; см. работы [174]<sup>к</sup> и [175, 176]<sup>е,ж</sup>.

Продолжение табл. 7.3

<sup>a</sup> Отмеченные этим индексом и указанные в скобках параметры  $E_T(30)$  рассчитаны исходя из параметров  $Z$  Косовера [55] с помощью корреляционного уравнения  $E_T(30)$  (ккал·моль<sup>-1</sup>) = 0,752 $Z$  (ккал·моль<sup>-1</sup>) - 7,87 ( $n=15$ ,  $r=0,998$ ), предложенного Гриффитсом и Пью [172] на основе величин  $E_T(30)$  и  $Z$  специально подобранных 15 растворителей. Рассчитанные таким путем параметры  $E_T(30)$  представляются достаточно достоверными, однако все же нуждаются в уточнении.

<sup>r</sup> Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann F., Liebigs Ann. Chem., 661, 1 (1963); Dimroth K., Reichardt C., Liebigs Ann. Chem., 727, 93 (1969); Reichardt C., Liebigs Ann. Chem., 752, 64 (1971); Dimroth K., Reichardt C., Fortschr. Chem. Forsch., 11, 1 (1968).

<sup>a</sup> Reichardt C., Harbusch-Görnert E., Liebigs Ann. Chem., 1983, 721.

<sup>e</sup> Laurence C., Nicolet P., Reichardt C., Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, 125.

<sup>\*</sup> Laurence C., Nicolet P., Lucon M., Reichardt C., Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, 1001.

<sup>a</sup> Bekárek V., Juřina J., Coll. Czech. Chem. Commun., 47, 1060 (1982).

<sup>a</sup> Balakrishnan S., Eastal A. J., Austr. J. Chem., 34, 933 (1981).

<sup>k</sup> Reichardt C. и другие, неопубликованные результаты.

<sup>l</sup> Aslam M. H., Collier G., Shorter J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1981, 1572.

<sup>a</sup> Elias H., Dreher M., Neitzel S., Volz H., Z. Naturforsch., Part B 37, 684 (1982).

<sup>a</sup> Kosover E. M., Dodiuk H., J. Am. Chem. Soc., 98, 924 (1976).

<sup>o</sup> Kosover E. M., Dodiuk H., Tanizawa K., Ottolenghi M., Orbach N., J. Am. Chem. Soc., 97, 2167 (1975).

<sup>n</sup> Hormadaly J., Marcus Y., J. Phys. Chem., 83, 2843 (1979).

<sup>p</sup> Hesse K., Hünig S., Liebigs Ann. Chem., 1985, 715.

<sup>c</sup> Ilić Z., Maksimović Z., Reichardt C., Glasnik Hem. Društva Beograd [Bull. Soc. Chim. Beograd], 49, 17 (1984).

<sup>r</sup> Burden A. G., Chapman N. B., Duggua H. F., Shorter J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, 296.

<sup>y</sup> Maksimović Z. B., Reichardt C., Spirić A., Z. Anal. Chem., 270, 100 (1974).

<sup>φ</sup> Beaumont T. G., Davis K. M. C., J. Chem. Soc., Part B, 1968, 1010.

<sup>x</sup> Jeblick W., Schank K., Liebigs Ann. Chem., 1977, 1096.

<sup>ψ</sup> Hyatt J. A., J. Org. Chem., 49, 5097 (1984).

<sup>λ</sup> Langhals H., Fritz E., Mergelsberg I., Chem. Ber., 113, 3662 (1980).

средах в качестве вспомогательного стандартного вещества был предложен более липофильный бетаниновый краситель 45, содержащий пять трет-бутильных заместителей [174]. Хорошая линейная корреляция между параметрами  $E_T$  соединений 44 и 45 позволяет расчетным путем найти параметры  $E_T(30)$  и тех растворителей, в которых краситель 44 нерастворим.

К сожалению, параметры  $E_T(30)$  по определению имеют внесистемную размерность ккал·моль<sup>-1</sup> и их нельзя сочетать с величинами, выраженными в единицах СИ. В связи с этим рекомендовалось применять так называемый нормализованный параметр  $E_T^N$  [174]:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{вода}) - E_T(\text{ТМС})} = \frac{E_T(\text{растворитель}) - 30,7}{32,4} \quad (7.29)$$

(Стандартными растворителями с экстремальными полярностями в данном случае являются вода и тетраметилсилан ТМС).

Следовательно, параметр  $E_T^N$  изменяется в диапазоне от 0,000 (ТМС, наименее полярный растворитель) до 1,000 (вода, наиболее полярный растворитель). Безразмерные параметры  $E_T^N$  органических растворителей также включены в табл. 7.3. Например, указанный в таблице параметр  $E_T^N$  циклогексанола, равный 0,500, свидетельствует о том, что полярность этого растворителя примерно вдвое меньше полярности воды [если в качестве критерия полярности выбраны данные, полученные с помощью стандартного красителя 44].

Основной недостаток параметра  $E_T(30)$  связан с невозможностью определения  $E_T(30)$  кислых растворителей, например карбоновых кислот. Даже следовые количества кислоты вызывают мгновенное изменение окраски красителя 44 или 45 на светло-желтую, что обусловлено протонированием фенольного атома кислорода красителя. В протонированной форме эти красители не поглощают в длинноволновой области спектра и не проявляют сольватохромный эффект. Рассчитать параметры  $E_T(30)$  таких растворителей можно с помощью хорошей корреляции между  $E_T(30)$  и параметрами  $Z$  Косовера, которые известны и для органических кислот. Другой недостаток параметра  $E_T(30)$  обусловлен невозможностью регистрации спектра поглощения бетанинового красителя 44 в газовой фазе как стандартном состоянии.

Перечисленные в табл. 7.3 растворители приближенно можно разделить на 3 группы в соответствии с величинами их параметров  $E_T(30)$  (или  $E_T^N$ ) и характером их специфического взаимодействия с растворенными веществами. Первая группа включает протонные растворители (доноры водородной связи) ( $E_T^N \approx 0,5-1,0$ ), вторая — полярные растворители-НДВС ( $E_T^N \approx 0,3-0,5$ ) и третья — аполярные растворители-НДВС ( $E_T^N \approx 0,0-0,3$ ). Такая классификация растворителей согласуется и с другими их характеристиками (см., например, рис. 3.3 в разд. 3.4).

В силу сравнительно высокой локализации отрицательного заряда на фенольном атоме кислорода стандартного красителя 44\* последний способен к специфическим взаимодействиям типа льюисова кислота — льюисово основание. Поэтому помимо неспецифических взаимодействий между красителем 44 и рас-

---

\* Изучение бромпроизводного бетанинового красителя 44 методом рентгеноструктурного анализа показало, что его молекула не планарна. В различных плоскостях находятся не только 5 периферических фенольных групп, но и пиридиновое и феноксидное кольца, угол между плоскостями которых составляет около  $65^\circ$  [75].

творителем параметр  $E_T(30)$  отражает в основном специфическую льюисову кислотность органических растворителей. С другой стороны, положительный заряд в пиридиновом звене 44 локализован, поэтому молекула 44 не реагирует на изменение льюисовой основности растворителя. Если последнее свойство существенно для данного исследования, то целесообразно воспользоваться специальными эмпирическими параметрами льюисовой основности растворителей (см. разд. 7.7).

Шастрет и др. [193] изучали параметры  $E_T(30)$  многомерными методами статистики. Результаты изучения показали, что параметры  $E_T(30)$  растворителей-НДВС отражают их полярность, поляризуемость и когезию. В другой работе Бекарек и др. анализировали параметры  $E_T(30)$  40 растворителей-НДВС как функции их диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  и показателя преломления  $n_D$ ; согласно результатам этого анализа, на параметры  $E_T(30)$  таких растворителей влияет главным образом функция  $\epsilon_r$  [194].

Между параметрами  $E_T(30)$  бинарных смесей растворителей и составом последних нет простой линейной зависимости [68—72, 124, 177—192]. В большинстве случаев для таких смесей характерны большие или меньшие отклонения от поведения идеальных растворителей. При изменении молярной доли ( $x_2$ ) одного компонента смеси наблюдается монотонное, но не всегда линейное изменение  $E_T(30)$ . Такое поведение типично для некоторых водных спиртов, например водного метанола [68, 124, 177, 178, 181], смесей двух спиртов, например  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [185], смесей двух полярных растворителей-НДВС, например  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{DMCO}$  [185], смесей двух аполярных растворителей-НДВС, например  $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [185].

С другой стороны, добавление небольшого количества полярного растворителя к раствору бетаинового красителя 44 в неполярном растворителе индуцирует непропорционально большой гипсохромный сдвиг и соответствующее необычно большое увеличение  $E_T(30)$ . Это явление объясняется преимущественной или избирательной сольватацией полярного бетаинового красителя более полярным компонентом бинарной смеси растворителей (см. разд. 2.4). Типичными примерами смесей растворителей, в которых осуществляется избирательная сольватация соединения 44, могут служить смеси 1,4-диоксан—вода [68, 124, 177, 178, 180],  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{H}_2\text{O}$  [68, 124, 177], *трет*-BuOH— $\text{H}_2\text{O}$  [180], 2-(*n*-бутокси)этанол— $\text{H}_2\text{O}$  [180],  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  [183], циклогексан—этанол [190],  $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [190]. В таких ситуациях параметр  $E_T(30)$  отражает полярность не всей смеси растворителей в целом, а скорее микрополярность сольватной оболочки на молекулярно-микроскопическом уровне. Отсюда следует, что сольватохромные красители типа соединения 44 мо-

гут служить в качестве средства для изучения избирательной сольватации [192].

Особенно интересный синергический эффект обнаружен в некоторых бинарных смесях растворителей-ДВС и АВС. Например, на графиках зависимостей  $E_T(30)$  бинарных смесей  $(RO)_3PO-CHCl_3$  [68],  $CH_3COCH_3-CHCl_3$  [68, 183],  $CH_3COCH_3-CH_2Cl_2$  [183],  $DMCO-ROH$  ( $R=iso-Pr$ , *tert-Bu*) [185] и  $CH_3CN-ROH$  ( $R=Et$ , *iso-Pr*, *tert-Bu*) [185] от их состава имеются резкие максимумы. Это означает, что такие бинарные смеси более полярны, чем любой из их компонентов! Характер изменения  $E_T(30)$  в таких синергических смесях растворителей можно объяснить специфическим образованием водородных связей между молекулами различных растворителей (например,  $P=O \cdots HCCl_3$ ,  $C=O \cdots HCCl_3$ ,  $S=O \cdots HOR$  и т. д.), в результате чего возникает новая, более полярная система растворителей [68, 184, 187]. Различные экспериментальные данные неоднократно интерпретировались как свидетельство в пользу относительно сильных специфических взаимодействий между ацетоном и хлороформом. Синергическое повышение полярности в смесях\* растворителей-ДВС и АВС может быть особенно интересным с точки зрения влияния природы растворителей на скорости химических реакций.

Согласно Лангхальсу [184, 191, 192, 196], параметр  $E_T(30)$  бинарных смесей растворителей можно достаточно точно описать двухпараметрическим уравнением

$$E_T(30) = E_D \ln(c_p/c^* + 1) + E^{\circ}_T(30) \quad (7.30)$$

В этом уравнении  $c_p$  — молярная концентрация более полярного компонента смеси [т. е. растворителя с бóльшим параметром  $E_T(30)$ ], а  $E^{\circ}_T(30)$  — параметр  $E_T(30)$  индивидуального менее полярного компонента смеси. Символами  $E_D$  («Energiedurchgriff» — «энергетическая проницаемость») и  $c^*$  («Erscheinungskonzentration» — «концентрация появления») обозначены подгочные параметры, причем  $c^*$  — это пороговая концентрация, отвечающая переходной области между двумя основными областями системы. При низкой концентрации более полярного растворителя ( $c^* \gg c_p$ ) уравнение (7.30) можно с хорошим приближением упростить до  $E_T(30) = E_D(c_p/c^*) + E^{\circ}_T(30)$ ; при этом условии параметр  $E_T(30)$  линейно возрастает при повышении молярной концентрации  $c_p$  более полярного растворителя. При высокой концентрации последнего уравнение (7.30) трансформи-

\* Полярность бинарных смесей растворителей с ограниченной взаимной смешиваемостью типа *n*-BuOH — H<sub>2</sub>O и циклогексан — ДМФА [191], как и твердые полимерные смеси (органические стекла) [195], также изучались с помощью сольватохромных зондов типа бетайнового красителя 44. — *Прим. ред.*

руется в уравнение  $E_T(30) = E_D \ln(c_p/c^*) + E^{\circ}_T(30)$  и линейная зависимость устанавливается между  $E_T(30)$  и логарифмом молярной концентрации более полярного растворителя  $c_p$ . Уравнение (7.30) с очень малой погрешностью описывает изменение  $E_T(30)$  в 80 изученных смесях растворителей и, как упоминалось выше, может быть применено даже к более сложным системам растворителей [191, 192].

Следует отметить, что уравнение типа (7.30) успешно применялось для описания влияния солей на скорости реакций, если оно было связано с изменением полярности среды [197] [см. также уравнение (5.99) в разд. 5.4.5]. В растворах электролитов добавляющую соль можно рассматривать как более полярный «соразтворитель» [197].

Зависимость параметра  $E_T(30)$  от состава бинарных смесей растворителей различной полярности можно использовать для спектроскопического (в УФ и видимом диапазонах) количественного определения воды в органических растворителях [68, 192, 198, 199].

В целом для параметров  $E_T(30)$  характерны хорошие, большей частью линейные зависимости от параметров многих других зависящих от растворителя процессов, в том числе скоростей реакций, положения химического равновесия, спектральных характеристик [2]. Опубликованы обзоры, в которых рассмотрено применение параметров  $E_T(30)$  при изучении химической реакционной способности [124, 200—202] и в аналитической химии [203]. Обсуждена возможность использования параметров  $E_T(30)$  при исследовании фотохимических процессов [204, 205]. Чрезвычайно высокая чувствительность  $E_T(30)$  к небольшим изменениям среды обуславливает возможность применения бетаинового красителя 44 как средства для изучения поверхностей раздела между мицеллой и раствором, микроэмульсий и фосфолипидных бислоев, модельных липидных мембран, изоцианидных полимеров с жесткой стержнеобразной молекулярной структурой, параметров удерживания в хроматографии с обращенной фазой (см. стр. 409 и работы [298—302] в гл. 6). Линейная корреляция обнаружена даже между  $E_T(30)$  и стандартной молярной энергией Гиббса переноса хлорид-ионов  $\Delta G^{\circ}(Cl^{\circ}, H_2O \rightarrow S)$ . Кроме того, параметры  $E_T(30)$  использовались для расчета акцепторных чисел  $AN_E$  растворителей, которые не удается определить непосредственно [207] (см. табл. 2.5 в разд. 2.2.6).

Следует отметить, что N-феноксипиридинийбетаиновый краситель 44 реагирует не только на малейшее изменение полярности среды; положение его длинноволновой сольватохромной полосы поглощения зависит также от температуры [73, 175, 180, 208], давления [74, 182, 208], присутствия истинных электроли-





глощения, причем величина этого сдвига зависит от природы электролита, возрастая при повышении его порядка, т. е. при увеличении плотности заряда на катионе [211]. Очевидно, соли влияют на растворы красителя 44 примерно так же, как и другие полярные соединения (в том числе и растворители). Зависимость полярности бинарных смесей электролит — растворитель от их состава количественно описывается примерно так же, как и аналогичная зависимость полярности бинарных смесей двух растворителей [197, 213].

Следует отметить, что полярность среды влияет и на химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР красителя 44 [215, 216] (см. разд. 6.5.1). В наибольшей степени влиянию растворителя подвержены атомы молекулы 44, расположенные по соседству с ее положительным и отрицательным зарядами, что находит свое отражение в химических сдвигах сигналов ЯМР.

Зависимость УФ- и видимых спектров поглощения бетаиновых красителей от природы растворителя, температуры, давления, присутствия электролитов и заместителей свидетельствует о чрезвычайно высокой чувствительности таких соединений к небольшим изменениям в их окружении. В этом отношении их можно сравнить с героиней одной из сказок Г. Х. Андерсена — принцессой на горошине [76]\*. О возможности их применения для установления линейных зависимостей между энергиями Гиббса свидетельствует тот факт, что один и тот же бетаиновый краситель может служить стандартом при определении как кинетических и спектроскопических параметров заместителей (см. рис. 7.1 и 7.2), так и спектроскопических параметров полярности растворителей (см. табл. 7.3).

Другие спектроскопические параметры полярности растворителей на базе спектров поглощения различных стандартных веществ в УФ- и видимом диапазонах, а также спектров флуоресценции предложены Брукером и др. [77], Даном и др. [78], де Майо и др. [217], Дюбуа и др. [79], Мукерджи и др. [218] и Вроной и др. [219], Вальтером и др. [220], Уолтером [81] и Лисом и др. [82], Зелинским и др. [80], Винником и др. [222], Камлетом и Тафтом [84, 84а, 224, 226].

Брукер и др. [77] предложили параметры полярности растворителей  $\chi_R$  и  $\chi_B$ , отражающие зависимость от природы растворителя энергии электронного перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  двух мерополиметиновых красителей (см. табл. 7.2). В основу параметра  $\chi_R$  положен положительный сольватохромный эффект меро-

---

\* Принцесса была настолько чувствительна, что почувствовала горошину в своей постели через 20 матрасов и 20 стеганых пуховых перин. В известном смысле такую чувствительность принцессы можно сравнить с чувствительностью N-феюксиапиридинийбетаинового красителя 44.

цианина (1) (см. табл. 6.1 в разд. 6.2.1; его полоса поглощения смещается в сторону меньших волновых чисел при повышении полярности среды), а параметр  $\chi_v$  отражает энергию перехода другого мероцианинового красителя (соединение 13 в табл. 6.1), проявляющего отрицательный сольватохромный эффект.

Дене и др. [78] предложили применять в качестве индикатора полярности растворителей обладающий положительным сольватохромным эффектом 5-диметиламинопентадиен-2,4-аль-1 (соединение 3 в табл. 6.1); соответствующий параметр полярности обозначен символом *RPM* (от немецкого «Relatives Polaritätsmaß» — мера относительной полярности).

Для оценки полярности поверхностей твердых оксидов (например, силикагеля) де Майо и др. использовали энергию электронного перехода  $n \rightarrow \pi^*$  ( $E_{sp}$ ) спиропиранового цвиттерионного соединения типа соединения [(27a)  $\rightleftharpoons$  (27b)], описанного в разд. 4.4.2 [217].

Дюбуа и др. [79] в качестве меры полярности растворителей предложили параметр  $\Phi$  (прежде обозначавшийся символом  $F$ ), в основу которого положено зависящее от растворителя волновое число полосы поглощения, соответствующей электронному переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в некоторых насыщенных алифатических кетонах:

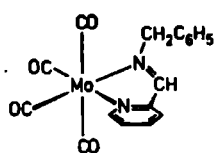
$$\Delta\tilde{\nu}_n^s = \tilde{\nu}^s - \tilde{\nu}^H = \Phi (\tilde{\nu}^H - 32637) - 174 \quad (7.31)$$

Согласно Дюбуа, важной характеристикой растворителя является степень отклонения от единицы тангенса угла наклона прямой, описывающей зависимость  $\tilde{\nu}^s$  (волнового числа полос поглощения различных кетонов в растворителе S) от  $\tilde{\nu}^H$  (волнового числа полос поглощения тех же кетонов в стандартном растворителе *n*-гексане) (см. табл. 7.2).

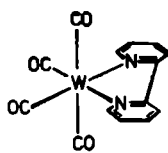
Мукерджи и др. [218], а также Врона и др. [219] для разработки параметра полярности растворителей воспользовались зависимостью от природы растворителя энергии электронного перехода  $n \rightarrow \pi^*$  в устойчивом 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксидам-1 радикале, проявляющем очень сильный сольватохромный эффект. Соответствующие эмпирические величины льюисовой кислотности растворителей, так называемые параметры  $E_B^N$ , определены для 53 чистых органических растворителей и некоторых водных органических растворителей [219].

Влияние растворителей на положение полосы поглощения, соответствующей переходу  $n \rightarrow \pi^*$  в N,N-диметилтиобензамид-S-оксиде, послужило основой для создания [220] параметра  $E_T^{so}$  36 чистых растворителей и трех смесей растворителей с водой; предполагается, что этот параметр особенно полезен для оценки свойств протонных растворителей.

Следует упомянуть также параметр  $E_K$  Уолтера [81] и параметр  $E^*_{MLST}$  Лиса и др. [82]. Основой этих параметров, определенных для довольно большого числа растворителей, служит отрицательный сольватохромный эффект полосы поглощения, отвечающей переходу  $d \rightarrow \pi^*$  с переносом заряда от металла к лиганду в двух комплексных соединениях 46 и 47 металлов 6 периода с нулевой валентностью общей формулы  $M(CO)_4$  (диимин). Убедительное объяснение сольватохромного эффекта, проявляемого комплексными соединениями такого типа, недавно дал Каим и др. [83] (см. также разд. 6.2.1). Опубликован обзор, в котором обсуждается возможность применения сольватохромных комплексов металлов в качестве индикаторов для визуальной оценки полярности растворителей [221].



46



47

При разработке эмпирических параметров полярности растворителей использовали также сольватохромные флуоресцирующие соединения. Так, Зелинский и др. воспользовавшись зависимостью от природы растворителя максимума флуоресценции 4-амино-N-метилфталимида, предложили «универсальную шкалу для оценки эффектов растворителей на электронные спектры органических соединений» [80, 213]. Позднее Винник и др. [222] предложили  $P_y$ -шкалу полярности для 95 растворителей, которая базируется на зависимости от растворителя относительной интенсивности вибронных полос I и III в спектре испускания  $\pi^* \rightarrow \pi$  мономерного пирена (см. разд. 6.2.4). Повышение полярности среды сопровождается существенным ростом интенсивности полосы  $I_1$  вибронного перехода  $0 \rightarrow 0$  относительно интенсивности полосы  $I_{III}$  вибронного перехода  $0 \rightarrow 2$ . Эмпирической мерой полярности растворителей является отношение интенсивностей полос испускания I и III, т. е.  $P_y = I_I/I_{III}$  [222]. Как показали результаты определения  $P_y$  в различных лабораториях, при нахождении точной величины этого параметра возникает ряд затруднений; причины расхождений при определении параметров  $P_y$  обсуждаются в работе [223].

Для оценки параметров  $\beta$  основности растворителей как акцепторов водородной связи (АВС), параметров  $\alpha$  кислотности растворителей как доноров водородной связи (ДВС) и параметров  $\pi^*$  полярности и поляризуемости растворителей, исходя из спектров поглощения сольватохромных соединений в УФ и ви-

димом диапазонов, Камлет, Тафт и др. [84, 84а, 224, 226] предложили и разработали интересный подход, названный ими *методом сольватохромного сравнения*. Для этой цели определяли индуцированное растворителями-АВС\* увеличение сдвига  $\Delta\tilde{\nu}$  в спектрах 4-нитроанилина относительно спектров гомоморфного\*\* N,N-диэтил-4-нитроанилина (соединение 2 в табл. 6.1, разд. 6.2.1). В растворителях-ДВС оба стандартных соединения способны выполнять функции АВС (с участием атома кислорода нитрогруппы), но в растворителях-АВС только 4-нитроанилин может играть роль ДВС. Приняв величину  $\Delta\tilde{\nu}=2800\text{ см}^{-1}$ , отвечающую гексаметилфосфотриамиду (сильному АВС), за стандартную точку отсчета ( $\beta_1=1,00$ ), можно определить параметры  $\beta$  основности (как акцепторов водородной связи) других растворителей-АВС [84]: С помощью этого же метода сольватохромного сравнения, а именно путем определения повышения индуцированного растворителем сдвига  $\Delta\tilde{\nu}$  в спектре 4-нитроанизола относительно бетаинового красителя 44, определены параметры  $\alpha$  кислотности растворителей как ДВС. Приняв величину  $\Delta\tilde{\nu}=6240\text{ см}^{-1}$ , отвечающую метанолу (сильному ДВС) за стандартную точку отсчета ( $\alpha_1=1,00$ ), можно определить параметры  $\alpha$  относительной кислотности (как доноров водородной связи) других растворителей-ДВС [84].

Эти же исследователи предложили параметр  $\pi^*$  полярности и поляризуемости растворителей [84а]. Название этого параметра отражает влияние растворителей на электронный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  в различных нитроароматических соединениях (4-нитроанизоле, N,N-диэтил-3-нитроанилине, 4-метокси- $\beta$ -нитростироле, 1-этил-4-нитробензоле, N-метил-2-нитро-*n*-толуидине, N,N-диэтил-4-нитроанилине и 4-диметиламинобензофеноне). Для создания шкалы параметров  $\pi^*$  сначала использовались эффекты растворителей на отношение величины  $\tilde{\nu}_{\max}$  только указанных семи первичных сольватохромных индикаторов; позднее эта шкала была существенно расширена и уточнена за счет привлечения других сольватохромных индикаторов и анализа соответствующих корреляций методом наименьших квадратов. Таким путем была создана усредненная  $\pi^*$ -шкала полярности и поля-

\* Акцептор водородной связи (АВС) — это соединение, способное присоединять участвующий в водородной связи протон. Следовательно, растворители-АВС являются также донорами электронной пары (ДЭП). Донор водородной связи (ДВС) — это соединение, способное отдавать указанный протон. Следовательно, растворители-ДВС ведут себя как протонные растворители.

\*\* Термин «гоморфный» предложен Брауном и др. [225]. Гоморфными называют соединения, молекулы которых имеют идентичные или близкие геометрические параметры. Так, этан гоморфен метанолу, толуол — фенолу, 4-аминобензолсульфамид — 4-аминобензойной кислоте, а N,N-диэтил-4-нитроанилин — 4-нитроанилину.

ризуемости растворителей, отражающая их относительную способность стабилизировать заряд или биполярную структуру за счет своей диэлектрической проницаемости [84а]. Принято, что нормализованный параметр  $\pi^*$  обычных растворителей изменяется в диапазоне от 0,00 (циклогексан) до 1,00 (диметилсульфоксид). Поскольку нормализованные параметры  $\alpha$  (кислотности растворителей-ДВС) и  $\beta$  (основности растворителей-АВС) также изменяются в диапазоне от 0,00 до 1,00, то тем самым создается возможность для совместного использования всех трех параметров ( $\pi^*$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ ) в уравнениях с несколькими параметрами (см. разд. 7.7).

В табл. 7.4 приведены сольватохромные параметры Камлета — Тафта  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\pi^*$  33 органических растворителей; эти данные заимствованы из опубликованной недавно работы [226], в которой собраны более полные и уточненные сведения.

Параметры  $\pi^*$  определены даже для перфторуглеродородов [227] и газовой фазы [228]. Приведенные в табл. 7.4 величины параметров рассчитаны путем усреднения нормализованных эффектов растворителей в отношении множества зависящих от них свойств различных сольватохромных красителей. Следовательно, эти параметры отражают влияние растворителей не на какой-то определенный сольватохромный краситель, а представляют собой статистически усредненные величины, рассчитанные путем ряда последовательных приближений [226]\*. Сольватохромные параметры Камлета — Тафта применялись в корреляционных уравнениях с одной, двумя и тремя переменными и различными сочетаниями этих параметров; такие уравнения называют *линейными зависимостями энергии сольватации* (ЛЗЭС). К маю 1987 г. опубликована впечатляющая серия работ, включающая более 40 публикаций под общим заглавием

---

\* В литературе неоднократно дискутировалась целесообразность и оправданность применения усредненных и статистически оптимизированных «постоянных» параметров полярности растворителей (например,  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\pi^*$ ) вместо параметров, определяемых экспериментально из одного конкретного и вполне понятного стандартного процесса, зависящего от растворителя [таковы, например, параметры  $Y_{ots}$ ,  $Z$ ,  $E_T(30)$ ]. В пользу параметров второго типа говорят некоторые соображения практического характера. Такие параметры, связанные с конкретным химическим или физическим стандартным процессом, можно легко определить (путем соответствующих достаточно точных измерений) для любых новых растворителей. Напротив, усредненные и статистически оптимизированные параметры растворителей уже не связаны непосредственно с каким-либо стандартным процессом и поэтому недостаточно четко определены. Добавить новые данные к уже существующей шкале параметров непросто, но даже если это удастся, то это может потребовать уточнения и рассчитанных ранее параметров. В этой связи отмечалось, что «лучше изучать с достаточно высокой точностью одну хорошую модель, чем усредненные данные, полученные с помощью нескольких плохих моделей» [237] (см. также работу [153]).

Таблица 7.4. Сольватохромные параметры Камлета — Тафта  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\pi^*$  33 органических растворителей\* [226]

Растворители	$\beta$	$\alpha$	$\pi^*$
Газоная фаза			-1,1
<i>n</i> -Гексан, <i>n</i> -гептан	0,00	0,00	-0,08
Циклогексан	0,00	0,00	0,00
Дихлорметан	0,00	(0,30)	0,82
Хлороформ	0,00	(0,44)	0,58
Тетрахлорметан	0,00	0,00	0,28
Бензол	0,10	0,00	0,59
Толуол (метилбензол)	0,11	0,00	0,54
Хлорбензол	0,07	0,00	0,71
Нитробензол	0,39	0,00	1,01
Пиридин	0,64	0,00	0,87
Диэтиловый эфир	0,47	0,00	0,27
1,4-Диоксан	0,37	0,00	0,55
Тetraгидрофуран	0,55	0,00	0,58
Триэтиламин	0,71	0,00	0,14
Ацетон	0,48	0,08	0,71
Циклогексанон	0,53		0,76
Этилацетат	0,45	0,00	0,55
Этилбензоат	0,41	0,00	0,74
Пропиленкарбонат	0,40	0,00	0,83
Диметилсульфоксид	0,76	0,00	1,00
Сульфоан		0,00	0,98
Ацетонитрил	0,31	0,19	0,75
Гексаметилфосфотриамид	1,05	0,00	0,87
<i>N,N</i> -Диметилформамид	0,69	0,00	0,88
Формамид	(0,55)	0,71	0,97
<i>трет</i> -Бутанол	(1,01)	0,68	0,41
Пропанол-2	(0,95)	0,76	0,48
Пропанол-1		0,78	0,52
Этанол	(0,77)	0,83	0,54
2,2,2-Трифторэтанол	0,00	1,51	0,73
Метанол	(0,62)	0,93	0,60
Уксусная кислота		1,12	0,64
Вода	(0,18) <sup>б</sup>	1,17	1,09

\* Величины параметри и круглых скобках сравнительно менее достоверны.

<sup>б</sup> Указан параметр для мономерной воды; что касается жидкой воды, то более достоверным считается величина  $\beta=0,47$ ; см. работу: Marcus Y., J. Phys. Chem. 91, 4422 (1987) и цитированную и ней работу [4].

«Линейные зависимости энергии сольватации» (части 1 и 41 см. в работах [229] и [230] соответственно); подробнее многопараметрические корреляционные уравнения рассматриваются в разд. 7.7.

Криговский и др. [231, 232] определили аналогичные параметрам  $\beta$  основности растворителей-ABC параметры  $B_{кт}$ , в ос-

нову которых положены зависящие от растворителя свойства только двух сольватохромных соединений — 4-нитроанилина и N,N-диэтил-4-нитроанилина. Позднее Коллинг [233] и Бекарек [234] модифицировали сольватохромные параметры Камлета — Тафта. Так, по данным Бекарека лучшие корреляции достигаются, если применять параметры  $\beta_n$ ,  $\alpha_n$  и  $\pi_n^*$ , представляющие собой частные от деления соответствующих параметров  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\pi^*$  на функцию показателя преломления  $(n^2-1)/(2n^2+1)$ . Такие модифицированные параметры позволяют исключить поляризационный эффект молекул растворителя в сольватной оболочке сольватохромных индикаторов в процессе электронного возбуждения последних. Согласно данным Бекарека, с помощью параметров  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\pi^*$  удается хорошо описать зависимости только некоторых особых спектральных характеристик (например, КСТР в спектрах ЭПР), но в случае других эффектов растворителей лучшие корреляции получены с помощью модифицированных параметров  $\beta_n$ ,  $\alpha_n$  и  $\pi_n^*$  [234]. Камлет, Тафт и Аббуд раскритиковали предложенные Бекареком модифицированные параметры как с теоретической, так и с расчетной точек зрения. Этот факт еще раз говорит о том, что в любых корреляционных уравнениях лучше всего применять непосредственно определяемые сольватохромные параметры [235].

Интересно отметить, что анализ данных об индуцированных растворителями сдвигах полос поглощения (использовавшихся ранее Камлетом и Тафтом для определения параметров  $\pi^*$ ) с помощью статистических методов анализа главных компонентов показал, что для описания таких сдвигов в спектрах изученных сольватохромных соединений необходим не один ( $\pi^*$ ), а два параметра растворителей ( $\theta_{1k}$  и  $\theta_{2k}$ ) [236]. Этот результат вполне понятен, поскольку параметр  $\pi^*$ , как это принято считать, учитывает дипольные и поляризационные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом.

В поисках путей совершенствования метода сольватохромного сравнения Камлета и Тафта [224], а также для устранения свойственных ему некоторых недостатков, в частности иногда невысокой точности в определении параметров, Лоренс и другие предложили метод термосольватохромного сравнения [237—239]. В методе сольватохромного сравнения параметр  $\pi^*$  растворителя S (относительно циклогексана) определяют по батохромному сдвигу  $-\Delta\nu_s$  полосы поглощения, отвечающей переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  стандартного красителя-НДВС (например, 4-нитроанизола). Параметр  $\beta$  того же растворителя определяют по другому батохромному сдвигу  $-\Delta\nu_s$  второго стандартного красителя-ДВС (например, 4-нитрофенола), гомоморфного с первым красителем. Графически зависимость волновых чисел полосы поглощения красителя-ДВС  $i$  от волновых чисел гомо-

морфного ему красителя-НДВС  $j$  в растворителях-НДВС и НАВС выражается стандартной прямой (рис. 7.3).

В силу специфичности взаимодействия между красителем-ДВС и растворителем-АВС точки, отвечающие любым растворителям-АВС, будут располагаться ниже этой прямой: чем выше их основность, тем ниже расположены соответствующие точки. Согласно уравнениям (7.32) и (7.33) соответственно, параметры Камлета — Тафта  $\pi^*$  и  $\beta$  представляют собой среднее из нор-

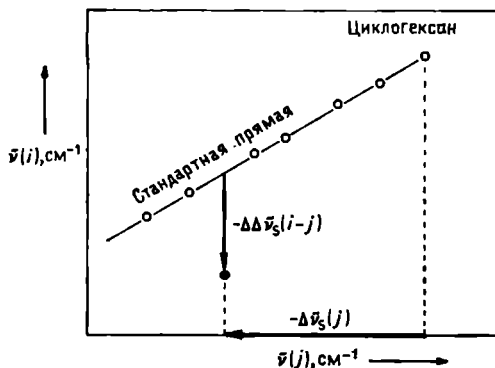


Рис. 7.3. Графическое изображение метода сольватохромного сравнения Лоренса [237]. Стандартная прямая описывается уравнением  $\tilde{\nu}(i) = a_{ij}\tilde{\nu}(j) + b_{ij}$ . Стандартный растворитель — циклогексан; ○ — растворители-НАВС и НДВС; ● — растворитель-АВС.

мализованных величин  $-\Delta\tilde{\nu}_s(j)$  и  $-\Delta\Delta\tilde{\nu}_s(i-j)$  нескольких красителей  $j$  и нескольких пар гомоморфных красителей  $i-j$  (подстрочный индекс СН означает, что данный параметр относится к циклогексану) [237]. Очевидно, что точность определения  $-\Delta\Delta\tilde{\nu}_s(i-j)$  определяется той точностью, с которой установлено положение стандартной прямой (рис. 7.3).

$$-\Delta\tilde{\nu}_s(j) = \tilde{\nu}_s(j) - \tilde{\nu}_{\text{СН}}(j) \quad (7.32)$$

$$-\Delta\Delta\tilde{\nu}_s(i-j) = [a_{ij}\tilde{\nu}_s(j) + b_{ij}] - \tilde{\nu}_s(i) \quad (7.33)$$

Лоренс и др. [237, 238] показали, что некоторые полосы поглощения в спектрах сольватохромных красителей, использовавшиеся ранее Камлетом и Тафтом для определения положения стандартной прямой, обладают зависящей от растворителя и температуры тонкой структурой, что затрудняет определение волнового числа максимума поглощения  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ . Кроме того, применявшиеся красители относятся к числу термосольватохромных, т. е. в их спектрах поглощения волновое число  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  зави-



сит от температуры. Ранее зависимость параметров  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\pi^*$  от температуры не учитывалась.

Наконец, для того чтобы определить положение стандартной прямой (рис. 7.3), необходимо выбрать соответствующие растворители в диапазоне от газовой фазы до наиболее полярных растворителей-НАВС и НДС. Учитывая все указанные затруднения, Лоренс и другие с помощью пар  $i-j$  сольватохромных красителей 4-нитрофенол—4-нитроанизол и 4-нитроанилин— $N,N$ -диметил-4-нитроанилин и тщательно подобранных растворителей-НАВС и НДС уточнили положение стандартных прямых. Эти результаты позволили определить новые параметры полярности и поляризуемости растворителей, а также основности растворителей-АВС, которые авторы считают более корректными, чем соответствующие параметры  $\pi^*$  и  $\beta$  Камлета и Тафта. В частности, представляется вполне вероятным, что параметр  $\beta$  отражает главным образом основность растворителей-АВС по отношению к соединениям-ДВС с группой NH и поэтому не имеет общего характера, как это предполагалось ранее [84].

В других спектроскопических методах оценки относительной полярности растворителей применяют другие стандартные процессы, например зависящие от растворителя характеристики полос поглощения в ИК-спектрах стандартных соединений, отвечающие валентным колебаниям группировок  $X=O$  и  $X-N \dots V$ , где  $X=C, S, N, O$  или  $P$ , а  $V$ —акцептор водородной связи [см. уравнения (6.6) и (6.7) в разд. 6.3]. Для выражения зависимости между полярностью растворителя и частотой указанных полос поглощения Шлайер и др. [85] предложили уравнение (7.34). Если изучаются колебания группировки  $X-N \dots V$ , то

$$\frac{\tilde{\nu}^0 - \tilde{\nu}^S}{\tilde{\nu}^0} = aG \quad (7.34)$$

где  $\tilde{\nu}^0$ —частота колебания в газовой фазе,  $a$  является мерой чувствительности данной полосы поглощения в ИК спектре стандартного соединения к эффектам растворителя, а  $G$ —характеристикой только данного растворителя\*. Поскольку индуцируемые растворителем сдвиги  $\tilde{\nu}_{C=O}$  и  $\tilde{\nu}_{S=O}$  пропорциональны индуцируемым растворителем сдвигам  $\tilde{\nu}_{X-N \dots V}$ , то параметр  $G$  рассчитывают по обусловленным эффектами растворителей сдвигам полос поглощения, которые отвечают валентным коле-

\* Согласно частному сообщению автора этой книги, параметр  $G$  получил такое сокращенное обозначение по имени близкого друга одного из авторов работы [85].

баниям карбонильных групп в *N,N*-диметилформамиде и бензофеноне и сульфонильной группы в диметилсульфоксиде. Для градуировки соответствующей шкалы принято, что дихлорметан имеет параметр  $G=100$  ( $G=0$  в газовой фазе) [85]. Параметры  $G$  ряда органических растворителей приведены в табл. 7.2. Недавно Сомолинос и др. [240] определили параметры  $G$  других растворителей. Изучена взаимосвязь между параметрами  $G$  и другими параметрами полярности растворителей [241].

Кагия и др. [86] определили волновые числа валентных колебаний связей  $O-D$  и  $C=O$  в монодейтерометаноле ( $CH_3OD$ ) и ацетофеноне соответственно в различных растворителях. Взяв бензол в качестве стандартного растворителя, они использовали сдвиг указанных волновых чисел в других растворителях (относительно бензола) как меру их способности принимать и отдавать электронную пару. Приведенные в работе Кагии сведения о волновых числах  $\tilde{\nu}_{MeOD}$  валентного колебания  $O-D$  в  $CH_3OD$  были значительно расширены (до 55 апротонных растворителей) Шортером и др. [87]. Основываясь на результатах Кагии и др. [86], Коппель и Пальм [6] предложили параметр  $B_{MeOD}$  льюисовой основности растворителей, определяемый уравнением

$$B_{MeOD} (\text{см}^{-1}) = \Delta \tilde{\nu}_{OD} = \tilde{\nu}_{MeOD}^0 - \tilde{\nu}_{MeOD} \dots B \quad (7.35)$$

В этом уравнении  $\tilde{\nu}_{MeOD}^0$  и  $\tilde{\nu}_{MeOD} \dots B$  — волновые числа валентных колебаний  $O-D$  в  $CH_3OD$  в газовой фазе ( $\tilde{\nu}_{MeOD}^0 = 2720 \text{ см}^{-1}$  [87]) и в изучаемом растворителе-ABC (B). В работе [87] приведены все найденные в последние годы параметры  $B_{MeOD}$ .

Аналогичный параметр льюисовой основности растворителей  $B_{PhOH}$  предложен Коппелем и Пайю [88], в основе которого лежит индуцированный образованием водородной связи с растворителем-ABC (B) сдвиг полосы валентного колебания  $O-H$  в феноле в тетрахлорметановом растворе. Коппель и Пальм определили параметры  $B_{PhOH}$  для 198 растворителей (в  $CCl_4$   $B_{PhOH} = 0$  по определению). Впоследствии Макитра и др. [242] определили параметры  $B_{PhOH}$  других растворителей. Показано, что существует хорошая корреляция между спектроскопическими параметрами  $B_{PhOH}$  и донорными числами растворителей  $DN$  Гутмана, определяемыми калориметрически [243] [см. уравнение (7.10)].

$$B_{PhOH} = \Delta \tilde{\nu}_{OH}^{CCl_4} = \tilde{\nu}_{PhOH}^{CCl_4} - \tilde{\nu}_{PhOH} \dots B (\text{см}^{-1}) \quad (7.36)$$

Другой интересный ИК спектроскопический параметр льюисовой основности растворителей, в основе которого лежит так на-

зываемый метод *инфракрасного сравнения*, аналогичный методу сольватохромного сравнения Камлета и Тафта [224], предложен недавно Лоренсом и др. [239]. В методе инфракрасного сравнения определяют волновые числа максимумов полос, отвечающих валентным колебаниям связей С=О в двух гомоморфных соединениях  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  и  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  в газовой фазе, а также в растворителях-НДВС и НАВС и таким путем устанавливают стандартную прямую, описываемую уравнением (ср. рис. 7.3)

$$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,1715 \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CH}_3} - 292,8 \quad (7.37)$$

Линейная зависимость свидетельствует о том, что полярность растворителей-НДВС и НАВС одинаково влияет на валентные колебания связей С=О в гомоморфных соединениях, трихлоруксусной кислоте и ее метиловом эфире. В то же время точки, отвечающие  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  в растворителях-АВС (В) располагаются ниже стандартной прямой, описываемой уравнением (7.37). Причиной этого является образование водородных связей типа  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} \cdots \text{B}$ , которые и обуславливают уменьшение волнового числа колебания связи С=О. Далее с помощью уравнения (7.38) рассчитывают индуцированный водородной связью сдвиг волнового числа  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  для данного растворителя-АВС [ср. уравнение (7.33)].

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}} \text{ [вычислено по уравнению (7.37)]} - \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}} \text{ [найдено]} = [1,1715 \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CH}_3} - 292,8] - \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}^{\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}} \quad (7.38)$$

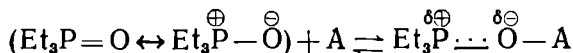
Сдвиг волнового числа  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  [уравнение (7.38)] отражает только влияние основности растворителя-АВС на частоту колебания связи С=О в  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ , а неспецифические эффекты полярности растворителя компенсируются вторым слагаемым (со знаком минус) этого уравнения. Параметры  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  изменяются в диапазоне от  $1,4 \text{ см}^{-1}$  (бензол) до  $27,2 \text{ см}^{-1}$  (триметилфосфат) [239]. Обнаружена корреляция между параметрами  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  и  $\Delta\nu_{\text{O}=\text{H}}$  [уравнение (7.35)], однако зависимость  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  от  $\Delta\nu_{\text{O}=\text{H}}$  линейна только в ряду растворителей одного типа, поэтому графически такие зависимости выражаются различными прямыми в случае сернистых, азотистых, кислородсодержащих и ненасыщенных органических растворителей-АВС [239]. К сожалению, не удастся определить параметры  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  карбонильных растворителей (в силу их недостаточной прозрачности в изучаемом диапазоне длин волн) и более основных растворителей, например воды, ДМСО и ГМФТ (из-за переноса протона и декарбокислирования стандартного соединения).

Для оценки относительной полярности растворителей использовали также данные спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Кнауер и др. [89] определили константы сверхтонкого расщепления  $^{14}\text{N}$  [КСТР( $^{14}\text{N}$ )] в спектрах ЭПР нескольких аминилоксидных радикалов (нитроксидов), например ди-*трет*-бутиламинилоксида, в 31 растворителе. Ранее было известно, что константа изотропного сверхтонкого расщепления  $^{14}\text{N}$  в спектрах ЭПР свободных аминилоксидных радикалов зависит от полярности растворителя (см. табл. 6.5 и разд. 6.4). Поскольку определение КСТР( $^{14}\text{N}$ ) практически во всех растворителях не представляет затруднений, она может оказаться полезной в качестве эмпирического параметра полярности растворителей, особенно в тех случаях, когда определение других параметров затруднено в силу ограниченной растворимости стандартных веществ (для регистрации спектра ЭПР достаточно очень низкой концентрации радикала). Параметры КСТР( $^{14}\text{N}$ ) ди-*трет*-бутиламинилоксидного радикала в ряде растворителей включены в табл. 7.2, а КСТР( $^{14}\text{N}$ ) того же радикала в других растворителях определены Коллингом [244], Реддохом и др. [245], а также Симонсом и др. [246]; в перечисленных работах более детально обсуждена зависимость КСТР( $^{14}\text{N}$ ) от природы растворителя, возможность их применения в качестве параметров полярности растворителей и корреляции между КСТР( $^{14}\text{N}$ ) и другими параметрами растворителей. Обсуждалась также возможность использования в качестве параметра полярности растворителей КСТР( $^{14}\text{N}$ ) в спектрах ЭПР 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксидного-1 (ТМПО) [247, 248] и 4-ацетил-1-метилпиперидинильного [244] свободных радикалов. В работе Кецки и др. [248] КСТР( $^{14}\text{N}$ ) ТМПО критически сравниваются с другими физическими и эмпирическими параметрами растворителей. Оказалось, например, что существуют корреляции между КСТР( $^{14}\text{N}$ ) аминилоксидов и параметрами  $E_T(30)$ , а также акцепторными числами  $A_N$ , но не диэлектрической проницаемостью или дипольными моментами растворителей или их функциями [245, 248].

Тафт и др. [90], а также Гутман и др. [91] предложили интересные параметры растворителей из данных спектроскопии ЯМР. Так, Тафт и др. [90] приняли за параметр полярности растворителей  $P$  изменение химического сдвига  $^{19}\text{F}$  (в  $\text{млн}^{-1}$ ) в спектре ЯМР 4-фторнитрозобензола в данном растворителе относительно химического сдвига того же ядра в стандартном растворителе — циклогексане (см. табл. 6.6 и соответствующее обсуждение в разд. 6.5.1). Параметр  $P$  изменяется в диапазоне от 0,0 (циклогексан) до 2,7 (сульфолан); его определение в самых разнообразных растворителях не представляет затрудне-

ний. По-видимому, величина параметра  $P$  связана со способностью растворителей образовывать специфические комплексы 1:1 с нитрозогруппой стандартного соединения. Опубликованные данные о параметрах  $P$  собраны в работе [92]. Следует отметить также, что Тафт и другие с помощью химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР (трифторметил)бензола и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SF}_5$  изучали неспецифические дипольные взаимодействия с растворителями-ДВС и определяли параметры  $\pi^*$  полярности и поляризуемости протонных растворителей [249].

В дополнение к донорным числам  $DN$  [уравнение (7.10)] Гутман и др. предложили применять в качестве меры льюисовой кислотности растворителей или их электроноакцепторной способности так называемые акцепторные числа  $AN$  [91, 134, 207, 251]. В основу акцепторных чисел положены химические сдвиги  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{испр}}$ ) в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  триэтилфосфиноксида в изучаемых растворителях, отнесенные к  $\delta_{\text{испр}}$  аддукта  $\text{Et}_3\text{PO} \cdots \text{SbCl}_5$  (1:1). Символом  $\delta_{\text{испр}}$  обозначается химический сдвиг  $^{31}\text{P}$ , исправленный с учетом поправок на эффекты концентрации и различия в объемной магнитной восприимчивости.



Параметр  $AN$  данного растворителя  $A$  рассчитывают по отношению к стандартному растворителю  $n$ -гексану с помощью уравнения

$$AN = \frac{\delta_{\text{испр}}(A) - \delta_{\text{испр}}(n\text{-C}_6\text{H}_{14})}{\delta_{\text{испр}}(\text{Et}_3\text{PO} - \text{SbCl}_5) - \delta_{\text{испр}}(n\text{-C}_6\text{H}_{14})} \cdot 100 \quad (7.39)$$

Предельными значениями шкалы параметров  $AN$  являются 0,00 ( $n$ -гексан) и 100,00 ( $\text{Et}_3\text{PO} - \text{SbCl}_5$  в 1,2-дихлорэтане). Экспериментально найдено, что разность  $\delta_{\text{испр}}(\text{Et}_3\text{PO} - \text{SbCl}_5) - \delta_{\text{испр}}(n\text{-C}_6\text{H}_{14})$  равна  $42,58 \text{ млн}^{-1}$ ; с учетом этой величины уравнение (7.39) можно упростить до выражения

$$AN = \frac{\delta_{\text{испр}}(A) - \delta_{\text{испр}}(n\text{-C}_6\text{H}_{14})}{42,58 \text{ млн}^{-1}} \cdot 100 = \Delta\delta_{\text{испр}} \cdot 2,348 \text{ (млн}^{-1}\text{)} \quad (7.40)$$

Акцепторные числа ряда растворителей указаны в табл. 2.5 (разд. 2.2.6) (см. также табл. 6.6 в разд. 6.5.1). Наблюдаемое экспериментально индуцированное растворителем изменение химического сдвига  $^{31}\text{P}$  обусловлено главным образом поляризацией группы  $\text{P}=\text{O}$  за счет взаимодействия с электрофильными растворителями  $A$ , в особенности растворителями-ДВС. Уменьшение электронной плотности на атоме фосфора (т. е.

снижение степени его экранирования) пропорционально силе взаимодействия  $\text{Et}_3\text{PO}$  с растворителем. В растворах протонных кислот  $\text{Et}_3\text{PO}$  превращается в протонированную по атому кислорода триэтилгидроксифосфониевую соль, что сопровождается соответствующим изменением химического сдвига  $^{31}\text{P}$ . Поскольку  $\text{Et}_3\text{PO}$  очень гигроскопичен и поэтому неудобен в экспериментальных исследованиях, рекомендовалось вместо него применять  $(n\text{-Bu})_3\text{PO}$  [250].

Параметры  $AN$  — это безразмерные величины, отражающие льюисову кислотность данного растворителя  $A$  по отношению к льюисовой кислотности  $\text{SbCl}_5$  — стандартного соединения, которое определяет и шкалу донорных чисел. В силу хорошей растворимости триэтилфосфиноксида известны акцепторные числа многих координирующих и некоординирующих растворителей. Параметры  $AN$  особенно полезны для оценки льюисовой кислотности протонных растворителей и кислот. Обнаружены корреляции между акцепторными числами и другими эмпирическими параметрами растворителей, в том числе  $Z$ ,  $E_T(30)$  и  $Y$ , а также многими термодинамическими параметрами сольватации и других зависящих от растворителя процессов [91, 139, 140, 207, 250—253]. Очень хорошие линейные корреляции между  $AN$  и  $Z$  или  $E_T(30)$  показывают, что последний параметр представляет собой меру электрофильности растворителей и поэтому неприменим в случае реакций, зависящих в основном от нуклеофильности растворителей. Линейная зависимость между  $AN$  и  $E_T(30)$  21 растворителя-НДВС настолько точна, что с помощью корреляционного уравнения  $AN_E = 1,29 E_T(30) - 40,52$  можно рассчитать параметры  $AN_E$  по параметрам  $E_T(30)$ , известным для гораздо большего числа растворителей (см. табл. 7.3) [207].

В качестве еще одной меры электрофильности растворителей рекомендовалось использовать химические сдвиги  $^{59}\text{Co}$  в спектрах ЯМР гексацианокобальтата(III) тетра-*n*-бутиламмония  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\text{Co}(\text{CN})_6$  [254]. Водородные связи типа  $^{59}\text{Co} - \text{CN} \cdots \text{HS}$  обуславливают большой сдвиг резонансного сигнала  $^{59}\text{Co}$ , пропорциональный силе этого специфического взаимодействия. Между  $\delta(^{59}\text{Co})$  и  $AN$ , а также  $Y_{\text{отс}}$  существует хорошая линейная зависимость (за исключением воды). Наблюдаемые в водной среде отклонения от линейных зависимостей позволили предположить, что такие спектроскопические параметры растворителей, как  $AN$  и  $\delta(^{59}\text{Co})$ , характеризуют электрофильность «мономерных» растворителей, тогда как кинетические параметры, например  $Y_{\text{отс}}$ , описывают электрофильность «полимерных» растворителей. Характер зависимости  $Y_{\text{отс}}$  от  $\delta(^{59}\text{Co})$  и  $AN$  показывает, что электрофильность «полимерной» воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$  выше электрофильности «мономерной» [254].

## 7.5. Другие эмпирические параметры полярности растворителей

Важной мерой полной молекулярной когезии, отнесенной к единице объема жидкости, является *когезионное давление* (называемое также *плотностью энергии когезии*), которое характеризует количество энергии, связанной со всеми типами межмолекулярных взаимодействий в 1 моле растворителя. Когезионное давление равно молярной энергии испарения растворителя (до газа при нулевом давлении)  $\Delta U_v$ , отнесенной к молярному объему растворителя  $V_m$ ; см. уравнения (3.5) и (5.76) в разд. 3.2 и 5.4.2 соответственно [93, 94]. Когезионное давление связано с *внутренним давлением*  $\pi$  [см. уравнение (3.6) и табл. 3.2 в разд. 3.2].

Гильдебранд и Скотт назвали квадратный корень из когезионного давления параметром растворимости  $\delta$ , поскольку его величина оказалась связанной с растворимостью неэлектролитов (ионогенов) [93, 94]; см. уравнения (2.1) и (5.77) в разд. 2.1 и 5.4.2 соответственно. Все известные в настоящее время параметры  $\delta$  приведены в работах [94, 95], а в табл. 3.3 (разд. 3.2) указаны эти параметры для некоторых наиболее распространенных растворителей. Анализ зависимостей между  $\delta$  и другими параметрами полярности растворителей в большинстве случаев привел лишь к весьма приближенным корреляциям [96, 97, 255, 266]. Поскольку параметры  $\delta$  характеризуют только энергию, затрачиваемую на отделение молекул растворителя друг от друга, то они отражают энергию взаимодействий только между этими молекулами и не обязательно являются мерой энергии взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Хотя некоторые взаимодействия между молекулами растворителя могут быть тем или иным образом связаны с определенными взаимодействиями между растворителем и растворенным веществом, в общем случае параметр  $\delta$  — это мера энергии, необходимой для образования в растворителе полости, которая может затем включить молекулу растворенного вещества. Об этом говорит и тот факт, что по параметрам  $\delta$  растворитель обычно близок к растворимому в нем веществу [93, 94]. На образование таких полостей в органическом растворителе в зависимости от его природы требуется от 20 до 40 кДж·моль<sup>-1</sup> (5—10 ккал·моль<sup>-1</sup>) энергии.

Иногда параметр растворимости Гильдебранда  $\delta$  не вполне корректно использовали в линейных зависимостях между энергиями Гиббса (см., например, работы [96, 97, 226, 255]). Поскольку в линейных зависимостях между энергиями Гиббса зависящие от растворителя параметры растворенного вещества (например,  $\lg K$ ,  $\lg k$ ,  $h\nu$ ) пропорциональны изменению энергии

Гиббса в ходе реакции или в процессе активации ( $\Delta G$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) или энергии возбуждения ( $E_T$ ), то все члены регрессионного уравнения должны иметь размерность энергии [см. уравнения (7.2) и (7.3) в разд. 7.1]. Однако размерность параметра растворимости Гильдебранда  $\delta$  равна квадратному корню из энергии ( $\text{Дж}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2}$ ), поэтому подставлять  $\delta$  в регрессионные уравнения нельзя. Как было показано недавно при изучении возможности включения в многопараметрические регрессионные уравнения выражений, описывающих энергию образования полости в растворителе, в таких случаях вместо параметра  $\delta$  следует применять когезионное давление, равное  $\delta^2$  [256—258].

Показано, что для количественной оценки полярности растворителей особенно удобны методы газо-жидкостной хроматографии, с помощью которой с очень большой точностью удается определить растворяющую способность неподвижной жидкой фазы по отношению к большому числу веществ [98, 99, 259, 260]. Для многих групп соединений типичны определенные зависимости их относительных параметров удерживания от сольватации неподвижной фазы или разделяемых соединений. Универсальным и очень широко применяемым газо-хроматографическим параметром является так называемый индекс удерживания  $I$ , предложенный Ковачем [100]. Шкалу индексов удерживания определяют по максимумам пиков элюируемых индивидуально  $n$ -алканов  $C_nH_{2n+1}$ . Индексы удерживания находят по уравнению

$$I = 100 \frac{\lg V_x - \lg V_n}{\lg V_{n+1} - \lg V_n} + 100n \quad (7.41)$$

где  $V_x$  — удельный объем удерживаемого вещества  $x$ , а  $V_n$  и  $V_{n+1}$  — объемы удерживания двух  $n$ -алканов с  $n$  и  $n+1$  атомами углерода соответственно, причем  $V_n < V_x < V_{n+1}$ . Индекс удерживания не зависит от конструкции газового хроматографа и другого оборудования и определяется только природой вещества  $x$  и неподвижной фазы, а также температурой. Индекс удерживания показывает, вместе с каким  $n$ -алканом будет элюироваться данное вещество; при этом число атомов углерода в молекуле соответствующего  $n$ -алкана умножается на 100. Другими словами, индекс удерживания, равный 800 (или 1100), означает, что данное соединение будет элюироваться вместе с  $n$ -октаном (или  $n$ -ундеканом). Аналогично индекс удерживания 732 показывает, что данное соединение имеет такое же время удерживания, как и гипотетический углеводород с 7,32 атомами углерода.

Ковач и Вайсс [101] использовали индексы удерживания для изучения полярности жидких неподвижных фаз. Если принять, что суммарная энергия Гиббса растворения определяется



работой, затрачиваемой на отделение молекул растворителя друг от друга и образование полостей, а также дисперсионными и полярными факторами и энергией донорно-акцепторного взаимодействия, то сумма последней и энергии дипольного взаимодействия должна быть пропорциональна разности между индексами удерживания растворенного вещества на колонке с данной жидкой фазой  $X$  ( $I_T^X$ ) и стандартной неполярной неподвижной фазой (т. е. углеводородом;  $I_T^{StAp}$ ) при температуре  $T$ . Эту разность  $\Delta I_T^X = I_T^X - I_T^{StAp}$  и предлагалось применять как меру полярности. Если в качестве стандартных полярных фаз взять 1-хлор- и 1-бром-*n*-гексадекан, а в качестве стандартной неполярной неподвижной фазы — *n*-гексадекан, то соответствующий параметр полярности  $\Delta I_{50}^{Cl/Br}$  можно описывать уравнением [101]

$$\Delta I_{50}^{Cl/Br} = I_{50}^{Cl/Br} - I_{50}^H \quad (7.42)$$

В этом уравнении  $I_{50}^{Cl/Br}$  и  $I_{50}^H$  — индексы удерживания на 1-хлор- или 1-бром-*n*-гексадекане и *n*-гексадекане соответственно. Обнаружены хорошие корреляции между  $\Delta I_{50}^{Cl/Br}$  и другими эмпирическими параметрами полярности растворителей, например  $Z$ ,  $E_T(30)$ , а также  $\lg k_1$  сольволиза 4-метоксинеофилтозилата [101].

Роршнайдер предложил другой, более строгий метод оценки полярности на базе индексов удерживания [98, 102]. В этом методе учитывается тот факт, что в общем случае полярность колонки зависит не только от неподвижной фазы, но и от анализируемого соединения. Поэтому полярность неподвижной фазы следует оценивать по отношению к целой группе соединений одновременно, причем эти соединения должны обладать различными донорно-акцепторными свойствами. Для определения индекса удерживания Роршнайдер предложил уравнение (7.43) с десятью параметрами; это уравнение нашло широкое применение в газовой хроматографии [98, 99, 259, 260]. В уравнении

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es \quad (7.43)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  — факторы полярности неподвижной жидкой фазы,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$  и  $s$  — факторы полярности изучаемых веществ. Определив факторы полярности 22 неподвижных фаз по отношению к стандартным соединениям (бензолу, этанолу, бутанону-2, нитрометану и пиридину), а также факторы полярности 30 других соединений, Роршнайдер с очень высокой точностью рассчитал индексы удерживания 660 веществ.

Аналогичным подходом воспользовался Макренойлдс [103]; используя другой набор стандартных соединений, в частности, заменив высоколетучие этанол, бутанон-2 и нитрометан на бу-

танол-1, пентанон-2 и 1-нитропропан, он охарактеризовал в общей сложности более 200 жидких неподвижных фаз с помощью 10 стандартных смесей. Статистическое изучение методом анализа главных компонентов матрицы индексов удерживания Макренойлда показало, что для воспроизведения матрицы экспериментальных данных достаточно трех компонентов [262]. Из этих компонентов один связан с полярностью жидкой фазы, второй определяется практически только свойствами растворенного вещества, а третий связан со специфическими взаимодействиями с участием гидроксильных групп растворенного вещества [262].

Оба описанных метода оценки полярности жидких неподвижных фаз с помощью индексов удерживания нашли довольно широкое применение, в том числе и при изучении других неподвижных фаз [104, 259—261]. В работах [105—107] описаны аналогичные методы оценки полярности растворителей в жидкостной и жидко-твердофазной хроматографии (см. также приложение, разд. А.7 и табл. А.10 и А.11).

## 7.6. Взаимосвязь между различными параметрами полярности растворителей и их применение

Из приведенных в предыдущих разделах данных следует, что существует множество эмпирических параметров растворителей, из которых спектроскопические (сольватохромные) известны для наибольшего числа растворителей (см., например, табл. 7.3). К сожалению, почти ежегодно предлагается новый параметр растворителей, так что в настоящее время их число уже превысило 30\*. В то же время в корреляционном анализе эффектов растворителей более или менее широко применяются всего лишь примерно восемь параметров, а именно  $Y$ ,  $Z$ ,  $E_T(30)$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ ,  $DN$  и  $AN$ . Другие параметры известны лишь для ограниченного числа растворителей, что резко сужает возможную сферу их использования. В экспериментальной химии сейчас более или менее широко применяются около 300 органических растворителей и практически неограниченное число их смесей! Расширению сферы применения большинства параметров растворителей препятствуют особенности соответствующего стандартного процесса, которые обуславливают невозможность определения параметров конкретных (часто очень важных) раст-

---

\* Еще более сложная ситуация сложилась в настоящее время в корреляционном анализе эффектов заместителей, где, по-видимому, известно больше параметров заместителей, чем самих заместителей (по крайней мере, наиболее распространенных). Предлагалось публиковать работы только о таких новых параметрах полярности растворителей, которые обладают существенными преимуществами по сравнению с уже известными [235].

ворителей; такими особенностями стандартного процесса могут быть химические реакции между растворителем и растворенным веществом, плохая растворимость веществ и т. д. Именно по этой причине наиболее полными являются полярности растворителей, базирующиеся на спектроскопических параметрах, определение которых в большинстве сред не представляет затруднений.

В общем случае любой из этих параметров служит более надежной мерой полярности растворителей, чем их диэлектрическая проницаемость или какое-либо иное одно физическое свойство, поскольку эмпирические параметры полнее отражают суммарный эффект всех взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. Применяемые для определения параметров полярности растворителей и зависящие от их природы процессы можно рассматривать как зонды, позволяющие осуществлять только чисто эмпирическое изучение эффектов растворителей. В то же время при дальнейшем использовании эмпирических параметров всегда неявно допускается, что межмолекулярные взаимодействия в стандартной системе (послужившей основой для определения этих параметров) и в изучаемой системе (в которой предполагается оценить эффект растворителя) идентичны. Очевидно, что такое допущение оправдано только тогда, когда стандартная система сходна с изучаемой. Следовательно, в общем случае с помощью одного параметра невозможно описать эффекты растворителей на химические равновесия, скорости реакций и спектральные характеристики. Нельзя рассчитывать и на то, что один параметр будет одинаково полезен при изучении любых зависящих от растворителя процессов, так как любая корреляция между параметром полярности растворителя и влиянием растворителя на данный процесс представляет собой по сути дела сравнение с эффектом растворителя в стандартном процессе. В то же время при сравнении эмпирических параметров растворителей (см. табл. 7.1—7.3), в основе которых лежат стандартные процессы, резко различающиеся по многим характеристикам, в том числе и по энергии, неожиданно обнаруживается, что большинство известных эмпирических параметров растворителей хорошо согласуются друг с другом качественно, а иногда даже и количественно. Так, несмотря на то что при переходе от метанольной среды к углеводородным растворителям разным эмпирическим параметрам соответствует изменение различного количества энергии ( $Z$  около  $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_T(30)$  около  $105 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $-\ln 10 \cdot RT \cdot \lg k_1$  сольволиза 4-метоксинеофилтозилата около  $29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $-\ln 10 \cdot RT \cdot \Omega$  около  $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), все четыре параметра устанавливают примерно одинаковый порядок изменения полярности раствори-

телей. В связи с этим Берсон заметил, что «...в этом отношении ряд растворителей подобен слону, который одинаково легко может поднять и бревно, и орех» [52].

В частности, между параметрами  $E_T(30)$  и некоторыми другими эмпирическими параметрами полярности растворителей существует хорошая корреляция, описываемая уравнением (7.44), в котором  $a$  и  $b$  — коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов:

$$y = aE_T(30) + b \quad (7.44)$$

Такие линейные зависимости между  $E_T(30)$  и 12 другими параметрами полярности растворителей описаны в работе [124]. В качестве примера можно привести удовлетворительную корреляцию между  $E_T(30)$  и  $Z$ , описываемую линейным уравнением (7.45) ( $n=54$  растворителя; коэффициент корреляции  $r=0,978$ ).

$$Z, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,337E_T(30), \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} + 9,80 \quad (7.45)$$

Очень хорошая корреляция между  $Z$  и  $E_T(30)$  15 растворителей использовалась при расчете параметров  $E_T(30)$  на базе параметров  $Z$  кислых растворителей, для которых параметры  $E_T(30)$  непосредственно определить не удается [172]; см. подстрочное примечание «в» в табл. 7.3. Такого же типа корреляция между  $E_T(30)$  и  $AN$  позволяет рассчитать акцепторные числа растворителей, непосредственное определение которых затруднено [207].

Особый интерес представляет корреляция между параметрами  $E_T(30)$  и сольватохромными параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\pi^*$  Камлета — Тафта [84а, 226, 235]. В случае 32 растворителей-НДВС обнаружена удовлетворительная линейная зависимость, описываемая уравнением

$$E_T(30), \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = 14,6(\pi^* - 0,236) + 30,31 \quad (7.46)$$

( $n=32, r=0,972$ ) [226], в котором поправочный член  $\delta$  учитывает различную полярность растворителей ( $\delta=0,0, 0,5$  и  $1,0$  для нехлорированных алифатических, хлорированных алифатических и ароматических растворителей соответственно) (ср. уравнение (7.53) в разд. 7.7). Для группы из 12 так называемых селективных растворителей (алифатических растворителей-НДВС, дипольный момент которых определяется одной функциональной группой) коэффициент  $\delta=0$  и точность линейной корреляции повышаются ( $n=12; r=0,987$ ) [84а].

Если учесть и протонные растворители, то зависимость между  $E_T(30)$  и  $\pi^*$  будет описываться двухпараметрическим уравнением

$$E_T(30), \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = 14,6(\pi^* - 0,236) + 16,5\alpha + 30,31 \quad (7.47)$$

( $n=44$ ), в котором имеется учитывающий кислотность растворителя ДВС коэффициент  $\alpha$ . Подробнее корреляционные уравнения с несколькими параметрами обсуждаются в разд. 7.7. Уравнение (7.47) согласуется с предположением о том, что параметр  $E_T(30)$  является мерой не только полярности и поляризуемости растворителей, но и кислотности растворителей-ДВС (льюисовой кислотности протонных растворителей). В работах [234, 235] описаны попытки найти уточненные корреляции между  $E_T(30)$  и модифицированными параметрами Камлета — Тафта  $\pi_n^*$  и  $\alpha_n$ .

Согласно данным Бекарека и др. [194], зависимость между  $E_T(30)$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  и показателем преломления  $n$  40 алифатических растворителей-НДВС можно описать уравнением (7.48) ( $n=44$ ,  $r=0,958$ ). В этом уравнении  $f(\epsilon_r)$  — функция Кирквуда  $(\epsilon_r-1)/(2\epsilon_r+1)$ , а  $f(\epsilon_r, n^2) = (\epsilon_r-1)(n^2+1)/(2\epsilon_r+1)(2n^2+1)$ . Судя по коэффициентам регрессии,  $f(\epsilon_r)$  вносит основной вклад в параметр  $E_T(30)$  в тех случаях, когда главную роль играют только неспецифические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом [194].

$$E_T(30), \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = 72,02f^2(\epsilon_r) - 29,16f(\epsilon_r, n^2) + 29,87 \quad (7.48)$$

Показано, что корреляции между  $E_T(30)$  и другими эмпирическими параметрами, базирующимися на иных зависящих от растворителя процессах, удивительно точны. Отсюда следует, что спектр поглощения сольватохромного N-феноксипиридиниевого бетаинового красителя (44) отражает суммарный эффект тех же разнообразных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом, что и различные другие зависящие от растворителя химические реакции и спектры поглощения. Представляется весьма вероятным, что оцениваемый параметром  $E_T(30)$  суммарный эффект взаимодействий между растворителем и растворенным веществом является мерой своего рода «усредненной полярности растворителя», которая играет определяющую роль во многих зависящих от растворителя процессах. Как показывает уравнение (7.47), параметр  $E_T(30)$  отражает полярность и поляризуемость растворителей и одновременно кислотность растворителей-ДВС (льюисову кислотность), причем последнее свойство вносит заметный вклад только в случае протонных растворителей-ДВС. В работах [2, 124, 200—203] систематизированы сведения о корреляциях  $E_T(30)$  с параметрами более 100 зависящих от растворителя процессов. Типичные примеры таких корреляций представлены на рис. 7.4—7.6.

На рис. 7.4 графически изображена очень хорошая корреляция между параметрами  $E_T(30)$  и энергиями перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$

в мероцианиновом красителе, образующемся при облучении соответствующего фотохромного бензтиазолспиропирана [108] [о равновесии между близкими по структуре спиропираном (27а) и мероцианином (27б) см. в разд. 4.4.2].

Вывод о линейной структуре мероцианинового красителя сделан на том основании, что ему оказался свойствен отрицательный сольватохромный эффект, типичный для других меро-

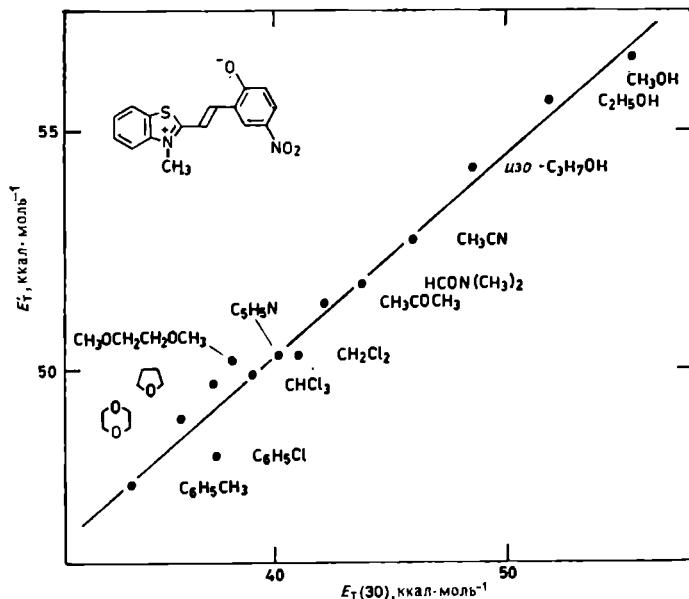


Рис. 7.4. Зависимость между  $E_T(30)$  [66] и энергией перехода  $E_T' \pi \rightarrow \pi^*$  в мероцианиновом красителе [108], описываемая уравнением  $E_T' = 0,42E_T(30) + 33,5$  ( $n=14$ ,  $r=0,986$ ,  $s=0,482$ ).

полиметинов, например N-феноксипиридиновых бетаинов [108]. Представленная на рис. 7.4 зависимость позволяет рассчитать волновое число максимума поглощения мероцианинового красителя в других растворителях, если для последних известны параметры  $E_T(30)$ .

На рис. 7.5 представлена корреляция между параметрами  $E_T(30)$  и скоростью термической рацемизации хирального аллил-*n*-толилсульфоксида; см. уравнение (5.38) в разд. 5.3.2 [109]. Уменьшение скорости этой реакции при повышении полярности растворителя рассматривалось как свидетельство в пользу предложенного механизма с участием менее полярного циклического активированного комплекса (см. соответствующее обсуждение в разд. 5.3.2).

На рис. 7.6 представлен график зависимости  $E_T(30)$  от относительной скорости  $S_{N2}$ -реакции Меншуткина между третичным амином и галогеналканом в растворителях-НДВС. Константы скорости этой реакции заимствованы из работы Абрагама и др. [110].

Сравнив рис. 7.6 и 5.11 (разд. 5.4.3), нетрудно видеть, что корреляция между  $E_T(30)$  и  $\lg(k/k_0)$  несколько лучше, чем меж-

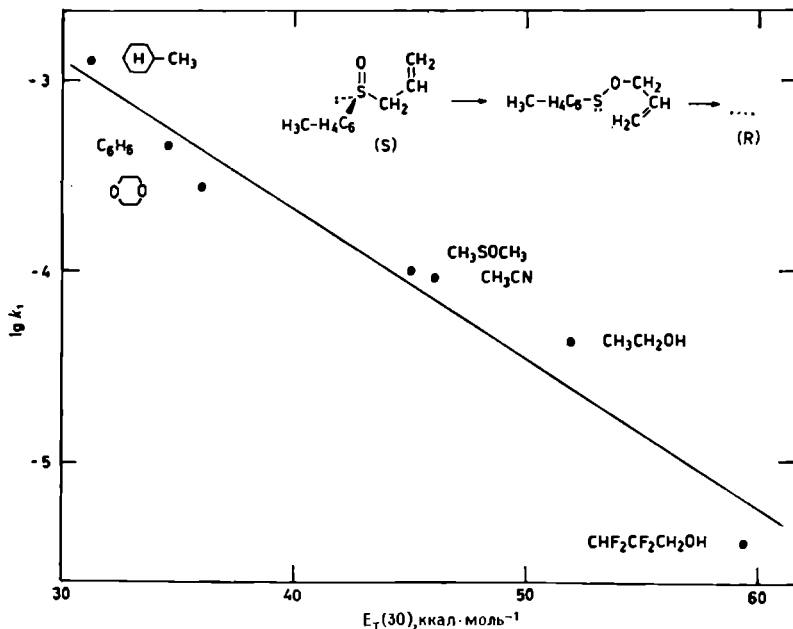


Рис. 7.5. Зависимость между  $E_T(30)$  [66] и  $\lg k_1$  термической рацемизации хирального аллил-*n*-толилсульфоксида при 60,7°C [109] [уравнение (5.38)], описываемая уравнением  $\lg k_1 = -0,078E_T(30) - 0,55$  ( $n=7$ ,  $r=-0,976$ ,  $s=0,222$ ).

ду  $\lg(k/k_0)$  и функцией Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ . Если включить и протонные растворители, то обе указанные корреляции (см. рис. 5.12) будут графически описываться двумя прямыми, одна из которых относится к протонным растворителям, а другая — к растворителям-НДВС. Отсюда следует, что такие корреляции можно использовать для обнаружения специфических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом, например водородных связей.

Утверждалось, что если в данных системах образование водородных связей исключено, а поляризационные эффекты примерно равны или минимальны, то в пределах ряда селективных растворителей (т. е. алифатических растворителей-НДВС,

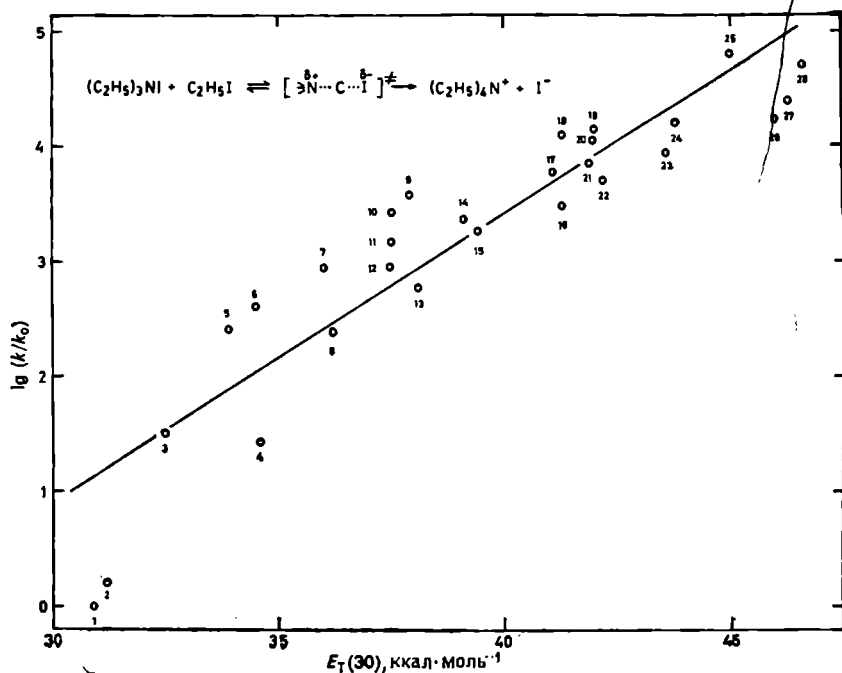


Рис. 7.6. Зависимость между  $E_T(30)$  [66] и  $\lg(k/k_0)$  реакции между триэтил-амином и иодэтаном в апротонных и полярных апротонных растворителях при 25 °С ( $k_0$  — константа скорости в *n*-гексане, в котором реакция протекает с наименьшей скоростью) [110], описываемая уравнением  $\lg(k/k_0) = 0,248E_T(30) - 6,54$  ( $n=28$ ,  $r=0,920$ ). Приведены данные для следующих растворителей: 1 — *n*-гексан, 2 — циклогексан, 3 — тетрачлорметан, 4 — диэтиловый эфир, 5 — толуол, 6 — бензол, 7 — 1,4-диоксан, 8 — 1,1,1-трихлорэтан, 9 — нодбензол, 10 — бромбензол, 11 — хлорбензол, 12 — тетрагидрофуран, 13 — этилацетат, 14 — хлороформ, 15 — 1,1-дихлорэтан, 16 — бутанон-2, 17 — дихлорметан, 18 — ацетофенон, 19 — нитробензол, 20 — бензонитрил, 21 — 1,2-дихлорэтан, 22 — ацетон, 23 — пропионитрил, 24 — *N,N*-диметилформамид, 25 — диметилсульфоксид, 26 — ацетонитрил, 27 — нитрометан, 28 — пропиленкарбонат.

дипольный момент которых определяется одной группой) линейные зависимости существуют между самыми разнообразными спектроскопическими параметрами полярности растворителей, в том числе базирующимися на спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазонах ( $Z$ ,  $S$ ,  $E_T(30)$ ,  $\pi^*$ ,  $\chi_R$ ,  $E_K$ ), спектрах флуоресценции ( $P_f$ ), ИК-спектрах ( $G$ ), спектрах ЭПР [КСТР( $^{14}N$ )], ЯМР  $^{19}F$  ( $P$ ) и  $^{31}P$  ( $AN$ ) [263]. Этот вывод можно считать свидетельством в пользу гипотезы о том, что все перечисленные параметры растворителей действительно описывают свойства растворителей и они практически не зависят от



экспериментальных методов и стандартных соединений, используемых при их определении [263]. Линейные зависимости между указанными эмпирическими параметрами растворителей и дипольными моментами, а также функциями диэлектрической проницаемости растворителей (как таковыми или в сочетании с функциями показателя преломления) показывают, что эти параметры являются мерой полярности и поляризуемости растворителей при условии, что специфические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом исключены.

Метод линейных зависимостей между энергиями Гиббса сольватации также подвергся критике. Изучением сольватохромных эффектов методами корреляционного анализа (путем моделирования диполь-дипольных и индуцированных диполь-дипольных взаимодействий с помощью одного комбинированного параметра) Карр и др. [264] показали, что даже при наличии хороших корреляций коэффициенты регрессии могут быть некорректными и не отвечать изучаемой системе. В связи с этим указывалось, что к интерпретации корреляционных зависимостей сольватохромных эффектов следует относиться с осторожностью [264].

В заключение следует подчеркнуть, что метод линейных зависимостей между энергиями Гиббса до сегодняшнего дня остается наиболее приемлемым для практических расчетов влияния растворителей на скорости реакций, положения равновесий и спектральные характеристики, а также для описания эффектов заместителей в реакциях в растворах. Если понятны причины отклика модельного процесса на смену растворителя, то можно сделать какие-то выводы и относительно конкретного изучаемого процесса. Такой подход к изучению процессов критиковался за чрезмерную эмпиричность. Однако при этом нельзя упускать из вида, что, во-первых, основные постулаты линейных зависимостей между энергиями Гиббса (т. е. аддитивность и возможность разделения эффектов) теоретически вполне приемлемы и, во-вторых, подбор соответствующего стандартного процесса невозможен без его тщательного теоретического изучения, поскольку характер взаимодействий между растворителем и растворенным веществом в модельном и изучаемом процессах должен быть практически одинаковым.

## 7.7. Описание эффектов растворителей с помощью многопараметрических уравнений

Хотя любой конкретный эмпирический параметр из числа рассмотренных в предыдущих разделах может служить достаточно точной мерой полярности растворителей в том смысле, в каком это свойство было определено в разд. 7.1 [1, 3], известно

множество зависящих от растворителя процессов, для которых не удается найти корреляцию с каким-либо одним эмпирическим параметром растворителя. Неоднократно подтверждалось, что понятие о «полярности» растворителя как о какой-то конкретно определяемой и применимой в любых ситуациях характеристике представляет собой чрезмерное упрощение. Сольватирующая способность растворителей, грубо подразделяемая на специфические и неспецифические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, на самом деле является результатом самых разнообразных взаимодействий между их молекулами (см. разд. 2.2). Эффекты растворителей в принципе сложнее, а часто и специфичнее, чем эффекты заместителей, для которых уже давно известны и неоднократно подтверждены линейные зависимости между энергиями Гиббса типа уравнения Гаммета. Для учета двух или более особенностей сольватации применяют многопараметрические уравнения общего вида

$$A = A_0 + bB + cC + dD + \dots \quad (7.49)$$

где  $A$  — зависящая от растворителя физико-химическая характеристика ( $\lg K$ ,  $\lg k$ ,  $h\nu$  и т. д.) в данном растворителе,  $A_0$  — та же характеристика в газовой фазе или в инертном растворителе,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ... — независимые, но взаимодополняющие параметры растворителя, описывающие различные механизмы взаимодействия растворителя с растворенным веществом,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ... — коэффициенты регрессии, описывающие чувствительность характеристики  $A$  к различным механизмам взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Подобные уравнения применимы только к набору данных, включающих большое число соответствующим образом подобранных растворителей, а справедливость уравнения должна проверяться подходящими статистическими методами [14, 15]. Разделение полярности растворителей в зависимости от механизма взаимодействия между растворителем и растворенным веществом представляет собой чисто формальную операцию и не обязательно должно быть теоретически оправданным, поскольку, например, различные взаимодействия могут оказаться тесно взаимосвязанными, т. е. вообще не реализовываться одно независимо от другого. Тем не менее, если удастся осуществить такое разделение, то с помощью вычисленных параметров и многопараметрического уравнения типа (7.49) можно интерпретировать эффекты растворителей и получать определенную информацию о типе и силе взаимодействий вещества с растворителем. Уравнение (7.49) помогает понять причины частых неудач при использовании какого-либо одного параметра растворителя. Действительно, любой конкретный эмпирический

параметр растворителя должен обладать постоянной относительной чувствительностью к каждому из различных механизмов взаимодействия, учитываемых в уравнении (7.49). Поэтому хорошая корреляция будет достигнута только для таких процессов, относительная чувствительность которых к различным механизмам взаимодействия не отличается от чувствительности данного параметра растворителя. Изучению применения многопараметрических уравнений типа уравнения (7.49) для описания влияния растворителей на физические и химические свойства посвящены работы Катрицкого и др. [111], Коппеля и Пальма [6, 112], Камлета и Тафта [84а, 224, 226], Криговского и Фосетта [113], Свэна и др. [265], Майера [266, 251], Догерти [114].

Катрицкий и др. [111] с помощью линейных комбинаций существующих эмпирических параметров изучали различные многопараметрические уравнения. В наиболее удачном варианте использована комбинация параметра  $E_T(30)$  (см. табл. 7.3) с функциями диэлектрической проницаемости и показателя преломления. На базе параметра  $E_T(30)$  и функции Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  предложено уравнение с двумя параметрами, позволяющее описать независимые изменения диполь-дипольных взаимодействий и взаимодействий, обусловленных водородными связями. В основу этого уравнения положено допущение о том, что функция Кирквуда удовлетворительно описывает диполь-дипольные взаимодействия, а параметр  $E_T(30)$  отражает как дипольные взаимодействия, так и взаимодействия между растворенным веществом и растворителем-ДВС. Показано, что это уравнение с двумя параметрами позволяет лучше описать изменения скоростей реакций, положения равновесий и спектральные характеристики; отсюда следует также, что взаимодействия между растворителем и растворенным веществом в основном, переходном или возбужденном состояниях могут осуществляться по различным механизмам [111].

Коппель и Пальм [6, 112] предложили более строгий подход, основанный на полном описании всех взаимодействий между растворенным веществом и растворителем, включающем как неспецифические, так и специфические эффекты. Предложенное ими общее уравнение с четырьмя параметрами (7.50) связывает изменение данной характеристики процесса  $A$  с двумя неспецифическими ( $Y$  и  $P$ ) и двумя специфическими ( $E$  и  $B$ ) параметрами растворителя:

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB \quad (7.50)$$

В уравнении (7.50)  $A$  и  $A_0$  имеют тот же смысл, что и в уравнении (7.49); по определению в газовой фазе  $A$  равно  $A_0$ .

Неспецифические параметры  $Y^*$  и  $P$  отражают поляризацию и поляризуемость молекул растворителя в соответствии с классической электростатической теорией. Специфические параметры  $E$  и  $B$  описывают льюисову кислотность (электрофильную сольватирующую способность) и льюисову основность (нуклеофильную сольватирующую способность) растворителя соответственно, а  $y$ ,  $p$ ,  $e$  и  $b$  — соответствующие коэффициенты регрессии, характеризующие чувствительность характеристики  $A$  к четырем различным параметрам растворителей. В основу параметра  $Y$  положена диэлектрическая проницаемость в виде функции Кирквуда  $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$  или функции молярной поляризации  $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$ . В параметре поляризуемости  $P$  использованы функции показателя преломления (для  $D$ -линии натрия)  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  или  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ . В полезном диапазоне чисел две пары функций приблизительно коллинеарны и выбор между двумя функциями  $f(\epsilon_r)$  и двумя функциями  $f(n^2)$  в большой степени произволен.

Параметр льюисовой кислотности  $E$  [уравнение (7.51)] базируется на рассмотренном в разд. 7.4 (см. табл. 7.3) параметре  $E_T(30)$ , исправленном путем вычитания вклада неспецифических эффектов и отнесенном к газовой фазе, для которой по определению  $E = 0$  [6, 112, 115]\*\*:

$$E = E_T(30) - E^0_T(30) - yY - pP = E_T(30) - 25,57 - 14,39Y - 9,08P \quad (7.51)$$

Вычитание из суммарного эффекта растворителей эффектов, обусловленных поляризацией ( $yY$ ) и поляризуемостью ( $pP$ ), позволяет оценить вклад специфических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Такое исправление параметров  $E_T(30)$  было проделано обработкой методом наименьших квадратов соответствующих корреляций для специфично и неспецифично взаимодействующих растворителей. Рассчитанные указанным путем параметры  $E$  [6, 115] изменяются в диапазоне от 0,00 (газовая фаза, насыщенные углеводороды) до приблизительно 22 ккал·моль<sup>-1</sup> (вода). По определению для стандартного процесса, т. е. перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  в бетаиновом красителе 44, коэффициент  $e$  в уравнении (7.50) равен единице. О причинах, по которым параметр  $E_T(30)$ , а следова-

\* Не путать с параметром  $Y$ , предложенным Грюнвальдом и Уистейном [уравнение (7.14)].

\*\* Позднее, учтя новые, более точные параметры  $E_T(30)$  [66], Коппель и Пайю уточнили и определение параметра  $E$  [115]. С привлечением новых данных уравнение (7.51) преобразуется в уравнение вида

$$E = E_T(30) - 25,10 - 14,84Y - 9,59P$$

тельно, и  $E$  связывают преимущественно с льюисовой кислотностью протонных растворителей, упоминалось выше\*.

Основой параметра льюисовой основности  $B$  послужило волновое число валентного колебания связи  $O-D$  в ИК спектре  $CH_3OD$ ; см. уравнение (7.35) в разд. 7.4 [6, 87, 112]. Растворители-ДЭП уменьшают  $\nu_{O-D}$  за счет образования водородной связи; таким образом  $\nu_{O-D}$  (и параметр  $B$ ) является мерой силы взаимодействий между растворенным веществом-ДВС и растворителем-ДЭП. В применении к уравнению (7.50) принято, что для газовой фазы  $B=0$ . Также по определению для стандартного процесса (волнового числа валентного колебания связи  $O-D$  в  $CH_3OD$ ) коэффициент  $b$  в уравнении (7.50) равен единице.

В работах Коппеля и Пальма [6, 112] с помощью уравнения (7.50) детально проанализировано влияние растворителей на различные процессы. Если уравнение (7.50) количественно описывает эффекты всех основных типов взаимодействий между растворителем и растворенным веществом, то должны существовать корреляции между любой зависящей от растворителя кинетической или спектральной характеристикой и параметрами растворителя  $Y$ ,  $P$ ,  $E$  и  $B$ . В этой связи была предпринята попытка найти такие корреляции более чем для 60 зависящих от растворителя процессов [6]. Неожиданно оказалось, что большая часть изученных Коппелем и Пальмом [6] процессов преимущественно определяется только одним специфическим параметром растворителя: в 50 случаях им был параметр электрофильной сольватации  $E$  [что еще раз свидетельствует об исключительно большой сфере возможного применения параметра  $E_T(30)$ ], а в 7 случаях — параметр нуклеофильной сольватирующей способности растворителя  $B$ . Возможность изучения процессов с помощью уравнения (7.50) будет продемонстрирована ниже детальнее только на одном достаточно показательном примере\*\*.

Зависимость между скоростью реакции бензойной кислоты с диазодифенилметаном в 44 растворителях-НДВС и всеми че-

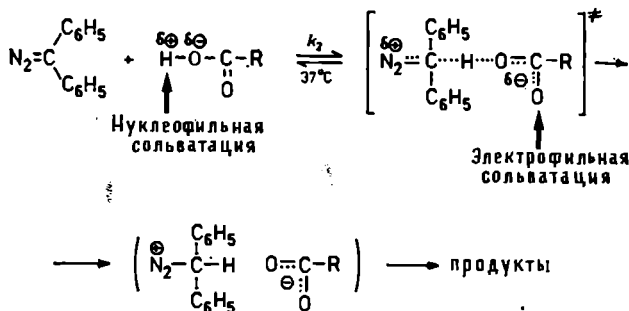
\* Параметр электрофильности растворителей  $E$  подвергался критике главным образом в связи с тем, что в многопараметрических уравнениях, описывающих эффекты растворителей, вместо  $E$  можно успешно применять и параметр  $E_T(30)$  (см., например, работы [15, 116]). Показано, что между параметрами  $E_T(30)$  и  $E$  существует линейная зависимость по меньшей мере в ряду растворителей с  $E_T(30) \geq 40$  ккал·моль<sup>-1</sup> [178]. В связи с этим возникает вопрос, насколько вообще целесообразно осуществляемое Коппелем и Пальмом в уравнении (7.51) разделение  $E_T(30)$  на чисто электрофильные и неспецифические эффекты.

\*\* Критическое рассмотрение подхода Коппеля — Пальма к эффектам растворителей и некоторые замечания по поводу его применений см. в работе [15]. — *Прим. ред.*

тырьмя параметрами Коппеля — Пальма (7.50) можно описать уравнением (7.52) при  $n=44$ ,  $r=0,976$  и стандартном отклонении  $s=0,188$  [15, 116] (см. также работу [117]):

$$\lg k_2 = -3,13 + 4,58f(\epsilon_r) + 11,96f(n^2) + 0,195E - 0,018B \quad (7.52)$$

Коэффициенты регрессии  $e$  и  $b$  здесь имеют противоположные знаки; с помощью ступенчатой регрессии показано, что важность четырех параметров убывает в ряду  $B > f(\epsilon_r) > E > f(n^2)$ . Эти результаты согласуются со следующим механизмом реакции:



Скорость реакции определяет стадия переноса протона от карбоновой кислоты, на которой образуется ионная пара из дифенилметилдiazониевого катиона и карбоксилатного аниона. Ионная пара далее быстро превращается в сложный эфир или (в спиртовых растворителях) в простой эфир. Стоящий в уравнении (7.52) перед параметром основности отрицательный знак свидетельствует о нуклеофильной стабилизации исходной карбоновой кислоты, т. е. о снижении скорости реакции при повышении основности растворителя. Напротив, знак плюс перед параметром кислотности говорит об электрофильной стабилизации активированного комплекса и, таким образом, об ускорении реакции при повышении кислотности среды. Очевидно, что анализ реакции с помощью уравнения с четырьмя параметрами позволил обнаружить два противоположных эффекта растворителей.

Камлет и Тафт [84а, 224, 226] для расчета нескольких взаимосвязанных эффектов растворителей предложили уравнение, в принципе аналогичное уравнению (7.50), но выгодно отличающееся от последнего большей точностью и более широкой сферой применения. И в том и в другом уравнениях неспецифические и специфические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом рассматриваются отдельно, причем последние разделяются на взаимодействия, обусловленные льюисовой кислотностью растворителей (взаимодейст-

вия между растворителями-ДВС и растворенными веществами-АВС) и льюисовой основностью растворителей (взаимодействия между растворителем-АВС и растворенным веществом-ДВС). Для использования в так называемых линейных зависимостях энергии сольватации (ЛЗЭС) Камлет и Тафт предложили уравнение (7.53) с тремя рассмотренными ранее (см. разд. 7.4 и табл. 7.4) сольватохромными параметрами растворителей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\pi^*$ . В этом уравнении  $A$  может быть, например, логарифмом константы скорости реакции данного вещества или константы равновесия или характеристикой спектра поглощения этого вещества в УФ, видимом или ИК диапазоне, а также спектра ЯМР или ЭПР, а  $A_0$  — та же константа или спектральная характеристика в стандартном растворителе — циклогексане\*.

$$A = A_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (7.53)$$

Параметр  $\pi^*$  отражает полярность и поляризуемость растворителя, которые являются мерой его способности стабилизировать заряд полярной частицы за счет своей диэлектрической проницаемости. В ряду селективных растворителей, т. е. алифатических растворителей-НДВС, дипольный момент которых определяется одной группой, параметр  $\pi^*$  пропорционален дипольному моменту молекулы растворителя. Принято, что величина параметра  $\pi^*$  изменяется от 0,00 для циклогексана до 1,00 для диметилсульфоксида. В уравнении Коппеля — Пальма (7.50) параметру  $\pi^*$  соответствуют функции диэлектрической проницаемости и показателя преломления, отражающие поляризацию и поляризуемость, поэтому в уравнение Камлета — Тафта (7.53) функции  $f(\epsilon_r)$  и  $f(n^2)$  не включены. Параметр  $\pi^*$  выгодно отличается от функции  $f(\epsilon_r)$  и  $f(n^2)$  тем, что последние описывают свойства жидкого растворителя в основном состоянии, тогда как  $\pi^*$  отражает электронные переходы, осуществляющиеся на молекулярно-микроскопическом уровне в ориентированных под влиянием молекул растворенного вещества циботактических областях, т. е. в системе сольватная оболочка — растворенное вещество [84а].

Параметр  $\delta$  — это принимающий несколько значений поправочный коэффициент, учитывающий различную поляризуемость растворителей и равный 0,0 для алифатических растворителей, не содержащих хлора, 0,5 — для алифатических растворителей, содержащих несколько атомов хлора, и 1,0 для ароматических растворителей. Параметр  $\delta$  отражает тот факт, что разли-

---

\* В оригинальных работах вместо  $A$  и  $A_0$  применены обозначения  $XYZ$  и  $(XYZ)_0$  [84а]. Здесь же в целях соответствия общему уравнению (7.49) мы будем использовать обозначения  $A$  и  $A_0$ .

чия в поляризуемости между указанными тремя группами растворителей намного больше, чем между разными растворителями одной группы. Таким образом, знак и величина параметра  $\delta$  отражают вариабельность вклада поляризуемости и полярности растворителя в суммарное влияние последнего на характеристику изучаемого соединения  $A$ .

Параметр  $\alpha$  является мерой кислотности растворителя-ДВС и соответствует параметру Коппеля — Пальма льюисовой кислотности  $E$ . Он описывает способность молекулы растворителя отдавать протон для образования водородной связи с молекулой растворенного вещества. Принято, что величина параметра  $\alpha$  изменяется от 0,00 для растворителей-НДВС (например, *n*-гексана) до приблизительно 1,0 для метанола.

Параметр  $\beta$  служит мерой основности растворителя-АВС. Он отвечает параметру льюисовой основности  $B$  Коппеля — Пальма и описывает способность растворителя присоединять протон (или, другими словами, отдавать электронную пару), образуя водородную связь с молекулой растворенного вещества. Принято, что величина параметра  $\beta$  изменяется от 0,00 для растворителей-НДВС (например, *n*-гексана) до приблизительно 1,0 для гексаметилфосфотриамида (ГМФТ).

В уравнении (7.53) коэффициенты регрессии  $s$ ,  $d$ ,  $a$  и  $b$  являются мерой чувствительности зависящей от растворителя характеристики растворенного вещества  $A$  по отношению к указанным параметрам растворителя. Поскольку параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\pi^*$  нормализованы (т. е. изменяются приблизительно от 0,0 до 1,0), то отношения  $a/s$ ,  $b/s$ ,  $a/b$  должны представлять собой количественную меру относительного вклада каждого из указанных параметров растворителей.

Уравнение (7.53) применялось для изучения методами корреляционного анализа (с помощью множественной регрессии) скоростей и положения равновесий многих реакций, спектроскопических характеристик и различных других зависящих от растворителя констант и свойств веществ. До мая 1987 г. опубликована впечатляющая серия более чем из 40 статей под общим названием «Линейные зависимости энергии сольватации»; части 1 и 41 см. в работах [229] и [230] соответственно, а статьи обзорного характера — в работах [127, 224]. Позднее было предложено модифицированное уравнение, содержащее помимо входящих в уравнение (7.53) еще два параметра растворителей  $\delta_H^{2*}$  и  $\xi$  [226].

$$A_i = A_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + h\delta_H^{2*} + e\xi \quad (7.54)$$

\* Для того чтобы отличить поправочный параметр поляризуемости  $\delta$  от параметра растворимости Гильдебранда, также обозначаемого обычно символом  $\delta$ , в уравнении (7.54) последний отмечен подстрочным индексом  $H$ . В пер-



Параметр  $\delta_H^2$  — это квадрат параметра растворимости Гильдебранда, отвечает давлению когезии  $c$ , которое характеризует энергию взаимодействий между молекулами растворителя [определения  $c$  и  $\delta$  даны в уравнениях (3.5) и (5.77) в разд. 3.2 и 5.4.2 соответственно]. Таким образом, параметр  $\delta_H^2$  рассматривается как мера энтальпии или энергии Гиббса, затрачиваемых на отделение молекул растворителя друг от друга в процессе образования полостей, способных вместить молекулу растворенного вещества. Этот параметр важен в многомерных корреляциях, в которых учитываются энтальпия или энергия Гиббса раствора, энергия Гиббса переноса из одного растворителя в другой или коэффициенты распределения в газо-жидкостной хроматографии. Как правило, вклад параметра  $\delta_H^2$  достаточно велик только в случае высокоструктурированных растворителей, например воды, формамида или этиленгликоля.

В корреляциях некоторых так называемых групповых характеристик основности растворенных веществ помимо параметра  $\beta$  льюисовой основности растворителей оказался полезным и параметр координационной ковалентности  $\xi$  [226, 267]. Под общими характеристиками основности понимают такие свойства растворенных веществ, которые линейно зависят от  $\beta$  в случае любых растворенных оснований. Напротив, групповые характеристики основности — это такие свойства растворенных веществ, которые линейно зависят от  $\beta$  только в ряду родственных растворенных оснований, имеющих сходные центры-АВС. Взаимосвязь между общими и групповыми характеристиками описывается эмпирическими уравнениями типа  $A = A_0 + b\beta + e\xi$ , где  $\xi$  — эмпирический параметр координационной ковалентности. Величина параметра  $\xi$  равна  $-0,2$  для оснований с группировкой  $P=O$  (например, ГМФТ),  $0,0$  для оснований с группами  $C=O$  и  $O=S$  (принятая стандартная величина),  $0,1$  для азотистых оснований с тройной связью (например, нитрилов),  $0,2$  для кислородсодержащих оснований с одинарными связями (например, простых эфиров),  $0,6$  для  $sp^2$ -гибридизованных азотистых оснований (например, пиридино) и  $1,0$  для  $sp^3$ -гибридизованных азотистых оснований (например, аминов). Параметр  $\xi$  интерпретируют как приближенную меру относительной ковалентности координационной связи, образующейся между молекулой растворенного вещества и основным центром молекулы растворителя. Координаци-

---

воначальном варианте уравнения (7.54) вместо  $\delta_H^2$  ошибочно применялся параметр  $\delta_H$  [96, 97, 226, 255]. Дело в том, что в выражениях типа линейных зависимостей между энергиями Гиббса все члены регрессионного уравнения должны иметь размерность энергии, а  $\delta_H$  имеет размерность квадратного корня из энергии ( $\text{Дж}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2}$ ) (см. разд. 7.5 и работы [256—258]).

онная ковалентность связи в аддукте растворитель — растворенное вещество (т. е. параметр  $\xi$  для данного кислотного растворенного вещества) уменьшается при повышении электроотрицательности основного центра молекулы растворителя, так как электроотрицательные атомы не благоприятствуют возникновению при образовании связи положительного заряда. Параметр  $\xi$  оказался полезным при изучении закономерностей в изменении основных свойств разнообразных нейтральных кислородсодержащих и азотистых соединений [267]. Подчеркивалось, что корреляционное уравнение  $A = A_0 + b\beta + e\xi$  формально и концептуально напоминает уравнение Драго (2.12) (разд. 2.2.6), параметры  $E_A$  и  $E_B$  которого соответствуют  $b$  и  $\beta$ , а  $C_A$  и  $C_B - e$  и  $\xi$ .

Может показаться, что применять на практике многопараметрическое уравнение (7.54) довольно сложно. Однако в большинстве случаев сообщалось, что конкретные линейные зависимости энергии сольватации оказываются проще уравнения (7.54), поскольку одним или несколькими параметрами обычно можно пренебречь. Например, если характеристика  $A$  не связана с образованием полости в растворителе или с изменением ее объема при переходе от начального к активированному или возбужденному состоянию (как это имеет место, например, при изучении влияния растворителей на спектральные характеристики), то параметр  $\delta n^2$  в уравнении (7.54) можно считать равным нулю. В другом варианте, когда процесс изучается только в растворителях-НДВС, будет равен нулю параметр  $\alpha$ , а при отсутствии у растворенного вещества протонодонорной активности или льюисовой кислотности из уравнения (7.54) выпадает слагаемое, содержащее параметр  $\beta$ . Таким образом, для многих конкретных зависящих от растворителя процессов путем подбора соответствующих растворителей и растворенных веществ уравнение (7.54) можно преобразовать в более удобное корреляционное уравнение с одним, двумя или тремя параметрами [226].

Здесь будет приведен только один пример\*. Оценка методом множественной регрессии зависимости  $\lg k_2$  реакции между бензойной кислотой и диазодифенилметаном от различных параметров уравнения Камлета — Тафта (7.53) в тех же 44 растворителях-НДВС, которые применялись при изучении этой реакции с привлечением уравнения Коппеля — Пальма (7.52), привела к уравнению (7.55) с  $n=44$ ,  $r=0,980$  и  $s=0,171$  [15, 268].

$$\lg k_2 = 0,20 + 1,21\pi^* + 2,71\alpha - 3,70\beta \quad (7.55)$$

\* Недавно в работе Абрагама и др. [228] был дан подробный анализ зависимости от растворителя реакции сольволиза и дегидрогалогенирования 2-хлор-2-метилпропана с использованием уравнений (7.53) и (7.54).

Сравнив уравнения (7.52) и (7.55), нетрудно видеть, что оба подхода привели к аналогичным результатам, отличительной чертой которых являются противоположные знаки при параметрах льюисовой кислотности и основности растворителей. Эти результаты хорошо согласуются с принятым механизмом реакции.

Относительно метода оценки эффектов растворителей Камлета — Тафта следует сделать несколько замечаний. Лоренс и др. [167, 237, 238] указывали на ряд недостатков, а иногда и на недостаточную точность при определении сольватохромных параметров; для устранения этих недостатков они рекомендовали предложенный ими метод *термосольватохромного сравнения*, подробнее рассмотренный в разд. 7.4.

Изучение с помощью сольватохромных стандартных красителей Камлета и Тафта линейных зависимостей между энергиями Гиббса в среде гомологичных *n*-алканов и *n*-алкилнитрилов показало, что такой обобщенный параметр полярности и поляризуемости растворителей, как  $\pi^*$ , нельзя применять одновременно и к *n*-алканам, и к *n*-алкилнитрилам [269]. Эти данные позволили Карру и др. [269] сделать вывод о том, что в общем случае невозможно оценить полярность и поляризуемость растворителя с помощью одного параметра. Камлет и Тафт попытались устранить это затруднение, введя в уравнение (7.53) слагаемое  $d\delta$ , представляющее собой поправку на поляризуемость растворителя; поправочный коэффициент  $\delta$  принимает различные значения в случае алифатических, хлорсодержащих алифатических и ароматических растворителей\*, однако не отражает того факта, что *растворенное вещество* может по-разному реагировать на два типа поляризации [269]. В этой связи следует упомянуть работу Съёстрёма и Волда [236], в которой по статистическим соображениям рекомендовалось применять уравнение с двумя параметрами типа  $A = A_0 + s_0\pi_0^* + s_d\pi_d^*$ , где  $\pi_0^*$  и  $\pi_d^*$  — параметры ориентационной и деформационной поляризуемости соответственно.

Кроме того, неоднократно обсуждался вопрос о том, являются ли линейные зависимости между энергиями Гиббса, в том числе и линейные зависимости энергии сольватации, фундаментальными законами химии, отражающими некоторые простые физико-химические закономерности, или же они представляют собой всего лишь частные эмпирические правила, справедливые лишь в ограниченном диапазоне линеаризации более слож-

---

\* Принятое в уравнениях (7.53) и (7.54) описание различной поляризуемости растворителей с помощью поправочного параметра  $\delta$ , принимающего только три значения (0,0, 0,5 и 1,0 для трех групп растворителей), является, безусловно, чрезмерно упрощенным [67].

ных зависимостей [126, 127] (подробнее эта дилемма рассмотрена в разд. 7.1). Сторонники как первой, так и второй точек зрения пытались доказать преимущества своего подхода к трактовке эффектов растворителей с помощью статистических (анализа главных компонентов) и физико-химических (линейных зависимостей энергии сольватации) методов на базе эмпирических корреляций, связывающих эффекты растворителей с химическими сдвигами  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР планарного карбаниона (с делокализованным зарядом) инденида лития, а также интерпретации этих корреляций; детальнее с этой продолжительной дискуссией можно ознакомиться в работах [270, 271], а также [126, 127].

Недавно Камлет, Тафт, Абрагам и др. для установления взаимосвязи между растворимостью (распределением) незлектролитов и свойствами растворителей предложили модифицированный вариант уравнения (7.54) [271, 272]:

$$A = A_0 + A'(\delta^2_{\text{H}})_1 (V_2/100) + B\pi_1^* \pi_2^* + C\alpha_1 \beta_2 + D\beta_1 \alpha_2 \quad (7.56)$$

В этом уравнении параметры растворителя и растворенного вещества отмечены подстрочными индексами 1 и 2 соответственно;  $A'$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  — коэффициенты регрессии эндознергетического процесса образования полости в растворителе, экзознергетических эффектов полярности и поляризуемости и возникновения стабилизированных водородной связью аддуктов растворителя-ДВС и растворенного вещества-АВС (оцениваемых параметрами  $\alpha_1$  и  $\beta_2$ ), а также растворителя-АВС и растворенного вещества-ДВС (оцениваемых параметрами  $\beta_1$  и  $\alpha_2$ ) соответственно;  $V_2$  — молярный объем растворенного вещества, равный отношению его молекулярной массы к плотности в жидком состоянии при 20 °С. Параметры  $(\delta_{\text{H}}^2)_1$  и  $V_2/100$  являются мерой вклада растворителя и растворенного вещества соответственно в процесс образования полостей. Для того чтобы параметр, описывающий процесс образования полостей в растворителе, имел примерно такую же величину, как и другие независимые параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\pi^*$  (приблизительно от 0,0 до 1,0), в уравнение (7.56) включен не  $V_2$  как таковой, а в 100 раз меньшая величина  $V_2/100$ , что упрощает оценку относительных вкладов различных параметров в описываемую уравнением (7.56) зависимость характеристики  $A$  растворенного вещества.

При оценке влияния природы растворителей на определенную характеристику конкретного вещества (например, на скорость его реакции) поведение этого вещества можно описать, воспользовавшись коэффициентами регрессии уравнения (7.56); тогда получим следующее уравнение:

$$A = A_0 + h(\delta^2_{\text{H}})_1 + s\pi_1^* + a\alpha_1 + b\beta_1 \quad (7.57)$$

В уравнении (7.57) характеристика  $A$  исследуемого вещества описывается только параметрами растворителей. Если характеристика  $A$  не связана с образованием или изменением полостей в растворителе, то слагаемое  $h(\delta_{\text{H}^2})_1$  равно нулю и уравнение (7.57) преобразуется в уравнение (7.53).

Напротив, при изучении растворимости или других свойств ряда различных соединений в одном растворителе или при анализе распределения различных веществ между двумя данными растворителями можно использовать уравнение (7.58), устанавливающее зависимость характеристики  $A$  только от параметров растворенных веществ  $V_2$ ,  $\pi_2^*$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta_2$ :

$$A = A_0 + m(V_2/100) + s\pi_2^* + \alpha\alpha_2 + b\beta_2 \quad (7.58)$$

В качестве примера можно указать, что уравнение (7.58) успешно применялось для установления зависимости между коэффициентом распределения Ганча — Лео  $K_{o/v}$  в системе октанол-1 — вода и указанными параметрами 102 алифатических и ароматических соединений; эта зависимость описывается уравнением (7.59) ( $n=102$ ,  $r=0,989$ ,  $s=0,175$ ) [149]. Определение  $K_{o/v}$  дано в уравнении (7.12) (разд. 7.2) [145—148].

$$\lg K_{o/v} = 2,74(V_2/100) - 0,92\pi_2^* - 3,49\beta_2 + 0,20 \quad (7.59)$$

Корреляционные уравнения такого типа рассматриваются в серии статей под общим заглавием «Растворимость в полимерах и биологических средах»; до мая 1987 г. в этой серии опубликовано 9 статей (части 1 и 9 см, в работах [273] и [274] соответственно). Недавно опубликован обзор, в котором обсуждена возможность применения линейных зависимостей энергии сольватации типа уравнения (7.58) для расчета растворимости органических неэлектролитов в воде, крови и других жидкостях организмов [286].

Криговский и Фосетт [113] для описания эффектов растворителей предложили упрощенное, но также достаточно успешно применявшееся уравнение с двумя параметрами. Эти исследователи предположили, что для решения поставленной задачи достаточно рассматривать только специфические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, и постулировали, что влияние растворителей на характеристику  $A$  растворенного вещества можно описать линейной функцией всего лишь двух независимых, но дополняющих друг друга параметров, описывающих льюисову кислотность и льюисову основность данного растворителя. В качестве меры основности растворителей снова было взято донорное число Гутмана  $DN$  [26, 27] [см. табл. 2.3 и уравнение (7.10) в разд. 2.2.6 и 7.2 соответственно]. Таким образом, Криговский и Фосетт предположили, что влияние растворителей на характеристику  $A$  рас-

творенного вещества можно описать уравнением\*

$$A = A_0 + \alpha E_T(30) + \beta DN \quad (7.60)$$

В этом уравнении  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты регрессии, описывающие чувствительность характеристики  $A$  к электрофильной и нуклеофильной способности растворителя соответственно. Поскольку диапазоны изменения параметров  $E_T(30)$  и  $DN$ , а следовательно, и коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , различны, то предлагалось применять нормализованные коэффициенты  $\bar{\alpha}$  и  $\bar{\beta}$ . В основе уравнения (7.60) лежит допущение о том, что неспецифические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом настолько слабы, что ими можно пренебречь, или практически постоянны и поэтому могут быть учтены в членах уравнения, описывающих Льюисову кислотность и основность. Очевидно, такое допущение является чрезмерным упрощением. Несмотря на это, уравнение Криговского — Фосетта часто и с успехом применялось для оценки эффектов растворителей [113]. Удовлетворительными корреляции были достигнуты в 90% систем с взаимодействиями типа ион — растворитель и ион — ион и в 75% систем с диполь-дипольными взаимодействиями [113]; более поздние примеры использования уравнения (7.60) и его вариантов описаны в работах [118—120, 232].

Свен и др. [262] для описания эффектов растворителей недавно предложили другое интересное уравнение с двумя параметрами. Это уравнение получено путем выполненной с помощью ЭВМ математической обработки опубликованных в литературе 1080 наборов данных для 61 растворителя и 77 зависящих от растворителя реакций и физико-химических характеристик (в том числе констант скорости реакций, отношений выходов продуктов реакций, констант равновесий, спектров поглощения в ИК-, УФ- и видимом диапазонах, спектров ЭПР и ЯМР). Согласно результатам этих расчетов, все эффекты растворителей можно описать с помощью уравнения (7.61)\*\*, содержащего два взаимодополняющих параметра свойств растворителей  $A_j$  и  $B_j$ , которые характеризуют способность раст-

\* В оригинальной работе [113] вместо  $A$  и  $A_0$  применяются символы  $Q$  и  $Q_0$ . В целях сохранения общности обозначений, в частности соответствия уравнению (7.46), в уравнении (7.60) используются символы  $A$  и  $A_0$ .

\*\* В оригинальной работе уравнение (7.61) дано в форме  $\rho_{ij} = c_i + a_i A_j + b_i B_j$ , где  $\rho_{ij}$  — зависящая от растворителя характеристика растворенного вещества  $i$  в растворителе  $j$ , а  $c_i$  — расчетная величина  $\rho_{ij}$  в стандартном растворителе, в котором  $A_j = B_j = 0$  [265]. В целях сохранения общности обозначений в этой книге и в соответствии с уравнением (7.46) здесь вместо  $\rho_{ij}$  и  $c_i$  применяются символы  $A$  и  $A_0$ , несмотря на то что в таком варианте неудачно повторяется символ  $A$ .

ворителя сольватировать анионы и катионы и названы *ацидностью* и *базитностью* растворителей соответственно\* [265].

$$A = A_0 + a_i A_j + b_j B_j \quad (7.61)$$

В этом уравнении параметры  $A_j$  и  $B_j$  характеризуют растворитель  $j$ , а  $A$  и  $A_0$ , а также коэффициенты множественной регрессии  $a_i$  и  $b_i$  определяются только изучаемым растворенным веществом  $i$ , причем константы  $a_i$  и  $b_i$  отражают чувствительность характеристики  $A$  вещества  $i$  к изменению природы растворителя. Для определения и оптимизации всех 353 ( $2 \cdot 61 + 3 \cdot 77 = 353$ ) констант  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $a_i$ ,  $b_i$  и  $A_0$ , входящих в уравнение (7.61), применяли нелинейную обработку методом наименьших квадратов всех 1080 наборов данных, считающихся статистически эквивалентными. Для того чтобы величины  $A_j$  и  $B_j$  представляли отдельные физически значимые эффекты растворителей, необходимо выбрать некоторые вспомогательные точки шкал этих параметров. В качестве произвольных тривиальных нулевых точек, а также точек, устанавливающих длину шкалы, были выбраны  $A_j = B_j = 0,00$  для *n*-гептана и  $A_j = B_j = 1,00$  для воды. Кроме того, в качестве нетривиальных критических условий принято, что  $A_j = 0,00$  для гексаметилфосфотриамида (ГМФТ) и  $B_j = 0,00$  для трифторуксусной кислоты (ТФК). Это эквивалентно допущению о том, что ГМФТ и ТФК так же плохо сольватируют анионы и катионы соответственно, как и *n*-гептан.

В табл. 7.5 приведены параметры  $A_j$  и  $B_j$  ряда растворителей, расположенных в порядке возрастания суммы  $(A_j + B_j)$ , которую можно рассматривать как меру «полярности растворителей», если под полярностью понимать его общую сольватирующую способность; относительно определения термина «полярность растворителей» см. разд. 7.1 и работы [1, 3]. Анализ зависимости  $A_j$  от  $B_j$  показывает, что эти параметры изменяются в широких пределах, но никакой корреляции между  $A_j$  и  $B_j$  не существует, что является необходимым условием для применения уравнения (7.61). Интересно, что между всеми 1080 наборами входных данных и расчетными величинами, полученными с помощью уравнения (7.61), существует очень тесная корреляция с  $r = 0,991$ . Это означает, что только два незави-

\* Основанием для введения новых терминов *ацидность* (acidity) и *базитность* (basity) явилось то обстоятельство, что под ними подразумевают кислотность (acidity) и основность (basicity) чистого жидкого растворителя, участвующего в сольватации растворенного вещества. Подобные свойства растворителя обуславливают специфические локальные электростатические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, не сопровождающиеся заметными изменениями ковалентных связей, и поэтому обычно не учитываются в уравнениях химических реакций [265].

Таблица 7.5. Параметры  $A_j$  и  $B_j$  34 растворителей, рассчитанные по уравнению (7.61) [265]

Растворители	$A_j$	$B_j$	$(A_j + B_j)^a$
n-Гептан	0,00	0,00	0,00
Циклогексан	0,02	0,06	0,09
Триэтиламин	0,08	0,19	0,27
Тетрахлорметан	0,09	0,34	0,43
Диэтиловый эфир	0,12	0,34	0,46
Дисульфид углерода	0,10	0,38	0,48
Толуол	0,13	0,54	0,67
Бензол	0,15	0,59	0,73
Этилацетат	0,21	0,59	0,79
Тетрагидрофуран	0,17	0,67	0,84
Хлорбензол	0,20	0,65	0,85
1,4-Диоксаи	0,19	0,67	0,86
трет-Бутанол	0,45	0,50	0,95
Метоксибензол	0,21	0,74	0,96
Бутанол-2	0,23	0,74	0,97
Пропаиол-2	0,59	0,44	1,03
Ацетон	0,25	0,81	1,06
Уксусная кислота	0,93	0,13	1,06
Гексаметилфосфотриамид	0,00	1,07	1,07
Пропанол-1	0,63	0,44	1,08
Этаиол	0,66	0,45	1,11
1,2-Дихлорэтан	0,30	0,82	1,12
Дихлорметан	0,33	0,80	1,13
Хлороформ	0,42	0,73	1,15
Пиридии	0,24	0,96	1,20
Ацетонитрил	0,37	0,86	1,22
N,N-Диметилформамид	0,30	0,93	1,23
Метиол	0,75	0,50	1,25
Нитрометан	0,39	0,92	1,31
Диметилсульфоксид	0,34	1,08	1,41
Этиленгликоль	0,78	0,84	1,62
Формамид	0,66	0,99	1,65
Трифторуксусная кислота	1,72	0,00	1,72
Вода	1,00	1,00	2,00

<sup>a</sup> В таблице растворители расположены в порядке увеличения суммы параметров  $(A_j + B_j)$ , которая считается надежной мерой «полярности растворителя», под которой подразумевают его общую сольватирующую способность [265].

симых параметра  $A_j$  и  $B_j$  описывают 90% эффектов растворителей в 77 зависящих от растворителей процессах, изученных Свэнном и др. [265]. Поскольку 1080 наборов входных данных, отражающих эффекты растворителей, можно адекватно представить всего лишь двумя параметрами  $A_j$  и  $B_j$ , то между любыми тремя характеристиками жидких растворителей (например, способностью сольватировать анионы, кислотностью как донора водородной связи и электрофильностью или спо-



способностью сольватировать катионы, основностью как акцептора водородной связи и нуклеофильностью) должен существовать параллелизм.

В работе [265] детально обсуждены коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$ , рассчитанные при выводе уравнения (7.61) для 77 зависящих от растворителя процессов, а также найденные для других 11 реакций (включающих 75 данных). Например, для электронного перехода  $n \rightarrow \pi^*$  в бензофеноне найдены коэффициенты  $a_i = 1,87$  и  $b_i = -0,05$ . Большая величина  $a_i$  и пренебрежимо малая величина  $b_i$  говорят о том, что в этом процессе (поглощение в УФ- и видимом диапазонах) эффект растворителя определяется практически только одним параметром  $A_j$ . Для параметров  $E_T(30)$  (табл. 7.3)  $a_i = 30,36$  и  $b_i = 4,45$  ( $a_i/b_i = 6,8$ ), что согласуется с другими экспериментальными данными, свидетельствующими о том, что эти параметры связаны главным образом с льюисовой кислотностью растворителей, а не с их основностью.

Применение уравнения (7.61) к сотням других самых разнообразных зависящих от растворителя реакций не только привело к удовлетворительным корреляциям ( $r > 0,965$ ), но и позволило в 4 случаях обсудить и объяснить обнаруженные несоответствия (см. работу Свэна и др. [265]).

Поскольку с помощью уравнения (7.61) с двумя параметрами удалось найти корреляции с самыми разнообразными эффектами растворителей, Свэн и др. [265] пришли к выводу о том, что и в общем случае нет необходимости в четырех параметрах растворителей [как в уравнении (7.53)], так как два дополнительных параметра не способствуют улучшению корреляций, достигнутых с помощью уравнения (7.61), и, например, параметр  $\beta$  в уравнении (7.53) вообще излишен. Тафт, Аббуд и Камлет [275] раскритиковали как эти выводы, так и вообще методику Свэна и др. в целом; в своем ответе Свэн настаивал на правомерности своей методики [276]. Читатель может подробнее ознакомиться с этой интересной дискуссией в работах [275, 276] и в июньском номере журнала *Journal of Organic Chemistry* за 1984 г. (№ 11, с. 1989—2010).

Многопараметрическим уравнениям Камлета, Тафта и др. [224, 226], а также Свэна и др. [265] присущ один недостаток, связанный с тем, что параметры растворителей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\pi^*$  или  $A_j$  и  $B_j$  статистически усреднены и оптимизированы, причем основой первого набора параметров являются свойства различных сольватохромных красителей, а второго — характеристики 77 зависящих от растворителя процессов. Следовательно, указанные параметры [в отличие от параметров  $Y_{Ots}$ ,  $Z$  и  $E_T(30)$ ] не связаны непосредственно с каким-либо определенным, специально подобранным и хорошо изученным стандартным процессом (см. примечание на стр. 541). Применение таких усред-

ненных и статистически оптимизированных параметров оправдано только в том случае, если, во-первых, правильно подобраны различные зависящие от растворителя процессы, характеристики которых подлежат усреднению (требующему очень большого искусства), и, во-вторых, найдены соответствующие критические вспомогательные условия, от которых зависит, будут ли иметь параметры растворителей четкий физический смысл на молекулярно-микроскопическом уровне\*. Что касается первого условия, то, согласно данным Тафта, Аббуда и Камлета [275], большинство из 77 зависящих от растворителя процессов, выбранных Свэном и др. [265], осуществляются с участием веществ (реагентов или красителей), не являющихся донорами водородных связей. Следовательно, предположение Свена и других о том, что параметр  $\beta$  Камлета и Тафта основности растворителей-ABC является излишним, объясняется, возможно, всего лишь неудачным подбором исходных данных. Относительно второго условия Свен указывал, что при использовании уравнений с тремя параметрами, например уравнения (7.53), не всегда достаточно корректно определяют шесть критических вспомогательных условий, необходимых для того, чтобы найденные с их помощью параметры растворителей были физически значимыми. Подчеркивалось, что для этой цели недостаточно одной лишь оптимизации корреляций путем уточнения параметров растворителей и что такая оптимизация не имеет ничего общего с физической значимостью вычисленных параметров [276].

Для описания влияния растворителей на положение химических равновесий и кинетику химических реакций Майер предложил полуэмпирические уравнения с несколькими параметрами [266]:

$$\Delta G^S - \Delta G^R = a(DN^S - DN^R) + b(AN^S - AN^R) + c(\Delta G^{OS}_{исп} - \Delta G^{OR}_{исп}) \quad (7.62)$$

$$\Delta \Delta G_i = a\Delta DN + b\Delta AN + c\Delta \Delta G^O_{исп} \quad (7.63)$$

---

\* В случае уравнений, описывающих эффекты растворителей с помощью двух параметров (двух независимых векторов растворителей), необходимо определить только два критических вспомогательных условия для того, чтобы эти два параметра отражали физически значимые свойства растворителей. Кроме того, необходимо определить еще четыре произвольных тривиальных условия, фиксирующих нулевые стандартные точки и длины шкал параметров. Соответственно в случае уравнений с тремя параметрами (тремя независимыми векторами растворителей) возникает необходимость уже в шести критических вспомогательных условиях и, кроме того, шести тривиальных стандартных условиях или длинах шкал. Наконец, уравнение с одним параметром вообще не требует определения критических вспомогательных условий, а только два стандартных условия — нулевое и единичное, произвольные величины которых зависят только от выбранных стандартного растворителя и длины шкалы [265, 276].

В этих уравнениях  $\Delta G$  — энергия Гиббса реакции или активации ( $\Delta G^\ddagger$ ),  $DN$  — донорное число [26, 27],  $AN$  — акцепторное число [91], а  $\Delta G^\circ_{\text{исп}}$  — стандартная молярная энергия Гиббса испарения растворителя  $S$  и стандартного растворителя  $R$ . В качестве последнего в этом случае применяли ацетонитрил ( $\Delta G^\circ_{\text{исп}} = 5,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [266]. Коэффициенты  $a$  и  $b$  отражают электронодонорную и электроноакцепторную активность реагентов по отношению к таким же активностям стандартных соединений  $\text{SbCl}_5$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$  соответственно. В основу этих уравнений положена модель расчета изменения энергии Гиббса, обусловленного образованием в растворителе полостей, каждая из которых по своему размеру соответствует объему молекулы растворенного вещества. Методом множественного линейного регрессионного анализа уравнения (7.62) и (7.63) успешно проверены на ряде экспериментальных данных, включая величины растворимостей, константы равновесий или скорости образования комплексов, ионных пар и реакций  $\text{S}_N\text{Ar}$  [266]. Особо следует упомянуть об одном из применений уравнения (7.63) (при  $c=0$ ); с его помощью было показано, что логарифм диэлектрической проницаемости растворителей-НДВС можно представить в виде линейной комбинации акцепторного и донорного чисел [134, 207] (см. также работу [139]).

В заключение следует остановиться на уравнении с несколькими параметрами, двумя из которых являются потенциал ионизации ( $IP$ ) и сродство к электрону ( $EA$ ) растворителя [114]. Рассматривая взаимодействие между высшими занятыми орбитальными (ВЗМО) растворителя и ионов и соответствующими низшими свободными орбитальными (НСМО) ионов и растворителя и выразив приближенно энергии этих орбиталей через потенциалы ионизации и сродство к электрону, Догерти предложил уравнение [114] (см. также работу [139]):

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{раств}} = C_1 (IP_{\text{раств}} + EA_{\text{раств}}) + \\ + C_2 (IP_{\text{раств}}) + C_3 (EA_{\text{раств}})^2 + C_4 \end{aligned} \quad (7.64)$$

В этом уравнении коэффициенты  $C$  должны зависеть от  $IP$  и  $EA$  реагента,  $(IP_{\text{раств}} + EA_{\text{раств}})$  можно рассматривать как меру ионизирующей способности растворителя, а  $IP_{\text{раств}}$  и  $(EA_{\text{раств}})^2$  должны отражать нуклеофильность и электрофильность растворителя соответственно. Очевидно сходство уравнений (7.60) и (7.63), с одной стороны, и уравнения (7.64) — с другой. Пока что уравнение (7.64) удалось проверить только на очень ограниченном количестве данных.

Наконец, следует упомянуть и о корреляционных уравнениях с несколькими параметрами, связывающими эффекты растворителей с некоторыми особыми характеристиками растворен-

ных веществ. Так, для описания взаимосвязи между энергией Гиббса переноса ионов из воды в полярные растворители  $\Delta G^{\circ}_t(X, W \rightarrow S)$  и свойствами растворителей и ионов предлагалось общее многопараметрическое регрессионное уравнение с семью подгоночными коэффициентами. С помощью этого уравнения, четырех параметров растворителей ( $DN$ ,  $E_T(30)$ ,  $\epsilon_r$  и  $d_n^2$ ) и трех параметров растворенного вещества (заряд, диаметр и мягкость иона) удалось описать почти 200 наборов данных [277].

Влияние заместителей и растворителей на катионную полимеризацию *n*-замещенных стиролов можно описать корреляционными уравнениями с 4 параметрами, которые характеризуют влияние растворителей и заместителей и активность инициатора полимеризации [278, 279]. Такие уравнения особенно полезны при контроле промышленных процессов полимеризации и при получении продуктов полимеризации с заданными свойствами [278, 279].

Для описания зависимости между эффектами растворителей и квантовым выходом в радиационных электронных процессах инактивации применялись модифицированные многопараметрические уравнения, включающие параметры вязкости растворителей [280]. С помощью многопараметрических корреляционных уравнений удалось описать зависимость разделения производных фенилглицина на оптические антиподы L-(+)-винной кислоты, от структуры рацемата и полярности растворителя [281].

В этой главе было рассмотрено большое число параметров растворителей и уравнений с этими параметрами. Конечно, лишь немногие из них выдержат проверку временем и в дальнейшем будут приняты химиками-органиками. Уже сейчас предпочтение отдается проверенным временем шкалам растворителей и многопараметрическим уравнениям.

Описание эффектов растворителей с помощью нескольких параметров можно критиковать по меньшей мере с трех взаимодополняющих точек зрения. Во-первых, разделение эффектов растворителей на аддитивные составляющие в известной степени произвольно, так как различные механизмы взаимодействий между растворителем и растворенным веществом могут быть взаимосвязаны и не во всех случаях будут независимыми. Во-вторых, в силу сложности эмпирических параметров растворителей и их зависимости от нескольких различных сторон полярности растворителей важнейшую роль приобретает выбор соответствующего параметра для каждого типа взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. В-третьих, для нахождения статистически достоверного много-

параметрического регрессионного уравнения обычно требуется так много экспериментальных данных, что расчет эффектов заместителей путем экстраполяции или интерполяции часто не имеет смысла. С одной стороны, это помогает обоснованно интерпретировать наблюдаемый эффект растворителя в изучаемой системе, а с другой — ограничивает ценность соответствующих уравнений для рутинных экспериментальных исследований.

В этой связи представляется уместным привести цитату из автобиографии австрийского философа Карла Поппера [284]: «Всегда нежелательно старание повысить точность ради одной только точности..., поскольку при этом обычно теряется ясность... Никогда не старайтесь быть более точным, чем того требует ситуация... Любое повышение ясности уже само по себе интеллектуально ценно; напротив, повышение точности имеет практическую значимость только как средство достижения какой-либо определенной цели».

# Приложение

## А. Свойства, методы очистки и применение органических растворителей

### А.1. Физические свойства

В табл. А.1 перечислены важнейшие органические растворители. Они расположены в порядке повышения полярности, оцениваемой по эмпирическому параметру растворителей  $E_T^N$ , основой которого является сольватохромный эффект N-феноксипиридиниевого бетаинового красителя (см. разд. 7.4). Здесь же указаны их физические константы: температура плавления, температура кипения, диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и показатель преломления. Другие физические свойства различных органических веществ, в том числе и промышленно важных растворителей, можно найти в работах [1—8, 97—100]. В табл. А.2 перечислены некоторые хиральные органические растворители и указан ряд их физических свойств. В последние годы такие растворители привлекают большое внимание в силу возможности их применения для определения оптической чистоты различных соединений [9], в качестве среды для стереоселективного синтеза [10—12] и как сдвигающих реагентов в спектроскопии ЯМР [13].

Другим важным свойством органических растворителей является их способность смешиваться друг с другом (см. рис. 2.2 в гл. 2). Чем дальше друг от друга отстоят два растворителя в «миксотропном» ряду растворителей Хекера [51], приведенном в табл. А.10, тем меньше их взаимная растворимость.

Для оценки смешиваемости растворителей можно воспользоваться также параметром растворимости Гильдебранда  $\delta$  [101], определение которому дано в уравнениях (2.1) и (5.77). Две жидкости смешиваются друг с другом в любых отношениях, если их параметры растворимости  $\delta$  отличаются не более чем на 3,4 единицы [101, 102]. Иными словами, взаимная растворимость двух жидкостей тем меньше, чем больше разница между их параметрами  $\delta$ , и наоборот. Все известные параметры  $\delta$  растворителей приведены в работе Бартона [100].

Другой, в большей степени эмпирический, но в то же время более точный метод оценки степени смешиваемости растворителей на основе эмпирического параметра — так называемых *чисел смешиваемости* (чисел  $M$ ) предложил Годфри [103]. Числа  $M$  представляют собой порядковые номера 31 класса органичес-

ких растворителей, расположенных в порядке повышения их липофильности (т. е. их сродства к маслообразным веществам), которую определяют экспериментально с помощью очень простого теста на смешиваемость. Два растворителя смешиваются в любых отношениях при 25 °С, если их числа  $M$  различаются не более чем на 15 единиц; если разность чисел  $M$  равна или превышает 17 единиц, то соответствующие растворители не смешиваются, а при разности  $M$ , равной 16 единицам, жидкости ограниченно растворимы друг в друге [103]. Жидкости, числа  $M$  которых равны 16 (например, 2-н-бутоксиганол), представляют собой «универсальные» растворители, смешивающиеся как с менее липофильными, так и с более липофильными растворителями.

## А.2. Очистка органических растворителей

Обычно перед применением растворителя его необходимо очистить. Конечно, достигаемая в результате очистки чистота зависит как от природы примесей [14, 15], так и от необходимой степени очистки, которая определяется предполагаемой сферой применения растворителя [16]. Для понятия «чистота растворителя» предложено следующее определение практического характера: «Вещество считается достаточно чистым, если оно не содержит примесей такой природы и в таком количестве, что они могли бы воспрепятствовать предполагаемому применению этого вещества» [1]. Методики очистки подробно описаны в широко известных руководствах [1, 17, 104, 105]. В органических растворителях самой распространенной примесью является вода. Содержание воды в количестве всего лишь 20 мкг·г<sup>-1</sup> (20 млн<sup>-1</sup>) означает, что концентрация воды в данном растворителе равна 10<sup>-3</sup> М! Поскольку вода мешает осуществлению многих химических реакций, обезвоживание растворителей представляет собой одну из основных лабораторных операций. Обезвоживающие агенты могут связывать воду физически или химически [18, 19]. В каждом конкретном случае наилучший способ обезвоживания зависит от химической природы растворителя и необходимой степени обезвоживания [20]. Любой органический растворитель с диэлектрической проницаемостью менее 15 можно практически полностью освободить от воды, спиртов, пероксидов и следовых количеств кислот, фильтруя его через высокоактивные оксид алюминия или силикагель, помещенные, например, в хроматографическую колонку диаметром 2—5 см и длиной 40—150 см [19, 21—24].

Недавно Бёрфилд и сотр. [106—117] изучили сравнительную обезвоживающую эффективность ряда обычно применяемых агентов по отношению к различным классам органических

Таблица А.1. Физические свойства 100 наиболее важных органических растворителей<sup>а</sup> в порядке уменьшения их полярности, оцениваемой по эмпирическому параметру  $E_T^{N^6}$

Растворители	Т. пл., °С <sup>В</sup>	Т. кип., °С <sup>Г</sup>	$\epsilon_r^Д$	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м <sup>Е</sup>	$n_D^{20}Ж$	$E_T^{N^3}$
1. Вода	0,0	100,0	78,30	5,9	1,3330	1,000
2. Формамид	2,55	210,5	111,0 (20°)	11,2	1,4475	0,799
3. Этиленгликоль	-12,6	197,5	37,7	7,7	1,4318	0,790
4. Метанол <sup>а</sup>	-97,7	64,5	32,66	5,7	1,3284	0,762
5. N-Метилформамид	-3,8	180—185	182,4	12,9	1,4319	0,722
6. Диэтиленгликоль	-7,8	245,7	31,69 (20°)	7,7	1,4475	0,713
7. Триэтиленгликоль	-4,3	288,0	23,69 (20°)	10,0	1,4558	0,704
8. 2-Метоксиэтанол	-85,1	124,6	16,93	6,8	1,4021	0,667
9. Тетраэтиленгликоль	-6,2	327,3	19,7	10,8	1,4577	0,664
10. N-Метилацетамид <sup>а</sup>	30,6	206,7	191,3 (32°)	14,2	1,4253 (35°)	0,657
11. Этанол <sup>а</sup>	-114,5	78,3	24,55	5,8	1,3614	0,654
12. 2-Аминоэтанол	10,5	170,95	37,72	7,6	1,4545	0,651
13. Уксусная кислота	16,7	117,9	6,17 (20°)	5,6	1,3719	0,648
14. Пропанол-1	-126,2	97,15	20,45	5,5	1,3856	0,617
15. Бензиловый спирт	-15,3	205,45	13,1 (20°)	5,5	1,5404	0,608
16. Бутанол-1	-88,6	117,7	17,51	5,8	1,3993	0,602
17. Пентанол-1	-78,2	138,0	13,9	5,7	1,4100	0,568
18. 3-Метилбутанол-1 (изоамиловый спирт)	-117,2	130,5	15,19	6,1	1,4072	0,565
19. 2-Метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)	-108	107,9	17,93	6,0	1,3959	0,552
20. Пропанол-2 <sup>а</sup>	-88,0	82,2	19,92	5,5	1,3772	0,546
21. Бутанол-2	-114,7	99,5	16,56	5,5	1,3971	0,506
22. Циклогексанол	25,15	161,1	15,0	6,2	1,4648 (25°)	0,500
23. Пропиленкарбонат <sup>а</sup>	-54,5	241,7	64,92	16,5	1,4215	0,491
24. Пентанол-2		119,0	13,71	5,5	1,4064	0,488
25. Нитрометан <sup>а</sup>	-28,55	101,2	35,94	11,9	1,3819	0,481
26. Пентанол-3	-75	115,3	13,35	5,5	1,4104	0,463
27. Ацетонитрил <sup>а</sup>	-43,8	81,6	35,94	11,8	1,3441	0,460
28. Диметилсульфоксид <sup>а</sup>	18,5	189,0	46,45	13,5	1,4793	0,444



29. Анилин	-6,0	184,4	6,71 (30°)	5,0	1,5863	0,420
30. Сульфолан*	28,45	227,3 (с разл.)	43,3 (30°)	16,0	1,4816 (30°)	0,410
31. Уксусный ангидрид	-73,1	140,0	20,7 (19°)	9,4	1,3904	0,407
32. N,N-Диметилформамид*	-60,4	153,0	36,71	10,8	1,4305	0,404
33. N,N-Диметилацетамид	-20	166,1	37,78	12,4	1,4384	0,401
34. Пропанонитрил	-92,8	97,35	28,86 (20°)	11,7	1,3658	0,401
35. 2-Метилпропанол-2 (трет-бутанол)*	25,6	82,3	12,47	5,5	1,3877	0,389
36. 1,3-Диметилимндазолидинон-2°	8,2	225,5	37,60	13,6	1,4707 (25°)	0,364
37. 1-Метилпирролидинон-2°	-24,4	202	32,2	13,6	1,4700	0,355
38. Ацетон <sup>P</sup>	-94,7	56,1	20,56	9,0	1,3587	0,355
39. 1,3-Диметилгексагидропиримидинон-2°	<-20	230	36,12	14,1	1,4881 (25°)	0,352
40. 1,2-Диаминоэтан*	11,3	116,9	12,9	6,3	1,4568	0,349
41. Бензонитрил	-12,75	191,1	25,20	13,4	1,5282	0,333
42. 1,2-Дихлорэтан <sup>y</sup>	-35,7	83,5	10,37	6,1	1,4448	0,327
43. Бутанон-2	-86,7	79,6	18,51 (20°)	9,2	1,3788	0,327
44. Нитробензол	5,8	210,8	34,78	13,3	1,5562	0,324
45. 2-Метилбутанол-2 (трет-амиловый спирт)	-8,8	102,0	5,78	5,7	1,4050	0,321
46. Пентанон-2	-76,9	102,3	15,38 (20°)	9,0	1,3908	0,321
47. Тетраметилмочевина°	-1,2	175,2	23,60	11,7	1,4493 (25°)	0,318
48. Морфолин	-4,8	128,9	7,42	5,2	1,4542	0,318
49. Гексаметилфосфотриамид*	7,2	233	29,6	18,5	1,4588	0,315
50. 3-Метилбутанон-2	-92	94,2	15,87 (30°)	9,2	1,3880	0,315
51. Дихлорметан <sup>y</sup>	-94,9	39,6	8,93	5,2	1,4242	0,309
52. Ацетофенон	19,6	202,0	17,39	9,8	1,5342	0,306
53. Пиридин*	-41,55	115,25	12,91	7,9	1,5102	0,302
54. Метилацетат	-98,05	56,9	6,68	5,7	1,3614	0,287
55. Циклогексанон	-32,1	155,65	16,10 (20°)	10,3	1,4510	0,281
56. 4-Метилпентанон-2	-84,7	117,4	13,11 (20°)	2,7	1,3958	0,269
57. 1,1-Дихлорэтан <sup>y</sup>	-97,0	57,3	10,0 (18°)	6,1	1,4164	0,269
58. Хинолин	-14,85	237,1	8,95	7,3	1,6273	0,269
59. Пентанон-3	-39,0	102,0	17,00 (20°)	9,4	1,3923	0,265
60. Хлороформ	-63,5	61,2	14,81 (20°)	3,8	1,4459	0,259
61. 3,3-Диметилбутанон-2	-49,8	106,3	13,1 (14,5°)	9,3	1,3952	0,256

Растворители	Т. пл., °С <sup>В</sup>	Т. кип., °С <sup>Г</sup>	$\epsilon_r$ <sup>Д</sup>	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м <sup>Е</sup>	$n_D^{20}$ <sup>Ж</sup>	$E_T$ <sup>З</sup>
62. Диметилловый эфир триэтиленгликоля	-45	216	7,5		1,4224	0,253
63. 2,4-Диметилпентанон-3	-69,0	125,25	17,2 (20°)	9,1	1,3999	0,247
64. Диметилловый эфир диэтиленгликоля	-64	159,8 (с разл.)	5,8	6,6	1,4078	0,244
65. 1,2-Диметоксиэтан <sup>С</sup>	-69	84,5	7,20	5,7	1,3796	0,231
66. Этилацетат	-83,55	77,1	6,02	6,1	1,3724	0,228
67. 1,2-Дихлорбензол	-17,0	180,5	9,93	7,1	1,5515	0,225
68. 2,6-Диметилгептанон-4	-46,0	168,2	9,91 (20°)	8,9	1,4122	0,225
69. Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	-44,3	188,9	5,70		1,4115	0,210
70. Тетрагидрофуран <sup>Г</sup>	-108,4	66,0	7,58	5,8	1,4072	0,207
71. Метоксибензол	-37,5	153,6	4,33	4,2	1,5170	0,198
72. Диэтилкарбонат	-43,0	126,8	2,82 (20°)	3,0	1,3837	0,194
73. Фторбензол	-42,2	84,7	5,42	4,9	1,4684 (15°)	0,194
74. 1,1-Дихлорэтилен	-122,6	31,6	4,82 (20°)	4,3	1,4247	0,194
75. Хлорбензол	-45,6	131,7	5,62	5,4	1,5248	0,188
76. Бромбензол	-30,8	155,9	5,40	5,2	1,5568	0,182
77. Этоксibenзол	-29,5	169,8	4,22 (20°)	4,5	1,5074	0,182
78. Иодбензол	-31,35	188,3	4,49 (20°)	4,7	1,6200	0,170
79. 1,1,1-Трихлорэтан	-30,4	74,1	7,25 (20°)	5,7	1,4380	0,170
80. 1,4-Диоксан <sup>Г</sup>	11,8	101,3	2,21	1,5	1,4224	0,164
81. Трихлорэтилен	-86,4	87,2	3,42 (16°)	2,7	1,4773	0,160
82. <i>трет</i> -Бутилметилловый эфир	-108,6	55,2	4,5 (20°)	4,1	1,3690	0,148
83. Пиперидин	-10,5	106,2	5,8 (20°)	4,0	1,4525	0,148
84. Диэтиламин	-49,8	55,55	3,78	4,0	1,3846	0,145
85. Дифениловый эфир	26,9	258,1	3,69 (20°)	3,9	1,5763 (30°)	0,142
86. Диэтиловый эфир	-116,3	34,4	4,20	3,8	1,3524	0,117
87. Бензол	5,5	80,1	2,27	0,0	1,5011	0,111
88. Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	-123,2	90,1	3,39 (26°)	4,4	1,3805	0,102
89. Толуол	-95,0	110,6	2,38	1,0	1,4969	0,099
90. 1,4-Диметилбензол	13,3	138,4	2,27 (20°)	0,0	1,4958	0,074

91. Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	-95,2	140,3	3,08 (20°)	3,9	1,3992	0,071
92. Дисульфид углерода	-111,6	46,2	2,64 (20°)	0,0	1,6275	0,065
93. Тетрахлорметан	-22,8	76,6	2,23	0,0	1,4602	0,052
94. Триэтиламин	-114,7	88,9	2,42 (20°)	2,9	1,4010	0,043
95. Три- <i>n</i> -бутиламин	-70,0	214,0		2,6	1,4291	0,043
96. <i>цис</i> -Декагидронафталин	-43,0	195,8	2,20 (20°)	0,0	1,4810	0,015
97. <i>n</i> -Гептан	-90,6	98,4	1,92 (20°)	0,0	1,3876	0,012
98. <i>n</i> -Гексан	-95,3	68,7	1,88	0,0	1,3749	0,009
99. <i>n</i> -Пентан	-129,7	36,1	1,84 (20°)	0,0	1,3575	0,009
100. Циклогексан	6,7	80,7	2,02 (20°)	0,0	1,4262	0,006

<sup>a</sup> Физические константы растворителей заимствованы из следующих источников: 1. *Weast R. C., Astle M. J.*, CRC Handbook of Data on Organic Compounds. Vol. I, II, CRC Press, Boca Raton/Florida, 1985. 2. Handbook of Chemistry and Physics. 66th ed., *Weast R. C.* (ed.). CRC Press, Boca Raton/Florida, 1985/86. 3. *Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K.*, Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. 4th ed. In Techniques of Chemistry. *Weissberger A.* (ed.), Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1986. 4. *McClellan A. L.*, Tables of Experimental Dipole Moments. Freeman, San Francisco, London, 1963. 5. *Maryott A. A., Smith E. R.*, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids. NBS Circular 514, Washington, 1951. 6. *Beilstein's Handbook of Organic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin. 7. The Merck Index. 10th ed., *Windholz M.* (ed.), Rahway/New Jersey, 1983.

<sup>b</sup> *Reichardt C., Harbusch-Görnert E.*, Liebigs Ann. Chem., 1983, 721; *Laurence C., Nicolet P., Lucon M., Reichardt C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, 125; 1987, 1001; см. также табл. 7.3 в гл. 7.

<sup>c</sup> Температура плавления.

<sup>d</sup> Температура кипения при давлении 1013 мбар.

<sup>e</sup> Относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) чистой жидкости при 25 °С (если в скобках не указана другая температура).

<sup>f</sup> Дипольный момент в кулон-метрах (Кл·м), измеренный в бензоле, тетрахлорметане, 1,4-диоксане или *n*-гексане при 20—30 °С; 1 дебай = 3,336·10<sup>-30</sup> Кл·м.

<sup>g</sup> Показатель преломления при средней D-линии натрия (16969 см<sup>-1</sup>) при 20 °С (если в скобках не указана другая температура).

\* Нормализованные параметры  $E_T^N$ , которые описывают энергию электронного перехода (при 25 °С), соответствующую длинноволновому поглощению стандартного N-фениоксиридиниевого бетаинового красителя [см. уравнения (7.27) и (7.29) в разд. 7.4].

† *Marcus Y., Glikberg S., Pure Appl. Chem., 57, 855 (1985) (метанол).*

‡ Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities. Coetzee J. F. (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1982 (ацетонитрил, сульфолан, пропыленкарбонат, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, гексаметилфосфотриамид, пиридин, 1,2-диаминоэтан, N-метилацетамид, N-метилпропаноамид).

§ *Marcus Y., Pure Appl. Chem., 57, 860 (1985) (этанол).*

¶ *Marcus Y., Pure Appl. Chem., 58, 1411 (1986) (пропанол-1, пропанол-2, трет-бутанол).*

‡ *Coetzee J. F., Chang T.-H., Pure Appl. Chem., 58, 1541 (1986) (нитрометан).*

• *Barker B. J., Rosenfarb J., Caruso J. A., Angew. Chem., 91, 560 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 503 (1979) (1,3-диметилимидазолидинон-2, 1,3-диметилгексагидропиримидинон-2, тетраметилмочевина).*

† *Bréant M., Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 725 (1-метилпиррольдинон-2).*

‡ *Coetzee J. F., Chang T.-H., Pure Appl. Chem., 58, 1535 (1986) (ацетон).*

• *Agami C., Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 1205 (1,2-диметоксиэтан).*

† *Coetzee J. F., Chang T.-H., Pure Appl. Chem., 57, 633 (1985) (тетрагидрофуран, 1,4-диоксан).*

‡ *Kadish K. M., Anderson J. E., Pure Appl. Chem., 59, 703 (1987) (бензонитрил, дихлорметан, 1,1-дихлорэтан, 1,2-дихлорэтан).*

---

Таблица А.2. Некоторые хиральные растворители и сорастворители<sup>а</sup>

Растворитель	Т. пл., °С	Т. кип., °С (ммбар)	$\epsilon_r$ (25 °С)	$[\alpha]_D^{20b}$	Конфигурация
1. 1,4-Бис(диметиламино)бутандиол-2,3 <sup>в</sup>	43,0—43,6 <sup>в</sup>	68—70 <sup>в</sup> (0,7)		+34,3° (бензол) <sup>в</sup> —34,8° (бензол) <sup>в</sup>	(2R, 3R) (2S, 3S)
2. 1,4-Бис(диметиламино)-2,3-диметоксибутан <sup>г</sup>		62—64 <sup>г</sup> (4)		+14,7° <sup>г</sup> —14,7° <sup>г</sup>	(2S, 3S) (2R, 3R)
3. Бутандиол-1,3	<—50	207,5 (1013)		+26,6° (23 °С) —26,6° (23 °С)	(S) (R)
4. Бутандиол-2,3	19	179,0 (1013)		—13,2° (25 °С) +13,2°	(2R, 3R) (2S, 3S)
5. 2-Хлорбутан	—140,5	68,25 (1013)	7,09 (30 °С)	—31,2° +31,2° (25 °С)	(R) (S)
6. Диэтилтарtrat <sup>д</sup>	18	280 (1013)		+8,2° <sup>е</sup> —7,6°	(2R, 3R) (2S, 3S)
7. 2,3-Диметоксибутан <sup>ж,з</sup>	—84,2—83,5	109—110 (1000)		+3,7° <sup>ж</sup>	(2R, 3R)
8. 1-Диметиламино-1-фенилэтан <sup>а</sup>		81 (21)		+61,8° (26 °С) —64,4°	(R) (S)
9. 2,3-Диметилпентан		89,8 (1013)	1,94 (20 °С)	—11,4°	(S)
10. Гептаиол-2		159,7 (1013)	9,21 (22 °С)	+10,3°	(S)
11. Гептаиол-3	—70	156,7 (1013)	6,86 (22 °С)	+5,1 (25 °С)	(S)
12. 2-Метилбутанол-1	<—70	128,7 (1013)	15,63	—5,9°	(S)
13. 3-Метилбутанол-2		111,5 (1013)		+4,85°	(S)
14. 3-Метилгексан	—119,4	91,85 (1013)	1,93 (20 °С)	+9,4°	(S)
15. 4-Метилпентанол-2	—90	131,7 (1013)		+21,2°	(S)
16. 2-Метилтетрагидрофуран <sup>к</sup>	—137,2	79,9 (1013)	6,97	+27,0° <sup>к, л</sup> —27,5°	(S) <sup>л</sup> (R) <sup>л</sup>
17. 1-(Нафтил-1)этиламин <sup>м</sup>		153 (15)		+82,8° (17 °С) —80,8° (25 °С)	(R) (S)
18. Октанол-2 <sup>н</sup>	—32	179,8 (1013)	8,17 (20 °С)	+9,9° —9,7°	(S) (R)
19. Пентанол-2		119,0 (1013)	13,71	+13,9°	(S)
20. 1-Фенилэтанол <sup>о</sup>	9—11	202—204 (1013)		+43,5° <sup>п</sup> —43,8° <sup>п</sup>	(R) (S)

21. 1-Фенилэтиламин <sup>Р</sup>	32,5	187 (1013)		+39,1° <sup>с</sup>	(R)
22. N-(1-Фенилэтил)формамид <sup>Т</sup>	46—47	175—178 <sup>У</sup>		-40,3° <sup>с</sup>	(S)
		(20)		+180° <sup>Т</sup>	(R)
23. Пропандиол-1,2	-60	187,6 (1013)	32,0 (20 °C)	-172° <sup>Т</sup>	(S)
24. 1,2,3,4-Тетраметоксибутан <sup>Ф</sup>		70 <sup>Ф</sup> (19)		-15,4°	(R)
25. 1-(Антрил-9)-2,2,2-трифторэтанол <sup>Х</sup>	142—145 <sup>Х</sup>			-5,9° <sup>Ф</sup>	(2S, 3S)
26. 1-(Нафтил-1)-2,2,2-трифторэтанол <sup>Ц</sup>	51,6—53,2 <sup>Ц</sup>	83—85 <sup>Ц</sup> (0,03)		+27,2° (CHCl <sub>3</sub> ) <sup>Х</sup>	(S)
27. 1-Фенил-2,2,2-трифторэтанол <sup>Ч</sup>		82 <sup>Ш</sup> (17)		-25,7° (EtOH)	(R)
				-40,8° (25 °C) <sup>Х</sup>	(R)

<sup>а</sup> Если не приведено ссылки на другую работу, то физические константы заимствованы из следующих источников: «Beilsteins Handbuch der organischen Chemie» (4th ed., 1.—4. Ergänzungswerk); Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K., Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification, 4th ed., in Techniques of Chemistry. Weissberger A. (ed.), Vol. II, Wiley-Interscience, New York 1986.

<sup>б</sup> Удельное вращение чистого растворителя при 20 °C при средней D-линии натрия (16 969 см<sup>-1</sup>; 589,3 нм) (если в скобках не приведена другая температура или не указан растворитель).

<sup>в</sup> Seebach D., Daum H., Chem. Ber., 107, 1748 (1974).

<sup>г</sup> Seebach D., Kalinowski H.-O., Langer W., Crass G., Wilka E.-M., Org. Synth., 61, 24, 42 (1983).

<sup>д</sup> Plieninger H., Kraemer H. P., Angew. Chem., 88, 230 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 243 (1976).

<sup>е</sup> Seebach D. и др., Helv. Chim. Acta, 60, 301 (1977).

<sup>ж</sup> Cohen H. L., Wright G. F., J. Org. Chem., 18, 432 (1953); Allentoff N., Wright G. F., J. Org. Chem., 22, 1 (1957).

<sup>з</sup> Morrison J. D., Ridgeway R. W., Tetrahedron Lett., 1969, 569.

<sup>и</sup> Pirkle W. H., Hoekstra M. S., J. Magn. Reson., 18, 396 (1975).

<sup>к</sup> Ijffland D. C., Davis J. E., J. Org. Chem., 42, 4150 (1977).

<sup>л</sup> Gagnaire D., Butt A., Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 312; Novak E. R., Tarbell T. S., J. Am. Chem. Soc., 89, 73 (1967).

<sup>м</sup> Burlingame T. G., Pirkle W. H., J. Am. Chem. Soc., 88, 4294 (1966).

<sup>н</sup> Axelrod E., Barth G., Bunnenberg E., Tetrahedron Lett., 1969, 5031.

<sup>о</sup> Jochims J. C., Taigel G., Seeliger A., Tetrahedron Lett., 1967, 1901.

<sup>п</sup> Houssa A. J. H., Kenyon J., J. Chem. Soc., 1930, 2260; Downer E., Kenyon J., J. Chem. Soc., 1939, 1156.

<sup>р</sup> Pirkle W. H., J. Am. Chem. Soc., 88, 1837 (1966).

<sup>с</sup> Theilacker W., Winkler H. G., Chem. Ber., 87, 690 (1954).

<sup>т</sup> Abley P., McQuillin F. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, 477; J. Chem. Soc., Part C, 1971, 844.

<sup>у</sup> Huisgen R., Rüdhardt C., Liebigs Ann. Chem., 601, 21 (1956).

<sup>ф</sup> Seebach D. и др., Helv. Chim. Acta, 60, 301 (1977).

<sup>х</sup> Pirkle W. H., Sikkenga D. L., Pavlin M. S., J. Org. Chem., 42, 384 (1977).

<sup>ц</sup> Pirkle W. H., Hoekstra M. S., J. Org. Chem., 39, 3904 (1974); J. Am. Chem. Soc., 98, 1832 (1976).

<sup>ч</sup> Pirkle W. H., Beare S. D., Burlingame T. G., J. Org. Chem., 34, 470 (1969).

<sup>ш</sup> Stewart R., Van der Linden R., Can. J. Chem., 38, 399 (1960).

растворителей [106—117]. Воспользовавшись новым, очень чувствительным методом определения следовых количеств воды с помощью  $^3\text{H}_2\text{O}$ , Бёрфилд и сотр. получили довольно неожиданные данные об эффективности обычных обезвоживающих агентов. Результаты этих работ, а также других физических и химических методов обезвоживания растворителей [1, 17, 18, 104, 105] приведены в табл. А.3. В частности, согласно данным Бёрфилда, практически универсальным обезвоживающим агентом являются молекулярные сита на основе цеолитов, способные обезвоживать даже самые трудно очищаемые органические растворители [107].

### А.3. Растворители для спектроскопии

Растворители, применяемые в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной, микроволновой и радиоволновой спектроскопии, должны удовлетворять следующим требованиям: быть прозрачными в изучаемом диапазоне длин волн и устойчивыми по отношению к этому излучению, обладать способностью растворять без разрушения изучаемые соединения, обладать высокой и хорошо воспроизводимой степенью чистоты («постоянством оптических свойств»). Обычно взаимодействия растворителя с растворенным веществом должны быть минимальными. С другой стороны, эти взаимодействия могут приводить к таким изменениям характеристик спектров поглощения, которые способны дать важную информацию о растворенном веществе.

Число растворителей, пригодных для применения в УФ-спектроскопии, резко снижается при уменьшении длины волны излучения (повышении волнового числа), так как в коротковолновой области возрастает поглощение любых веществ. Соответствующая *пороговая точка* зависит от химической природы, а в большой степени также от чистоты растворителя. В связи с этим были разработаны многочисленные методики получения спектроскопически чистых растворителей [25—29]. Особенно высокие требования к чистоте растворителей предъявляются при изучении спектров флуоресценции [30]. Пороговые точки растворителей, обычно применяемых в УФ- и видимой спектроскопии, указаны в табл. А.4. С точки зрения ширины полезного диапазона одними из наиболее широко применяемых растворителей являются насыщенные углеводороды, характеризующиеся слабыми межмолекулярными взаимодействиями и отсутствием легко возбуждаемых  $\pi$ -электронов. Для диапазона далекого ультрафиолета ( $<200$  нм) рекомендуются перфторированные углеводороды [31—33]. УФ-спектры наиболее распространенных органических растворителей воспроизведены в сборнике «DMS-UV-Atlas of Organic Compounds» [34].

Таблица А.3. Рекомендуемые простые физические и химические методы  
 Обозначения: ++ метод обеспечивает получение сильно обезвоженных  
 обезвоживания растворителя достаточна для большинства химических целей;  
 или другая химическая реакция; отсутствие какого-либо знака указывает  
 опубликованных данных. Подробные сведения о более сложных методах

Растворитель	Растворимость в воде при 25 °С	Методы обез									
		Статическое									
		Молекулярное сито 0,3 мм н	Молекулярное сито 0,4 мм н	Молекулярное сито 0,5 мм н	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Натрий	Al/Hg а, в, г	LiAlH <sub>4</sub>	CaH <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В-1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Уксусная кислота <sup>а, б, г</sup>	∞				+г	—	—	—	—	—	—
Ацетон <sup>а-г, л, р, з</sup>	∞	(+)P	(+)P		—	—	—	—	—	—	+P
Ацетонитрил <sup>а-д, и, о, п, ц</sup>	∞	+ <sup>о, п</sup>			+ <sup>о</sup>	—	—	+г			+ <sup>о</sup>
Бензол <sup>а-г, и, о, п</sup>	(0,63)	++ <sup>о, п</sup>	+ <sup>в</sup>	+ <sup>а</sup>	+ <sup>о</sup>	++ <sup>о</sup>	++ <sup>о</sup>	++ <sup>о</sup>	++ <sup>о</sup>		
трет-Бутанол <sup>а, б, г, ю</sup>	∞	+ <sup>ф</sup>	(+)ф		—	(+)ф	+	—	(+)ф		
Бутанон-2 <sup>а-г</sup>	120,0				—	—	—	—	—	—	
Хлороформ <sup>а-г, и, ч, ш</sup>	0,6		+ш	+ <sup>ч, ш</sup>	+ <sup>е</sup>	—!	—				+ш
Циклогексан <sup>а, б, в, и</sup>	0,1		+г		+г	+г					+
1,2-Диаминэтан <sup>б, г, д</sup>	∞			+ <sup>д</sup>	—	+ <sup>д</sup>		—			
1,2-Дихлорэтан <sup>б, г</sup>	1,5				+г	—!	—		+г		+ <sup>б</sup>
Дихлорметан <sup>а-г, и, л, с</sup>	2,0		++ <sup>п</sup>		+г	—!	—		+г		+
Диэтиловый эфир <sup>а-г, л, у, ш, щ</sup>	13,0		— <sup>п, у, щ</sup>	+ <sup>ш</sup>	—	+ <sup>в</sup>		+			+ <sup>т</sup>
1,2-Диметоксиэтан <sup>б-г</sup>	∞				—	+ <sup>в</sup>		+ <sup>в</sup>	+ <sup>в</sup>		+



обезвоживания 33 обычных органических растворителей.  
 растворителей с содержанием воды менее 1 млн<sup>-1</sup>; + степень  
 (+) метод часто используется, но менее эффективен; — возможен взрыв (!)  
 на то, что этот метод не рекомендуется, или на отсутствие  
 очистки растворителей можно найти в работах<sup>a-e</sup>

воживаия										Фракционная ди- стилляция <sup>к</sup> и дру- гие методы
обезвоживание					Динамическое обезвожи- вание <sup>л</sup>					
КОН (по- рошкооб- разный)	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O <sup>ц</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Молекуляр- ное сито 0,3 нм <sup>н</sup>	Молекулярное сито 0,4 нм <sup>н</sup>	Молекулярное сито 0,5 нм <sup>н</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В-1 <sup>н</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N-1 <sup>н</sup>	
—	—			—				—	—	+ (с As <sub>2</sub> O или P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>б</sup> ; фракционное замора- живание
—	—	(+)	(+)	—				—	—	+ (над CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O) <sup>г</sup>
—	(+) <sup>о</sup>	(+) <sup>ц</sup>	(+) <sup>а</sup>	(+) <sup>о</sup>	+ <sup>д,е</sup>				+ <sup>д,н</sup>	+ (над P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> и затем над K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
	++ <sup>о</sup>	+ <sup>г</sup>	(+)			+ <sup>е</sup>		+ <sup>н</sup>		+ (над Na) <sup>а</sup> ; фракцион- ное замораживание
	—	(+) <sup>г</sup>		(+) <sup>г</sup>						+ (над Mg+I <sub>2</sub> ) <sup>г</sup> ; фрак- ционное заморажива- ние
—	—	+ <sup>в</sup>	+ <sup>г</sup>	+ <sup>в</sup>				—	—	+
—	+ <sup>ш</sup>	+ <sup>а</sup>	+ <sup>г</sup>	+ <sup>а</sup>		+ <sup>е</sup>		+ <sup>н</sup>		+ (над молекулярным ситом 0,4 нм <sup>н</sup> ) <sup>г</sup>
	+ <sup>г</sup>					+ <sup>е</sup>		+ <sup>н</sup>		+ (над Na или LiAlH <sub>4</sub> ) <sup>г,н</sup>
+ <sup>д</sup>	—									+ (над Na или молеку- лярным ситом 0,5 нм <sup>н</sup> в атмосфере азота) <sup>г,д</sup>
	+ <sup>г</sup>	+ <sup>г</sup>	+ <sup>б</sup>	+ <sup>б</sup>				+		+ (над P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )
—	+ <sup>в</sup>	+ <sup>г</sup>				+ <sup>е</sup>		+ <sup>н</sup>		+ (над P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )
	(+) <sup>в,у</sup>	(+) <sup>ц</sup>		(+) <sup>у</sup>		+ <sup>е</sup>		+ <sup>н</sup>		+ (над Na или LiAlH <sub>4</sub> в атмосфере азота) <sup>н</sup>
	+							+		+ (в атмосфере азота) <sup>а</sup>

Растворитель	Растворимость в воде при 25 °С ж	Методы обез									
		Статическое									
		Молекулярное сито 0,4 мм н	Молекулярное сито 0,4 мм н	Молекулярное сито 0,5 мм н	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Натрий	Al/Hg <sup>a</sup> , в.г	LiAlH <sub>4</sub> <sup>н</sup>	CaH <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В-1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Динизопропил-амин <sup>б,г,г</sup>	(400)	+г	+г		-	+г	-	+г			
N,N-Диметилформамид <sup>а-д,п,р</sup>	∞	+р	+п,р		+р	-	-	+р			
Диметилсульфоксид <sup>а-д,и,р</sup>	∞	+р	+р	+д		-	-	+г,д			
1,4-Диоксан <sup>а-д,и,о,п,с,ц,щ</sup>	∞	+ц	+п,щ	+е	-	+о		+о	+		
Этиленгликоль <sup>а,б,г,ф</sup>	∞	+ф			-	-					
Этанол <sup>а-г,ф,х</sup>	∞	+ф			-	-	+а,г	+г,ф			
Этилацетат <sup>а-г,и,и</sup>	(29,4)		+п		+г	-	-	+г			
Гексаметилфосфотриамид <sup>б-д,р</sup>	∞	+р	+р					+р			
Метанол <sup>а-г,ф</sup>	∞	+ф	-	-	-	-	-	+ф			
N-Метилацетамид <sup>б,г,е</sup>	∞				+д	-					
1-Метилпирролидон-2 <sup>а-г</sup>	∞					-					
Нитрометан <sup>а,б,г,и,и</sup>	19,0		+е		+г	-	-				
Пропиленкарбонат <sup>г,д</sup>	(83)		+д	+д		-					

воживания						Динамическое обезвоживание л	Фракционная дистилляция <sup>м</sup> и другие методы
обезвоживание							
КОН (порошкообразный)	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O ц	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
(+) <sup>г</sup>	—						+ (над NaOH) <sup>г</sup>
—	—					+ <sup>е</sup>	+ (в вакууме в атмосфере азота или в виде азеотропной смеси с бензолом)
	—	+ <sup>в,г</sup>				+ <sup>г</sup>	+ (в вакууме над CaH <sub>2</sub> ) <sup>д,р</sup> ; фракционное замораживание
+ <sup>о</sup>	(+) <sup>ц</sup>	(+) <sup>ц</sup>			+ <sup>д</sup>	+ + <sup>е</sup> + <sup>и</sup>	+ (над Na в атмосфере азота) <sup>в,д</sup>
	—	(+) <sup>г</sup>	(+) <sup>е</sup>			+ <sup>г</sup>	+ (над Mg+I <sub>2</sub> или отгонкой азеотропной смеси с бензолом) <sup>ф</sup>
	—					+ <sup>е,х</sup>	+ (над Mg+I <sub>2</sub> или отгонкой азеотропной смеси с бензолом) <sup>ф</sup>
—	—	+ <sup>г</sup>	+ <sup>е</sup>	+ <sup>в</sup>		+ <sup>е</sup>	+ <sup>и</sup> + (над P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>а</sup>
+ <sup>р</sup>						+ <sup>д</sup>	+ (в вакууме над CaH <sub>2</sub> в атмосфере аргона) <sup>д,р</sup>
	—	+ <sup>г</sup>				+ <sup>е</sup>	+ (над Mg+I <sub>2</sub> ) <sup>ф</sup>
—	—						+ (в вакууме) <sup>а</sup> ; фракционное замораживание <sup>д</sup>
—	—						+ (в вакууме или отгонкой азеотропной смеси с бензолом) <sup>в</sup>
—	+ <sup>г</sup>	+ <sup>г</sup>	+ <sup>г</sup>				+ (над молекулярным ситом 0,4 нм)
—						+ <sup>г,д</sup>	+ (в вакууме) <sup>г,д</sup>

Растворитель	Растворимость в воде при 25 °С <sup>ж</sup>	Методы обез									
		Статическое									
		Молекулярное сито 0,3 мм н	Молекулярное сито 0,4 мм н	Молекулярное сито 0,5 мм н	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Натрий	Al/Hg <sup>а,г</sup>	LiAlH <sub>4</sub> <sup>ы</sup>	CaH <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В-1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Пропанол-2 <sup>а-г,ю</sup>	∞	+ <sup>е</sup>		+ <sup>в</sup>	—	—	+ <sup>а</sup>	—	+ <sup>г</sup>		
Пиридин <sup>а-д,и,т</sup>	∞	+ <sup>г</sup>	+ <sup>т</sup>					+ <sup>г</sup>	+ <sup>т</sup>	+	
Сульфолан <sup>а-д</sup>	∞		+ <sup>в</sup>							+	
Тетрахлорметан <sup>а-д,и</sup>	0,1	+ <sup>е</sup>	+ <sup>в</sup>	+ <sup>и</sup>	—!	—				+	
Тetraгидрофуран <sup>а-д,и,п,щ</sup>	∞		+ <sup>п,щ</sup>	+ <sup>е</sup>	—	+ <sup>г</sup>		+ <sup>в,г</sup>	+ <sup>г</sup>	+	
Толуол <sup>а-г,п,с</sup>	0,5		+ <sup>п</sup>	+ <sup>в</sup>	+ <sup>г</sup>	+ <sup>г</sup>		+	+ <sup>г</sup>	+	
Трихлорэтилен <sup>а,б,г,и</sup>	(0,25)					—!	—				

<sup>а</sup> Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie. 4th edition, Thieme, Stuttgart, 1959, Vol. 1/2, p. 765—868 (*Bunge W.*, Eigenschaften und Reinigung der wichtigsten organischen Lösungsmittel); p. 869—885 (*Rickert H.*, Schwarz H., Trockenmittel).

<sup>б</sup> Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K., Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. 4th ed., in Techniques of Chemistry. Weissberger A. (ed.), Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1986.

<sup>в</sup> Furniss B. S., Hannaford A. J., Rogers V., Smith P. W. G., Tatchell A. R., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th edition, Longman, London, New York, 1978, p. 264—279.

<sup>г</sup> Perrin D. D., Armarego W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford, 1988.

<sup>д</sup> Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities. Coetzee J. F. (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1982; Pure Appl. Chem., 57, 634 (1985).

<sup>е</sup> Drying in the Laboratory. E. Merck AG, D-6100 Darmstadt, Fed. Rep. Germany.

<sup>ж</sup> Указана растворимость воды в растворителе в г·л<sup>-1</sup> или (в скобках) в г·кг<sup>-1</sup>; знак ∞ означает, что растворитель смешивается с водой в любых отношениях <sup>б, в, и</sup>.

<sup>з</sup> Fluka Katalog 1988/89. Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland, 1988, p. 1506.

воживания					Динамическое обезвоживание					Фракционная дистилляция <sup>м</sup> и другие методы
обезвоживание										
КОН (порошкообразный)	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O <sup>ц</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Молекулярное сито 0,3 нм	Молекулярное сито 0,4 нм	Молекулярное сито 0,5 нм	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В-1 <sup>н</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N-1 <sup>н</sup>	
—	+				+ <sup>е</sup>					+ (над Mg+I <sub>2</sub> ) <sup>а</sup>
+ д, г	—					+ <sup>е</sup>		+ <sup>и</sup>		+ (над молекулярным ситом 0,5 нм и КОН) <sup>д</sup>
+		+ д						+ д		+ (в вакууме над CaH <sub>2</sub> ) <sup>д</sup>
	+ <sup>м</sup>		+ <sup>а</sup>			+ <sup>е</sup>		+ <sup>и</sup>		+ (над P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>г</sup>
— <sup>в</sup>	+ <sup>в</sup>	+ <sup>в</sup>			+ д	+ <sup>е</sup>		+ <sup>и</sup>		+ (над LiAlH <sub>4</sub> или Na в атмосфере азота) <sup>д, м</sup>
	+ г	+ г				+ <sup>е</sup>		+ <sup>и</sup>		+ (над Na) <sup>г</sup>
—	+ г		+ <sup>е</sup>	+ г				+ <sup>и</sup>		+

<sup>а</sup> *Engelbrecht B. P.*, Adsorptives Reinigen von Lösungsmitteln für die Chromatographie und Spektroskopie. GIT Fachz. Lab., **23**, 681 (1979); Chem. Abstr., **91**, 133523y (1979); см. также Purification of Solvents on Adsorbents Woelm. ICN Biomedicals GmbH (formerly Woelm Pharma GmbH), D-3440 Eschwege, Fed. Rep. Germany.

<sup>к</sup> Растворитель обрабатывают осушителем (50—100 г·л<sup>-1</sup>) при комнатной температуре в течение приблизительно 24 ч. Несильное взбалтывание или перемешивание ускоряет обезвоживание. Более эффективно двухстадийное обезвоживание, осуществляемое путем декантации частично высушенного растворителя и добавления свежей порции обезвоживающего агента (около 50 г·л<sup>-1</sup>).

<sup>л</sup> Растворитель фильтруют через колонку (диаметром 2—5 см и длиной 40—150 см) с насадкой из обезвоживающего агента. Элюат собирают в сосуд, защищенный от атмосферной влаги хлоркальциевой трубкой с молекулярным ситом.

<sup>м</sup> Фракционную дистилляцию часто сочетают со статическим обезвоживанием до или после дистилляции.

<sup>н</sup> Молекулярные сита на основе цеолитов (алюмосиликатов натрия и кальция) с порами номинального диаметра 0,3—0,5 нм обычно применяют в виде гранул; символ +. означает, что в данном случае необходимо использовать порошкообразные молекулярные сита.

• *Burfield D. R., Lee K.-H., Smithers R. H.*, J. Org. Chem., **42**, 3060 (1977).

- <sup>a</sup> Burfield D. R., Gan G.-H., Smithers R. H., J. Appl. Chem. Biotechnol., **28**, 23 (1978); Chem. Abstr., **89**, 12551f (1978).  
<sup>b</sup> Burfield D. R., Smithers R. H., J. Org. Chem., **43**, 3966 (1978).  
<sup>c</sup> Burfield D. R., Smithers R. H., J. Chem. Technol. Biotechnol., **30**, 491 (1980); Chem. Abstr., **94**, 66822s (1981).  
<sup>d</sup> Burfield D. R., Smithers R. H., Tan A. S. C., J. Org. Chem., **46**, 629 (1981).  
<sup>e</sup> Burfield D. R., Smithers R. H., J. Chem. Educ., **59**, 703 (1982).  
<sup>f</sup> Burfield D. R., Smithers R. H., J. Org. Chem., **48**, 2420 (1983); Marcus Y., Glikberg S., Pure Appl. Chem., **57**, 855, 860 (1985).  
<sup>g</sup> Burfield D. R., Hejter G. T., Koh D. S. P., J. Chem. Technol. Biotechnol., Chem. Technol. Part A, **34**, 187 (1984); Chem. Abstr., **101**, 133117u (1984).  
<sup>h</sup> Burfield D. R., J. Org. Chem., **49**, 3852 (1984).
- 

К растворителям для инфракрасной спектроскопии предъявляется дополнительное требование — они не должны разрушать адсорбционный элемент спектрометра, который обычно изготовляют из галогенидов щелочных металлов, например NaCl, KBr или CsBr [35]. Диапазоны прозрачности растворителей для ИК-спектроскопии (2—16 мкм, 5000—625 см<sup>-1</sup>) приведены в табл. А.5. Полные ИК-спектры органических растворителей опубликованы в сборниках «DMS-Working Atlas of Infrared Spectroscopy» [36] и «Sadtler IR Spectra Handbook of Common Organic Solvents» [118]. Области прозрачности органических растворителей в ближнем (1—3 мкм, 1000—3333 см<sup>-1</sup>) и в дальнем (15—35 мкм, 667—286 см<sup>-1</sup>) ИК-диапазонах приведены в работах [37, 38] и [39, 40] соответственно. Опубликованы также ИК-спектры дейтерированных органических растворителей в диапазоне от 2,5 до 16,7 мкм (4000—600 см<sup>-1</sup>) [41]. Число полос поглощения в ИК-спектре ковалентного соединения тем меньше, чем меньше число атомов в молекуле и чем выше симметрия молекулы, поэтому в ИК-спектроскопии особенно полезны растворители, молекулы которых обладают высокой симметрией, например дисульфид углерода (точечная группа D<sub>∞h</sub>) и тетрахлорметан (точечная группа T<sub>d</sub>).

В спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H применяют растворители, в молекулах которых отсутствуют атомы водорода (например, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub>, гексахлорбутadiен) или дейтерированные соединения (например, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>). В табл. А.6 указаны химические сдвиги характерных резонансных сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H обычных органических растворителей. Более полные данные о химических сдвигах сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H органических растворителей опубликованы в работах [42, 43]. В табл. А.7 даны химические сдвиги резонансных сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C растворителей и стандартных соединений [44]. Для того чтобы химические сдвиги <sup>1</sup>H и

## Продолжение табл. А.3

<sup>ч</sup> *Burfield D. R.*, J. Chem. Educ., **56**, 486 (1979); *Burfield D. R.*, *Goh E. H.*, *Ong E. H.*, *Smithers R. H.*, Gazz. Chim. Ital., **113**, 841 (1983).

<sup>ш</sup> *Burfield D. R.*, *Smithers R. H.*, Chem. Ind. (London), **1980**, 240.

<sup>щ</sup> *Burfield D. R.*, J. Org. Chem., **47**, 3821 (1982); освобождение простых эфиров от пероксидов с помощью самоиндикаторных молекулярных сит с порами диаметром 0,4 нм (Merck или Sigma).

<sup>ъ</sup> Осторожно! Растворы  $\text{LiAlH}_4$  в кислородсодержащих растворителях при повышенной температуре ( $\geq 160^\circ\text{C}$ ) могут разлагаться. Поэтому никогда не следует отгонять растворитель досуха, а жидкости с температурой кипения более  $100^\circ\text{C}$  необходимо перегонять при пониженном давлении.

<sup>з</sup> *Coetzee J. F.*, *Chang T.-H.*, Pure Appl. Chem., **58**, 1535 (1986).

<sup>и</sup> *Marcus Y.*, Pure Appl. Chem., **58**, 1411 (1986).

<sup>к</sup> *Coetzee J. F.*, *Chang T.-H.* Pure Appl. Chem., **58**, 1541 (1986).

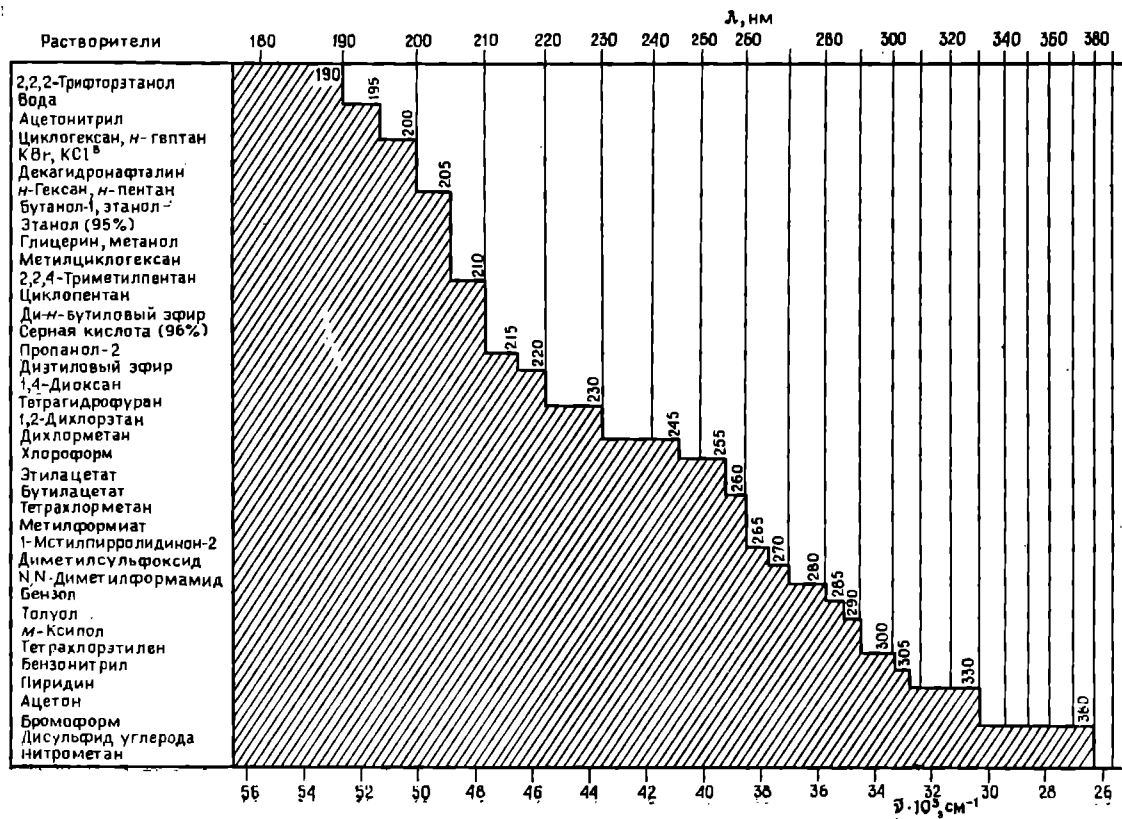
$^{13}\text{C}$  давали достоверную информацию о структуре исследуемых соединений, все эффекты растворителей по возможности должны быть сведены к минимуму. Для этой цели лучше всего регистрировать спектры при различных концентрациях изучаемого вещества и затем экстраполировать данные на бесконечное разбавление. Обычно эффектами растворителей можно пренебречь в таких растворителях, как  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CS}_2$ , если концентрация изучаемого вещества не превышает  $50 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Относительно растворителей для матричной изоляции см. разд. А.4.

#### А.4. Растворители как реакционная среда

Растворители, применяемые в качестве среды для осуществления химических реакций или кинетических исследований, должны удовлетворять следующим условиям: иметь достаточно большую разность между температурами плавления и кипения, быть химически и термически устойчивыми в этом диапазоне температур, хорошо растворять реагенты и продукты реакции (а иногда, наоборот, не растворять продукты реакции), быть совместимыми с применяемыми методами анализа и, как правило, обладать высокой степенью чистоты. Применяемые для некоторых часто встречающихся типов реакций растворители указаны в табл. А.8. Если растворитель предназначается для технических целей, то следует учитывать и другие его характеристики, в том числе стоимость, горючесть (температуру воспламенения и вспышки), взрывоопасность (верхний и нижний пределы детонации), вязкость, смешиваемость с другими веществами (в том числе с разбавителями или наполнителями), токсичность, корродирующее действие и возможность регенерации.

Таблица А.4. «Пороговые точки»<sup>а</sup> спектрально чистых растворителей, обычно применяемых в УФ-и видимой спектроскопии поглощения, при длине пути светового луча 1 см (точность около  $\pm 5$  нм)<sup>б</sup>





---

<sup>a</sup> В УФ-диапазоне «пороговой точке» соответствует длина волны, при которой поглощение в ячейке длиной 1 см приближается к 1,0, если стандартным веществом является вода. Ниже пороговой точки растворители нельзя применять даже при наличии компенсирующей стандартной ячейки. Положение пороговой точки в очень большой степени зависит от чистоты применяемого растворителя. Большинство из указанных в этой таблице растворителей доступны в высокоочищенном состоянии («спектрально чистые»).

<sup>b</sup> Соответствующие данные заимствованы из следующих источников: 1. Spectrophotometric Solvents. Eastman Kodak Company, Dataservice Catalog JJ-282, Rochester, New York, 14650, USA, 1977; 2. UVASOLE — Lösungsmittel und Substanzen für die Spektroskopie. E. Merck, D-6100 Darmstadt, Fed. Rep. Germany; 3. Обзоры Гордона и Форда [4] (с. 167), Пестемера [25] и Хампеля [34].

<sup>c</sup> Данные для твердого вещества, например для таблетки.

---



---

<sup>a</sup> Прямоугольниками указаны диапазоны применимости данного растворителя, причем зачерненным и незачерненным прямоугольникам отвечают диапазоны 80—100% и 60—80% пропускания соответственно. В области полос поглощения растворителя спектр изучаемого вещества не удается зарегистрировать даже с помощью компенсирующей стандартной ячейки. Не существует растворителей, прозрачных во всем диапазоне волновых чисел. В ИК спектроскопии наиболее универсальны тетрахлорметан и дисульфид углерода.

<sup>6</sup> *Alpert N. L., Keiser W. E., Szymanski H. A., IR — Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. 2nd edition, first paperback printing, Plenum Publishing Corporation, New York, 1973, p. 326.*

---



---

<sup>a</sup> Указаны химические сдвиги протонов в млн<sup>-1</sup> относительно химического сдвига <sup>1</sup>H тетраметилсилана ( $\delta=0,00$  млн<sup>-1</sup>). Химические сдвиги определены в растворах, содержащих 5% (по объему) тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. В скобках указана мультиплетность сигнала; символами «ш» и «м» обозначены широкие полосы, не обладающие разрешенной тонкой структурой, и хорошо разрешенные мультиплеты соответственно. Частичное дейтерирование приводит к уширению и/или расщеплению полос, обусловленным взаимодействием между протонами и дейтеронами или неэквивалентностью оставшихся протонов. Недейтерированные растворители могут полностью закрывать область спектра шириной 2—3 млн<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Приведенные данные заимствованы из следующих источников: 1. Deuterated Solvents — Handy Reference Data. Merck Sharp and Dohme Canada Ltd., Isotope Division. Pointe Claire-Dorval, Quebec, Canada; 2. Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S., <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984, p. 74.

<sup>v</sup> Химические сдвиги этих сигналов могут изменяться в зависимости от природы растворенного вещества, его концентрации и температуры.

---

Таблица А.7. Химические сдвиги<sup>a</sup> характерных резонансных сигналов <sup>13</sup>C 30 «спектрально чистых» растворителей, обычно применяемых в спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C [указаны химические сдвиги δ в млн<sup>-1</sup> относительно химического сдвига <sup>13</sup>C тетраметилсилана (δ=0,00 млн<sup>-1</sup>)]<sup>b</sup>

Растворители	δ, млн <sup>-1</sup> (мультиплетность) <sup>a</sup>	200	150	100	50	0
[ <sup>1</sup> H] – Уксусная кислота	178,4(ш), 20,0(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Ацетон	206,0(13), 29,8(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Ацетонитрил	118,2(ш), 1,3(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Бензол	128,0(3)					
[ <sup>1</sup> H] – Бромформ	12,4(3)					
Дисульфид углерода	192,7(1)					
[ <sup>1</sup> H] – Хлороформ	77,0(3)					
[ <sup>13</sup> C] – Циклогексан	26,4(5)					
Дихлордиформетан	126,2(3)					
[ <sup>13</sup> C] – 1,2-Дихлорэтан	43,6(5)					
[ <sup>13</sup> C] – Дихлорметан	53,8(5)					
[ <sup>13</sup> C] – Диэтиловый эфир	65,3(5), 14,5(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Диметиловый эфир диметиленгликоля	70,7(5), 70,0(5), 57,7(7)					
[ <sup>13</sup> C] – 1,2-Диметоксиэтан	71,7(5), 57,8(7)					
[ <sup>13</sup> C] – N,N-Диметилформамид	162,7(3), 35,2(7), 30,1(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Диметилсульфоксид	39,5(7)					
[ <sup>13</sup> C] – 1,4-Дioxан	66,5(5)					
[ <sup>13</sup> C] – Этанол (безводный)	56,8(5), 17,2(7)					
Гексафторацетон · 3/2 <sup>h</sup> H <sub>2</sub> O	122,5(4), 92,9(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Гексаметилфосфотриамид	35,8(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Метанол	49,0(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Нитробензол	148,6(1), 134,8(3), 129,5(3), 123,5(3)					
[ <sup>13</sup> C] – Нитрометан	62,8(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Пропанол-2	62,9(3), 24,2(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Пиридин	149,9(3), 135,5(3), 123,5(3)					
Тетрахлорэтилен	121,4(1)					
[ <sup>13</sup> C] – Тетрагидрофуран	67,4(5), 25,3(ш)					
[ <sup>13</sup> C] – Толуол	137,5(1), 128,9(3), 128,0(3), 125,2(3), 20,4(7)					
[ <sup>13</sup> C] – Трифторуксусная кислота	164,2(4), 116,6(4)					
[ <sup>13</sup> C] – 2,2,2-Трифторэтанол	126,3(4), 61,5(4×5)					

---

<sup>a</sup> Указаны химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в  $\text{млн}^{-1}$  относительно химического сдвига тетраметилсилана ( $\delta=0,00 \text{ млн}^{-1}$ ). Химические сдвиги определены в растворах, содержащих 5% (по объему) тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. В скобках указана мультиплетность резонансного сигнала; символами «ш» и «м» обозначены широкие полосы, лишенные разрешенной тонкой структуры, и хорошо разрешенные мультиплеты соответственно. На химические сдвиги могут оказывать влияние растворенное вещество, его концентрация и температура раствора.

<sup>b</sup> Данные заимствованы из следующих источников: Deuterated Solvents — Handy Reference Data. Merck Sharp and Dohme Canada Ltd., Isotope Division, Pointe Claire-Dorval, Quebec, Canada; 2. *Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S.,  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984, p. 74.*

---

Таблица А.8. Растворители, применяемые обычно в качестве реакционной среды для некоторых важных химических реакций<sup>а,б</sup>

Растворители	Реакция																
	S <sub>N</sub> 1 <sup>в</sup>	S <sub>N</sub> 2 <sup>в</sup>	окисления Г	озонирования	эпоксицирование	каталитического гидрирования Г,Д	восстановления гидридами металлов <sup>е</sup>	альдольной конденсации Г,Ж	Виттига <sup>з</sup>	Дильса — Альдера	Гриньяра	алкилирования и алкилирования по Фриделю — Крафту	галогенирования	нитрования	сульфирования	диазотирования	диазосочетания
Уксусная кислота	+		+	+	+	+		+					+	+	+	+	+
Ацетон		+			+					+							
Ацетонитрил		+							+	+							
Бензол			+		+		+	+	+	+		(+)				+	
трет-Бутанол	+		+						+								
Дисульфид углерода												+					
Хлороформ			+	+	+					+					+		
Циклогексан						+											
Дихлорметан			+	+					+	+		+		+			
Диэтиловый эфир					+		+	+	+	+	+						
Ди-н-бутиловый эфир											+						



1,2-Дихлорэтан			+				+		+	
1,2-Дихлорбензол							+		+	+
1,2-Диметоксиэтан						+	+	+		
N,N-Диметилформамид	+			+			+			+
Диметилсульфоксид	+					+	+			
1,4-Диоксан		+		+	+	+			+	
Этанол	+				+		+	+		+
Этилацетат			+	+		+				
Гексаметилафосфотриамид	+							+		
Метанол	+			+			+	+	+	+
Нитробензол		+							+	+
Нитрометан	+								+	
Петролейный эфир					+				+	
Пиридин		+					+			+
Серная кислота		+								+
Тетрахлорэтилен								+		
Тетрахлорметан			+	+						+

Растворители	Реакция																
	$S_N^1$ В	$S_N^2$ В	окисления Г	озонирования	эпоксицирования	каталитического гидрирования Г, Д	восстановления гидридами металлов Е	альдольной конденсации Г, Ж	Виттига З	Дильса—Альдера	Гриньяра	ацилирования и алкилирования по Фриделю—Крафцу	галогенирования	нитрования	сульфирования	диазотирования	диазосочетания
Тетрагидрофуран						+	+	+	+	+	+						
Тетраметиленсульфон	+	+										+					
Толуол							+	+	+	+							
Трихлорэтилен										+		+					
Вода	+		+			+		+		+						+	+

<sup>а</sup> См. монографию: *Doolittle A. K.*, The Technology of Solvents and Plasticizers. Wiley, New York, 1954.

<sup>б</sup> В табл. А.8 указаны лишь некоторые из потенциально полезных для осуществления данных реакций растворителей. Если для данной реакции указано несколько растворителей, то в качестве реакционной среды можно использовать и их бинарные смеси.

<sup>в</sup> *Ingold C. K.*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. 2nd edition, Cornell University Press, Ithaca/N.Y., and London, 1969. Имеется перевод первого издания: *Ингольд К. К.*, Механизм реакций и строение органических соединений. — М.: ИЛ, 1959.

<sup>г</sup> *House H. O.*, Modern Synthetic Reactions. 2nd edition, Benjamin, Menlo Park/California, 1972.

<sup>д</sup> *Rylander P. N.*, Solvents in Catalytic Hydrogenation. In Catalysis in Organic Synthesis, Jones W. H. (ed.). Academic Press, New York, London, 1980.

<sup>е</sup> *Brown H. C.*, Organic Synthesis via Boranes. Wiley-Interscience, New York, 1985.

<sup>ж</sup> *Nielsen A. T.*, *Houlikan W. J.*, The Aldol Condensation. Org. React., 16, 1 (1968), p. 76—77. *Heathcock C. H.*, Stereoselective Aldol Condensations. In Comprehensive Carbanion Chemistry, Buncl E., Durst T. (eds.). Part B, Chapter 5, p. 177ff., Elsevier, Amsterdam 1984, p. 199.

<sup>з</sup> *Gosney I.*, *Rowley A. G.* in Organophosphorous Reagents in Organic Synthesis, Cadogan J. I. G. (ed.). Academic Press, London, 1979, p. 24—25, 41.

Другие требования предъявляются к растворителям, используемым при проведении химических реакций или спектроскопических исследований методом *матричной изоляции*, который используется при работе с чрезвычайно неустойчивыми соединениями. В методе матричной изоляции изучаемое соединение включается в жесткую клетку химически инертного растворителя (матрицы) при низкой температуре. Изучаемые неустойчивые соединения обычно получают из устойчивых веществ-предшественников (например, облучением последних), причем нестабильные соединения не должны взаимодействовать ни с веществом-предшественником, ни с матрицей. Если эти условия соблюдены, то продукты разложения предшественника можно далее изучать с помощью ИК или УФ спектроскопии. В качестве матриц обычно применяют инертные газы (особенно аргон), легкие углеводороды и их галогензамещенные производные, азот, диоксид углерода и другие растворители и смеси, образующие при глубоком охлаждении прозрачные стекла. Свойства некоторых матричных растворителей описаны в работах [93—96]. Низкая температура матрицы должна предотвращать диффузию растворенного вещества в решетку матрицы. Полезный рабочий диапазон матрицы располагается вблизи от ее температуры плавления и составляет от 1,5 до 0,6 К. Следует учитывать, что свойства молекул в матрице могут отличаться от их свойств в обычных растворителях в силу низкой температуры и необычного окружения.

#### **А.5. Растворители для перекристаллизации**

К растворителю для перекристаллизации органических веществ предъявляются следующие требования [46—48]: хорошая растворимость перекристаллизуемого соединения при высокой температуре и малая растворимость при низкой температуре; высокая (или очень низкая) растворимость примесей; возможно более высокая температура кипения; химическая инертность; способность содействовать росту кристаллов; возможность отделения от перекристаллизуемого вещества путем промывки или высушивания. Последнее требование можно сформулировать и по-другому: растворитель должен быть или летучим, или обладать очень высокой растворимостью в более летучем растворителе и не образовывать клатраты или сольваты. В первом приближении при выборе растворителя можно руководствоваться старым правилом «подобное растворяется в подобном», а также приведенной на стр. 614 схемой [49]; более полный перечень применяемых для перекристаллизации растворителей приведен в табл. А.9. Если подлежащее

Таблица А.9. Растворители, обычно применяющиеся для перекристаллизации органических соединений<sup>а</sup> в порядке уменьшения их полярности, оцениваемой параметром  $E_T^N$ <sup>б</sup>

Растворители	$E_T^N$	Т. кип., °С (1 бар)	Растворитель пригоден для перекристаллизации перечисленных соединений	Второй компонент бинарных смесей растворителей <sup>в</sup>
Вода	1,000	100,0	Соли, амиды, некоторые карбоновые кислоты	Ацетон, спирты, 1,4-диоксан, ацетонитрил
Метанол	0,762	64,7	Различные вещества, сложные эфиры, нитро- и бромпроизводные	Вода, диэтиловый эфир, бензол
2-Метоксиэтанол	0,667	124,6	Сахара	Вода, бензол, диэтиловый эфир
Этанол	0,654	78,3	Различные вещества, сложные эфиры, нитро- и бромпроизводные	Вода, углеводороды, этилацетат
Уксусная кислота	0,648	117,9	Соли, амиды, некоторые карбоновые кислоты	Вода
Ацетонитрил	0,460	81,6	Полярные соединения	Вода, диэтиловый эфир, бензол
Ацетон	0,355	56,3	Различные вещества, нитро- и бромпроизводные, озазоны	Вода, углеводороды, диэтиловый эфир
Дихлорметан	0,309	39,8	Различные вещества, низкоплавкие соединения	Этанол, углеводороды
Пиридин	0,302	115,3	Высокоплавкие, труднорастворимые соединения	Вода, метанол, углеводороды
Метилацетат	0,287	56,3	Различные вещества, сложные эфиры	Вода, диэтиловый эфир
Хлороформ	0,259	61,2	Различные вещества, хлорангидриды	Этанол, углеводороды
Этилацетат	0,228	77,1	Различные вещества, сложные эфиры	Диэтиловый эфир, бензол, углеводороды
1,4-Диоксан	0,164	101,3	Амиды	Вода, бензол, углеводороды
Диэтиловый эфир	0,117	34,6	Различные вещества, низкоплавкие соединения	Ацетон, углеводороды
Бензол	0,111	80,1	Ароматические соединения, углеводороды, молекулярные комплексы	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды
Толуол	0,099	110,6	Ароматические соединения, углеводороды	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды
Тетрахлорметан	0,052	76,8	Неполярные соединения, хлорангидриды, ангидриды	Диэтиловый эфир, бензол, углеводороды
Лигронн	—	90—110	Углеводороды	Этилацетат, бензол, дихлорметан

Продолжение табл. А.9

Растворители	$E_T^N$	Т. кип. °С (1 бар)	Растворитель пригоден для перекристаллизации перечисленных соединений	Второй компонент бинарных смесей растворителей <sup>в</sup>
Петролейный эфир	—	40—60	Углеводороды	Любой растворитель, расположенный в этой таблице ниже этанола
n-Гексан	0,009	68,7	Углеводороды	Любой растворитель, расположенный в этой таблице ниже этанола
Циклогексан	0,006	80,7	Углеводороды	Любой растворитель, расположенный в этой таблице ниже этанола

<sup>а</sup> Гордон А. Дж., Форд Р. А., Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография. — М.: Мир, 1976.

<sup>б</sup> Reichardt C., Harbusch-Görnert E., Liebigs Ann. Chem., 1983, 721.

<sup>в</sup> Вторым компонент бинарной смеси растворителей для перекристаллизации обычно подбирают методом проб и ошибок. Известны наиболее употребительные смеси: например, смесь диэтилового эфира с метанолом (или этанолом) часто применяют для перекристаллизации высокоассоциированных твердых веществ (особенно амидов и спиртов), а смесь диэтилового эфира с петролейным эфиром (или бензолом) — для перекристаллизации полярных соединений (особенно сложных эфиров и спиртов) и углеводородов<sup>а</sup>. См. также работу: Baumann J. B., Solvent Selection for Recrystallization. J. Chem. Educ., 56, 64 (1979).

перекристаллизации вещество слишком хорошо растворимо в одном растворителе и слишком плохо — в другом, то наилучшей средой для перекристаллизации может оказаться смесь этих растворителей (например, уксусная кислота — вода, этанол — вода, этанол — бензол, ацетон — петролейный эфир, хлороформ — петролейный эфир). Подбор растворителей для перекристаллизации рассмотрен также в работах [119, 120].

Для перекристаллизации веществ можно использовать не только зависимость растворимости вещества от температуры (обычно понижение растворимости при понижении температуры), но и изменение полярности среды (пониженная растворимость в менее полярных растворителях) при постоянной температуре. Метод «холодной» перекристаллизации с помощью двух растворителей различной полярности (например, смесей метанол — вода, ацетон — вода) обсужден в работе [121].

Перекристаллизуемые соединения		Хорошо растворимы в
Углеводороды	<i>Гидрофобность</i> ↓ <i>Гидрофильность</i>	Углеводородах, простых эфирах, галогенуглеводородах
Галогенуглеводороды		Сложных эфирах
Простые эфиры		
Амины		Спиртах, 1,4-диоксане, уксусной кислоте
Сложные эфиры		
Нитроуглеводороды		Спиртах, воде
Нитрилы		
Кетоны		В воде
Альдегиды		
Фенолы		
Амиды		
Спирты		
Карбоновые кислоты		
Сульфокислоты		
Соли		

#### А.6. Растворители для экстракции и распределения веществ между жидкими фазами

При распределении вещества между двумя жидкими фазами (противоточном распределении, распределительной хроматографии) и экстракции требуются растворители со сходными свойствами [50—55]. Для распределения вещества необходимо иметь систему ограниченно смешивающихся друг с другом растворителей, причем вещество должно обладать различной растворимостью в двух фазах. Чем больше различаются два растворителя по своей химической природе, тем меньше их взаимная растворимость. Система растворителей должна также обеспечивать благоприятный коэффициент распределения (в среднем коэффициент распределения разделяемых веществ должен быть равен 0,2—5), высокий фактор разделения (как правило, отношение коэффициентов распределения должно быть не менее 1,5), линейность изотермы распределения (т. е. независимость концентрации от изотермы распределения), достаточно большую емкость, высокую селективность, отсутствие тенденции к образованию эмульсий и быстрое разделение фаз (для чего в свою очередь фазы должны обладать невысокой вязкостью, существенно отличаться друг от друга по плотности и иметь достаточно большое поверхностное натяжение), не реагировать необратимо с растворенными веществами и обеспечивать достаточно простое их выделение [51]. Удовлетворить все эти требования, часто противоречащие одно другому, весьма трудно. Как правило, при выборе системы растворителей приходится прибегать к компромиссному решению. Предлагаюсь подразделять часто применяемые при распределении рас-

творители на 5 классов в зависимости от доминирующих в них межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь от числа и прочности межмолекулярных водородных связей [51]. Типичными представителями каждого из этих 5 классов растворителей являются вода, метанол, пиридин, хлороформ и *n*-гептан. Внутри каждого класса растворители можно расположить в порядке повышения их растворимости в воде или уменьшения растворимости в *n*-гептане. Таким путем находят так называемый «миксотропный» ряд растворителей [51], расширенный вариант которого представлен в табл. А.10. Такой ряд дает ценную информацию как о взаимной смешиваемости растворителей, так и о возможности их применения в распределительной хроматографии (бумажной, колоночной и тонкослойной). Чем дальше друг от друга в миксотропном ряду отстоят два растворителя (см. табл. А.10), тем меньше их взаимная растворимость.

В настоящее время в продажу поступает более 400 жидких неподвижных фаз для газо-жидкостной хроматографии. В каждом конкретном случае разделения смеси подбор соответствующей неподвижной фазы часто осуществляется методом проб и ошибок на основе одного лишь правила «подобное растворяется в подобном». Наиболее часто применяемые жидкие неподвижные фазы описаны в работах [4, 56]. Опубликован обзор, в котором обсуждены методы оценки полярности и селективности неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии [133].

С проблемой подбора растворителей для высокоэффективной жидкостной хроматографии читатель может ознакомиться в работах [122—125].

### А.7. Растворители для адсорбционной хроматографии

Концентрирование органического вещества на поверхности адсорбента зависит от его полярности, а также от поляризуемости и размера его молекул. Это правило справедливо и по отношению к растворителям, которые адсорбируются тем сильнее, чем более полярны их молекулы. При хроматографических методах разделения молекулы адсорбированного соединения и растворителя конкурируют за связывание с активными центрами, расположенными на поверхности адсорбента. В частности, по этой причине органическое вещество будет сильнее адсорбироваться из раствора в менее полярном растворителе, а уже адсорбированное вещество будет десорбироваться растворителем, если сродство последнего к адсорбенту выше, чем сродство элюируемого вещества [24, 52, 57—60, 126, 127].

Хороший элюент должен удовлетворять следующим требо-

Таблица А.10. Миксотропный ряд растворителей<sup>a-d</sup>

1. Вода	37. Октанол-1
2. Молочная кислота	38. Диетоксиметан
3. Формамид	39. Гексановая кислота
4. Морфолин	40. Бутилацетат
5. Муравьиная кислота	41. Диезопропоксиметан
6. Ацетоинитрил	42. Нитрометан
7. Метанол	43. 1-Бромбутан
8. Уксусная кислота	44. Диезопропиловый эфир
9. Этанол	45. Бутилбутират
10. Пропанол-2	46. 1-Бромпропан
11. Ацетон	47. Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир
12. Пропанол-1	48. Дихлорметан
13. 1,4-Диоксан	49. Хлороформ
14. Пропионовая кислота	50. Диезоамиловый эфир
15. Тетрагидрофуран	51. 1,2-Дихлорэтан
16. <i>трет</i> -Бутанол	52. Бромбензол
17. 2-Метилпропановая кислота	53. 1,1,2-Трихлорэтан
18. Бутанол-2	54. 1,2-Дибромэтан
19. Бутанон-2	55. Бромэтан
20. Циклогексаион	56. Бензол
21. Фенол	57. 1-Хлорпропан
22. <i>трет</i> -Амиловый спирт	58. Трихлорэтилен
23. Бутанол-1	59. Тoluол
24. 3-Метилфенол	60. Ксенолы
25. Циклогексанол	61. Тетрахлорметан
26. Изоамиловый спирт	62. Дисульфид углерода
27. Пентанол-1	63. Декалин
28. Бензиловый спирт	64. Циклопентан
29. Этилацетат	65. Циклогексан
30. Гексанол-1	66. <i>n</i> -Гексан
31. 2,4,6-Триметилпиридин	67. <i>n</i> -Гептан
32. Пентановая кислота	68. Керосин
33. Этилформиат	69. Петролейный эфир
34. 3-Метилбутановая кислота	70. Нефть
35. Фуран	71. Парафиновое масло
36. Диэтиловый эфир	

<sup>a</sup> Этот ряд в общем случае можно применять при разделении смесей методами распределительной бумажной, колоночной или тонкослойной хроматографии. Растворители расположены в порядке повышения их гидрофобности.

<sup>b</sup> Hecker E., *Chimia*, 8, 229 (1954); Hecker E., *Verteilungsverfahren in Laboratorien*. Verlag Chemie, Weinheim, 1955, p. 92, 139.

<sup>c</sup> Chromatography, Heftman E. (ed.). 2nd edition, Reinhold Publishing Company, New York, 1967. Хроматография. — М.: Мир, 1986.

<sup>d</sup> Mikeš O., *Laboratory Handbook of Chromatographic Methods*. Van Nostrand, London, 1970.

<sup>e</sup> См. также Гордон А. Дж., Форд Р. А., *Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография*. — М.: Мир, 1976.

ваниям: обладать высокой степенью чистоты (в частности, не содержать воды и других высокополярных соединений), растворять разделяемую смесь, иметь невысокую вязкость, легко регенерироваться, не мешать применяемому методу обнаруже-



ния веществ (например, если используется УФ-детектор, то растворитель не должен поглощать в исследуемом диапазоне волновых чисел). Кроме того, элюент не должен химически взаимодействовать с адсорбентом; например, ацетон и этилацетат при контакте с щелочными адсорбентами (в частности, с оксидом алюминия) легко превращаются в диацетоновый спирт и уксусную кислоту соответственно. Часто успешное разделение смеси определяется не столько удачным выбором неподвижной фазы, сколько подбором соответствующего растворителя для элюирования. Путем экспериментального определения времен удерживания стандартных смесей на одном адсорбенте применяемые в качестве элюентов растворители можно расположить в так называемый «элюотропный» ряд в порядке возрастания их элюирующей способности [24, 52, 57—61]. Чем меньше время удерживания для изучаемого растворителя, тем выше его элюирующая способность, а следовательно, и полярность. Элюотропные ряды для оксидных адсорбентов, например оксида алюминия или силикагеля, практически идентичны. По данным Пьюзи [61], обобщенный элюотропный ряд растворителей выглядит следующим образом: насыщенные углеводороды < ароматические углеводороды < галогенсодержащие углеводороды < простые эфиры < сложные эфиры < кетоны < спирты < карбоновые кислоты. В табл. А.11 приведены элюотропные ряды обычных растворителей по отношению к гидрофильным адсорбентам; эти данные заимствованы из работ Снайдера [59, 60]. В случае гидрофобных адсорбентов (например, активированного угля и полиамидов) положение растворителей в элюотропных рядах меняется почти на обратное. Часто лучшее разделение обеспечивает применение смеси двух или трех растворителей различной полярности. Предложены элюотропные ряды и для многокомпонентных элюентов [59, 60]. Например, элюирующая способность возрастает в ряду петролейный эфир < петролейный эфир — бензол < бензол < бензол — этанол (2, 5, 10 и 20% по объему). Поскольку элюирующая способность растворителя определяется взаимодействиями между адсорбентом, растворителем и разделяемыми веществами, то элюотропный ряд обычно оказывается справедливым только для соединений, структурно близких тем стандартным веществам, с помощью которых этот ряд был установлен. Миксотропный (табл. А.10) и элюотропный (табл. А.11) ряды приближенно отражают изменение полярности, описываемой эмпирическим параметром  $E_T^N$  (см. табл. А.1).

Элюирующая способность растворителей для аналитической и препаративной тонкослойной хроматографии зависит и от их вязкости [58, 126, 127].

Таблица А.11. Элюотропный ряд растворителей для гидрофильных адсорбентов (например, оксида алюминия или силикагеля). Растворители расположены в порядке повышения их элюирующей способности<sup>а-г</sup>, описываемой эмпирическим параметром Снайдера  $e^{\circ}$ <sup>д</sup>

Растворители	$e^{\circ}(Al_2O_3)^д$	Растворители	$e^{\circ}(Al_2O_3)^д$
1. Фторалканы	—0,25	24. Дихлорметан	0,42
2. <i>n</i> -Пентан	0,00	25. 4-Метилпентанон-2	0,43
3. 2,2,4-Триметилпентан	0,01	26. 1,2-Дихлорэтан	0,44
4. Петролейный эфир	0,01	27. Бутанон-2	0,51
5. <i>n</i> -Декал	0,04	28. 1-Нитропропан	0,53
6. Циклогексан	0,04	29. Третиламин	0,54
7. Циклопентан	0,05	30. Ацетон	0,56
8. 2,4,4-Триметилбутен-1	0,06	31. 1,4-Диоксан	0,56
9. Пентен-1	0,08	32. Тетрагидрофуран	0,57
10. Дисульфид углерода	0,15	33. Этилацетат	0,58
11. Тетрахлорметан	0,18	34. Метилацетат	0,60
12. 1-Хлор- <i>n</i> -пентан	0,26	35. Пентанол-1	0,61
13. Ксилол	0,26	36. Анлиин	0,62
14. Дивизопропиловый эфир	0,28	37. Диэтиламин	0,63
15. 2-Хлорпропан	0,29	38. Нитрометан	0,64
16. Толуол	0,29	39. Ацетонитрил	0,65
17. 1-Хлорпропан	0,30	40. Пиридин	0,71
18. Хлорбензол	0,30	41. 2- <i>n</i> -Бутоксиэтанол	0,74
19. Бензол	0,32	42. Диметилсульфоксид	0,75
20. Бромэтан	0,37	43. Пропанол-1 и пропанол-2	0,82
21. Диэтиловый эфир	0,38	44. Этанол	0,88
22. Диэтилсульфан	0,38	45. Метанол	0,95
23. Хлороформ	0,40	46. Этиленгликоль	1,11
		47. Уксусная кислота	Большой

<sup>а</sup> Поскольку относительная элюирующая способность растворителя зависит не только от адсорбента, но часто и от природы разделяемых веществ, единого универсального ряда элюирующей способности растворителей не существует. Приведенный здесь ряд заимствован из работы Снайдера<sup>г</sup>. С другими элюотропными рядами растворителей читатель может ознакомиться в работах:

1. Trappe W., *Biochem. Z.*, **305**, 150 (1940).
2. Strain H. H., *Chromatographic Adsorption Analysis*. Interscience, New York 1942; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 245 (1942).
3. Jacques J., Mathieu J. P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **94** (1946).
4. Bickhoff E. M., *Anal. Chem.*, **20**, 51 (1948).
5. Knight H. S., Groennings S., *Anal. Chem.*, **26**, 1549 (1954).
6. Moseley P. B., LeRosen A. L., Carlton J. K., *Anal. Chem.*, **26**, 1563 (1954).
7. Wren J. J., *J. Chromatogr.*, **4**, 173 (1960).
8. Heřmánek S., Schwarz V., Čekan Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 2031 (1963).
9. Touchstone J. C., *Practice of Thin-Layer Chromatography*. 2nd edition, Wiley, Chichester, 1983.

<sup>б</sup> Элюирующая способность бинарных смесей растворителей быстро возрастает при добавлении небольших количеств более полярного растворителя к другому, менее полярному. Чем дальше друг от друга в ряду расположе-

Продолжение табл. А.11

ны два растворителя, тем резче изменяется элюирующая способность их смеси.

<sup>b</sup> В случае адсорбентов с обращенной фазой (например, активированного угля или полностью силанизированного силикагеля) расположение растворителей в ряду меняется на обратное и элюирующая способность растворителей возрастает в следующем порядке: вода < метанол < этанол < ацетон < пропанол-1 < бутанол-1, диэтиловый эфир, этилацетат < бензол < *n*-гексан<sup>c</sup>.

<sup>c</sup> Snyder L. R., Principles of Adsorption Chromatography. M. Dekker, New York, 1968; Snyder L. R., Solvent Selection for Separation Processes. In Techniques of Chemistry, Perry E. S., Weissberger A. (eds.). 3rd edition, Vol. XII, p. 25—75, Wiley-Interscience, New York, 1978.

<sup>a</sup> Параметр  $e^{\circ}$  — это энергия адсорбции растворителя на единице площади поверхности адсорбента, обладающего единичной активностью; по определению  $e^{\circ}=0$  для *n*-пентана на оксиде алюминия<sup>d</sup>.

---

### А.8. Растворители для кислотно-основного титрования в неводных средах

Многие кислоты и основания (с константой ионизации менее  $10^{-8}$ ) слишком слабы для того, чтобы их можно было титровать в водных растворах. Напротив, применение неводных амфипротонных дифференцирующих растворителей (см. разд. 3.3.1) часто позволяет добиться четкой точки конца титрования [62—70]. Неводные растворители для титрования слабых кислот и оснований должны сравнительно легко обезвоживаться и очищаться от всех других примесей, быть химически инертными по отношению к титруемому веществу и титрующему агенту (титранту), легко растворять титруемое вещество и продукт титрования или, если последний нерастворим, способствовать образованию плотного кристаллического осадка. Слабые основания часто титруют хлорной кислотой в уксусной кислоте, а слабые кислоты — гидроксидом тетраалкиламмония в 1,2-диаминоэтаноле, спиртах или пиридине [62—70]. Особенно важным параметром растворителя является константа автопротолиза, определяющая диапазон кислотности или основности, который можно изучать титрованием в этом растворителе. Чем меньше константа автопротолиза, тем больше этот диапазон и тем больше вероятность того, что данный растворитель является дифференцирующим. Следовательно, кислотно-основное титрование лучше всего проводить в растворителях с небольшой величиной  $K_{авто}$  [64, 70]. Константы автопротолиза  $K_{авто}$  некоторых амфипротонных растворителей, определяемые путем измерения электропроводности, приведены в табл. А.12. Следует отметить, что найденные экспериментально параметры  $K_{авто}$  часто представляют собой только максимально возможную ве-

Таблица А.12. Константы автопротолиза (самоионизации ионогенных молекул) некоторых амфипротонных растворителей при 25 °С, осуществляющегося в соответствии с уравнением  $2SH \rightleftharpoons SH_2^{\oplus} + S^{\ominus}$ ;  $K_{\text{авто}} = [SH_2^{\oplus}][S^{\ominus}]^6$

Растворители	Ион лиония	Лиат-нон	$pK_{\text{авто}} = -\lg K_{\text{авто}}$ , моль <sup>2</sup> ·л <sup>-2</sup>
Серная кислота <sup>б</sup>	$H_3SO_4^{\oplus}$	$HSO_4^{\ominus}$	3,33
2-Аминоэтанол <sup>г</sup>	$HOCH_2CH_2NH_3^{\oplus}$	$H_2NCH_2CH_2O^{\ominus}$	5,7
Муравьиная кислота <sup>а</sup>	$HC(OH)_2^{\oplus}$	$HCO_2^{\ominus}$	6,2
N-Метилформамид <sup>х</sup>	$H_3C\overset{\oplus}{N}H=CHOH$	$H_3CN=CHO^{\ominus}$	10,74
Фтороводород <sup>д</sup>	$H_2F^{\oplus}$	$F^{\ominus}$	12,5 (0° С)
Вода <sup>е</sup>	$H_3O^{\oplus}$	$HO^{\ominus}$	14,00
Уксусная кислота <sup>ж</sup>	$CH_3C(OH)^{\oplus}$	$CH_3CO_2^{\ominus}$	14,45
Уксусный ангидрид <sup>з</sup>	$CH_3CO^{\oplus}$	$CH_3CO_2^{\ominus}$	Около 14,5 (20° С)
Ацетамид <sup>и</sup>	$CH_3CONH_3^{\oplus}$	$CH_3CO^{\ominus}=NH$	14,6 (98° С)
Оксид дейтерия <sup>к</sup>	$D_3O^{\oplus}$	$DO^{\ominus}$	14,96
1,2-Диаминэтан <sup>л</sup>	$H_2NCH_2CH_2NH_3^{\oplus}$	$H_2NCH_2CH_2NH^{\ominus}$	15,2
Этиленгликоль <sup>м</sup>	$HOCH_2CH_2OH_2^{\oplus}$	$HOCH_2CH_2O^{\ominus}$	15,84
Формамид <sup>н</sup>	$HCONH_3^{\oplus}$	$HCO^{\ominus}=NH$	16,8 (20° С)
Метанол <sup>о</sup>	$H_3COH_2^{\oplus}$	$H_3CO^{\ominus}$	17,20
Этанол <sup>п</sup>	$H_5C_2OH_2^{\oplus}$	$H_5C_2O^{\ominus}$	18,88
Пропанол-1 <sup>р</sup>	$H_7C_3OH_2^{\oplus}$	$H_7C_3O^{\ominus}$	19,43
Гексаметилфосфотриамид <sup>с</sup>	$[(CH_3)_2N]_3^{\oplus}POH$		20,56
Пентанол-1 <sup>р</sup>	$H_{11}C_5OH_2^{\oplus}$	$H_{11}C_5O^{\ominus}$	20,65
Пропанол-2 <sup>н</sup>	$(H_3C)_2COH_2^{\oplus}$	$(H_3C)_2CO^{\ominus}$	20,80

Растворители	Ион лонния	Лнат-нон	$pK_{автo} = -\lg K_{автo}$ = моль <sup>2</sup> ·л <sup>-2</sup>
Бутанол-1 <sup>Р</sup>	$H_3C_4OH_2^{\oplus}$	$H_3C_4O^{\ominus}$	21,56
Этилацетат <sup>О</sup>	$H_3CC(OH)=OC_2H_5$	$H_2C=C(O^{\ominus})OC_2H_5$	22,83
N,N-Диметилацетамид <sup>О</sup>	$H_3CC(OH)=N(CH_3)_2$	$H_2C=C(O^{\ominus})N(CH_3)_2$	23,95
1-Метилпирролидин-2 <sup>О</sup>			24,15
Тетрагидрофендиоксид <sup>О</sup>			25,45
Бутанон-2 <sup>О</sup>	$H_3CCH_2C(CH_3)=OH^{\oplus}$	$H_3CCH=(CH_3)O^{\ominus}$	25,94
2-Метилпропанол-2 <sup>С</sup>	$(H_3C)_3COH^{\oplus}$	$(H_3C)_3CO^{\ominus}$	26,8
N,N-Диметилформамид <sup>С</sup>	$HC(OH)=N(CH_3)_2^{\oplus}$		29,4
Аммиак <sup>Т</sup>	$H_4N^{\oplus}$	$H_2N^{\ominus}$	32,5 (-33 °C)
Ацетон <sup>С</sup>	$H_3CC(CH_3)=OH^{\oplus}$	$H_2C=C(CH_3)O^{\ominus}$	32,5
Диметилсульфоксид <sup>У</sup>	$H_3CS(OH)CH_3^{\oplus}$	$H_2C=S(CH_3)O^{\ominus}$	33,3
Ацетонитрил <sup>Ф</sup>	$H_3CC\equiv NH^{\oplus}$	$H_2C=C=N^{\ominus}$	$\geq 33,3$

<sup>а</sup> Если не указана другая температура.

<sup>б</sup> Более полные данные о константах автопротолиза приведены в работах:

1. *Kreshkov A. P.*, *Talanta*, **17**, 1029 (1970).
2. *King E. J.*, Acid-Base Behaviour. In *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Covington A. K., Dickinson T. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1973, p. 342, 391.
3. *Trémillon B.*, *Chemistry in Non-Aqueous Solvents*. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, 1974, p. 70ff.

<sup>в</sup> *Wyatt P. A. H.*, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 585 (1969).

<sup>г</sup> *Brewster P. W.*, *Schmidt F. C.*, *Schaap W. B.*, *J. Phys. Chem.*, **65**, 990 (1961).

<sup>д</sup> *Bréant M.*, *Beguín C.*, *Coulombeau C.*, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 201 (1976).

<sup>е</sup> *Harned H. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 930 (1925); *Harned H. S.*, *Owen B. B.*, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3rd edition, Reinhold, New York 1958. Есть перевод предыдущего издания: *Харнед Г.*, *Оуэн Б.*, *Физическая химия растворов электролитов*. — М.: Издательский центр 1952.

- \* *Bruckenstein S., Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2974 (1956).  
 \* *Jander G., Surawski H.*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **65**, 527 (1961).  
 \* *Guiot S., Trémillon B.*, J. Electroanal. Chem., **18**, 261 (1968).  
 \* *Covington A. K., Robinson R. A., Bates R. G.*, J. Phys. Chem., **70**, 3820 (1966).  
 \* *Schaap W. B., Bayer R. E., Siefker J. R., Kim J. Y., Brewster P. W., Schmidt F. C.*, Record Chem. Progr., **22**, 197 (1961); Chem. Abstr., **56**, 12664 (1962).  
 \* *Kundu K. K., Chattopadhyay P. K., Jana D., Das M. N.*, J. Phys. Chem., **74**, 2633 (1970).  
 \* *Verhoeck F. H.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2577 (1936).  
 \* *Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. Б.*, Журн. физ. химии, **44**, 2089 (1970); см. также *Крешков А. П., Смолова Н. Т., Алдарова Н. Ш., Табидулина Н. А.*, Журн. физ. химии, **46**, 667 (1972).  
 \* *Schaal R., Tézé A.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1783 (1961).  
 \* *Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Смолова Н. Т.*, Журн. физ. химии, **43**, 2846 (1969).  
 \* *Быкова Л. Н., Петров С. И.*, Журн. аналит. химии, **27**, 1076 (1972); см. также работу [о].  
 \* *Coulter L. V., Sinclair J. R., Cole A. G., Roper G. C.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2986 (1959).  
 \* *Courtot-Coupez J., Le Démézet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1033 (1969); см. также работу [с].  
 \* *Kolthoff I. M., Chantooni M. K.*, J. Phys. Chem., **72**, 2270 (1968); см. также работу [с].  
 \* *Oncescu T., Oancea A.-M., de Maeyer L.*, J. Phys. Chem., **84**, 3090 (1980).  
 \* *Gul R.*, J. Fluorine Chem., **15**, 163 (1980).  
 Недавно опубликован обзор, в котором приведены константы автопротолиза в неводных растворителях и смесях органических растворителей с водой; см. работу: *Rondinini S., Longhi P., Mussini P. R., Mussini T.*, Pure Appl. Chem., **59**, 1693 (1987).

личину, поскольку крайне низкая электропроводность чрезвычайно слабокислых или слабоосновных растворителей может быть обусловлена как их автопротолизом, так и наличием примесей. Растворитель называют «амфипротонным», если он способен к самоионизации в такой степени, что удается достаточно надежно и воспроизводимо определить его константу автопротолиза. Растворители с константой автопротолиза менее  $10^{-20}$  ( $pK_{\text{авто}} > 20$ ) рекомендовалось называть апротонными, а не амфипротонными [71]. В табл. А.12 указаны также некоторые растворители, например уксусный ангидрид, самоионизация которых не может быть обусловлена протолизом.

Точно таким же путем можно определить не только диапазоны  $pK$ , но и диапазоны электрохимического потенциала в различных растворителях, допускающие титрование с помощью стеклянного и каломельного электродов [72].

## **А.9. Растворители для электрохимических реакций**

Многие электрохимические реакции, особенно с участием органических соединений, лучше проводить в неводных растворителях; иногда такие реакции вообще не могут быть осуществлены в водной среде. К растворителям для электрохимических реакций предъявляются следующие требования [73—77]: достаточно высокая растворимость изучаемых соединений, а при необходимости и фонового электролита (обычно солей тетраалкиламмония), химическая инертность по отношению к электролиту и образующимся реакционноспособным промежуточным соединениям (например, часто образующиеся радикал-анионы в среде протонных растворителей мгновенно протонируются) и, возможно более высокая диэлектрическая проницаемость (обычно  $\epsilon_r > 10$ ). Высокая диэлектрическая проницаемость способствует диссоциации электролита и таким образом уменьшению его омического сопротивления и повышению электропроводности. Кроме того, растворитель должен иметь невысокую вязкость, обеспечивающую быстрый перенос ионов к электродам. При измерении электропроводности очень важно отсутствие электропроводящих примесей, особенно воды [78, 79]. Наконец, растворитель должен обладать высокими анодным и катодным пределами напряжения, от которых зависит «окно» электронных уровней, доступное для процессов переноса электрона. Хотя органическим растворителям свойственны и собственные пределы, связанные с их химическим окислительно-восстановительным потенциалом, рабочие пределы системы зависят и от природы материала электрода и состава фонового электролита. Следовательно, пределы рабочего напряжения являются характеристикой всей системы, а не только одного растворителя [77]. Практически используемые пределы рабочего напряжения в органических растворителях указаны в работах [73, 74, 77, 80, 81].

В работе [128] описаны методики измерения и регистрации электродного потенциала в неводных средах, а обзор [129] посвящен проблеме применения ионселективных электродов в неводных растворителях.

## **А.10. Токсичность органических растворителей**

Все органические растворители в зависимости от их природы в большей или меньшей степени воздействуют на организм человека и в той или иной степени токсичны, чем, к сожалению, слишком часто пренебрегают в лаборатории [82—89, 130—132, 134, 135]. Степень воздействия зависит от времени экспозиции. Кратковременное воздействие высоких доз может привести к

острому отравлению, а длительное воздействие невысоких концентраций растворителей обычно вызывает хронические заболевания.

Растворители могут проникать в организм человека через кожу или органы дыхания. При вдыхании паров растворителей поражаются не только легкие, но и вся система кровообращения, а следовательно, весь организм. Растворители преимущественно концентрируются в богатых липидами и жирами клетках нервной системы, головного и спинного мозга, печени и жировой ткани. Острое отравление сопровождается симптомами, типичными для поражения центральной нервной системы (эйфорией, головокружением, потерей сознания). При хроническом отравлении сначала не наблюдается никаких внешних симптомов и характерное для данного растворителя поражение органов становится очевидным намного позднее [89].

Многие растворители проникают в организм не только через органы дыхания, но и через кожу; таковы, например, тетрахлорметан, диметилсульфоксид, бензол. В результате воздействия таких растворителей кожа обезвоживается и обезжиривается, что в свою очередь создает благоприятные условия для проникновения бактерий и различных загрязнений [89].

Очевидно, что с органическими растворителями следует обращаться с осторожностью. В США мерой токсичности паров растворителей при поступлении через органы дыхания являются *предельно допустимые концентрации* (threshold limit values; TL) [90]; в ФРГ аналогичный параметр называют *предельно допустимой концентрацией на рабочем месте* (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen; МАК) [91, 92]. Величины TL — это такие концентрации веществ в воздухе (в виде паров или аэрозолей), которые человек может переносить при неоднократном воздействии в течение рабочего дня без каких-либо вредных для себя последствий. Концентрации TL представляют собой усредненные во времени величины, рассчитанные на восьмичасовой рабочий день или 40-часовую рабочую неделю [90]. Параметр МАК определяют как наивысшую допустимую концентрацию газообразных, парообразных или порошкообразных химических веществ в воздухе на рабочем месте, которая, насколько это известно, не оказывает никакого вредного воздействия на организм человека и не раздражает его даже при неоднократном длительном воздействии. Параметры МАК представляют собой усредненные во времени величины, рассчитанные на 8-часовой рабочий день или 40-часовую рабочую неделю [91, 92]. В табл. А.13 приведены параметры TL и МАК наиболее распространенных органических растворителей. Критериями для указанных параметров послужили наиболее надежные данные, полученные в результате изучения опыта рабо-



Таблица А.13. Предельно допустимые концентрации (параметры ТЛ<sup>д</sup>, МАК<sup>е</sup>) и давление паров<sup>б,в</sup> 68 органических растворителей

Растворитель г	ТЛ д		МАК е		Давление паров при 20 °С, мбар
	мл/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	мл/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	
Уксусная кислота	10	25	10	25	15,3
Уксусный ангидрид	5	20	5	20	4,7
Ацетон	1000	2400	1000	2400	233
Ацетонитрил (кож.)	40	70	40	70	97
1-Аминобутан (кож.)	5	15	5	15	
2-Аминоэтанол	3	6	3	8	
Аммиак	50	35	50	35	11 600
Анилин (кож.) <sup>н</sup>	2	8	2	8	0,4
Бензол (кож.) <sup>ж</sup>	—	—	—	—	101
n-Бутан	1000	2350	1000	2350	
Бутанол-1 (кож.)	100	300	100	300	4—40
трет-Бутанол	100	300	100	300	
Бутанол-2	200	590	200	590	105
n-Бутилацетат	200	950	200	950	12—21
Дисульфид углерода (кож.)	10	30	10	30	400
Хлорбензол	50	230	50	230	12
Хлороформ <sup>н</sup>	10	50	10	50	210
Циклогексан	300	1050	300	1050	104
Циклогексанол	50	200	50	200	1,2
Циклогексанон	50	200	50	200	5
1,2-Диаминоэтан	10	25	10	25	
1,1-Дихлорэтан	100	400	100	400	240
1,2-Дихлорэтан <sup>н</sup>	20	80	20	80	87
1,1-Дихлорэтилен <sup>н</sup>	2	8	2	8	667
1,2-Дихлорэтилен	200	790	200	790	220
Дихлорметан <sup>н</sup>	100	360	100	360	453
Диэтиламин	10	30	10	30	253
Диэтиловый эфир	400	1200	400	1200	587
Диизопропиловый эфир	500	2100	500	2100	180
N,N-Диметилацетамид (кож.)	10	35	10	35	
N,N-Диметилформамид (кож.)	20	60	20	60	3,5
2,6-Диметилгептанон-4 (диизобутилкетон)	50	290	50	290	2,3
1,4-Дноксан (кож.) <sup>н</sup>	50	180	50	180	41
Дифениловый эфир (пары)	1	7	1	7	0,08
Этанол	1000	1900	1000	1900	59
2-Этоксэтанол (кож.)	20	75	20	75	Около 5
Этилацетат	400	1400	400	1400	97
Этилбензол (кож.)	100	440	100	440	9,3
Этилформиат	100	300	100	300	256
Муравьиная кислота	5	9	5	9	43
n-Гептан	500	2000	500	2000	48
Гексаметилфосфотриамид (кож.) <sup>з</sup>	—	—	—	—	
n-Гексан	50	180	50	180	160
Метанол (кож.)	200	260	200	260	128
2-Метоксэтанол (кож.)	5	15	5	15	Около 11
Метилацетат	200	610	200	610	220
3-Метилбутанол-1 (изоамиловый спирт)	100	360	100	360	2,7

Растворители Г	ТЛ <sup>д</sup>		МАК <sup>е</sup>		Давление паров при 20 °С, мбар
	мл/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	мл/м <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	
Метилциклогексан	500	2000	500	2000	48
Метилформиат	100	250	100	250	640
1-Метилпирролидинон-2	100	400	100	400	1,3
Морфолин (кож.)	20	70	20	70	10,7
Нитробензол (кож.)	1	5	1	5	0,4
Нитрометан	100	250	100	250	37,1
n-Октан	500	2350	500	2350	15
n-Пентан	1000	2950	1000	2950	573
Фенол (кож.)	5	19	5	19	0,2
Пропанол-2	400	980	400	980	43
Пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт) (кож.)	2	5	2	5	24
Пиридин	5	15	5	15	20
1,1,2,2-Тетрахлорэтан (кож.) <sup>а</sup>	1	7	1	7	7
Тетрахлорэтилен	50	345	50	345	19
Тетрахлорметан (кож.) <sup>а</sup>	10	65	10	65	120
Тетрагидрофуран	200	590	200	590	200
Толуол	100	375	100	380	29
1,1,1-Трихлорэтан	200	1080	200	1080	133
Трихлорэтилен <sup>а</sup>	50	270	50	270	77
Триэтиламин	10	40	10	40	61,6
Ксилол (все три изомера)	100	440	100	440	7—9

<sup>а</sup> Threshold Limit Values for Chemical Substances in the Work Environment, adopted by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) for 1984—85, available by the Secretary Treasurer, ACGIH, 6500 Glenway Avenue, Cincinnati/Ohio 45211, USA.

<sup>б</sup> Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1987 (Maximum Concentrations at the Workplace and Biological Tolerance Values for Working Materials 1987), Mitteilung XXIII of the «Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe» of the «Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)», Kennedyallee 40, D-5300 Bonn 2, Fed. Rep. Germany.

<sup>в</sup> Roth L., Sicherheitsdaten — MAK-Werte — Krebs erzeugende Stoffe. 3rd edition, Ecomed Verlagsgesellschaft, München 1984.

<sup>г</sup> Растворители, после названия которых в скобках указано «кож.», могут поступать в организм не только через органы дыхания, но и через кожу (в том числе через слизистые оболочки и глаза) как из содержащихся в воздухе паров растворителя, так и при непосредственном контакте последнего с кожей человека (второй путь проникновения в организм более эффективен и поэтому более опасен). Понятно, что одновременное проникновение вредного вещества через органы дыхания и кожу причиняет организму еще больший вред.

<sup>д</sup> Указаны принятые усредненные во времени предельно допустимые концентрации пара или газа в загрязненном воздухе, выраженные в миллионных объемных долях (млн<sup>-1</sup>, мл/м<sup>3</sup>) при 25 °С и давлении 1013 бар и в миллиграммах вредного вещества в 1 кубическом метре воздуха (мг/м<sup>3</sup>).

<sup>е</sup> Указаны максимальные концентрации на рабочем месте (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen) пара или газа в загрязненном воздухе, выраженные в миллионных объемных долях (млн<sup>-1</sup>, мл/м<sup>3</sup>) при 20 °С и давлении 1013 мбар и в миллиграммах вещества в 1 кубическом метре воздуха (мг/м<sup>3</sup>).

Продолжение табл. А.13

\* Допустимые концентрации не указаны, поскольку, как показывает опыт работы с этим растворителем, бензол обладает канцерогенными свойствами, т. е. способен индуцировать появление злокачественных опухолей.

† Пока что канцерогенные свойства этого растворителя были продемонстрированы только в опытах на животных в условиях, сравнимых с теми, в которых находится человек при работе с ним.

‡ Этот растворитель, возможно, обладает канцерогенной активностью

ты промышленных предприятий, а также экспериментального исследования воздействия вредных веществ на животных и человека. Критерии для параметров МАК приведены в работе [92]. Поскольку положенные в основу параметров ТЛ и МАК данные постоянно уточняются и дополняются, то и величины параметров также могут изменяться в зависимости от поступающей информации, поэтому во всех случаях рекомендуется ознакомиться с самыми последними сведениями.

В табл. А.13 указано также давление паров органических растворителей, от которого также зависит вредность растворителей, повышающаяся по мере увеличения их летучести.

Растворители, после названия которых в скобках указано «кож.», способны проникать через кожу человека в виде паров или при непосредственном контакте [90—92]. Во избежание вредных для здоровья последствий при работе с такими веществами следует избегать их попадания на кожу, волосы и одежду.

Параметры ТЛ и МАК должны использоваться в качестве основного критерия при оценке опасности для здоровья человека. В то же время они не являются константами, с помощью которых можно во всех ситуациях провести границу между безопасными и опасными концентрациями. Следует подчеркнуть также, что эти параметры не могут служить мерой относительной опасности или токсичности растворителей. Кроме того, приведенные в табл. А.13 данные не могут служить основой для расчета параметров ТЛ или МАК смесей растворителей, поскольку в смесях один компонент может как усиливать, так и ослаблять вредное воздействие другого компонента. Понятно, что безопасность на рабочих местах, гарантируемая при концентрациях вредных веществ не выше их ТЛ или МАК, может быть обеспечена только при регулярном определении концентраций различных веществ непосредственно на рабочем месте хорошо обученным персоналом.

В табл. А.13 не включены так называемые предельные концентрации пахучих веществ, поскольку для опубликованных в литературе величин характерны очень большие расхождения в зависимости как от метода определения, так и от индивидуальной чувствительности. Тем не менее неприятный запах, как и любое другое раздражение, следует считать сигналом тревоги.

## Введение

1. Boerhaave Hermannus, *Elementa Chemiae. Editio Altera, Leydensi multo correctior et accuratior*, G. Cavellier, Parisii, 1733, Tomus Primus, p. 558.
2. Lindeboom G. A., Herman Boerhaave — the Man and his Work. Methuen, London, 1968; см. также *Endeavour*, 28, 2 (1969).
3. Walden P., Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. In Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Herz W. (ed.). Enke, Stuttgart, 1910, Vol. XV, Heft 8—12; *Chem. Zentralbl.*, 1910, II, 1352.
4. Szabadóry F., *Geschichte der Analytischen Chemie*. Vieweg, Braunschweig, and Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966, p. 38.
5. van't Hoff H., Über die Theorie der Lösungen. In Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Ahrens F. W. (ed.). Enke, Stuttgart, 1900. Vol. V, Heft 1; *Chem. Zentralbl.*, 1900 I, 696.
6. Partington J. R., *A History of Chemistry*. MacMillan, London, New York, 1964, Vol. 4, Ch. XX, p. 637ff.
7. Обзор ранних работ по изучению влияния растворителей на скорости химических реакций см. в работе: Magat M., *Z. Phys. Chem.*, A 162, 432 (1932); *Chem. Zentralbl.*, 1933 I, 1566.
8. van't Hoff J. H., Die chemische Dynamik. In *Vorlesungen über theoretische und physicalische Chemie*. Vieweg, Braunschweig, 1898, Heft 1; *Chem. Zentralbl.*, 1899 II, 278.
9. Berthelot M., Péan de Saint-Gilles L., *Ann. Chim. et Phys.*, 3. Ser., 65, 385 (1862); 66, 5 (1862); 68, 255 (1863). Перевод этих работ на немецкий язык опубликован в книге: Ostwald's Klassiker der exakten Naturwissenschaften, Ladenburg M., Ladenburg A. (eds.). Nr. 173, Engelmann, Leipzig, 1910.
10. Menshutkin N., *Z. Phys. Chem.*, 1, 611 (1887); 5, 589 (1890); 34, 157 (1900); 6, 41 (1890).
11. Zincke Th., Bindewald H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 17, 3026 (1884); Zincke Th., Thelen H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 17, 1809 (1884).
12. Laar P. C., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 18, 648 (1885); 19, 730 (1886).
13. Ingold C. K., *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. 2nd edition, Cornell University Press, Ithaca, London, 1969, p. 794ff. Имеется перевод первого издания: Ингольд К. К., *Механизм реакций и строение органических соединений*. — М.: ИЛ, 1959.
14. Claisen L., *Liebigs Ann. Chem.*, 291, 25 (1896); особое внимание обратите на с. 30, 43 и 86.
15. Wislicenus W., *Liebigs Ann. Chem.*, 291, 147 (1896); обратите особое внимание на с. 176 и далее.
16. Knorr L., *Liebigs Ann. Chem.*, 293, 70 (1896); обратите особое внимание на с. 88.
17. Hantzsch A., Schultze O. W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 29, 2251 (1886); обратите особое внимание на с. 2256.
18. Stobbe H., *Liebigs Ann. Chem.*, 326, 347 (1903); обратите особое внимание на с. 357 и далее.
19. Dimroth O., *Liebigs Ann. Chem.*, 377, 127 (1910); 399, 91 (1913).

20. Meyer K. H., Liebigs Ann. Chem., 380, 212 (1911); Ber. Dtsch. Chem. Ges., 45, 2848 (1912); Ber. Dtsch. Chem. Ges., 47, 826 (1914).
21. Sheppard S. E., Rev. Modern Phys., 14, 303 (1942); Chem. Abstr., 37, 1654 (1943).
22. Hantzsch A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 55, 953 (1922).
23. Kundt A., Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbierender Medien. Poggendorfs Ann. Phys. Chem. N. F., 4, 34 (1878); Chem. Zentralbl., 1878, 498.
24. Brode W. R., J. Phys. Chem., 30, 56 (1926); Chem. Zentralbl., 1926 I, 2775.
25. Scheibe G., Felger E., Rößler G., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 60, 1406 (1927).
26. Menschutkin N., Sur les conditions de l'acte de la combinaison chimique; modifications déterminées la presence des dissolvants, soi-disant indifférents (отрывок из письма профессора химии Петербургского университета Н. А. Меншуткина Луи Анри, Лувен). Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beux-Arts de Belgique [3], 19, 513—514 (1890); см. также: Bruylants A., Bulletin de l'Académie Royale de Belgique (Classe des Sciences) [5], 62, 866—882 (1976); обратите внимание на с. 877. Chem. Abstr., 87, 166770x (1977). На это важное письмо Н. А. Меншуткина внимание автора книги обратил профессор Брюйлант (Лувен-ля-Нев), за что автор выражает ему искреннюю признательность.

## Глава 2

1. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix I: Solutions, Whiffen D. H. (ed.). Pure Appl. Chem., 51, 1 (1979).
2. Ree T. S., Ree T., Eyring H., Angew. Chem., 77, 993 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 923 (1965); Eyring H., Jhon M. S., Significant Liquid Structures. Wiley, New York, 1969.
3. Rowlinson J. S., Swinton F. L., Liquids and Liquid Mixtures. 3rd edition, Butterworths, London, 1982; Essays in Chemistry, 1, 1 (1970).
4. Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L., Regular and Related Solutions. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1970.
5. Liquid State, Henderson D. (ed.). Vol. 8 in «Physical Chemistry — An Advanced Treatise» (Eyring H., Henderson D., Jost W., eds.), Academic Press, London, New York, 1971.
6. Kohler F., The Liquid State. Vol. 1 in Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
7. Barton A. F. M., The Dynamic Liquid State. Longman, London, 1974.
8. Wicke E., Angew. Chem., 78, 1 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 106 (1966).
9. Horne R. A., The Structure of Water and Aqueous Solutions. In Survey of Progress in Chemistry, Scott A. F. (ed.), 4, 1 (1968).
10. Eisenberg D., Kauzmann W., The Structure and Properties of Water. Oxford University Press, New York, 1969.
11. Krindel P., Eliezer I., Water Structure Models. In Coord. Chem. Rev., 6, 217 (1971).
12. Water and Aqueous Solutions — Structure, Thermodynamics, and Transport Processes, Horne R. A. (ed.). Wiley, New York 1972.
13. Water — A Comprehensive Treatise, Franks F. (ed.). Vol. 1—7, Plenum Press, London, 1972—1982.
14. Structure of Water and Aqueous Solutions, Luck W. A. P. (ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
15. Ben-Naim A., Water and Aqueous Solutions — Introduction to a Molecular Theory. Plenum Press, London, 1975.

- 15a. *Klose M., Naberuchin J. I.*, Wasser — Struktur und Dynamik. Akademie-Verlag, Berlin, 1986.
16. *Frank H. S., Wen W.-Y.*, Discussions Faraday Soc., **24**, 133 (1957); *Frank H. S.*, Proc. Roy. Soc. London Ser., A **247**, 481 (1958).
17. *Hawkins D. T.* A Bibliography on the Physical and Chemical Properties of Water, 1969—1974. In *J. Sol. Chem.*, **4**, 625 (1975).
18. *Ziegler K.*, in Houben-Weyl-Müller, «Methoden der Organischen Chemie». 4th edition, Thieme, Stuttgart, 1955, Vol. IV/2, p. 738.
19. *Franks F., Ives D. J. G.*, Quart. Rev. Chem. Soc., **20**, 1 (1966).
20. *Fuchs O.*, Fortschr. Chem. Forsch., **11**, 74 (1968); Deutsche Farben-Zeitschrift, **22**, 548 (1968); **23**, 17, 57, 111 (1969); Chem. Abstr., **71**, 70949f (1969).
21. *James K. S.*, Education in Chemistry, **9**, 220 (1972).
22. Chemistry — An Experimental Science, Pimentel G. C. (ed.). Freeman, San Francisco, 1963, p. 313—554.
23. *Duve G., Fuchs O., Overbeck H.*, Lösemittel Hoechst, 6th edition, Hoechst AG, Frankfurt (Main), 1976.
24. *Barton A. F. M.*, Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters. CRC Press, Boca Raton/Florida, 1983.
25. *Dack M. R. J.*, The Importance of Solvent Internal Pressure and Cohesion to Solution Phenomena, Chem. Soc. Rev. (London), **4**, 211 (1975).
26. Недавно опубликовано несколько обзоров, посвященных проблеме изучения межмолекулярных взаимодействий: а) *Hirschfelder J. O.*, Intermolecular Forces, Interscience, New York, 1967; б) *Stuart H. A.*, Molekülstruktur. 3rd edition, Springer, Berlin, 1967, p. 40ff; в) *Buckingham A. D.*, Pure Appl. Chem., **24**, 123 (1970); г) *Kihara T.*, Intermolecular Forces. Wiley, New York, 1978.
27. Попытки объяснения межмолекулярных взаимодействий на квантовомеханическом уровне обобщены в работах: а) *Rudakoff G.*, Z. Chem. **6**, 441 (1966); б) *Winde H.*, Z. Chem. **10**, 101 (1970); в) *Daudel R.*, Quantum Theory of Chemical Reactivity. Reidel, Dordrecht, 1973, p. 41ff.
28. *Jaffé H. H.*, J. Chem. Educ., **40**, 649 (1963).
29. *Keesom W. H.*, Physik. Z., **22**, 129, 643 (1921); **23**, 225 (1922).
30. *Amev R. L.*, J. Phys. Chem., **72**, 3358 (1968).
31. *Rabinowitz M., Pines A.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1585 (1969).
32. *Debye P.*, Physik. Z., **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921).
33. *London F.*, Z. Physik. Chem., (B) **11**, 222 (1931); Z. Physik, **63**, 245 (1930); Trans. Faraday Soc., **33**, 8 (1937).
34. *Ulbrich R.*, Chemiker-Ztg., **99**, 320 (1975).
35. *Meyer E. F., Wagner R. E.*, J. Phys. Chem., **70**, 3162 (1966).
- 35a. *Yoder C. H.*, J. Chem. Educ., **54**, 402 (1977).
36. *Parker A. J.*, Quart. Rev. (London), **16**, 163 (1962); Усп. химии, **32**, 1270 (1963).
37. Пиментел Дж. К., Мак-Клеллан О. Л., Водородная связь. — М.; Мир, 1964.
38. *Zimmermann H.*, Angew. Chem., **76**, 1 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **3**, 157 (1964); Chimia, **23**, 363 (1969); Chemie in unserer Zeit, **4**, 69 (1970).
39. *Luck W. A. P.*, Naturwissenschaften, **54**, 601 (1967).
40. *Lin S. H.*, Hydrogen Bonding. In Physical Chemistry — An Advanced Treatise, Eyring H., Henderson D., Jost W. (eds.). Academic Press, New York, 1970, Vol. V, Chapter, 8, p. 439ff.
41. *Huggins M. L.*, Angew. Chem. **83**, 163 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **10**, 147 (1971).
42. *Vinogradov S. N., Linnell R. H.*, The Hydrogen Bond. Van Nostrand — Reinhold, New York, 1971.
43. *Kollman P. A., Allen L. C.*, Chem. Rev., **72**, 283 (1972).

44. *Joesten M. D., Schaad L. J.*, Hydrogen Bonding. Dekker, New York, 1974.
45. *Geiseler G.*, Z. Chem., **15**, 417 (1975).
46. The Hydrogen Bond—Recent Developments in Theory and Experiment, Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. (eds.). North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976, Vol. I—III.
47. *Arnett E. M., Jores L., Mitchell E., Murty T. S. S. R., Gorrie T. M., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2365 (1970).
48. *Hadži D., Kobilarov N.*, J. Chem. Soc., A **1966**, 439.
49. *Kortüm G.*, Lehrbuch der Elektrochemie, 5th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
50. *Briegleb G.*, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin, 1961.
51. *Mulliken R. S., Person W. B.*, Molecular Complexes—A Lecture and Reprint Volume. Wiley-Interscience, New York, 1969.
52. *Hassell O.* Angew. Chem., **82**, 821 (1970).
53. *Gutmann V.*, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solvents. Springer, Wien, New York 1968; *Gutmann V.*, Chemische Funktionslehre, Springer, Wien, New York, 1971; *Gutmann V.*, The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum Publ. Corp., New York, 1978.
54. *Vent H. A.*, Chem. Rev., **68**, 587 (1968).
55. *Гурьянова Е. Н.*, Усп. химии, **37**, 1981 (1968); *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.*, Донорно-акцепторная связь.—М.; Химия, 1973.
56. Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes, Yarwood J. (ed.). Plenum Press, New York, 1973.
57. *Foster R.*, Organic Charge-Transfer Complexes. Academic Press, London, New York, 1969; J. Phys. Chem., **84**, 2135 (1980).
58. Molecular Complexes, Foster R. (ed.), Vol. 1 and 2, Elek Science, London, 1973/74.
59. *Paetzold R.*, Z. Chem., **15**, 377 (1975).
- 59a. *Jensen W. B.*, The Lewis Acid-Base Definition—A Status Report. Chem. Rev., **78**, 1 (1978).
- 59b. *Bender C. J.*, Theoretical Models of Charge-Transfer Complexes. Chem. Soc. Rev., **15**, 475 (1986).
60. *Drago R. S.*, Structure and Bonding, **15**, 73 (1973); J. Chem. Educ., **51**, 300 (1974).
61. *Turner D. W.* Ionization Potentials. Adv. Phys. Org. Chem., **4**, 31 (1966).
62. *Briegleb G.*, Elektronenaffinitäten organischer Moleküle. Angew. Chem., **76**, 326 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **3**, 617 (1964).
63. *Калпар В. Э., Нейланд О. Я.*, Величины сродства к электрону нейтральных органических электроноакцепторов. Усп. химии, **46**, 945 (1977).
64. *Mulliken R. S., Person W. B.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3409 (1969).
65. *Meek D. W.*, Lewis Acid-Base Interactions in Polar Non-Aqueous Solvents. In The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, London, New York, 1966, Vol. 1, p. 1ff.
66. *Drago R. S., Purcell K. F.* Co-ordinating Solvents. In Non-Aqueous Solvent Systems, Waddington T. C. (ed.). Academic Press, London, New York, 1965, p. 211ff.
67. *Gutmann V.*, Coord. Chem. Rev., **2**, 239 (1967); **18**, 225 (1976); *Gutmann V., Scherhauser A.*, Monatsh. Chem., **99**, 335 (1968); *Gutmann V.*, Chimia, **23**, 285 (1969); *Gutmann V.*, Electrochimica Acta, **21**, 661 (1976).
- 67a. *Lindqvist I., Zackrisson M.*, Acta Chem. Scand., **14**, 453 (1960).
68. *Mayer U.*, Pure Appl. Chem., **41**, 291 (1975).
69. *Gutmann V.*, Pure Appl. Chem., **27**, 73 (1971); Fortschr. Chem. Forsch., **27**, 59 (1972); Structure and Bonding, **15**, 141 (1973).
70. *Mayer U., Gutmann V., Gerger W.*, Monatsh. Chem., **106**, 1235 (1975); **108**, 489 (1977); *Mayer U.*, Pure Appl. Chem., **51**, 1697 (1979).
71. *Drago R. S., Wayland B. B.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3571 (1965); *Dra-*

- go R. S., Structure and Bonding, 15, 73 (1973); J. Chem. Educ., 51, 300 (1974); Drago R. S., Parr L. B., Chamberlain C. S., J. Am. Chem. Soc., 99, 3203 (1977).
72. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767 (1968).
73. Опубликован соответствующий обзор: Agami C., Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 2183.
74. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., 36, 3401 (1962).
75. Nemethy G., Angew. Chem., 79, 260 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 195 (1967).
76. Sarma T. S., Ahluwalia J. C., Chem. Soc. Rev. (London), 2, 203 (1973).
77. Frieden E., J. Chem. Educ., 52, 754 (1975).
78. Baker B. R., J. Chem. Educ., 44, 310 (1967).
79. Cecil R., Nature, 214, 369 (1967).
- 79a. Cramer R. D., J. Am. Chem. Soc., 99, 5408 (1977).
80. Ben-Naim A., J. Chem. Phys., 54, 1387 (1971); обратнте внимание на подстрочное примечание 5 на с. 1404.
81. Wörz O., Scheibe G., Z. Naturforsch., 24b, 381 (1969).
82. Ray A., Nature, 231, 313 (1971).
83. Timasheff S. N., Acc. Chem. Res., 3, 62 (1970).
84. Zimmermann H., Chemie in unserer Zeit, 4, 69 (1970).
85. Samoilov O. Ya., Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions. Consultants Bureau, New York, Plenum Press, London, 1965; Самойлов О. Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М.: Издательство АН СССР, 1957.
86. Mishchenko K. P., Poltoratskii G. M., Thermodynamics and Structure of Electrolyte Solutions. Plenum Press, London 1972; Мищенко К. П., Полторацкий Г. М., Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. — Л.: Химня, 1968.
87. Цундель Дж., Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. — М.: Мир, 1972; Zundel G., Angew. Chem., 81, 507 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 499 (1969).
88. Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Vol. 1 and 2, Dekker, New York, London, 1969/1976.
89. Amis E. S., Solvent Composition and Chemical Phenomena. Inorg. Chim. Acta Rev., 3, 7 (1969).
90. Гаммет Л. П., Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972.
91. Hertz H. G., Die Struktur der Solvathülle gelöster Teilchen. Angew. Chem., 82, 91 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 124 (1970).
92. Blandamer M. J., Structure and Properties of Aqueous Salt Solutions. Quart. Rev. (London), 24, 169 (1970).
93. Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, Covington A. K., Dickinson T. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1973.
94. Amis E. S., Hinton J. F., Solvent Effects on Chemical Phenomena. Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1973.
95. Friedman H. L., Modern Aspects in Solvation Theory. Chemistry in Britain, 9, 300 (1973).
96. Гордон Дж. Е., Органическая химия растворов электролитов. — М.: Мир, 1979.
97. Amis E. S., Solvation of Ions. In Solutions and Solubilities, Dack M. R. J. (ed.). Vol. III, Part 1 of the series «Techniques of Chemistry», Wiley-Interscience, New York, 1975.
98. Schuster P., Jakubetz W., Marius W., Molecular Models for the Solvation of Small Ions and Polar Molecules. Top. Curr. Chem., 60, 1 (1975).
- 98a. Голуб А. М., Сольватация неорганических веществ и комплексообразование в неводных растворах, Усп. химии, 45, 961 (1976).



99. *Wolf K. L.*, Theoretische Chemie. 4th edition, J. A. Barth, Leipzig, 1959, p. 592, Fig. 283.
100. *Daudel R.*, Quantum Theory of Chemical Reactivity. Reidel, Dordrecht, Boston, 1973, p. 81ff.
101. *Davies M.*, J. Chem. Educ., **48**, 591 (1971).
102. *Sen. P., Basu S.*, J. Chem. Phys., **48**, 4075 (1968).
103. *Lincoln S. F.*, Solvent Coordination Numbers of Metal Ions in Solution. Coord. Chem. Rev., **6**, 309 (1971).
104. *Hinton J. F., Amis E. S.*, Solvation Number of Ions. Chem. Rev., **71**, 627 (1971).
105. *Jackson J. A., Lemons J. F., Taube H.*, J. Chem. Phys., **32**, 553 (1960); *Alei M., Jackson J. A.*, J. Chem. Phys., **41**, 3402 (1964).
106. *Hinton J. F., Amis E. S.*, NMR-Studies of Ions in Pure and Mixed Solvents. Chem. Rev., **67**, 367 (1967).
107. *Fratello A.*, Nuclear Magnetic Resonance Cation Solvation Studies. Progr. Inorg. Chem., **17**, 57 (1972).
108. *Burgess J., Symons M. C. R.*, The Study of Ion-Solvent and Ion-Ion Interactions by Magnetic Resonance Techniques. Quart. Rev., Chem. Soc., **22**, 276 (1968); *Symons M. C. R.*, Spectroscopic Studies of Solvation. Ann. Rep. Progr. Chem., Sect., **A 73**, 91 (1976).
109. *Deverell C.*, NMR-Studies of Electrolyte Solutions. Progr. Nucl. Magn. Resonance, **4**, 235 (1969).
110. *Hertz H. G.*, Magnetische Kernresonanzuntersuchungen zur Struktur von Elektrolytlösungen. In Theorie der Elektrolyte, Falkenhagen H., Ebeling W. (eds.), Hirzel, Stuttgart, 1971.
111. *Popov A. J.*, The Use of Alkali Metal Nuclear Magnetic Resonance in the Study of Solvation and Complexation of Alkali Metal Ions. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.), Dekker, New York, London, 1976, Vol. 2, p. 271ff; *Popov A. I.*, Alkali Metal, Magnesium-25, and Silver-109 NMR Studies of Complex Compounds in Nonaqueous Solvents. In Characterization of Solutes in Non-Aqueous Solvents, Mamanov G. (ed.), Plenum Publ. Corp., New York, 1978.
- 111a. *Laszlo P.*, Kernresonanzspektroskopie mit Natrium-23. Angew. Chem., **90**, 271 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **17**, 254 (1978).
112. *Matwiyoff N. A., Darley P. E., Movius W. G.*, Inorg. Chem., **7**, 2173 (1968).
113. *Boubel J. C., Delpuech J. J., Khaddar M. R., Peguy A.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1971**, 1265.
114. *Hinton J. F., Briggs R. W.*, J. Magn. Reson., **19**, 393 (1975).
115. *Cahen Y. M., Handu P. R., Roach E. T., Popov A. J.* J. Phys. Chem., **79**, 80 (1975).
116. *Gurney R. W.*, Ionic Processes in Solution. Dover, New York, 1962.
- 116a. *Stewart G. W., Morrow R. M.*, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington, **13**, 222 (1927); Chem. Zbl., **1927**, II, 371; *Stewart G. W.*, Physical Rev., [2] **32**, 558 (1928).
- 116b. *Partington J. R.*, An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Longmans. Green and Co., London, 1951, Vol. 2, p. 2.
117. *Engel G., Hertz H. G.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **72**, 808 (1968).
118. *Schneider H.*, The Selective Solvation of Ions in Mixed Solvents. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.), Dekker, New York, London, 1969/1976, Vol. 1, p. 301ff., Vol. 2, p. 155ff.; *Schneider H.*, Ion Solvation in Mixed Solvents, Top. Curr. Chem., **68**, 103 (1976).
119. *Strehlow H., Schneider H.*, Svation of Ions in Pure and Mixed Solvents. Pure Appl. Chem., **25**, 327 (1971); *Strehlow H., Knoche W., Schneider H.*, Ionensolvation. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77**, 760 (1973).
120. *Padova J. I.*, Solvation in Nonaqueous and Mixed Solvents. Mod. Aspects Electrochem., **7**, 1 (1972); Chem. Abstr., **79**, 77566c (1973).

121. *Strehlow H., Koepf H.-M.*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **62**, 373 (1958); *Schneider H., Strehlow H.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **49**, 44 (1966).
122. *Schneider H., Strehlow H.*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **66**, 309 (1962).
123. *Schneider H., Strehlow H.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 674 (1965).
- 123a. *Rodehüser L., Schneider H.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **100**, 119 (1976).
124. *Dimroth K., Reichardt C.*, Z. Anal. Chem., **215**, 344 (1966); *Maksimović Z. B., Reichardt C., Spirić A.*, Z. Anal. Chem., **270**, 100 (1974).
125. *Frankel L. S., Stengle T. R., Langford C. H.*, Chem. Commun., **1965**, 393; *Can. J. Chem.*, **46**, 3183 (1968); *J. Phys. Chem.*, **74**, 1376 (1970).
126. *Erlich R. H., Greenberg M. S., Popov A. I.*, Spectrochim. Acta, Part A, **29**, 543 (1973).
127. *Gillard R. D., McKenzie E. D., Ross M. D.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1429 (1966).
128. *McBain M. E. L., Hutchison E.*, Solubilization and Related Phenomena. Academic Press, New York, 1955, Chapter 6.
129. *Kosower E. M.*, An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, 1968.
130. *Kavanaugh L.*, Structure and Function in Biological Membranes. Vol. 1, Holden Day, San Francisco, 1965.
131. *Shinoda K., Friberg S.*, Emulsions and Solubilization: Basis and Applications. Wiley, Chichester, New York, 1986.
132. *Fendler J. H., Fendler E. J.*, Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York 1975; *Fendler J. H.*, Acc. Chem. Res., **9**, 153 (1976).
133. *Fendler J. H., Nome F., Van Woert H. C.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 6745 (1974).
134. *Fuoss R.*, J. Chem. Educ., **32**, 527 (1955); *Fuoss R. M., Accascina F.*, Electrolytic Conductance. Wiley-Interscience, New York, 1959.
135. *Price E.*, Solvation of Electrolytes and Solution Equilibria. In The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, New York, London, 1966, Vol. 1, p. 67ff.
136. *Barthel J.*, Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Angew. Chem., **80**, 253 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 260 (1968); *Barthel J.*, Ionen in nichtwässriger Lösungen. Steinkopf, Darmstadt, 1976.
137. *Gutmann V.*, Chimia, **23**, 285 (1969); *Angew. Chem.*, **82**, 858 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 843 (1970); *Chemie in unserer Zeit*, **4**, 90 (1970); *Chemistry in Britain*, **7**, 102 (1971); *Chimia*, **31**, 1 (1977).
138. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Szwarc M. (ed.). Wiley-Interscience New York, 1972/1974, Vol. 1, 2; Ионы и ионные пары в органических реакциях. — М.: Мир, 1975; *Szwarc M.*, Acc. Chem. Res., **2**, 87 (1969).
139. *Mayer U.*, Solvent Effects on Ion-Pair Equilibria. Coord. Chem. Rev., **21**, 159 (1976).
140. *Glew D. N., Hames D. A.*, Can. J. Chem., **49**, 3114 (1971).
141. *Smid J.*, Die Struktur solvatisierter Ionenpaare. Angew. Chem., **84**, 127 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 112 (1972).
- 141a. *Nernst W.*, Nachrichten der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, **1893**, 491; *Z. Phys. Chem.*, **13**, 531 (1894).
- 141b. *Thomson J. J.*, Philosophical Magazine (London), **36**, 313 (1893).
- 141v. *Beckmann E.*, Z. Phys. Chem., **6**, 437 (1890); обратите внимание на с. 470.
142. *Reynolds M. B., Kraus C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1709 (1948).
143. *Evans C. C., Sugden S.*, J. Chem. Soc., **1949**, 270.
144. *Winstein S., Savedoff L. G., Smith S., Stevens I. D. R., Gall J. S.*, Tetrahedron Lett., **1960**, No. 9, p. 24.

145. *Normant H.*, *Angew. Chem.* **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1046 (1967); *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 791; *Усп. химии*, **39**, 990 (1970).
146. *Madaule-Aubry F.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 1456.
147. *Walden P.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 2018 (1902).
148. *Lichtin N. N.*, Ionization and Dissociation Equilibria in Solution in Liquid Sulfur Dioxide. *Progr. Phys. Org. Chem.*, **1**, 75 (1963).
149. *Karcher W., Hecht H.*, *Chemie in flüssigem Schwefeldioxid*. In *Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln*, Jander G., Spandau H., Addison C. C. (eds.). Vieweg, Braunschweig, Pergamon Press, Oxford, 1967, Vol. III, Part 2, p. 79ff.
150. *Freedman H. H.*, Arylcarbonium Ions. In *Carbonium Ions*, Olah G. A., Schleyer P. v. R. (eds.). Wiley-Interscience, New York, 1973, Vol. IV, p. 1501ff.
151. *Price E., Lichtin N. N.*, *Tetrahedron Lett.*, 1960, no. 18, p. 10.
152. *Baaz M., Gutmann V., Kunze O.*, *Monatsh. Chem.*, **93**, 1142 (1962).
153. Частное сообщение Ваака и Дорана Фридману, цитированное в работе [150].
154. *Evans A. G., Price A., Thomas J. H.*, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 332 (1956).
155. *Pocker Y.*, *J. Chem. Soc.*, 1958, 240.
156. *Evans A. G., Price A., Thomas J. H.*, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 481 (1955).
157. *Evans A. G., McEwan I. H., Price A., Thomas J. H.*, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3098.
158. *Mayer U., Gutmann V.*, *Monatsh. Chem.*, **102**, 148 (1971).
159. *Chevrier B., Le Carpentier J. M., Weiss R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5718 (1972); *Chevrier B., Weiss R.*, *Angew. Chem.*, **86**, 12 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 1 (1974).
160. *Cook D.*, *Can J. Chem.*, **37**, 48 (1959).
161. Последние обзоры см. в работах: *Белецкая И. П.*, Ионы и ионные пары в нуклеофильном алифатическом замещении, *Усп. химии*, **44**, 2205 (1975); *Белецкая И. П., Соловьянов А. А.*, *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*, **22**, 286 (1977).
162. *Winstein S., Clippinger E., Fainberg A. H., Robinson G. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2597 (1954); *Winstein S.*, *Experientia, Suppl. II*, 1955, 137.
163. *Sadek H., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5897, 5905 (1954).
164. *Hogen-Esch T. E., Smid J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 307, 318 (1966).
165. *Carbonium Ions*, Olah G. A., Schleyer P. V. R. (eds.). Vol. I—IV, Wiley-Interscience, New York, 1968—1973.
166. *Garst J. F.*, Organoalkali Compounds in Ethers. In *Solute-Solvent Interactions*, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Dekker, New York, London, 1969, Vol. 1, p. 539ff.
167. *Ebel H. F.*, Struktur und Reaktivität von Carbanionen und carbanionoiden Verbindungen. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **12**, 387 (1969).
168. *Schlosser M.*, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer, Berlin, 1973, p. 26ff.
- 168a. *Hogen-Esch T. E.*, Ion-Pairing Effects in Carbanion Reactions. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **15**, 153 (1978).
169. *Atherton N. M., Weissman S. I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1330 (1961).
170. *Chang P., Slates R. V., Szwarc M.*, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3180 (1966).
171. *Jancsó G., Fenby D. V.*, Thermodynamics of Dilute Solutions. *J. Chem. Educ.*, **60**, 382 (1983).
172. *Zeidler M. D.*, Struktur einfacher molekularer Flüssigkeiten. *Angew. Chem.*, **92**, 700 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 697 (1980); см. также *Z. Phys. Chem., N. F.*, **133**, 1 (1982).
173. *Barker J. A., Henderson D.*, The Fluid Phases of Matter. *Scientific American*, **254**, 94 (1981); *Einheitliche Theorie der Flüssigkeiten und Gase. Spektrum der Wissenschaft*, Januar 1982, p. 80ff.

174. *Murrell J. N.*, Properties of Liquids and Solutions. Wiley, New York, 1982.
175. *Franks F.*, Polywater. MIT Press, Cambridge/Mass., London 1982; Polywasser — Betrug oder Irrtum in der Wissenschaft. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1984.
176. *Franks F.*, Water. The Royal Society of Chemistry Paperbacks, London, 1983.
177. *Luck W. A. P.*, Modellbetrachtung von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrücken. Angew. Chem., **92**, 29 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **19**, 28 (1980).
178. *Symons M. C. R.*, Structure in Solvents and Solutions. Chem. Soc. Rev., **12**, 1 (1983).
179. *Huyskens P.*, Molecular Structure of Liquid Alcohols. J. Molec. Struct., **100**, 403 (1983).
180. *Hildebrand J. H.*, J. Phys. Colloid Chem., **53**, 944 (1949); Chem. Abstr., **43**, 7285c (1949).
181. *Kittsley S. L., Goeden H. A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4841 (1950).
182. *Maitland G. C., Rigby M., Smith E. B., Wakeham W. A.*, Intermolecular Forces — Their Origin and Determination. Oxford University Press, Oxford, 1987.
183. Molecular Interactions, Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. (eds.). Vol. 1—3, Wiley, New York, 1980—1982. Есть перевод второго тома: Молекулярные взаимодействия. — М.: Мир, 1984.
184. *Gnam H., Fuchs O.*, Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 8th edition, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1980, Vol. 1, Chapter 2, p. 9ff.
185. *March N. H., Tosi M. P.*, Coulomb Liquids. Academic Press, New York, London, 1984.
186. *Mahanty J. H., Ninham B. W.*, Dispersion Forces. Academic Press, New York London, 1977.
187. *Geiseler G., Seidel H.*, Die Wasserstoffbrückenbindung. Akademie-Verlag, Berlin and Vieweg, Braunschweig, 1977.
188. *Joesten M. D.*, Hydrogen Bonding and Proton Transfer. J. Chem. Educ., **59**, 362 (1982).
189. Hydrogen Bonds, Schuster P. (ed.). Top. Curr. Chem., **120**, 1—113 (1984) (обратите особое внимание на с. 35 и далее).
190. *Emsley J.*, Very Strong Hydrogen Bonding. Chem. Soc. Rev., **9**, 91 (1980).
191. *Lattner W. M., Rodebush W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1419 (1920); см. также стр. 1431.
192. *Isenberg N.*, J. Chem. Educ., **59**, 547 (1982).
193. *Saenger W.*, Nature (London), **279**, 343 (1979); *Saenger W., Lindler K.*, Angew. Chem., **92**, 404 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **19**, 398 (1980); см. также Nachr. Chem. Techn. Labor., **27**, 403 (1979).
194. *Taylor R., Kennard O.*, Hydrogen-Bond Geometry in Organic Crystals. Acc. Chem. Res., **17**, 320 (1984).
195. *Rospenk M., Fritsch J., Zundel G.*, J. Phys. Chem., **88**, 321 (1984).
196. *Kamlet M. J., Taft R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 377, 2886 (1976).
197. *Mashima M., McIver R. T., Taft R. W., Bordwell F. G., Olmstead W. N.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 2717 (1984) (см. подстрочное примечание 12).
198. *Gosh B. D., Basu R.*, J. Phys. Chem., **84**, 1887 (1980).
199. *Schmid R.*, J. Sol. Chem., **12**, 135 (1983).
200. *Marcus Y.*, J. Sol. Chem., **13**, 599 (1984).
201. *Mayer U., Gutmann V.*, Structure and Bonding, **12**, 113 (1972); см. с. 125.
202. *Popov A. I.*, Pure Appl. Chem., **41**, 275 (1975); см. также приведенную там литературу.
203. *Ogata T. et al.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, 2759 (1976).
204. *Soukop R. W.*, Farbreaktionen zur Klassifizierung von Lösungsmitteln. Chemie in unserer Zeit, **17**, 129, 163 (1983); *Soukop R. W., Schmid R.*

- Metal Complexes as Color Indicators for Solvent Parameters. *J. Chem. Educ.*, **62**, 459 (1985).
205. *Schmid R.*, *Rev. Inorg. Chem.*, **1**, 117 (1979); *Chem. Abstr.*, **92**, 117098d (1980).
206. *Schmid R.*, *Sapunov V. N.*, *Non-Formal Kinetics in Search for Chemical Reaction Pathways*. Verlag Chemie, Weinheim, 1982; *Шмид Р., Сяпунов В. Н.*, Неформальная кинетика: В поисках путей химических реакций. — М.: Мир, 1985.
207. *Gutmann V.*, *Resch G.*, The Unifying Impact of the Donor-Acceptor Approach. In *Ions and Molecules in Solution*, Tanaka N., Ohtaki H., Tamamushi R. (eds.). Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 203ff.
208. *Drago R. S.*, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 251 (1980); *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2261 (1980).
209. *Taft R. W.*, *Pienta N. J.*, *Kamlet M. J.*, *Arnett E. M.*, *J. Org. Chem.*, **46**, 661 (1981).
210. *Olofsson G.*, *Olofsson I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7231 (1973).
211. *Elégant L.*, *Fratini G.*, *Gal J.-F.*, *Maria P.-C.*, *Journ. Calorim. Anal. Therm.*, **11**, 3/21/1—3/21/9 (1980); *Chem. Abstr.*, **95**, 121811k (1981).
212. *Maria P.-C.*, *Gal J.-F.*, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1296 (1985); *Maria P.-C.*, *Gal J.-F.*, *de Franceschi J.*, *Fargin E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 483 (1987).
213. *Mayer U.*, NMR-Spectroscopic Studies on Solute-Solvent and Solute-Solute Interactions. In *Ions and Molecules in Solution*, Tanaka N., Ohtaki H., Tamamushi R. (eds.). Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 219ff.
214. *Bollinger J.-C.*, *Yvernault G.*, *Yvernault T.*, *Thermochim. Acta*, **60**, 137 (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 118416s (1983).
215. *Drago R. S.*, *Vogel G. C.*, *Neddham T. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971).
216. *Kroeger M. K.*, *Drago R. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3250 (1981).
217. *Drago R. S.*, The Coordination Model for Non-Aqueous Solvents. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2261 (1980).
218. *Drago R. S.*, *Kroeger M. K.*, *Stahlbush J. R.*, *Inorg. Chem.*, **20**, 306 (1981).
219. *Doan P. E.*, *Drago R. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4524 (1982).
220. *Tanford C.*, *The Hydrophobic Effect*. 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1980.
221. *Ben-Naim A.*, *Hydrophobic Interactions*. Plenum, New York, 1980.
222. *Huot J.-Y.*, *Jolicoeur C.*, Hydrophobic Effects in Ionic Hydration and Interactions. In *The Chemical Physics of Solvation*, Dogonadze R. R., Kálmán E., Kornyshev A. A., Ulstrup J. (eds.). Part A, Elsevier, Amsterdam, 1985.
223. *van de Waterbeemd H.*, *Hydrophobicity of Organic Compounds*. Compudrug International, Wien, 1986.
224. *Pratt L. R.*, *Theory of Hydrophobic Effects*. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**, 433 (1985).
225. *Engberts J. B. F. N.*, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1797 (1982).
226. *Frank H. S.*, *Evans M. W.*, *J. Phys. Chem.*, **13**, 507 (1945).
227. *Evans D. F.*, *Chen S.-H.*, *Schrver G. W.*, *Arnett E. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 481 (1981); *Mirejovsky D.*, *Arnett E. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1112 (1983).
228. *Greco F. A.*, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3132 (1984).
229. *Hildebrand I. H.*, Is there a «hydrophobic» effect? *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **76**, 194 (1979); *Chem. Abstr.*, **90**, 134237z (1979).
230. *Abraham M. H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5910 (1980).
231. *Hvidt A.*, *Acta Chem. Scand.*, Part, A **37**, 99 (1983); см. также цитируемую там литературу.
232. *Kauzmann W.*, *Adv. Protein Chem.*, **14**, 1 (1959).
233. *Burgess J.*, *Metal Ions in Solution*. Ellis Horwood, Chichester, 1978.
234. *Cox B. G.*, *Waghorne W. E.*, *Thermodynamics of Ion-Solvent Interactions* *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 381 (1980).

235. *Popovych O., Tomkins R. P. T.*, Nonaqueous Solution Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1981.
236. *Conway B. E.*, Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. Elsevier, Amsterdam, 1981.
237. *Бургер К.*, Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. — М.: Мир, 1984.
238. The Chemical Physics of Solvation, *Dogonadze R. R., Kálmán E., Kornyshev A. A., Ulstrup J.* (eds.). Part A: Theory of Solvation; Part B: Spectroscopy of Solvation; Part C: Solvation Phenomena in Specific Physical, Chemical, and Biological Systems. Elsevier, Amsterdam, 1985—1988.
239. *Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R.*, Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology. *Top. Curr. Chem.*, **111**, 33 (1983).
240. Ions and Molecules in Solution, *Tanaka N., Ohtaki H., Tamamushi R.* (eds.). Elsevier, Amsterdam, 1983.
241. *Marcus Y.*, Ion Solvation. Wiley, Chichester, 1985.
242. *Marcus Y.*, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 2327 (1982).
243. *Kim J. I.*, *J. Phys. Chem.*, **82**, 191 (1978).
244. *Marcus Y.*, *Rev. Anal. Chem.*, **5**, 53 (1980); *Pure Appl. Chem.*, **55**, 977 (1983); **57**, 1103 (1985); **58**, 1721 (1986).
245. *Vidulich G. A., Fratiello A.*, *J. Chem. Educ.*, **55**, 672 (1978).
246. *Laszlo P., Stockis A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7818 (1980) (спектроскопия ЯМР  $^{59}\text{Co}$ ).
247. *Pregosin P. S.*, Platinum-195 NMR. *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 247 (1982).
248. *Conway B. E.*, Local Changes of Solubility induced by Electrolytes: Salting-out and Ionic Hydration. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 263 (1985).
249. *Langhals H.*, Polarität binären Flüssigkeitsgemische. *Angew. Chem.*, **94**, 739 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 724 (1982).
250. *Janardhanan S., Kalidas C.*, Preferential Solvation of Ions in Binary Solvent Mixtures. *Rev. Inorg. Chem.*, **6**, 101 (1984).
251. *Ichikawa T., Yoshida H., Li A. S. W., Kevan L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4324 (1984).
252. *Gill D. S., Kumari N., Chauhan M. S.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1** **81**, 687 (1985).
253. *Stace A. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2306 (1984).
254. *Strehlow H., Busse G.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 467 (1984).
255. *Remerte K., Engberts J. B. F. N.*, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5449 (1983).
256. *González G., Yutronic N.*, *Spectrochim. Acta, Part A* **39**, 269 (1983).
257. *Wells C. F.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1** **70**, 402, 694 (1974); см. также последующие работы этой серии.
258. *wa Muanda M., Nagy J. B., Nagy O. B.*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3421; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1** **74**, 2210 (1978); *J. Phys. Chem.*, **83**, 1961 (1979).
259. *Covington A. K., Newman K. E.*, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2041 (1979).
260. *Delville A., Detellier C., Gerstmans A., Laszlo P.*, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 547, 556 (1981).
261. *Marcus Y.*, *Aust. J. Chem.*, **36**, 1719 (1983).
262. Micellization, Solubilization, and Microemulsions, *Mittal K. L.* (ed.). Vol. 1, 2, Plenum Press, New York, 1977.
263. *Südholter E. J. R., van de Langkruis G. B., Engberts J. B. F. N.*, Micelles. Structure and Catalysis. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **99**, 73 (1980).
264. *Lindman B., Wennerström H.*, Micelles. Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution. *Top. Curr. Chem.*, **87**, 1 (1980).
265. *Eicke H.-F.*, Surfactants in Nonpolar Solvents. Aggregation and Micellization. *Top. Curr. Chem.*, **87**, 85 (1980).
266. *Fendler J. H.*, Membrane Mimetic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1982.

267. Aggregation Processes in Solution, Wyn-Jones E., Gormally J. (eds.). In Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 26, Elsevier, Amsterdam, 1983.
268. *Cline Love L. J., Habarts J. G., Dorsey J. G.*, Anal. Chem., **56**, 1132A (1984).
269. *Menger F. M.*, On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res., **12**, 111 (1979); *Menger F. M., Doll D. W.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 1109 (1984).
270. *von Nägeli C. W., Schwendener S.*, Das Mikroskop. Theorie und Anwendung desselben. 2<sup>nd</sup> edition, Verlag Engelmann, Leipzig, 1877; von Nägeli C. W., Theorie der Gärung. Verlag Oldenbourg, München 1879; von Nägeli C. W., Die Micellartheorie. In Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften, Frey A. (ed.). Vol. 227, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1928.
271. *Krafft F.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **29**, 1334 (1896).
272. *Reychler A.*, Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, **12**, 277 (1913); Chem. Zbl., **1913**, II 1, 491.
273. *Fromherz P.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **85**, 891 (1981).
274. *Thomas J. K.*, Chem. Rev., **80**, 283 (1980).
275. *Whitten D. G., Russell J. C., Schmehl R. H.*, Tetrahedron, **38**, 2455 (1982).
276. *Fendler J. H.*, J. Chem. Educ., **60**, 872 (1983).
277. *Bunton C. A.*, Reactions in Micelles and Similar Self-Organized Aggregates. In The Chemistry of Enzyme Action, Page M. I. (ed.). Chapter 13, p. 461ff., Elsevier, Amsterdam, 1984.
278. Ions and Ion Pairs and Their Role in Chemical Reactions, Smid J. (ed.). Pergamon Press, Oxford 1979; см. также Pure Appl. Chem., **51**, p. 49ff. (1979).
279. *Simonetta M.*, Structure of Ion Pairs in Solution. Int. Rev. Phys. Chem., **1**, 31 (1981); Chem. Abstr., **95**, 176553h (1981); см. также Chem. Soc. Rev., **13**, 1 (1984).
280. *Bjerrum N.*, Untersuchungen über Ionenassoziation. Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. Math.-phys. Kl. 7, Nr. 9, p. 3—48 (1926); Chem. Zentralbl., **1926** II, 1378; Svensk Kem. Tidskr., **38**, p. 2—18 (1926); Chem. Zentralbl., **1926** I, 2174.
281. *Gutmann V.*, The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum Press, New York, 1978.
282. *Feigel M., Kessler H.*, Chem. Ber., **112**, 3715 (1979); Acc. Chem. Res., **15**, 2 (1980).
283. *Feigel M., Kessler H., Leibfritz D., Walter A.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 1943 (1979).
284. *Troughton E. B., Molter K. E., Arnett E. M.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 6726 (1984); *Arnett E. M., Molter K. E.*, Acc. Chem. Res., **18**, 339 (1985); J. Phys. Chem., **90**, 383 (1986).
285. *Born M.*, Z. Phys., **1**, 45 (1920).
286. Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry, Gold V. (ed.). Pure Appl. Chem., **55**, 1281 (1983); см. также с. 1324.
287. *Buncel E., Menon B.*, J. Org. Chem., **44**, 317 (1979).
288. *Boche G., Heidenhain F.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 738 (1979); *Boche G., Heidenhain F., Thiel W., Eiben R.*, Chem. Ber., **115**, 3167 (1982).
289. *Bauer W., Seebach D.*, Helv. Chim. Acta, **67**, 1972 (1984).
290. *McGarrity J. F., Ogle C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 1805 (1985).
291. *Takahashi K., Hirata N., Takase K.*, Tetrahedron Lett., **15**, 1285 (1970); *Takahashi K., Takase K., Sakae T.*, Chem. Lett., **1980**, 1485.
292. *Okamoto K., Kitagawa T., Takeuchi K., Komatsu K., Takahashi K.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 173.
293. *Hahn S., Müller W. M., Lichtenhaler R. N., Prausnitz J. M.*, J. Sol. Chem., **14**, 129 (1985).
294. *Hinton J. F., Metz K. R., Briggs R. W.*, Thallium NMR Spectroscopy. In

- Annual Reports on NMR Spectroscopy, Webb G. A. (ed.). Vol. 13, p. 211ff., Academic Press, London, New York, 1982.
295. *Dechter J. J.*, NMR of Metal Nuclides. Progr. Inorg. Chem., **29**, 285 (1982); см. рис. 7 на с. 320.
  296. *Hansch C.*, Acc. Chem. Res., **2**, 232 (1969); *Leo A.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1983**, 825.
  297. *Menger F. M.*, *Venkataram U. V.*, J. Am. Chem. Soc., **108**, 2980 (1986).
  298. *Kamlet M. J.*, *Taft R. W.*, J. Org. Chem., **47**, 1734 (1982).
  299. *Heublein G.*, *Bauernfeind D.*, J. Prakt. Chem., **326**, 81 (1984).
  300. *Sandorfy C.*, *Buchet R.*, *Lussier L. S.*, *Ménassa P.*, *Wilson L.*, Pure Appl. Chem., **58**, 1115 (1986).
  301. *Persson I.*, Pure Appl. Chem., **58**, 1153 (1986).
  302. *Jorgensen W. L.*, *Buckner J. K.*, *Huston S. E.*, *Rossky P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **109**, 1891 (1987).
  303. *Persson I.*, *Sandström M.*, *Goggin P. L.*, Inorg. Chim. Acta, **129**, 183 (1987).
  304. *Ben-Naim A.*, Solvation Thermodynamics. Plenum Press, New York, London, 1988.
  305. *Jiang Xi-Kui*, Hydrophobic-Lipophilic Interactions. Aggregation and Self-Coiling of Organic Molecules. Acc. Chem. Res., **21**, 362 (1988).
  306. Surfactants in Solution, Mittal K. L., Lindman B., Bothorel P. (eds.). Vol. 1—6, Plenum Press, New York, London, 1984—1987.
  307. *Lardet D.*, *Thomalla M.*, Synthèse organique et réactivité chimique en milieu micellaire et microémulsionné. Bull. Soc. Chim. Fr., **1988**, 524.

### Глава 3

1. *Audrieth L. F.*, *Kleinberg J.*, Non-Aqueous Solvents: Application as Media for Chemical Reactions. Wiley, New York, and Chapman and Hall, London, 1953.
2. *Sisler H. H.*, Chemistry in Non-Aqueous Solvents. Reinhold, New York, and Chapman and Hall, London, 1961.
3. *Charlot G.*, *Trémillon B.*, Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus. Gauthier-Villars, Paris 1963; Chemical Reactions in Solvents and Melts. Pergamon Press, Oxford, 1969.
4. Chemie in nichtwässriger Lösungsmitteln, Jander G., Spandau H., Addison C. C. (eds.). Vol. I—IV, Vieweg, Braunschweig, Wiley-Interscience, New York, and Pergamon Press, Oxford, 1963—1967.
5. Неводимые растворители. — М.: Химия, 1971.
6. *Holliday A. K.*, *Massey A. G.*, Non-Aqueous Solvents. Pergamon Press, Oxford, 1965.
7. The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Vol. I—V, Academic Press, New York, London 1966—1978; Lagowski J. J., Non-Aqueous Ionizing Liquids. Rev. Chim. Miner., **15**, 1 (1978).
8. *Jander J.*, *Lafrenz C.*, Wasserähnliche Lösungsmittel. Verlag Chemie, Weinheim 1968; Ionizing Solvents, Wiley, New York, London, 1968.
9. *Zingaro R. A.*, Nonaqueous Solvents. Raytheon Education Company, Lexington/Mass., 1968.
10. *Waddington T. C.*, Non-Aqueous Solvents. 2<sup>nd</sup> edition, Nelson, London 1973; Nichtwässrige Lösungsmittel. Hüthig, Heidelberg, 1972.
11. *Mellan J.* Industrial Solvents Handbook. 2<sup>nd</sup> edition, Noyes Data Corporation, Park Ridge/New Jersey, 1977.
12. *Riddick J. A.*, *Bunger W. B.*, *Sakano T.*, Organic Solvents. In Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.). Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1986.



13. *Durrans T. H.* (Davies E. H., ed.), *Solvents*, 8th edition, Chapman and Hall, London, 1971.
14. *Trémillon B.*, *La Chimie en Solvants Non-Aqueux (Le Chimiste No. 3)*. Presses Universitaires de France, Paris, 1971; *Chemistry in Non-Aqueous Solvents*. Reidel, Dordrecht, Boston, 1974.
15. *Physical Solvent Chemistry of Organic Solvent Systems*, Covington A. K., Dickinson T. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1973.
16. *Gutmann V.*, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Springer, Wien, New York, 1968; см. с. 2 и подстрочное примечание 1.
17. *Saupe A.*, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der flüssigen Kristalle. *Angew. Chem.* **80**, 99 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 97 (1968).
18. *Brown G. H.*, Liquid Crystals and some of their Applications in Chemistry, *Anal. Chem.*, **41**, 26A (1969); *Chemie in unserer Zeit*, **2**, 42 (1968).
19. *Steinrüssler R., Pohl L.*, Chemie und Verwendung flüssiger Kristalle. *Angew. Chem.*, **85**, 706 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 617 (1973).
20. *Sackmann E.*, Scientific Applications of Liquid Crystals. In *Applications of Liquid Crystals*, Meier G., Sackmann E., Grabmaier J. G. (eds.). Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1975, p. 21ff.
21. *Demus D.*, Eigenschaften, Theorie und Molekülbau flüssiger Kristalle. *Z. Chem.*, **15**, 1 (1975); *Demus D., Zschke H.*, Flüssige Kristalle in Tabellen, I und II. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976, 1987.
22. *Ковшев Е. И., Блинов Л. М., Титов В. В.*, Термотропные жидкие кристаллы и их применение. *Усп. химия*, **46**, 753 (1977).
- 22a. *Kelker H., Hatz R.*, *Handbook of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
23. *Kelker H., Scheurle B.*, *Angew. Chem.*, **81**, 903 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 884 (1969).
24. *Fused Salts*, Sundheim B. R. (ed.). McGraw-Hill, New York, 1964.
25. *Sundermeyer W.*, Salzschnmelzen und ihre Verwendung als Reaktionsmedien. *Angew. Chem.*, **77**, 241 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 222 (1965); *Chemie in unserer Zeit*, **1**, 150 (1967).
26. *Хасты Дж. В.*, Расплавленные соли как растворители. В книге *Неводные растворители*. — М.: Химия, 1971, с. 334—372.
27. *Janz G. J.*, *Molten Salts Handbook*. Academic Press, London, New York, 1967.
28. *Gordon J. E.*, Applications of Fused Salts in Organic Chemistry. In *Techniques and Methods of Organic and Organometallic Chemistry*, Denney D. B. (ed.). Dekker, New York, London, 1969, p. 51ff.
29. *Advances in Molten Salt Chemistry*, Braunstein J., Mamantov G., Smith G. P. (eds.). Vol. 1—4, Plenum Publ. Corp., London, New York, 1971—1981.
30. *Kerridge D. H.*, Molten Salts as Nonaqueous Solvents. In *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Lagowski J. J. (ed.). Vol. 5B, Academic Press, London, New York, 1978.
31. *Sundermeyer W., Glemser O., Kleine-Weischede K.*, *Chem. Ber.*, **95**, 1829 (1962).
- 31a. *Channot E., Sharma A. K., Paquette L. A.*, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1963.
32. *Duve G., Fuchs O., Overbeck H.*, *Lösemittel HOECHST*. 6th edition, Hoechst AG, Frankfurt (Main), 1976.
33. *Kováts E. sz.*, Zu Fragen der Polarität — Die Methode der Linearkombination der Wechselwirkungskräfte. *Chimia*, **22**, 459 (1968).
34. *Reichardt C.*, Optische Aktivität und Molekülsymmetrie. *Chemie in unserer Zeit*, **4**, 188 (1970).
35. *Seebach D.*, Neue links- und rechtshändige Werkzeuge für den Chemiker. In «25 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, 1950—1975», Frankfurt (Main), 1975, p. 13ff.

36. *Pracejus H.*, Asymmetrische Synthesen. Fortschr. Chem. Forsch., **8**, 493 (1967).
37. *Inch T. D.*, Asymmetric Syntheses. Synthesis, **1970**, 466.
38. *Моррисон Дж. Д. Мошер Г. С.*, Асимметрические органические реакции. — М.: Мир, 1973.
39. *v. Ammon R., Fischer R. D.*, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **11**, 675 (1972).
40. *Raban M., Mislow K.*, Topics in Stereochemistry, **2**, 199 (1967).
41. *Charles R., Beithier U., Feibush B., Gil-Av E.*, J. Chromatogr., **112**, 121 (1975).
42. *Plüeninger H., Kraemer H. P.*, Angew. Chem., **88**, 230 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **15**, 243 (1976); Tetrahedron **34**, 891 (1978).
43. *Luder W. F., Zuffanti S.*, The Electronic Theory of Acids and Bases. 2<sup>nd</sup> edition, Dover Publications, New York, 1961. Есть перевод первого издания: *Людер В., Цуффанти С.*, Электронная теория кислот и оснований. — М.: ИЛ, 1950.
44. *Bates R. G.*, Medium Effects and pH in Nonaqueous Solvents. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.), Dekker, New York, London 1969, Vol. 1, p. 46ff.
45. *Bell R. P.*, Acids and Bases — Their Quantitative Behaviour. Methuen, London 1969; Säuren und Basen. Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim, 1974.
46. *Белл Р. Дж.*, Протон в химии. — М.: Мир, 1977.
47. *Davies M. M.*, Brønsted Acid-Base Behaviour in «Inert» Organic Solvents. In The Chemistry of Nonaqueous Solvent Systems, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, London, New York, 1970, Vol. III, p. 1ff.
48. *Быкова Л. Н., Петров С. И.*, Кислотно-основные равновесия в среде амфипротонных растворителей и потенциометрическое титрование. Усп. химии, **41**, 2065 (1972).
49. *King E. J.*, Acid-Base Behaviour. In Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, Covington A. K., Dickinson T. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1973, p. 331ff.
50. *Bates R. G.*, Acidity Functions in Aqueous and Nonaqueous Media. Bull. Soc. Chim. Belg., **84**, 1139 (1975).
51. *Bronsted J. N.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 718 (1923); Chem. Rev., **5**, 231 (1928); Angew. Chem., **43**, 229 (1930).
52. *Lowry T. M.*, Chem. Ind. (London), **42**, 43 (1923); Trans. Faraday Soc., **20**, 13 (1924).
53. Величины  $pK_a$  важнейших кислот и оснований приведены в книге: *Гордон А. Дж., Форд Р. А.*, Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография. — М.: Мир, 1976.
54. *Bronsted J. N.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **61**, 2049 (1928).
55. *Kolthoff I. M., Sandell E. B., Meehan E. J., Bruckenstein S.*, Quantitative Chemical Analysis. 4<sup>th</sup> edition, MacMillan Company, London, 1969 (особое внимание обратите на гл. 5, посвященную кислотно-основным равновесиям в неводных средах). Есть перевод предыдущего издания: *Кольтофф И. М., Сендел Е.*, Количественный анализ. — М. — Л.: Госхимиздат, 1948.
56. *Kolthoff I. M.*, Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents. Anal. Chem., **46**, 1992 (1974).
57. *Дулова В. И., Личкова Н. В., Ивлева Л. П.*, Дифференцирующее действие кислородсодержащих растворителей на силу кислот. Усп. химии, **37**, 1893 (1968).
58. *Быкова Л. Н., Петров С. И.*, Дифференцирующее действие амфипротонных растворителей относительно производных фенола и бензойной кислоты. Усп. химии, **39**, 1631 (1970).

59. *Kolthoff I. M., Bruckenstein S., Chantooni M. K.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3927 (1961).
60. *Boyd R. H.*, Acidity Functions. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.), Vol. 1, Dekker, New York, London, 1969, p. 98ff.
61. *Agami C., Caillet M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 1990; *Agami C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 2183.
62. *Martin M. L.*, Annales de Physique, **7**, 35 (1962); *Martin G. L., Martin M. L.*, J. Chim. Physique, **61**, 1222 (1964).
63. *Lewis G. N.*, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. Chemical Catalog Company, New York, 1923, p. 141ff.; J. Franklin Inst., **226**, 293 (1938).
64. *Meek D. W.*, Lewis Acid-Base Interactions in Polar Non-Aqueous Solvents. In The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.), Academic Press, New York, London, 1966, Vol. I, p. 1ff.
65. *Gutmann V.*, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solvents. Springer, Wien, New York 1968; *Gutmann V.*, Chemische Funktionslehre. Springer, Wien, New York, 1971.
- 65a. *Jensen W. B.*, The Lewis Acid-Base Concepts — An Overview. Wiley, Chichester, 1980.
66. *Pearson R. G.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963); Science, **151**, 172 (1966); Chemistry in Britain, **3**, 103 (1967); J. Chem. Educ., **45**, 581, 643 (1968); J. Chem. Educ., **64**, 561 (1987); *Pearson R. G., Songstad J.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1827 (1967); J. Org. Chem., **32**, 2899 (1967); *Pearson R. G.*, Survey of Progress in Chemistry, **5**, 1 (1969).
67. Hard and Soft Acids and Bases, *Pearson R. G.* (ed.), Dowden, Hutchinson, and Ross, Stroudsburg/Pa., 1973.
68. *Werner H.*, Harte und weiche Säuren und Basen — ein neues Klassifizierungsprinzip. Chemie in unserer Zeit, **1**, 135 (1967).
69. *Seyden-Penne J.*, Notions d'acides et de bases «durs et mous», applications en chimie organique. Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 3871.
70. *Ho T.-L.*, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry. Academic Press, New York, 1977; *Ho T.-L.*, Chem. Rev., **75**, 1 (1975); *Ho T.-L.*, Tetrahedron, **41**, 3 (1985).
71. *Myers R. Th.*, Inorg. Chem., **13**, 2040 (1974).
72. *Drago R. S.*, J. Chem. Educ., **51**, 300 (1974).
73. *Parker A. J.*, Quart. Rev. (London), **16**, 163 (1962); Усп. химии, **32**, 1270 (1963); Adv. Org. Chem., **5**, 1 (1965); Adv. Phys. Org. Chem., **5**, 173 (1967); Усп. химии, **40**, 2203 (1971); Chem. Rev., **69**, 1 (1969); Pure Appl. Chem., **25**, 345 (1971).
74. *Miller J., Parker A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961); *Parker A. J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 1328.
75. *Coetzee J. F.*, Ionic Reactions in Acetonitrile. Progr. Phys. Org. Chem., **4**, 45 (1967).
76. *Kittila R. S.*, A Review of Catalytic and Synthetic Applications for DMF and DMAc. Bulletin DuPont de Nemours and Co., Wilmington/USA, 1960 (and Supplement 1962).
77. *Vaughn J. W.*, Amides. In The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, New York, London, 1967, Vol. II, p. 192ff.
78. *Pizey S. S.*, Dimethylformamide. In Synthetic Reagents, Wiley, New York, London, 1974, Vol. I, p. 1ff.
79. *Sowada R.*, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Dimethylsulfon. Z. Chem., **8**, 361 (1968).
80. *Schläfer H. L., Schaffernicht W.*, Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen. Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
81. *Agami C.*, Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. Fr., **1965**, 1021.
82. *Martin D., Weise A., Niclas H.-J.*, Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid.

- Angew. Chem., 79, 340 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 318 (1967).
83. *Martin D., Hauthal H. G.*, Dimethylsulfoxid. Akademie-Verlag, Berlin 1971; Dimethylsulphoxide. Van Nostrand Reinhold, London, 1975.
  84. Dimethyl Sulfoxide, Jakob S. W., Rosenbaum E. E., Wood D. C. (eds.), Dekker, New York, 1971, Vol. 1.
  85. *Normant H.*, Hexamethylphosphorsäuretriamid. Angew. Chem., 79, 1029 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 1046 (1967); Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 791; Усп. химии, 39, 990 (1970).
  86. *Bréant M.*, Propriétés chimiques et électrochimiques dans la N-méthylpyrrolidone. Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 725.
  87. *Bréant M., Demange-Guerin G.*, Propriétés chimiques et électrochimiques dans la nitrométhane. Bull. Soc. Chim. Fr., 1975, 163.
  88. *Lee W. H.*, Cyclic Carbonates. In The Chemistry of Non-aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, New York, 1976, Vol. IV, p. 167ff.
  89. *Arnett E. M., Douty C. F.*, Sulfolane — A Weakly Basic Aprotic Solvent of High Dielectric Constant. J. Am. Chem. Soc., 86, 409 (1964).
  90. *Yamamoto T.*, Sulfolane. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 28, 853 (1970); Chem. Abstr., 73, 109587c (1970).
  - 90a. *Marinmaa J.*, Sulfolane. In The Chemistry of Non-aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, New York, 1976, Vol. IV, p. 248ff.
  91. *Lüttringhaus A., Dirksen H.-W.*, Tetramethylharnstoff als Lösungsmittel und Reaktionspartner. Angew. Chem., 75, 1059 (1963).
  - 91a. *Barker B. I., Rosenfarb J., Caruso J. A.*, Harnstoffe als Lösungsmittel in der chemischer Forschung. Angew. Chem., 91, 560 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 503 (1979).
  - 91b. *Lemtre R. J., Sears P. G.*, N-Methylacetamide as a Solvent. Top. Curr. Chem., 74, 45 (1978).
  92. *Madaule-Aubry F.*, Le rôle en chimie de certains solvants dipolaires aprotiques. Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 1456.
  93. *Agami C.*, Nouvelle classification des solvants aprotiques. Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 4031.
  94. *Ritchie C. D.*, Interactions in Dipolar Aprotic Solvents. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Dekker, New York, London, 1969, Vol. 1, p. 219ff.
  95. *Liebig H.*, Präparative Chemie in aprotischen Lösungsmitteln. Chemiker-Ztg., 95, 301 (1971).
  96. *Amis E. S., Hinton J. F.*, Solvent Effects on Chemical Phenomena. Academic Press, New York, London, 1973, Vol. 1, p. 271ff.
  97. *Kadaba K.*, Role of Protic and Dipolar Aprotic Solvents in Heterocyclic Syntheses via 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. Synthesis, 1973, 71.
  98. *Hildebrand J. H., Scott R. L.*, The Solubility of Nonelectrolytes. 3<sup>rd</sup> edition, Reinhold, New York 1950; Dover, New York, 1964; есть перевод первого издания: Гильдебранд Дж. Г., Растворимость неэлектролитов. — М.: ГОИТИ, 1938; *Hildebrand J. H., Scott R. L.*, Regular Solutions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs/New Jersey 1962; *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.*, Regular and Related Solutions. Van Nostrand-Reinhold, Princeton/New Jersey, 1970.
  99. *Barton A. F. M.*, Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters. CRC Press, Boca Raton/Florida 1983.
  100. *Dack M. R. J.*, Aust. J. Chem., 28, 1643 (1975).
  101. *Dack M. R. J.*, The Influence of Solvent on Chemical Reactivity. In Solutions and Solubilities, Dack M. R. J. (ed.). Vol. VIII, Part II, p. 95ff., in Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1976.
  102. *Bohle M., Kollecker W., Martin D.*, Z. Chem., 17, 161 (1977).

103. *Buckingham A. D., Lippert E., Bratos S.*, Organic Liquids. Structure, Dynamics, and Chemical Properties. Wiley-Interscience, Chichester, 1978.
104. *Stoye D.*, Lösungsmittel. In Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie. 4<sup>th</sup> edition, Vol. 16, p. 279—311, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
105. *Gnamm H., Fuchs O.*, Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. 8<sup>th</sup> edition, Vol. I, II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1980.
106. Advances in Solution Chemistry, Bertini I., Lunazzi L., Dei A. (eds.). Plenum Press, New York, London, 1981.
107. *Popovych O., Tomkins R. P. T.*, Nonaqueous Solution Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1981.
108. *March N. H., Tosi M. P.*, Coulomb Liquids. Academic Press, New York, London, 1984.
109. *Gray G. W., Goodby J. W.*, Liquid Crystals. Identification, Classification, and Structure, Pergamon Press, Oxford, 1983.
110. *Eidenschink R.*, Flüssige Kristalle. Chemie in unserer Zeit, 18, 168 (1984); Bahadur B., Liquid Crystal Displays. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 109, 3 (1984).
111. *Nakano T., Hirata H.*, Bull. Chem. Soc. Japan 55, 947 (1982).
112. Ionic Liquids, Inman D., Lovering D. G. (eds.). Plenum Publ. Corp., New York, 1981.
113. *Pagni R. M.*, Organic and Organometallic Reactions in Molten Salts and Related Melts. In Advances in Molten Salt Chemistry, Mamantov G., Mamantov C. B., Braunstein J. (eds.). Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1987.
114. *Hussey C. L.*, Room-Temperature Molten Salt Systems. In Advances in Molten Salt Chemistry, Mamantov G. (ed.). Vol. 5, p. 185ff., Elsevier, Amsterdam, 1983.
115. *Wade L. G., Acker K. J., Earl R. A., Osteryoung R. A.*, J. Org. Chem., 44, 3724 (1979).
116. *Gattermann L., Wieland H., Wieland Th., Sucrow W.*, Die Praxis des organischen Chemikers. 43<sup>th</sup> edition, de Gruyter, Berlin, New York, 1982, p. 261. Есть перевод 31-го издания: Гаттерман Л., Виланд Г., Практические работы по органической химии. — М.-Л.: Госхимиздат, 1948.
117. *Nash L. K.*, J. Chem. Educ., 61, 981 (1984).
118. *Snyder L. R.*, CHEMTECH, 9, 750 (1979); 10, 188 (1980).
119. *Godfrey N. B.*, CHEMTECH, 1972, 359; см. также: *Vavruch I.*, Chemie für Labor und Betrieb, 35, 385 (1984).
120. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards 1982. Part 29, p. 142—144 (ASTM D 1133—78), Philadelphia, 1982.
121. *Claessens M., Palombini L., Stien M.-L., Reisse J.*, Nouv. J. Chim., 6, 595 (1982); *Stien M.-L., Claessens M., Lopez A., Reisse J.*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5902 (1982); *Reisse J.*, Intermolecular Interaction and Molecular Multipolarity. Plenary lecture, ESOC IV, Aix-en-Provence, September, 4, 1985.
122. *Colnay M.-E., Vasseur A., Guérin M.*, J. Chem. Res. (S), 1983, 220; J. Chem. Res. (M), 1983, 2050.
123. *Rau H.*, Asymmetric Photochemistry in Solution. Chem. Rev., 83, 535 (1983); см. также с. 545.
124. *Pirkle W. H., Hoover D. J.*, NMR Chiral Solvating Agents. Topics in Stereochemistry, 13, 263 (1982).
125. *König W. A., Sievers S., Schulze U.*, Angew. Chem., 92, 935 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 910 (1980).
126. *Bucciarelli M., Forni A., Moretti I., Torre G.*, J. Org. Chem., 48, 2640 (1983).
127. *Jalander L., Strandberg R.*, Acta Chem. Scand., Part, B 37, 15 (1983).
128. *Seebach D., Hidber A.*, Org. Synth., 61, 42 (1983).
129. *Gtquère P. A.*, J. Chem. Educ., 56, 571 (1979); см. также Chemiker Ztg., 104, 172 (1980).

130. *Hammett L. P., Deyrup A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932).
131. *Olah G. A., Surya Prakash G. K., Sommer J.*, Superacids. Science, **206**, 13 (1979); Superacids. Wiley, Chichester, 1985.
132. *Jørgensen C. K.*, Super-Acids and Protonated Solvents. Naturwissenschaften, **67**, 188 (1980).
133. *Barker B. J., Rosenfarb J., Caruso J. A.*, Angew. Chem., **91**, 560 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 503 (1979).
134. *Mukhopadhyay T., Seebach D.*, Helv. Chim. Acta, **65**, 385 (1982); см. также *Chimia*, **39**, 147 (1985) и *Chem. Ber.*, **21**, 632 (1985).
135. *Mashima M., McIver R. T., Taft R. W., Bordwell F. G., Olmstead W. N.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 2717 (1984).
136. *Symons M. C. R., Thomas V. K.*, J. Chem. Soc., Faraday' Trans., I **1981**, 1891.
137. *Kier L. B.*, Quantitation of Solvent Polarity Based on Molecular Structure. J. Pharm. Sci., **70**, 930 (1981); Chem. Abstr., **96**, 6069h (1982).
138. *Chastrette M.*, Tetrahedron, **35**, 1441 (1979); *Chastrette M., Carretto J.*, Tetrahedron, **38**, 1615 (1982); *Chastrette M., Rajzmann M., Chanon M., Purcell K. F.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 1 (1985).
139. *Cramer III R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 1837, 1849 (1980).
140. *Svoboda P., Pytela O., Vecera M.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **48**, 3287 (1983).
141. *Elguero J., Fruchier A.*, Anales de Quimica, Ser. C., **79**, 72 (1983); Chem. Abstr., **100**, 5743n (1984).
142. *Carlson R., Lundstedt T., Albano C.*, Acta Chem. Scand., Part, B **39**, 79 (1985).
143. *Maria P.-C., Gal J.-F., de Franceschi J., Fargin E.*, J. Am. Chem. Soc., **109**, 483 (1987).
144. *Shorter J.*, Correlation Analysis of Organic Reactivity. With Particular Reference to Multiple Regression. Wiley, Chichester, 1982.
145. *Malinowsky E. R., Howery D. G.*, Factor Analysis in Chemistry. Wiley, New York, 1980.
146. *Шараф М. А., Иллэн Д. Л., Ковальски Б. Р.*, Хемометрика. — Л.: Химия, 1989.
147. *Vandegnsite B. G. M.*, Chemometrics — General Introduction and Historical Development, Top. Curr. Chem., **141**, 1 (1987).
148. *Delaney M. F.*, Chemometrics. Anal. Chem., **56**, 261R (1984); см. также цитированную там литературу.
149. *Wold S., Sjöström M.*, LFE Relationships as Tools for Investigating Chemical Similarity. Theory and Practice. In Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances, Chapman N. B., Shorter J. (eds.). Plenum, New York 1978; Acta Chem. Scand., Part, B **35**, 537 (1981).
150. *Reichardt C.*, Angew. Chem., **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 98 (1979).
151. Chemometrics. Theory and Practice, Wold S., Sjöström M., Kowalski B. R. (ed.). ACS Symposium Series No. 52, American Chemical Society, Washington/D. C. 1977, Chapter, 7.
152. *Thielemans A., Luc Massart D.*, *Chimia*, **39**, 236 (1985).
153. *Hansch C.*, Acc. Chem. Res., **2**, 232 (1969).
154. *Allen G., Gee G., Wilson G. J.*, Polymer, **1**, 456 (1960); см. также работу [99], табл. 10 (гл. 7), с. 118.
155. *Leigh W. L., Frendo D. T., Klawunn P. J.*, Can. J. Chem., **63**, 2131 (1985); **63**, 2736 (1985).
156. *Fry S. E., Pienta N. J.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 6399 (1985).
157. *Enders D., Hoffmann R. W.*, Asymmetrische Synthese. Chemie in unserer Zeit, **19**, 177 (1985).
158. *Seebach D., Langer W.*, Helv. Chim. Acta, **62**, 1701 (1979).
159. *Heathcock C. H.*, The Aldol Condensation in Stereoselective Organic Syn-

- thesis. In *Current Trends in Organic Synthesis*, Nozaki H. (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1983, p. 27ff.; *Heathcock C. H.*, Stereoselective Aldol Condensations. In *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Bunce E., Durst T. (eds.), Part B., p. 177ff., Elsevier, Amsterdam, 1984.
160. *Streitwieser A., jr., Brauman J. I., Hammons J. H., Pudjattama A. H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 384 (1965); *Streitwieser A., Jr., Juaristi E., Neben-zahl L. L.*, Equilibrium Carbon Acidities in Solution. In *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Bunce E., Durst T. (eds.), Part A, p. 323ff., Elsevier, Amsterdam, 1980.
161. *Bordwell F. G. u. dp.* *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7006 (1975); *Bordwell F. G.*, Equilibrium Acidities of Carbon Acids. *Pure Appl. Chem.*, **49**, 963 (1977); *Bordwell F. G., Drucker G. E., Andersen N. H., Denniston A. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7310 (1986).
162. *Boon J. A., Levicky J. A., Pflug J. L., Wilkes J. S.*, *J. Org. Chem.*, **51**, 480 (1986); *Dieter K. M., Dymek C. J., Heimer N. E., Rovang J. W., Wilkes J. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2722 (1988).
163. *Ramesh V., Weiss R. G.*, *J. Org. Chem.*, **51**, 2535 (1986).
164. *Borgstedt H. U.*, Chemical Reactions in Alkali Metals. *Top. Curr. Chem.*, **134**, 125 (1986).
165. *Carlson R., Lundstedt T., Shabana R.*, *Acta Chem. Scand.*, Part, B **40**, 694 (1986); **41**, 164 (1987).
166. *Michl J., Thulstrup E. W.*, Spectroscopy with Polarized Light—Solute Alignment by Photoselection. In *Liquid Crystals, Polymers and Membranes*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
167. *Appleby D., Hussey C. L., Seddon K. R., Turp J. E.*, *Nature (London)*, **323**, 614 (1986).
168. *Safarik L., Stránský Z.*, Titrimetric Analysis in Organic Solvents. In *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, Svehla G. (ed.). Vol. XXII, Chapters 1—3, Elsevier, Amsterdam, New York, 1986.
169. *Williams S. D., Schoebrechts J. P., Selkirk J. C., Mamantov G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2218 (1987).
170. *Pearson R. G.*, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987); *Inorg. Chem.*, **27**, 734 (1988).
171. *Marcus Y.*, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4422 (1987).
172. *Răileanu M.*, Rolul Solventilor in Chimie. Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, Bucuresti, 1988.
173. *Kauffman G. B.*, The Brønsted-Lowry Acid-Base Concept. *J. Chem. Educ.*, **65**, 28 (1988).
174. *Bagno A., Scorrano G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4577 (1988).

## Глава 4

1. *Leffler J. E., Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, New York, London, 1963, p. 15ff.
2. *Wiberg K. B.*, Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, 1964, p. 253ff.
3. *Moelwyn-Hughes E. A.*, The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. Academic Press, London, New York, 1971, Chapter 3, p. 33ff.
4. *Hine J.*, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1975, p. 130ff.
5. *Martin H.*, Über Beziehungen zwischen Lösungs- und Gasphasenreaktionen. *Angew. Chem.*, **78**, 73 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **5**, 78 (1966).
6. *Benson S. W., Mendenhall G. D.*, Comparison of Equilibrium Reactions in the Gaseous and Liquid Phases. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2046 (1976).
7. *Ben-Naim A.*, Solvent and Solute Effects on Chemical Equilibria. *J. Chem. Phys.*, **63**, 2064 (1975).
8. *Kolthoff I. M., Chantoni M. K., Popov A. I., Caruso J. A., Steigman J.*, Acid-

- Base Equilibria in Non-Aqueous Solvents. In Treatise on Analytical Chemistry, Kolthoff I. M., Elving P. J. (eds.). 2<sup>nd</sup> edition, Part I, Vol. 2, p. 237ff., Wiley, New York, 1979.
9. Белл Р. Протон в химии. — М.: Мир, 1977.
  10. King E. J., Acid-Base Equilibria. Pergamon Press, Oxford, 1965, Chapter 11, p. 280ff.
  11. Charlot G., Trémillon B., Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus. Gauthier-Villars, Paris, 1963; Chemical Reactions in Solvents and Melts. Pergamon Press, Oxford, 1969, Chapter, 1, 2, p. 10ff., 45ff.
  12. Coulombeau A., Effets de Solvant sur les Equilibres Acides-Bases. Comisariat à l'Energie Atomique — France, Service Central de Documentation du C. E. A., Bibliographie CEA-BIB-147 (1969); Chem. Abstr., 72, 6691j (1970).
  13. См. также работы [44, 45, 49, 55, 56], указанные в перечне литературы к гл. 3.
  14. Born M., Z. Physik, 1, 45 (1920); см. также Rashin A. R., Honig B., J. Phys. Chem., 89, 5588 (1985).
  15. Hammett L. P., Deyrup A. J., J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932); Hammett L. P., Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1970; Physikalische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1973; Галмет Л. П., Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972.
  16. Gutbezahl B., Grunwald E., J. Am. Chem. Soc., 75, 559, 565 (1953).
  17. Bates R. G., Acidity Functions in Aqueous and Nonaqueous Media. Bull. Soc. Chim. Belg., 84, 1139 (1975).
  18. Arnett E. M., Gas-Phase Proton Transfer — a Breakthrough for Solution Chemistry. Acc. Chem. Res., 6, 404 (1973).
  19. Agami C., Acidités et Basicités en Phase Vapeur. Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, 869.
  20. Реутов О. А., Бутин К. П., Белецкая И. П., Равновесная кислотность СН-связей в органических соединениях. Усп. химии, 43, 35 (1974).
  21. Taft R. W., Gas Phase Proton Transfer Equilibria. In Proton Transfer Reactions, Caldin E. F., Gold V. (eds.). Chapman and Hall, London, 1975.
  22. Munson M. S. B., J. Am. Chem. Soc., 87, 2332 (1965).
  23. Ионы и ионные пары в органических реакциях. — М.: Мир, 1975.
  24. Hartmann H., Lebert K.-H., Wanczek K.-P., Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. Fortschr. Chem. Forsch., 43, 57 (1973).
  25. Dunbar R. C., Ion Cyclotron Resonance and Fourier-Transform Mass Spectrometry. In Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Bernasconi C. F. (ed.) (Volume VI of the Series Techniques of Chemistry). 4<sup>th</sup> edition, Wiley, New York 1986, Part I, p. 903ff.
  26. Леман Т. А., Берси М. М., Спектрометрия ионного и циклотронного резонанса. — М.: Мир, 1980.
  27. Brown H. C., Bartholomay H., Taylor M. D., J. Am. Chem. Soc., 66, 435 (1944).
  28. Brauman J. I., Blair L. K., J. Am. Chem. Soc., 91, 2126 (1969); Brauman J. I., Riveros J. M., Blair L. K., J. Am. Chem. Soc., 93, 3914 (1971).
  29. Arnett E. M., Jones F. M., Taagepera M., Henderson W. G., Beauchamp J. L., Holtz D., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., 94, 4724 (1972).
  30. Aue D. H., Webb H. M., Bowers M. T., J. Am. Chem. Soc., 94, 4726 (1972).
  31. Trotman-Dickenson A. F., J. Chem. Soc., 1949, 1293.
  32. Long J., Munson B., J. Am. Chem. Soc., 95, 2427 (1973).
  33. Taagepera M., Henderson W. G., Brownlee R. T. C., Beauchamp J. L., Holtz D., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., 94, 1369 (1972).
  34. Brauman J. I., Blair L. K., J. Am. Chem. Soc., 90, 6561 (1968); 92, 5986 (1970).
  - 34a. Yamdagni R., Kebarle P., J. Am. Chem. Soc., 95, 4050 (1973); Hiraoka K., Yamdagni R., Kebarle P., J. Am. Chem. Soc., 95, 6833 (1963); см. также



- Haberfield P., Rakshit A. K., J. Am. Chem. Soc., **98**, 4393 (1976).
35. Hine J., Hine M., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5266 (1952).
36. См. также работы [11—19], указанные в перечне литературы к гл. 1.
37. Dimroth O., Liebigs Ann. Chem., **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913); **438**, 58 (1924).
38. Henecka H., Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Springer, Berlin, 1950, p. 71f.
39. Briegleb G., Strohmeier W., Prinzipielle kritische Bemerkungen zur Theorie der Keto-Enol-Umwandlung. Angew. Chem., **64**, 409 (1952).
40. Wheland G. W., Advanced Organic Chemistry. 3<sup>rd</sup> edition, Wiley, New York, London 1960, Chapter 14, p. 663ff.
41. Staab H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie. 4<sup>th</sup> edition, Verlag, Chemie, Weinheim, 1964, p. 642if.
42. Forsén S., Nilsson M., Enolization. In The Chemistry of the Carbonyl Group, Zabicky J. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1970, Vol. 2, p. 157ff.
43. Кольцов А. И., Хейфец Г. М., Изучение кето-енольной таутомерии с помощью спектров ЯМР. Усп. химии, **40**, 1646 (1971).
44. Matusch R., Angew. Chem., **87**, 283 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **14**, 260 (1975).
45. Noy R. S., Gindin V. A., Ershov B. A., Kol'tsov A. I., Zubkov V. A., Org. Magn. Reson., **7**, 109 (1975).
46. Eistert B., Riess W., Chem. Ber., **87**, 92 (1954); Eistert B., Geiss F., Tetrahedron, **7**, 1 (1959); Eistert B., Schank K., Tetrahedron Lett., **1964**, 429.
47. Rogers M. T., Burdett J. L., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2105 (1964); Can. J. Chem., **43**, 1516 (1965).
48. Allen G., Dwek R. A., J. Chem. Soc., B **1966**, 161.
49. Lockwood K. L., J. Chem. Educ., **42**, 481 (1965).
50. Drexler E. J., Field K. W., J. Chem. Educ., **53**, 392 (1976).
51. Schwarzenbach G., Felder E., Helv. Chim. Acta, **27**, 1044 (1944).
52. Yoge V. A., Mazur Y., J. Org. Chem., **32**, 2162 (1967).
53. Russell P. B., Mentha J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4245 (1955).
54. Новый подход к выводу уравнения Вант-Гоффа — Димрота описан в работе Tanaka S., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 84 (1966).
55. Mauser H., Nickel B., Chem. Ber., **97**, 1745, 1753 (1964).
56. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., **2**, 351 (1934).
57. Powling J., Bernstein H. J., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4353 (1951).
58. Dubois J. E., Toulecc J., Tetrahedron, **29**, 2859 (1973).
59. Hagen R., Heilbronner E., Straub P. A., Helv. Chim. Acta, **50**, 2504 (1967).
- 59a. Hafner K. in Lectures in Heterocyclic Chemistry, Castle R. N., Tisler M. (eds.), Vol. III, p. 33ff. Supplementary Issue to J. Heterocycl. Chem., **13** (1976).
60. Baba H., Takemura T., Tetrahedron, **24**, 4779 (1968).
61. Sterk H., Monatsh. Chem., **100**, 916 (1969).
62. Кольцов А. И., Хейфец Г. М., Изучение таутомерии с помощью спектров ядерного магнитного резонанса. Усп. химии, **41**, 877 (1972).
63. Katritzky A. R., Lagowski J. M., Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds I—IV. In Advances in Heterocyclic Chemistry, Katritzky A. R. (ed.). Academic Press, New York, London, 1963, Vol. 1, p. 311, 339; Vol. 2, p. 1, 27.
64. Elguero J., Marzin C., Katritzky A. R., Linda P., The Tautomerism of Heterocycles. In Advances in Heterocyclic Chemistry, Katritzky A. R., Boulton A. J. (eds.), Supplement 1. Academic Press, New York, 1976.
65. Beak P., Fry F. S., J. Am. Chem. Soc., **95**, 1700 (1973); Beak P., Fry F. S., Lee J., Steele F., J. Am. Chem. Soc., **98**, 171 (1976); Beak P., Covington J. B., Smith S. G., J. Am. Chem. Soc., **98**, 8284 (1976); Beak P., Acc.

- Chem. Res., **10**, 186 (1977); *Beak P., Covington J. B., Zeigler J. M.*, J. Org. Chem., **43**, 177 (1978).
- 65a. *Maquestiau A., van Haverbeke Y., de Meyer C., Katritzky A. R., Cook M. J., Page A. D.*, Can. J. Chem., **53**, 490 (1975); Bull. Soc. Chim. Belg., **84**, 465 (1975).
- 65b. *Cook M. J., El-Abbadly S., Katritzky A. R., Guimon C., Pfister-Guillouzo G.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., **11**, 1977, 1652.
66. *Simchen G.*, Chem. Ber., **103**, 398 (1970).
67. *Gordon A., Katritzky A. R.*, Tetrahedron Lett., **1968**, 2767; *Frank J., Katritzky A. R.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., **11**, 1976, 1428.
68. *Daltrozzi E., Hohlneicher G., Scheibe G.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 190 (1965); *Scheibe G., Daltrozzi E.*, Diquinolymethane and its Analogs. In Advances in Heterocyclic Chemistry, Katritzky A. R., Boulton A. J. (eds.). Academic Press, New York, London, 1966, Vol. 7, p. 153ff.
69. *Ahlbrecht H.*, Tetrahedron Lett., **1968**, 4421; *Ahlbrecht H., Fischer S.*, Tetrahedron, **26**, 2837 (1970).
- 69a. *Scheffold R., Löliger J., Blaser H., Geisser P.*, Helv. Chim. Acta, **58**, 49 (1975).
- 69b. *Dreyfus M., Dodin G., Bensaude O., Dubois J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 6338 (1976); **99**, 7027 (1977).
70. *Mousseron-Canet M., Boca J. P., Tabacik V.*, Spectrochim. Acta, Part, A **23**, 717 (1967).
71. *Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф.*, Таутомерия в ряду ароматических азосоединений. Усп. химии, **41**, 177 (1972).
72. *Burawoy A., Thompson A. R.*, J. Chem. Soc., **1953**, 1443.
73. *Kaul B. L., Nair P. M., Rao A. V. R., Venkataraman K.*, Tetrahedron Lett., **1966**, 3897.
74. *Korewa R., Urbanska H.*, Roczn. Chem., **46**, 2007 (1972); Chem. Abstr., **78**, 147128s (1973).
- 74a. *Misuishii M., Kamimura R., Shinohara K., Ishii N., Sen'i Gakkaishi*, **32**, T 382 (1976); Chem. Abstr., **85**, 194065y (1976).
- 74b. *Hempel R., Viola H., Morgenstern J., Mayer R.*, J. Prakt. Chem., **318**, 983 (1976).
75. *Norris R. K., Sternhell S.*, Aust. J. Chem., **19**, 841 (1966).
76. *Uffman H.*, Z. Naturforsch., **22b**, 491 (1967).
- 76a. *Шпинель Я. И., Тарнопольский Ю. И.*, Журн. орг. химии, **13**, 1030 (1977).
77. *Escale R., Verducci J.*, Facteurs influencant la tautomerie cycle-chaîne. Bull. Soc. Chim. Fr., **1974**, 1203.
78. *Sterk H.*, Monatsh. Chem., **99**, 1764 (1968).
79. *Whiting J., Edward J. T.*, Can. J. Chem., **49**, 3799 (1971).
80. *Angyal S. J.*, Adv. Carbohydrate Chem. Biochem., **42**, 15 (1984).
- 80a. *Möhrle H., Lappenberg M., Wendisch D.*, Monatsh. Chem., **108**, 273 (1977).
- 80b. *Stegmann H. B., Haller R., Scheffer K.*, Chem. Ber., **110**, 3817 (1977).
81. *Lemieux R. U.*, Pure Appl. Chem., **25**, 527 (1971); **27**, 527 (1971).
82. *Elieil E. L.*, Konformationsanalyse an heterocyclischen Systemen — Neuere Ergebnisse und Anwendungen. Angew. Chem., **84**, 779 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **11**, 739 (1972).
83. *Abraham R. J., Bretschneider E.*, Medium Effects on Rotational and Conformational Equilibria. In Internal Rotation in Molecules, Orville-Thomas W. J. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 481ff; Внутреннее вращение молекул. — М.: Мир, 1977.
84. *Mayer G.*, Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
85. *Mayer U.*, Ionic Equilibria in Donor Solvents. Pure Appl. Chem., **41**, 291 (1975).
86. *Christlan S. D., Lane E. H.*, Solvent Effects on Molecular Complex Equilibria. In Solutions and Solubilities, Dack M. R. J. (ed.). Wiley-Interscience,

- New York, 1975; Vol. VIII, Part 1 of Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.), p. 327ff.
87. Karabatsos G. J., Fenoglio D. J., J. Am. Chem. Soc., **91**, 1124 (1969).
  88. Abraham R. J., Cooper M. A., J. Chem. Soc., B **1967**, 202
  89. Eliel E. L., Pure Appl. Chem., **25**, 509 (1971); Eliel E. L., Hofer O., J. Am. Chem. Soc., **95**, 8041 (1973).
  90. См. табл. 13.23 в работе [83], стр. 555.
  91. Klaboe P., Lothe J. J., Lunds K., Acta Chem. Scand., **11**, 1677 (1957).
  92. Kozima K., Sabashita K., Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 796 (1958).
  93. Lemieux R. U., Loan J. W., Can. J. Chem., **42**, 893 (1964).
  94. Ульянова О. Д., Островский М. К., Пентин Ю. А., Журн. физ. химии **44**, 1013 (1970); см. также цитированную там литературу.
  - 94a. Baldry K. W., Gordon M. H., Hafter R., Robinson M. J. T., Tetrahedron, **32**, 2589 (1976).
  - 94b. Vinter J. G., Hoffmann H. M. R., J. Am. Chem. Soc., **96**, 5466 (1974).
  95. Snyder J. P., Tetrahedron Lett., **1971**, 215.
  96. Devlin C. J., Walker B. J., Tetrahedron Lett., **1971**, 4923.
  97. Lutz R. E., Turner A. B., J. Org. Chem., **33**, 516 (1968).
  98. Huisgen R., Scheer W., Mäder H., Angew. Chem., **81**, 619 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **8**, 602 (1969).
  99. Flannery J. B., J. Am. Chem. Soc., **90**, 5660 (1968); см. также Sueishi Y., Ohcho M., Nishimura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **58**, 2608 (1985).
  100. Elguero J., Faure R., Galy J. P., Vincent E. J., Bull. Soc. Chim. Belg., **84**, 1189 (1975); Burke L. A., Elguero J., Leroy G., Sana M., J. Am. Chem. Soc., **98**, 1985 (1976).
  101. Vogel E., Böll W. A., Günther H., Tetrahedron Lett., **1965**, 609; Vogel E., Günther H., Angew. Chem., **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 385 (1967).
  102. Buncel E., Wilson H., Acc. Chem. Res., **12**, 42 (1979); J. Chem. Educ., **57**, 629 (1980).
  103. Abraham M. H., Progr. Phys. Org. Chem., **11**, 2 (1974).
  104. Stewart R., The Proton: Applications to Organic Chemistry. Academic Press, Orlando, 1985.
  105. Дюмаев К. М., Королев Б. А., Влияние сольватации на кислотно-основные свойства органических соединений в различных средах. Усп. химии, **49**, 2065 (1980).
  106. Кабачник М. И., Новое в теории кислот и оснований. Усп. химии, **48**, 1523 (1979).
  107. Finston H. L., Rychtman A. C., A New View of Current Acid-Base Theories. Wiley, Chichester, 1982.
  108. Strohbusch F., Neue Erkenntnisse der Säure-Basen-Theorie. Chemie in unserer Zeit, **16**, 103 (1982).
  109. Cox R. A., Yates K., Acidity Functions — An Update. Can. J. Chem., **61**, 2225 (1983).
  110. Serjeant E. P., Dempsey B., Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. Pergamon Press, Oxford, 1979.
  111. Albert A., Serjeant E. P., The Determination of Ionisation Constants — A Laboratory Manual. 3<sup>rd</sup> edition, Chapman and Hall, London, New York, 1984.
  112. Perrin D. D., Dempsey B., Serjeant E. P., pK<sub>a</sub>-Prediction for Organic Acids and Bases. Chapman and Hall, London, 1981.
  113. Strettwieser A., Juaristi E., Nebenzahl L. L., Equilibrium Carbon Acidities in Solution. In Comprehensive Carbanion Chemistry, Buncel E., Durst T. (eds.). Part A, p. 323ff., Elsevier, Amsterdam, 1980.
  114. Futrell J. H., Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry. Wiley-Interscience, New York, 1986.
  115. McIver R. T., Chemical Reactions without Solvation. Scientific American,

- 243, 148 (1980); *Chemische Reaktionen ohne Lösungsmittel. Spektrum der Wissenschaft*, January, 1981, p. 27ff.
116. *Taft R. W.*, Protonic Acidities and Basicities in the Gas Phase and in Solution: Substituent and Solvent Effects. *Progr. Phys. Org. Chem.*, **14**, 247 (1983).
117. *Moylan C. R., Brauman J. I.*, Gas Phase Acid-Base Chemistry. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 187 (1983).
118. *Kebarle P.*, Ion Thermochemistry and Solvation from Gas Phase Ion Equilibrium. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 445 (1977).
119. *Bohme D. K., Lee-Ruff E., Young L. B.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5153 (1972); *Bohme D. K.*, in *Interactions between Ions and Molecules*, Ausloos P. (ed.). Plenum, New York, 1974, p. 489ff.
120. *Pellerite M. J., Brauman J. I.*, Gas-Phase Acidities of Carbon Acids. In *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Buncl E., Durst T. (eds.), Part A, p. 55ff., Elsevier, Amsterdam, 1980.
121. *Bartmess J. E., McIver R. T.*, The Gas-Phase Acidity Scale. In *Gas Phase Ion Chemistry*, Bowers M. T. (ed.). Vol. 2, p. 87ff., Academic Press, New York, 1979.
122. *McMahon T. B., Kebarle P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2612 (1985); см. также цитированную там литературу.
123. *Рейтов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П.*, СН-кислоты. — М.: Наука, 1978.
124. *Bordwell F. G.*, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 963 (1977); *Bordwell F. G., Drucker G. E., Andersen N. H., Denniston A. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7310 (1986).
125. *Bartmess J. E., Scott J. A., McIver R. T.* *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6046, 6056 (1979).
126. *Boand G., Houriet R., Gäumann T.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2203 (1983).
127. *Olmstead W. N., Margolin Z., Bordwell F. G.*, *J. Org. Chem.*, **45**, 3295 (1980).
128. *Caldwell G., Rozeboom M. D., Kiplinger J. P., Bartmess J. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4660 (1984).
129. *McIver R. T., Scott J. A., Riveros J. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2706 (1973).
130. *Bohme D. K., Rakshit A. B., Mackay G. I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1100 (1982).
131. *Mashima M., McIver R. T., Taft R. W., Bordwell F. G., Olmstead W. N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2717 (1984).
132. *Caldwell G., McMahon T. B., Kebarle P., Bartmess J. E., Kiplinger J. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 80 (1985).
133. *Locke M. J., McIver R. T.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4226 (1983).
134. *Mills S. G., Beak P.*, Solvent Effects on Keto-Enol-Equilibria: Tests of Quantitative Models. *J. Org. Chem.*, **50**, 1216 (1985); см. также *Almdal K., Eggert H., Hammerich O.*, *Acta Chem. Scand.*, Part, B **40**, 230 (1986) и *Moriyasu M., Kato A., Hashimoto Y.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, II **1986**, 515.
135. *Spencer J. N., Holmboe E. S., Kirshenbaum M. R., Firth D. W., Pinto P. B.*, *Can. J. Chem.*, **60**, 1178 (1982).
136. *Grande K. D., Rosenfeld S. N.*, *J. Org. Chem.*, **45**, 1626 (1980).
137. *Hart H.*, Simple Enols. *Chem. Rev.*, **79**, 515 (1979).
138. *Melzig M., Schneider S., Dörr F., Daltrozso E.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 1108 (1980).
139. *Roussel R., Oteyza de Guerrero M., Spegt P., Galin J. C.*, *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 785 (1982).
140. *Шаинян Б. А., Мирскова А. Н.*, Углерод-азот триадная прототропная таутомерия. *Усп. химии*, **48**, 201 (1979).
141. *Beak P., Covington J. B., White J. M.*, *J. Org. Chem.*, **45**, 1347 (1980).

142. *Beak P., Covington J. B., Smith S. G., White J. M., Zeigler J. M.*, J. Org. Chem., **45**, 1354 (1980).
143. *Chevrier M., Bensaude O., Guillerez J., Dubois J. E.*, Tetrahedron Lett., **21**, 3359 (1980).
144. *Scarlan M. J., Hillier I. H., Davies R. H.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1982**, 685.
145. *Pfister-Guillouzo G., Guimon C., Frank J., Ellison J., Katritzky A. R.*, Liebigs Ann. Chem., **1981**, 366.
146. *Артеменко А. И., Ануфриев Е. К., Тикунова И. В., Экснер О.*, Журн. прикл. спектроскопии, **33**, 131 (1980).
147. *Ahlbrecht H., Kalas R.-D.*, Liebigs Ann. Chem., **1979**, 102.
148. *Ogawa S., Shiraiishi S.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1980**, 2527.
149. *Weis A. L.*, Tetrahedron Lett., **23**, 449 (1982).
150. *Ball P., Nicholls C. H.*, Azo-Hydrazone Tautomerism of Hydroxyazo Compounds — A Review. Dyes Pigm., **3**, 5 (1982); Chem. Abstr. **96**, 124495s (1982).
151. *Kishimoto S., Kitahara S., Manabe O., Hiyama H.*, J. Org. Chem., **43**, 3882 (1978).
152. *Hofer E.*, Chem. Ber., **112**, 2913 (1979).
153. *Шебан Г. В., Зайцев Б. Е., Дюмаев К. М.*, Теор. эксперим. химия, **16**, 249 (1980).
154. *Kelemen J.*, Dyes Pigm., **2**, 73 (1981); Chem. Abstr., **95**, 117036u (1981).
155. *Kolodyazhnyi O. I.*, Tetrahedron Lett., **23**, 499 (1982).
156. *Munoz A.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1977**, 728.
157. *Камаев Ф. Г., Барам М. И., Измайлов А. И., Леонтьев В. Б., Садыков А. С.*, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1979**, 1003.
158. *Chimichi S., Nesi R., Scotton M., Manucci C., Adembri G.*, Gazz. Chim. Ital., **109**, 117 (1979); J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1980**, 1339.
159. *Franks F.*, Physical Chemistry of Small Carbohydrates — Equilibrium Solution Properties. Pure Appl. Chem., **59**, 1189 (1987); см. также цитированную в этой работе литературу.
160. *Федоров Л. А., Кравцов Д. Н., Перегудов А. С.*, Металлотропные таутомерные превращения  $\sigma$ - $\sigma$ -типа в металлоорганических и комплексных соединениях. Усп. химии, **50**, 1304 (1981).
161. *Lutsenko I. F., Baukov Yu. I., Belavin I. Yu.*, J. Organomet. Chem., **24**, 359 (1970).
162. *Boche G., Heidenhain F., Staudigl B.*, Angew. Chem., **91**, 228 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 218 (1979).
163. *Malecki J.*, Solvent Effects on Molecular Complexes. In Molecular Interactions, Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. (eds.), Vol. 3, Chapter 4, p. 183ff., Wiley-Interscience, New York, 1982.
164. *Yerger E. A., Barrow G. M.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5211 (1954); **77**, 4474, 6206 (1955); **78**, 5802 (1956).
165. *Baba H., Matsuyama A., Kokubun H.*, J. Chem. Phys., **41**, 895 (1964); Spectrochim. Acta, Part, A **25**, 1709 (1969).
166. *Elégant L., Fidanza J., Gal J.-F., Vinogradov S. N.*, J. Chim. Phys., **75**, 914 (1978).
167. *Fritsch J., Zundel G.*, J. Phys. Chem., **85**, 556 (1981); *Krämer R., Zundel G.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **144**, 265 (1985).
168. *Dega-Szafran Z., Dulewicz E.*, Org. Magn. Reson., **16**, 214 (1981).
169. *Koll A., Rospenk M., Sobczyk L.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I **1981**, 2309; *Sucharda-Sobczyk A., Sobczyk L.*, J. Chem. Res. (S), **1985**, 208.
170. *Rospenk M., Fritsch J., Zundel G.*, J. Phys. Chem., **88**, 321 (1984); *Rospenk M., Zeegers-Huyskens T.*, Spectrochim. Acta, Part, A **42**, 499 (1986).
171. *Poh B.-L., Siow H.-L.*, Aust. J. Chem., **33**, 491 (1980).
172. *Menger F. M., Singh T. R.*, J. Org. Chem., **45**, 183 (1980).

173. *Rosotti H.*, The Study of Ionic Equilibria. An Introduction. Longman, London, 1978.
174. *Gutmann V.*, The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum Press, New York, 1978.
175. *Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K. A.*, J. Phys. Chem., **83**, 351 (1979).
176. *Fompeydie D., Levillain P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1980**, 1—459.
177. *Feigel M., Kessler H., Walter A.*, Chem. Ber., **111**, 2947 (1978).
178. *Feigel M., Kessler H., Leibfritz D., Walter A.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 1943 (1979); см. также *Kessler H., Feigel M.*, Acc. Chem. Res., **15**, 2 (1982).
179. *Arnett E. M., Troughton E. B.*, Tetrahedron Lett., **24**, 3299 (1983).
180. *Troughton E. B., Molter K. E., Arnett E. M.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 6726 (1984); *Arnett E. M., Molter K. E.*, Acc. Chem. Res., **18**, 339 (1985); J. Phys. Chem., **90**, 383 (1986).
181. *Шейнкер В. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А.*, Успехи в изучении *s*-*cis*-*trans*-изомерии: стереохимия карбонилпроизводных пятичленных гетероциклов. Усп. химии, **50**, 632 (1981).
182. *Jorgensen W. L.*, Theoretical Studies of Medium Effects on Conformational Equilibria. J. Phys. Chem., **87**, 5304 (1983).
183. *Fruwert J., Böhlig H., Geiseler G.*, Gehemmte innere Rotation und Flexibilität kettenförmiger Moleküle. Z. Chem., **25**, 41 (1985).
184. *Самошин В. В., Зефирова Н. С.*, Конформационные превращения органических молекул в растворах. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, **29**, 521 (1984).
185. *Abraham R. J., Siverns T. M.*, Tetrahedron, **28**, 3015 (1972).
186. *Alberghina G., Bottino F. A., Fisichella S., Arnone C.*, J. Chem. Res. (S), **1985**, 108; J. Chem. Res. (M), **1985**, 1201.
187. *Lopez-Mardomingo C., Perez-Ossorio R., Plumet J.*, J. Chem. Res. (S), **1983**, 150.
188. *Friedl Z., Fiedler P., Exner O.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **45**, 1351 (1980); *Friedl Z., Fiedler P., Biroš J., Uchytílová V., Tvaroška I., Böhms S., Exner O.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **49**, 2050 (1984).
189. *Menger F. M., Boyer B.*, J. Org. Chem., **49**, 1826 (1984).
190. *Došen-Mičović L., Allinger N. L.*, Tetrahedron, **34**, 3385 (1978).
191. *Abraham R. J., Griffiths L.*, Tetrahedron, **37**, 575 (1981).
192. *Moura-Ramos J. J., Dumont L., Stien M. L., Reisse J.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4150 (1980).
193. *Cook M. J., Abraham M. H., Xodo L. E., Cruz R.*, Tetrahedron Lett., **22**, 2991 (1981).
194. *Abraham M. H., Xodo L. E., Abraham R. J., Cook M. J.*, Tetrahedron Lett., **22**, 5183 (1981).
195. *Manoharan M., Eitel E. L., Carroll F. I.*, Tetrahedron Lett., **24**, 1855 (1983).
196. *Samoshin V. V., Zefirov N. S.*, Tetrahedron Lett., **22**, 2209 (1981); *Самошин В. В., Зефирова Н. С.*, Журн. орг. химии, **17**, 1319, 1771 (1981).
197. *Dosen-Mičović L., Žigman V.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1985**, 625.
198. *Dietz F., Förster W., Thieme R., Weiss C.*, Z. Chem., **22**, 144 (1982).
199. *Onsager L.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
200. *Crombie L.*, Geometrical Isomerism about Carbon-Carbon Double Bonds. Quart. Rev. (London), **6**, 101 (1952).
201. *Wood R. E., Stevenson D. P.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1650 (1941).
202. *Stien M.-L., Claessens M., Lopez A., Reisse J.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5902 (1982).
203. *McNab H.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1981**, 1283.
204. *Jovanovic M. V.*, Heterocycles, **20**, 1987 (1983).
205. *Inagaki Y., Okazaki R., Inamoto N., Yamada K., Kawazura H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **52**, 2008 (1979).

206. Thieme R., Weiss C., Stud. Biophys., **93**, 273 (1983); Chem. Abstr., **99**, 139087w (1983).
207. Mærcker A., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1742 (1966).
208. Boche G., Heidenhain F., J. Am. Chem. Soc., **101**, 738 (1979); Boche G., Heidenhain F., Thiel W., Eiben R., Chem. Ber., **115**, 3167 (1982).
209. Spenser J. N., Campanella C. L., Harris E. M., Wolbach W. S., J. Phys. Chem., **89**, 1888 (1985).
210. Valters R. E., Flitsch W., Ring-Chain Tautomerism. Plenum Publishing Corp., New York, 1985.
211. Arjona O., Pérez-Ossorio R., Pérez-Rubalcaba A., Plumet J., Santesmas M. J., J. Org. Chem., **49**, 2624 (1984).
212. Reichardt C., Yun K.-Y., Massa W., Schmidt R. E., Exner O., Würthwein E.-U., Liebigs Ann. Chem., **1985**, 1997.
213. Arnett E. M., Solvation Energies of Organic Ions. J. Chem. Educ., **62**, 385 (1985).
214. Modena G., Paradisi C., Scorrano G., Solvation Effects on Basicity and Nucleophilicity. In Organic Sulfur Chemistry, Bernardi F., Csizmadia I. G., Mangini A. (eds.). Elsevier, Amsterdam, 1985, Chapter 10, p. 568ff.
215. Mohammad M., Khan A. Y., Iqbal M., Iqbal R., Razzaq M., J. Am. Chem. Soc., **100**, 7658 (1978); J. Phys. Chem., **85**, 2816 (1981).
216. Kosower E. M., Stable Pyridinyl Radicals. Top. Curr. Chem., **112**, 117 (1983).
217. Fuchs B., Ellençweig A., Tartakovsky E., Aped P., Angew. Chem., **98**, 289 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **98**, 287 (1986).
218. Schilf W., Stefaniak L., Witanowski M., Webb G. A., Magn. Reson. Chem., **23**, 181 (1985); см. также цитированную в этой работе литературу.
219. Hughes D. L., Bergan J. J., Grabowski E. J. J., J. Org. Chem., **51**, 2579 (1986).
220. Stahl N., Jencks W. P., J. Am. Chem. Soc., **108**, 4196 (1986).
221. Hinckley D. A., Seybold P. G., Borris D. P., Spectrochim. Acta, Part A **42**, 747 (1986); J. Chem. Educ., **64**, 362 (1987); Hinckley D. A., Seybold P. G., Spectrochim. Acta, Part A **44**, 1053 (1988).
222. Lopez Arbeloa I., Rohatgi-Mukherjee K. K., Chem. Phys. Lett., **128**, 474 (1986).
223. Meier H., Lauer W., Krause V., Chem. Ber., **119**, 3382 (1986).
224. Biali S. E., Rappoport Z., J. Am. Chem. Soc., **106**, 5641 (1984).
225. Bunnell J. F., Olsen F. P., Can. J. Chem., **44**, 1899, 1917 (1966).
226. Bagno A., Scorrano G., More O'Ferrall R. A., Stability and Solvation of Organic Cations. Rev. Chem. Intermed., **7**, 313 (1987).
227. Wolfenden R., Liang Y.-L., Matthews M., Williams R., J. Am. Chem. Soc., **109**, 463 (1987).
228. Mustroph H., Über die Azo-Hydrason-Tautomerie. Z. Chem., **27**, 281 (1987).
229. Arnett E. M., Molter K. E., Marchot E. C., Donovan W. H., Smith P., J. Am. Chem. Soc., **109**, 3788 (1987).
230. Kochi J. K., Angew. Chem., **100**, 1331 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **27**, 1227 (1988).

## Глава 5

1. См. работы [7—10], приведенные в перечне литературы к гл. 1.
2. Глэстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: ИЛ, 1948.
3. Моелwyn-Hughes E. A., Kinetics of Reactions in Solution. 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press, London, 1947.
4. Бенсон С. В., Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1964.
5. Moore J. W., Pearson R. G., Kinetics and Mechanism — The Study of Homo-

- geneous Chemical Reactions. 3<sup>rd</sup> edition. Wiley, New York 1981; Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reactionen. Verlag Chemie, Weinheim, 1964, p. 114ff.
6. *Parker A. J.*, Quart. Rev. (London), **16**, 163 (1962); Усп. химии, **32**, 1270 (1963); Adv. Org. Chem., **5**, 1 (1965); Adv. Phys. Org. Chem., **5**, 173 (1967); Усп. химии, **40**, 2203 (1971); Chem. Rev., **69**, 1 (1969); Pure Appl. Chem., **53**, 1437 (1981).
  7. *Leffler J. E., Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, New York, 1963, p. 263ff.
  8. *Wiberg K. B.*, Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, 1964, p. 374ff.
  9. *Baekelmans P., Gielen M., Nasielski J.*, Quelques aspects des effets de solvants en chimie organique. Ind. Chim. Belg., **29**, 1265 (1964); Chem. Abstr., **62**, 12495 (1965).
  10. *Tchoubar B.*, Quelques aspects du rôle des solvants en chimie organique. Bull. Soc. Chim. Fr., **1964**, 2069; Усп. химии, **34**, 1227 (1965).
  11. *Laidler K. J.*, Chemical Kinetics. 3<sup>rd</sup> edition. Harper and Row, Hilversum, 1987.
  12. *Амис Э.*, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. — М.: Мир, 1968.
  13. *Пальм В. А.*, Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1967; второе издание: Л.: Химия, 1977.
  14. *Jungers J. C., Sajus L., de Aguirre I., Decroocq D.*, L'Analyse cinétique de la transformation chimique. Edition Technip, Paris 1967/68, Vol. II, Chapter V, p. 597ff.
  15. *Kosower E. M.*, An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, 1968, p. 259ff.
  16. *Ingold C. K.*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. 2<sup>nd</sup> edition, Cornell University Press, Ithaca/N. Y., and London 1969, p. 457ff., 680ff. Есть перевод первого издания: *Ингольд К. К.*, Механизм реакций и строение органических соединений. — М.: ИЛ, 1959.
  17. *Гаммет Л. П.* Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972.
  18. *Decroocq D.*, Analyse des effets du milieu sur les réactions chimiques. 1. Les réactions moléculaires crypto-ioniques. Ind. Chim. Belg., **35**, 505 (1970); Chem. Abstr., **73**, 98075h (1970).
  19. *Moelwyn-Hughes E. A.*, The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. Academic Press, London, New York, 1971.
  20. *Schwetlick K.*, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971, Chapter 4, p. 139ff.
  21. *Amis E. S., Hinton J. F.*, Solvent Effects on Chemical Phenomena. Vol. I, Academic Press, New York, London, 1973.
  22. *Burgess J.*, Solvent Effects. Inorg. React. Mech., **3**, 312 (1974); **4**, 236 (1976); **5**, 260 (1977); **6**, 278 (1979); **7**, 287 (1981).
  23. *Abraham M. H.*, Solvent Effects on Transition States and Reaction Rates. In Progr. Phys. Org. Chem., Streitwieser A., Taft R. W. (eds.), **11**, 1 (1974); Solvent Effects on Reaction Rates. Pure Appl. Chem., **57**, 1055 (1985).
  24. *Lin S. H., Li K. P., Eyring H.*, Theory of Reaction Rates in Condensed Phases. In Physical Chemistry — An Advanced Treatise, Eyring H., Henderson D., Jost W. (eds.). Academic Press, New York, 1975, Vol. VII, p. 1ff.
  25. *Eckert C. A.*, Molecular Thermodynamics of Reactions in Solution. In Solution and Solubilities, Dack M. R. J. (ed.). Vol. VIII, Part I of Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1975, p. 1ff.
  26. *Illuminati G.*, Solvent Effects on Selected Organic and Organometallic Reactions. Guidelines to Synthetic Applications. In Solution and Solubili-



- ties, Dack M. R. J. (ed.). Vol. VIII, Part II of Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1976, p. 159ff.
27. Dack M. R. J., The Influence of Solvent on Chemical Reactivity. In Solution and Solubilities, Dack M. R. J. (ed.), Vol. VIII, Part II of Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1976, p. 95ff.
28. Энтелс С. Г., Тигер Р. П., Кинетика реакций в жидкой фазе. — М.: Химия, 1973.
29. Gutmann V., Solvent Effects on the Reactivities of Organometallic Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 225 (1976).
30. Menshutkin N., *Z. Phys. Chem.*, **6**, 41 (1890); **34**, 157 (1900).
31. Gram D. J., Rickborn B., Kingsbury C. A., Haberfield P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3678 (1961).
32. Martin H., Über Beziehungen zwischen Lösungs- und Gasphasenreaktionen. *Angew. Chem.*, **78**, 73 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 78 (1966); *Chimia*, **21**, 439 (1967).
33. Harkness J. B., Kistiakowsky G. B., Mears W. H., *J. Chem. Phys.*, **5**, 682 (1937).
34. Kaufmann H., Wassermann A., *J. Chem. Soc.*, **1939**, 870; Wassermann A., *Monatsh. Chem.*, **83**, 543 (1952).
35. Göster G., Pfeil E., *Chem. Ber.*, **101**, 4248 (1968); см. также цитированную в этой работе литературу.
36. Raley J. H., Rust F. F., Vaughan W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 88, 1336 (1948).
37. Huysen E. S., VanScoy R. M., *J. Org. Chem.*, **33**, 3524 (1968).
38. Rembaum A., Szwarc M., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5975 (1954); Levy M., Steinberg M., Szwarc M., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5978 (1954).
39. Shine H. J., Waters J. A., Hofman D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3613 (1963).
40. Winstein S., Fainberg A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1956); **79**, 5937 (1957).
41. Moroni A. F., Die Abhängigkeit der thermodynamischen Grössen des Übergangszustandes einer Reaktion vom Lösungsmittel. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F.*, **59**, 1 (1968).
42. Dimroth O., Liebigs *Ann. Chem.*, **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).
43. van't Hoff J. H., Vorlesungen über Theoretische und physikalische Chemie. Vieweg, Braunschweig, 1898, 1. Heft, p. 217.
44. Hughes E. D., Ingold C. K., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 244; *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 603, 657 (1941); Cooper K. A., Dhar M. L., Hughes E. D., Ingold C. K., MacNulty B. J., Woolf L. I., *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2043.
45. Bunton C. A., Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom. Elsevier, Amsterdam, 1963, Chapter 4.
46. Pocker Y., Nucleophilic Substitutions at a Saturated Carbon Atom in Non-Hydroxylic Solvents. In *Progress in Reaction Kinetics*, Porter G., Stevens B. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1961, Vol. 1, p. 215.
47. Abraham M. H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **II** **1972**, 1343.
48. Raber D. J., Bingham R. C., Harris J. M., Fry J. L., Schleyer P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5977 (1970).
49. Meerwein H., van Emster K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **55**, 2500 (1922).
50. von Halban H., *Z. Phys. Chem.*, **67**, 129 (1909).
51. von Hemptinne A., Bekaert A., *Z. Phys. Chem.*, **28**, 225 (1899).
52. von Halban H., *Z. Phys. Chem.*, **84**, 129 (1913).
53. Norris J. F., Prentiss S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3042 (1928).
54. Grimm A. G., Ruf H., Wolff H., *Z. Phys. Chem., B* **13**, 301 (1931).
55. Pickles N. J. T., Hinshelwood C. N., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1353
56. Tommila E., Kauranen P., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1152 (1954); **13**, 622 (1959).

57. Reinheimer J. D., Harley J. D., Meyers W. W., J. Org. Chem., **28**, 1575 (1963).
58. Heydtmann H., Schmidt A. P., Hartmann H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 444 (1966).
59. Hartmann H., Schmidt A. P., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), N. F., **66**, 183 (1969).
60. Lassau C., Jungers J.-C., Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 2678.
61. Drougard Y., Decroocq D., Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 2972; Berrebi G., Decroocq D., J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol., **71**, 673 (1974).
62. Matsui T., Tokura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1751 (1970); Kondo Y., Ohnishi M., Tokura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3579 (1972).
63. Haberfield P., Nudelman A., Bloom A., Romm R., Ginsberg H., J. Org. Chem., **36**, 1792 (1971).
64. Abraham M. H., J. Chem. Soc., B **1971**, 229; Abraham M. H., Abraham R. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1975**, 1677; Abraham M., Grellier P. C., J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1976**, 1735.
65. Auriel M., de Hoffmann E., J. Am. Chem. Soc., **97**, 7433 (1975); J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1979**, 325.
66. Swart E. R., LeRoux L. J., J. Chem. Soc., **1956**, 2110; **1957**, 406.
67. Delpuech J. J., Tetrahedron Lett., **1965**, 2111.
68. Müller P., Siegfried B., Helv. Chim. Acta, **55**, 2400 (1972).
69. Hughes E. D., Whittingham D. J., J. Chem. Soc., **1960**, 806; Ельцов А. В., Павлуш Н. В., Кетлинский В. А., Журн. орг. химии, **14**, 1751 (1978).
70. Gleave J. L., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., **1935**, 236.
71. Oae S., Küm Y. H., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3528 (1969).
72. Raber D. J., Harris J. M., J. Chem. Educ., **49**, 60 (1971).
73. Banthorpe D. V., Elimination Reactions. Elsevier, Amsterdam, 1963, Chapter 2, p. 40.
74. Saunders W. H., Cockerill A. F., Mechanisms of Elimination Reactions. Wiley-Interscience, New York, 1973.
75. Loupy A., Seyden-Penne J., Bull. Soc. Chim. Fr., **1971**, 2306.
76. Cocivera M., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1702 (1963).
77. de la Mare P. B. D., Bolton R., Electrophilic Additions to Unsaturated Systems. 2<sup>nd</sup> edition, Elsevier, Amsterdam, 1981; есть перевод первого издания: Де Ла Мар П. Б. Д., Болтон Р., Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. — М.; Мир, 1968; de la Mare P. B. D., Electrophilic Halogenation. Reaction Pathways Involving Attack by Electrophilic Halogens on Unsaturated Compounds. Cambridge University Press, London, 1976.
78. Freeman F., Possible Criteria for Distinguishing between Cyclic and Acyclic Activated Complexes in Addition Reactions. Chem. Rev., **75**, 439 (1975).
79. Heublein G., Neuere Aspekte der elektrophilen Halogenaddition an Olefine. Z. Chem., **9**, 281 (1969).
80. Hanna J. G., Siggia S., Anal. Chem., **37**, 690 (1965).
81. Dubois J.-E., Garnier F., Chem. Commun., **1968**, 241; Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 3797; Ruasse M.-F., Dubois J.-E., J. Am. Chem. Soc., **97**, 1977 (1975).
- 81a. Modena G., Rivetti F., Tonellato U., J. Org. Chem., **43**, 1521 (1978).
82. Campbell D. S., Hogg D. R., J. Chem. Soc., B **1967**, 889.
83. Растейкене Л. П., Грейцуте Д. И., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л., Присоединение сульфенилхлоридов к непредельным соединениям. Усп. химии, **46**, 1041 (1977).
84. Beier T., Hauthal H. G., Pritzkow W., J. Prakt. Chem., **26**, 304 (1964); Collin G., Jahnke U., Just G., Lorenz G., Pritzkow W., Röllig M., Winguth L., Dietrich P., Doring C. E., Hauthal H. G., Wiedenhoft A., J. Prakt. Chem., **311**, 238 (1969).

85. *Kadzyuskas P. P., Zeфиров H. C.*, Нитрозирование олефинов. Усп. химии, **37**, 1243 (1968).
86. *Ibne-Rasa K. M., Edwards J. O.*, Role of Solvent in Some Oxygen Transfer Reactions of Peroxy Compounds. Int. J. Chem. Kinet., **7**, 575 (1975); Chem. Abstr., **83**, 113436d (1975).
- 86a. *Renolen R., Ugelstad J.*, J. Chim. Phys., **57**, 634 (1960).
87. *Kropf H., Yazdanbachschi M. R.*, Tetrahedron, **30**, 3455 (1974).
88. *Giese B., Huisgen R.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 1889.
89. *Neuenschwander M., Bigler P.*, Helv. Chim. Acta, **56**, 959 (1973).
90. *Woodward R. B., Hoffmann R.*, Angew. Chem., **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **8**, 781 (1969).
91. *Huisgen R.*, Cycloadditionen — Begriff, Einleitung und Kennzeichnung. Angew. Chem., **80**, 329 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **7**, 321 (1968).
92. *Gompper R.*, Cycloadditionen mit polaren Zwischenstufen. Angew. Chem., **81**, 348 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **8**, 312 (1968).
93. *Bartlett P. D.*, Mechanisms of Cycloadditions. Quart. Rev. (London), **24**, 473 (1970).
94. *Steiner G., Huisgen R.*, Tetrahedron Lett., **1973**, 3763, 3769; J. Am. Chem. Soc., **95**, 5054, 5055, 5056 (1973); *Huisgen R., Schug R., Steiner G.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1976**, 1813; *Huisgen R.*, Acc. Chem. Res., **10**, 117, 199 (1977).
95. *Jouanne J. v., Kelm H., Huisgen R.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 151 (1979).
96. *Le Noble W. J., Mukhtar R.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 5938 (1975).
97. *Huisgen R., Schug R., Steiner G.*, Angew. Chem., **86**, 47, 48 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 80, 81 (1974).
98. *Karle I., Flippen J., Huisgen R., Schug R.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 5285 (1975); *Huisgen R.*, Chimia, **31**, 13 (1976).
99. *Proskow S., Simmons H. E., Cairns T. L.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5254 (1966).
- 99a. *Nakahara M., Tsuda Y., Sasaki M., Osugi J.*, Chem. Lett. (Tokyo), **1976**, 731.
100. *Huisgen R., Feiler L. A., Otto P.*, Tetrahedron Lett., **1968**, 4485; Chem. Ber., **102**, 3444 (1969); *Huisgen R., Feiler L. A., Binsch G.*, Chem. Ber., **102**, 3460 (1969); *Swieton G., Jouanne J. v., Kelm H., Huisgen R.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1983**, 37.
101. *Huisgen R., Otto P.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5342 (1968).
102. *Huisgen R., Otto P.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5922 (1969).
103. *Graf R.*, Liebigs Ann. Chem., **661**, 111 (1963); Org. Synth., **46**, 51 (1966).
104. *Moriconi E. J., Meyer W. C.*, J. Org. Chem., **36**, 2841 (1971).
105. *Rasmussen J. K., Hassner A.*, Recent Developments in the Synthetic Use of Chlorosulfonyl Isocyanates. Chem. Rev., **76**, 389 (1976).
106. *Clauss K.*, Liebigs Ann. Chem., **722**, 110 (1969).
107. *Bestian H.*, Pure Appl. Chem., **27**, 611 (1971).
108. *Bickart P., Carson F. W., Jacobus J., Miller E. G., Mislow K.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4869 (1968); *Tang R., Mislow K.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2100 (1970).
109. *Grob C. A., Schiess P. W.*, Die heterolytische Fragmentierung als Reaktionstypus in der organischen Chemie. Angew. Chem., **79**, 1 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 1 (1967); *Grob C. A.*, Mechanismus und Stereochemie der heterolytischen Fragmentierung. Angew. Chem., **81**, 543 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **8**, 535 (1969).
110. *Pincock R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1820 (1964); **87**, 1274 (1965).
111. *Richardson W. H., Smith R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3610 (1969).
112. *Kwart H., Silver P. A.*, J. Org. Chem., **40**, 3019 (1975); *Kwart H., Lilley T. H.*, J. Org. Chem., **43**, 2374 (1978).

113. *Vudворд Р., Хоффман Р.*, Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971.
114. *Sauer J., Sustmann R.*, Mechanistische Aspekte der Diels-Alder-Reaktion. Ein kritischer Überblick. *Angew. Chem.*, **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 779 (1980).
115. *Seltzer S.*, The Mechanism of the Diels-Alder Reaction. In *Advances in Alicyclic Chemistry*, Hart H., Karabatsos G. J. (eds.). Academic Press, New York, London, 1968, Vol. 2, p. 111 (особое внимание обратите на с. 13 и далее).
116. *Dewar M. J. S., Olivella S., Stewart J. J. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5771 (1986).
117. *Huisgen R.*, Kinetik und Mechanismus 1,3-dipolarer Cycloadditionen. *Angew. Chem.*, **75**, 604, 742 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 565, 633 (1963).
118. *Firestone R. A.*, On the Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *J. Org. Chem.*, **33**, 2285 (1968); **37**, 2181 (1972); *Tetrahedron*, **33**, 3009 (1977).
119. *Huisgen R.*, The Concerted Nature of 1,3-Dipolar Cycloadditions and the Question of Diradical Intermediates. *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968); **41**, 403 (1976).
120. *Chang Y.-M., Sims J., Houk K. N.*, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4445.
121. *Fairclough R. A., Hinshelwood C. N.*, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 236 (присоединение циклопентаена к *n*-бензохинону).
122. *Yukawa Y., Isohisa A.*, *Mem. Inst. Sci. Ind. Research Osaka Univ.*, **10**, 191 (1953); *Chem. Abstr.*, **48**, 7598 (1954) (присоединение малеинового ангидрида к циклогексадиену-1,3).
123. *Andrews L. J., Keefer R. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6284 (1955) (присоединение малеинового ангидрида к 9,10-диметилантрацену).
124. *Berson J. A., Hamlet Z., Mueller W. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 297 (1962) (присоединение метилакрилата к циклопентадиену).
- 124a. *Taniguchi H., Yoshida Y., Imoto E.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 3335 (1977); **51**, 2405 (1978).
125. *Brown P., Cookson R. C.*, *Tetrahedron*, **21**, 1977 (1965) (присоединение тетрацианоэтилена к антрацену).
126. *Wong K. F., Eckert C. A.*, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **8**, 568 (1969); *Chem. Abstr.*, **71**, 116937 (1969); *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2313 (1970); *Grieger R. A., Eckert C. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7149 (1970); см. также работу [25] (присоединение изопрена к малеиновому ангидриду).
127. *Dewar M. J. S., Pyron R. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3098 (1970) (присоединение изопрена к малеиновому ангидриду).
128. *Haberfield P., Ray A. K.*, *J. Org. Chem.*, **37**, 3093 (1972).
129. *Blankenburg B., Fiedler H., Hampel M., Hauthal H. G., Kahlerlert K., Korn J., Müller K.-H., Pritzkow W., Reinhold Y., Röllig M., Sauer E., Schnurpfeil D., Zimmermann G.*, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 804 (1974).
130. *Burrage M. E., Cookson R. C., Gupte S. S., Stevens I. D. R.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **II** **1975**, 1325.
131. *Huisgen R., Stangl H., Sturm H. J., Wagenhofer H.*, *Angew. Chem.*, **73**, 170 (1961).
132. *Huisgen R., Seidl H., Brünig I.*, *Chem. Ber.*, **102**, 1102 (1969).
133. *Meilahn M. K., Cox B., Munk M. E.*, *J. Org. Chem.*, **40**, 819 (1975).
134. *Kadaba P. K.*, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 587 (1969); *Tetrahedron*, **25**, 3053 (1969); *J. Org. Chem.*, **41**, 1073 (1976).
- 134a. *Eckell A., George M. V., Huisgen R., Kende A. S.*, *Chem. Ber.*, **110**, 578 (1977).
135. *Hoffmann H. M. R.*, Die En-Reaktion. *Angew. Chem.*, **81**, 597 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 556 (1969).
136. *Huisgen R., Pohl H.*, *Chem. Ber.*, **93**, 527 (1960).

137. *Frimer A. A.*, The Reaction of Singlet Oxygen with Olefins. *Chem. Rev.*, **79**, 359 (1979).
138. *Foote C. S.*, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 635 (1971); *Foote C. S.*, *Denny R. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5168 (1971).
139. *Young R. H.*, *Wehrly K.*, *Martin R. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5774 (1971).
140. *Baldwin J. E.*, *Kapecki J. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4868 (1970).
141. *Schaumann E.*, *Chem. Ber.*, **109**, 906 (1976).
142. *Wittig G.*, From Diyls over Ylides to My Idyll. *Acc. Chem. Res.*, **7**, 6 (1974).
143. *Maercker A.*, The Wittig Reaction. *Org. React.*, **14**, 270 (1965).
144. *Speziale A. J.*, *Bissing D. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3878 (1963).
145. *Rüchardt C.*, *Panse P.*, *Eichler S.*, *Chem. Ber.*, **100**, 1144 (1967).
146. *Froyen P.*, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2163 (1972).
147. *Aksnes G.*, *Khalil F. Y.*, *Phosphorus*, **2**, 105 (1972); **3**, 37, 79, 103 (1973).
148. *Maccarone E.*, *Perrini G.*, *Gazz. Chim. Ital.*, **112**, 447 (1982).
149. *Ramirez F.*, *Dershowitz S.*, *J. Org. Chem.*, **22**, 41 (1957).
150. *Coomber D. I.*, *Partington J. R.*, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1444.
151. *Wigfield D. C.*, *Feiner S.*, *Can. J. Chem.*, **48**, 855 (1970).
152. *Berndt D. C.*, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 112 (1969).
153. *White W. N.*, *Wolfarth E. F.*, *J. Org. Chem.*, **35**, 2196, 3585 (1970).
154. *Rhoads S. J.*, *Raulins N. R.*, The Claisen and Cope Rearrangements. *Org. React.*, **22**, 1 (1975).
155. *Wehrli R.*, *Bellus D.*, *Hansen H.-J.*, *Schmid H.*, *Chimia*, **30**, 416 (1976); *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1325 (1977).
156. *Smith S. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4285 (1961).
157. *Huisgen R.*, *Dahmen A.*, *Huber H.*, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 1461, 1465.
158. *Mayr H.*, *Huisgen R.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 57.
- 158a. *Isaacs N. S.*, *Laila A. A. R.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1976**, 1470.
- 158b. *Reetz M. T.*, *Chem. Ber.*, **110**, 965 (1977); *Reetz M. T.*, *Greif N.*, *Kliment M.*, *Chem. Ber.*, **111**, 1095 (1978); *Reetz M. T.*, *Angew. Chem.*, **91**, 185 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 173 (1979).
159. *Уоллинг Ч.*, Свободные радикалы в растворе. — М.: ИЛ, 1960.
160. *Huysen E. S.*, Solvent Effects in Radical Reactions. In *Advances in Free-Radical Chemistry*, *Williams G. H.* (ed.). Logos Press and Academic Press, New York, London, 1965, Vol. 1, p. 77ff.
161. *Sakurai H.*, *Hosomi A.*, Solvent Effects in Free-Radical Reactions. *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **25**, 1108 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 104254f (1968).
162. *Спирин Ю. Л.*, Реакционная способность радикалов и молекул в радикальных реакциях. *Усп. химии*, **38**, 1201 (1969).
163. *Martin J. C.*, Solvation and Association. In *Free Radicals*, *Kochi J. K.* (ed.). Wiley, New York 1973, Vol. 1, Chapter 20, p. 493ff.
164. *Денисов Е. Т.*, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971.
165. *Huysen E. S.*, Kinetics of Free-Radical Reactions. In *Physical Chemistry — An Advanced Treatise*, *Eyring H.*, *Henderson D.*, *Jost W.* (eds.). Academic Press, New York 1975, Vol. VII, p. 299ff. (обратите особое внимание на с. 340 и далее).
166. См. также гл. IX в работе [28] и цитированную там литературу; эта глава посвящена гомолитическим реакциям.
167. *Ziegler K.*, *Seib A.*, *Knoevenagel K.*, *Herte P.*, *Andreas F.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **551**, 150 (1942); *Ziegler K.*, *Orth P.*, *Weber K.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **504**, 131 (1933).
168. *Lankamp H.*, *Nauta W. T.*, *MacLean C.*, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 249.
169. *Staab H. A.*, *Brettschneider H.*, *Brunner H.*, *Chem. Ber.*, **103**, 1101 (1970).
170. *Jacobson P.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **38**, 196 (1905).

171. Танасейчук Б. С., Тихонова Л. Г., Дыдыкина А. П., Журн. орг. химии, **9**, 1273 (1973).
172. Huyser E. S., VanScoy R. M., J. Org. Chem., **33**, 3524 (1968).
173. См. табл. 7 на стр. 37 работы [164] и цитированную в этой работе литературу.
174. Ross S. D., Fineman M. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2176 (1951).
175. Levy M., Steinberg M., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5978 (1954).
176. Shine H. J., Waters J. A., Hoffman D. M., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3613 (1963).
177. Nozaki K., Bartlett P. D., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1686 (1946).
178. Swain C. G., Stockmayer W. H., Clarke J. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5426 (1950).
179. Foster W. R., Williams G. H., J. Chem. Soc., **1962**, 2862.
180. Lamb R. C., Pacifici J. G., Ayers P. W., J. Am. Chem. Soc., **87**, 3928 (1965).
181. Walling C., Waits H. P., Milanovic J., Pappiaonnou C. G., J. Am. Chem. Soc., **92**, 4927 (1970).
182. Petersen R. C., Markgraf J. H., Ross S. D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3819 (1961).
183. См. табл. 12 на стр. 57 работы [164] и цитированную в этой работе литературу.
184. Moroni A. F., Macromolec. Chem., **105**, 43 (1967).
185. Yamamoto O., Yamashita J., Hashimoto H., Kogyo Kagaku Zasshi, **71**, 223 (1968); Chem. Abstr., **69**, 66644u (1968).
186. Huisgen R., Nakaten H., Liebigs Ann. Chem., **586**, 70 (1954).
187. Alder M. G., Leffler J. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1425 (1954); Leffler J. E., Hubbard R. A., J. Org. Chem., **19**, 1089 (1954).
188. Bentrude W. G., MacKnight A. K., Tetrahedron Lett., **1966**, 3147.
189. Kerber R., Nuyken O., Steinhäuser R., Macromolec. Chem., **175**, 3225 (1975).
190. Dykstra C. E., Schaefer H. F., J. Am. Chem. Soc., **97**, 7210 (1975).
191. Lobunetz W., Rittenhouse J. R., Miller J. G., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3505 (1958).
192. Engel P. S., Chem. Rev., **80**, 99 (1960).
193. Schulz A., Rüdhardt C., Tetrahedron Lett., **1976**, 3883; Duismann W., Rüdhardt C., Chem. Ber., **111**, 596 (1978).
194. Overberger C. G., Anselme J.-P., Hall J. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2752 (1963).
195. Rüdhardt C., Nichtkatalysierte Perester-Zersetzungen. Fortschr. Chem. Forsch., **6**, 251 (1966); Рюхардт Х., Некатализованиое разложение перэфиров. Усп. химии, **37**, 1402 (1968).
196. Rüdhardt C., Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Chemie freier Radikale. Angew. Chem., **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed., **9**, 830 (1970).
197. Bartlett P. D., Hiatt R. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1398 (1958).
198. Rüdhardt C., Böck H., Chem. Ber., **104**, 577 (1971).
199. Trachtman M., Miller J. G., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4828 (1962).
200. Engstrom J. P., DuBose J. C., J. Org. Chem., **38**, 3817 (1973).
201. Bartlett P. D., Rüdhardt C., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1756 (1960).
202. Rüdhardt C., Schwarzer H., Chem. Ber., **99**, 1861 (1966).
203. Туровский А. А., Кучер П. В., Устинова А. М., Барог А. Е., Журн. общей химии, **45**, 860 (1975).
204. Rüdhardt C., Schwarzer H., Chem. Ber., **99**, 1871 (1966).
205. Koenig T. W., Martin J. C., J. Org. Chem., **29**, 1520 (1964); J. Am. Chem. Soc., **86**, 1771 (1964).
206. Tuleen D. L., Bentrude W. G., Martin J. C., Tetrahedron Lett., **1962**, 229

- J. Am. Chem. Soc., **85**, 1938 (1963); *Livant P., Martin J. C.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7851 (1976).
207. *Rüchardt C., Quadbeck-Seeger H.-J.*, Chem. Ber., **102**, 3525 (1969).
208. *Criegee R., Kaspar R., Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 127 (1948); *Criegee R.*, Fortschr. Chem. Forsch., **1**, 508 (1950); обратите особое внимание на с. 551.
209. *Bartlett P. D., Storey B. T.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4954 (1958).
210. *Koenig T., Brewer W.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2728 (1964).
211. *Hedaya E., Hinmann R. L., Kibler L. M., Theodoropoulos S.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2727 (1964).
212. *Rüchardt C., Schwarzer H.*, Chem. Ber., **99**, 1878 (1966).
213. *Kosower E. M., Mohammad M.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2709 (1971).
214. *Kosower E. M., Schwager I.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4493, 5528 (1964).
215. *Kosower E. M., Mohammad M.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3271 (1959). **93**, 2709, 2713 (1971).
216. *Kerber R.*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **63**, 296 (1959).
217. *Зайков Г. Е., Майцус Э. К.*, Докл. АН СССР, **150**, 116 (1963); *Зайков Г. Е., Майцус Э. К., Эмануэль Н. М.*, Кинетика и катализ, **7**, 401 (1966); *Зайков Г. Е., Вичугинский А. А., Майцус Э. К., Эмануэль Н. М.*, Докл. АН СССР, **168**, 1096 (1966).
218. *Hendry D. G., Russell G. A.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2368 (1964).
219. *Howard J. A., Ingold K. U.*, Can. J. Chem., **42**, 1044, 1250 (1964); **44**, 1119 (1966).
220. *Niki E., Kamiya Y., Ohta N.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3224 (1969).
221. *Russell G. A.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2977 (1957); **80**, 4987, 4997, 5002 (1958).
222. *Walling C., Jacknow B. B.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6108, 6113 (1960).
223. *Walling C.*, Some Aspects of the Chemistry of Alkoxy Radicals. Pure Appl. Chem., **15**, 69 (1967).
224. *Walling C., Wagner P.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2333 (1963); **86**, 3368 (1964).
225. *Cook C. D., Norcross B. E.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1176 (1959).
226. *Pearson R. G.*, J. Chem. Phys., **20**, 1478 (1952).
227. *Walling C., Bristol D.*, J. Org. Chem., **36**, 733 (1971).
228. *Hildebrand J. H., Scott R. L.*, The Solubility of Nonelectrolytes. 3<sup>rd</sup> edition, Dover, New York, 1964.
229. *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.*, Regular and Related Solutions. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1970.
230. *Scatchard G.*, Chem. Rev., **8**, 321 (1931); **10**, 229 (1932).
231. *Barton A. F. M.*, Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters. CRC Press, Boca Raton/Florida, 1983.
232. *Dack M. R. J.*, The Importance of Solvent Internal Pressure and Cohesion to Solution Phenomena. Chem. Soc. Rev. (London), **4**, 211 (1975); *Dack M. R. J.*, Aust. J. Chem., **28**, 1643 (1975).
233. *Richardson M., Soper F. G.*, J. Chem. Soc., **1929**, 1873.
234. *Glasstone S.*, J. Chem. Soc., **1936**, 723.
235. *Ouellette R. J., Williams S. H.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 466 (1971).
236. *Herbrandson H. F., Neufeld F. R.*, J. Org. Chem., **31**, 1140 (1966).
237. *Neuman R. C.*, J. Org. Chem., **37**, 495 (1972).
238. *Burrell H.*, Solubility Parameter Values. In Polymer Handbook, Brandrup J., Immergut E. H. (eds.). 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-Interscience, New York 1975, p. IV-337ff.
239. *Dack M. R. G.*, J. Chem. Educ., **51**, 231 (1974).
240. *Kirkwood J. G.*, Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges. J. Chem. Phys., **2**, 351 (1934).

241. Kirkwood J. G., Westheimer F., J. Chem. Phys., **6**, 506 (1938); Tanford C., Kirkwood J. G., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5333, 5340, 5348 (1957).
242. Laidler K. J., Landskroener P. A., Trans. Faraday Soc., **52**, 200 (1956); Laidler K. J., Suomen Kemistilehti, **33**, A 44 (1960); Chem. Abstr., **56**, 2920 (1962).
243. Hiromi K., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1251, 1264 (1960).
244. Amis E. S., J. Chem. Educ., **29**, 337 (1952); **30**, 351 (1953); Anal. Chem., **27**, 1672 (1955).
245. Степукович А. Д., Лапшова Н. И., Ефимова Т. Д., Журн. физ. химии, **35**, 2532 (1961).
246. Watanabe M., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **78**, 527 (1956).
247. Лутвиненко Л. М., Савелова В. А., Реакц. способность орг. соединений (Тарту), **5**, 838 (1968).
248. Caldin E. T., Peacock J., Trans. Faraday Soc., **51**, 1217 (1955).
249. Beard J. H., Plesch P. H., J. Chem. Soc., **1965**, 3682.
250. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакц. способность орг. соединений (Тарту), **4**, 862 (1967); **4**, 892 (1967).
251. Laidler K. J., Eyring H., Ann. N. Y. Acad. Sci., **39**, 303 (1940); Chem. Abstr., **35**, 2777 (1941).
252. Quinlan J. E., Amis E. S., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4187 (1955).
253. Scatchard G., Chem. Rev., **10**, 229 (1932).
254. Amis E. S., LaMer V. K., J. Am. Chem. Soc., **61**, 905 (1939).
255. Amis E. S., Price J. E., J. Phys. Chem., **47**, 338 (1943).
256. Brønsted J. N., Z. Phys. Chem., **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925).
257. Bjerrum N., Z. Phys. Chem., **108**, 82 (1924); **118**, 251 (1925).
258. Christiansen J. A., Z. Phys. Chem., **113**, 35 (1924).
259. Debye P., Hückel E., Phys. Z., **24**, 185, 305 (1923); Hückel E., Phys. Z., **26**, 93 (1925).
260. Davies C. W., Salt Effects in Solution Kinetics. In Progress in Reaction Kinetics, Porter G. (ed.). Vol. 1, p. 161ff., Pergamon Press, Oxford, 1961.
261. Streitwieser A. jr., Solvolytic Displacement Reactions. McGraw Hill, New York, 1962; Chem. Rev., **56**, 571 (1956).
262. Gould E. S., Mechanism and Structure in Organic Chemistry. Holt, New York, 1959; Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. 2<sup>nd</sup> edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
263. Becker H. G. O., Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. 3<sup>rd</sup> edition, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
264. Swain C. G., Eddy R. W., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2989 (1948).
265. Smith S. G., Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **83**, 618 (1961).
266. Leary J. A., Kahn M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4173 (1959).
267. Cavell E. A. S., J. Chem. Soc., 1958, 4217; Cavell E. A. S., Speed J. A., J. Chem. Soc., 1960, 1453.
268. Wideqvist S., Arkiv Kemi, **9**, 475 (1956); Chem. Abstr., **50**, 15187 (1956).
269. Murto J., Suomen Kemistilehti, **34**, 92 (1961); Chem. Abstr., **58**, 7803 (1963).
270. Palit S. R., J. Org. Chem., **12**, 752 (1947).
271. Bunnett J. F., Nucleophilic Reactivity. In Eyring H., Christensen C. J., Johnston H. S. (eds.), Ann. Rev. Phys. Chem., **14**, 271 (1963); Chem. Abstr., **59**, 14588 (1963).
272. Swain C. G., Scott C. B., J. Am. Chem. Soc., **75**, 141 (1953).
273. Edwards J. O., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1540 (1954); Edwards J. O., Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., **84**, 16 (1962).
274. Ritchie C. D., Virtanen P. O. I., J. Am. Chem. Soc., **94**, 4966 (1972); **95**, 1882 (1973); **97**, 1170 (1975); **105**, 7313 (1983); Acc. Chem. Res., **5**, 348 (1972).



275. *Pearson R. G.*, The Influence of the Reagent on Organic Reactivity. In *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Champan N. B., Shorter J. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1972, Chapter 6, p. 281ff.
276. *Pearson R. G., Sobel H., Songstad J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 319 (1968).
277. *Pearson R. G., Songstad J.*, *J. Org. Chem.*, **32**, 2899 (1967).
278. *Weaver W. M., Hutchison J. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 261 (1964).
279. *Winstein S., Svedoff L. G., Smith S., Stevens I. D. R., Gall J. S.*, *Tetrahedron Lett.* Nr. 9, 24 (1960).
280. *Fuchs R., Mahendran K.*, *J. Org. Chem.*, **36**, 730 (1971).
281. *Rodewald R. F., Mahendran K., Bear J. L., Fuchs R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6698 (1968); *Fuchs R., Bear J. L., Rodewald R. F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5797 (1969).
282. *Liotta C. L., Grisdale E. E., Hopkins H. P.*, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4205.
283. *Ford W. T., Huari R. J., Smith S. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4316 (1974).
284. *Gordon J. E., Varughese P.*, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1971**, 1160.
285. *Brauman J. I., Olmstead W. N., Lieder C. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4030 (1974); *Olmstead W. N., Brauman J. I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4219 (1977).
286. *Puar M. S.*, Nucleophilic Reactivities of the Halide Anions. *J. Chem. Educ.*, **47**, 473 (1970).
287. *Minot C., Anh N. T.*, Reversal of Nucleophilic Orders by Solvent Effects. *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3905.
288. *Choux G., Benoit R. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6221 (1969).
289. *Гордон Дж. Е.*, Органическая химия растворов электролитов. — М.; Мир, 1979.
290. *Bohme D. K., Mackay G. I., Payzant J. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4027 (1974); *Tanaka K., Mackay G. I., Payzant J. D., Bohme D. K.*, *Can. J. Chem.*, **54**, 1643 (1976).
291. *Alexander R., Ko E. C. F., Parker A. J., Broxton T. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5049 (1968); см. также *Cox B. G., Hedwig G. R., Parker A. J., Watts D. W.*, *Aust. J. Chem.*, **27**, 477 (1974).
292. *Cox B. G., Parker A. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 408 (1973).
- 292a. *Parker A. J., Mayer U., Schmid R., Gutmann V.*, *J. Org. Chem.*, **43**, 1843 (1978).
293. *Suhr H.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 893 (1963); *Chem. Ber.*, **97**, 3277 (1964); *Liebigs Ann. Chem.*, **687**, 175 (1965).
294. *Madaule-Aubry F.*, Le Rôle en Chimie de Certaines Solvants Dipolaires Aprotiques. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 1456.
295. *Liebig H.*, Präparative Chemie in aprotischen Lösungsmitteln. *Chemiker Ztg.*, **95**, 301 (1971).
296. *Coetzee J. F.*, Ionic Reactions in Acetonitrile. *Progr. Phys. Org. Chem.*, **4**, 45 (1967).
297. *Kittila R. S.*, A Review of Catalytic and Synthetic Applications for DMF and DMAC. *Bulletin DuPont de Nemours and Co.*, Wilmington, USA, 1960 (and Supplement, 1962).
298. *Pizey S. S.*, Dimethylformamide. In *Synthetic Reagents*, Pizey S. S. (ed.). Wiley, New York, London, 1974, Vol. I, p. 1ff.
299. *Martin D., Hauthal H. G.*, Dimethylsulfoxid. Akademie-Verlag, Berlin, 1971; Dimethylsulphoxide. Van Nostrand-Reinhold, London, 1975.
- 299a. *Buncel E., Wilson H.*, Physical Organic Chemistry of Reactions in Dimethylsulphoxide. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **14**, 133 (1977).
300. *Normant H.*, Hexamethylphosphorsäuretriamid. *Angew. Chem.*, **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1046 (1967); *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 791; *Норман А.*, Гексаметилфосфотриамид в органической химии. *Усп. химии*, **39**, 990 (1970).

301. *Pfeffer P. E., Foglia T. A., Barr P. A., Schmeltz I., Silbert L. S.*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4063.
302. *Shaw J. E., Kunerth D. C., Sherry J. J.*, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 689.
303. *Smith R. G., Vanterpool A., Kulak H. J.*, *Can. J. Chem.*, **47**, 2015 (1969).
304. *Cram D. J., Rickborn B., Knox G. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6412 (1960).
305. *Parker A. J.*, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1328.
306. *Wallace T. J., Hoffmann J. E., Schriesheim A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2739 (1963).
307. *Maynard J. T.*, *J. Org. Chem.*, **28**, 112 (1963).
308. *Normant J. F., Deshayes H.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 2455.
309. *Bank S.*, *J. Org. Chem.*, **37**, 114 (1972).
310. *Шатенштейн А. И., Гвоздева Е. А., Ранцева Ю. И.*, *Журн. общей химии*, **41**, 1818 (1971).
311. *Kadaba P. K.*, *Synthesis*, **1973**, 71; *J. Org. Chem.*, **41**, 1073 (1976).
312. *Tommila E., Murto M.-L.*, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1947 (1963).
313. *Goitein R., Bruice T. C.*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 432 (1972).
314. *Pan H.-L., Fletcher T. L.*, *Chem. Ind. (London)*, **1969**, 240.
315. *Bähr G., Schleitzer G.*, *Chem. Ber.*, **88**, 1771 (1955).
316. *Popovych O.*, Estimation of Medium Effects for Single Ions in Nonaqueous Solvents. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **1**, 73 (1970); *Chem. Abstr.*, **75**, 133680s (1971).
317. *Cox B. G.*, Electrolyte Solutions in Dipolar Aprotic Solvents. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, **A70**, 249 (1973); см. также цитированную в этой работе литературу.
318. *Cox B. G., Parker A. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 402 (1973).
319. *Watts D. W.*, Reaction Kinetics and Mechanism. In *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Covington A. K., Dickinson T. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1973, Chapter 6, p. 681ff.
320. *Alexander R., Parker A. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3313 (1968); *Alexander R., Parker A. J., Sharp J. H., Waghorne W. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1148 (1972).
321. *Крам Д.*, Основы химии карбанионов. — М.: Мир, 1967.
322. *Buncel E.*, Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects. Elsevier, Amsterdam, 1975.
323. *Hubert A. J., Reimlinger H.*, The Isomerization of Olefins. Part I. Base-Catalysed Isomerization of Olefins. *Synthesis*, **1969**, 97.
324. *Pines H.*, Base-Catalysed Carbon-Carbon Addition of Hydrocarbons and of Related Compounds. *Acc. Chem. Res.*, **7**, 155 (1974).
325. *Price C. C., Snyder W. H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1773 (1961); *Tetrahedron Lett.* No. 2, 69 (1962).
326. *Sauer J., Prahl H.*, *Chem. Ber.*, **102**, 1917 (1969).
327. *Greenwald R., Chaykovsky M., Corey E. J.*, *J. Org. Chem.*, **28**, 1128 (1963).
328. *Cram D. J., Sahyun M. R. V., Knox G. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1734 (1962).
329. *Szmann H. H.*, Der Mechanismus der Wolff-Kishner-Reaktionen: Reduction, Eliminierung und Isomerisierung. *Angew. Chem.*, **80**, 141 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 120 (1968).
330. *Szmann H. H., Roman M. N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4034 (1966).
331. *Sahyun M. R. V., Cram D. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1263 (1963).
332. *Acree S. F.*, *Am. Chem. J.*, **48**, 352 (1912).
333. Ионы и ионные пары в органических реакциях. — М.: Мир, 1975.
334. *Белецкая И. П.*, Ионы и ионные пары в нуклеофильном алифатическом замещении. *Усп. химии*, **44**, 2205 (1975).
335. *Guibe F., Bram G.*, Réactivité S<sub>N</sub>2 des formes dissociée et associée aux cations alcalins des nucléophiles anioniques. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1975**, 933.
336. *Коврижных Е. А., Шатенштейн А. И.*, Влияние электронодонорных рас-

- творителей на реакционную способность литийалкилов. Усп. химии, **38**, 1836 (1969).
337. *Petrosyan V. S., Reutov O. A.*, Effect of Solvent upon the Rates and Mechanisms of Organometallic Reactions. General Aspects. *J. Organomet. Chem.*, **52**, 307 (1973).
338. *Gutmann V.*, Solvent Effects on the Reactivities of Organometallic Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 225 (1976).
339. См. также работы [166—168], указанные в перечне литературы к гл. 2.
340. *Ugelstad J., Ellingsen T., Berge A.*, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1593 (1966).
341. *Müller P., Siegfried B.*, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2965 (1972).
342. *Mayer U., Gutmann V., Lodzinski A.*, *Mopatsh. Chem.*, **104**, 1045 (1973).
343. *Pedersen C. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017 (1967); *Pedersen C. J., Frensdorff H. K.*, Макроциклические Полиэфиры и их Комплексы. *Angew. Chem.*, **84**, 16 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 16 (1972).
344. *Dietrich B., Lehn J.-M., Sauvage J.-P.*, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 2885, 2889; *Chemie in unserer Zeit*, **7**, 120 (1973); *Lehn J.-M.*, *Supramolekulare Chemie. Angew. Chem.*, **100**, 92 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 80 (1988); *Lehn J.-M.*, Cryptates: The Chemistry of Macropolycyclic Inclusion Complexes. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49 (1978).
345. Химия комплексов «гость — хозяин». Синтез, структуры и применения. — М.: Мир, 1988.
346. Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds: Synthesis, Properties, and Uses, Izatt R., Christensen J. J. (eds.). Academic Press, New York. London, 1978.
347. *Gokel G. W., Durst H. D.*, Principles and Synthetic Applications in Crown Ether Chemistry. *Synthesis*, **1976**, 168.
348. *Vögtle F., Weber E.*, Progress in Crown Ether Chemistry. Part IVA—IVE. Kontakte (Merck, Darmstadt), **1980** (2), 36ff.; **1981** (1), 24ff.; **1982** (1), 24ff.; **1983** (1), 38ff.; **1984** (1), 26ff.
349. *Graf E., Lehn J.-M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5022 (1975); *Metz B., Rosalcky J. M., Weiss R.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 533.
350. *Zaugg H. E., Horrom B. W., Borgwardt S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2895 (1960); *Zaugg H. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 837 (1961).
351. *Zaugg H. E., Ratajczyk J. F., Leonard J. E., Schaefer A. D.*, *J. Org. Chem.*, **37**, 2249 (1972).
352. *Zook H. D., Russo T. J., Ferrand E. F., Stolz D. S.*, *J. Org. Chem.*, **33**, 2222 (1968).
353. *Zook H. D., Russo T. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1258 (1960); *Zook H. D., Gumby W. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1386 (1960).
354. *Thomasson L. M. et al.*, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3024 (1971).
355. *Liotta C. L., Harris H. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2250 (1974).
356. *Cook F. L., Bowers C. W., Liotta C. L.*, *J. Org. Chem.*, **39**, 3416 (1974).
357. *Sam D. J., Simmons H. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2252 (1974).
358. *Cinquini M., Montanori F., Tundo P.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 393.
359. *Liotta C. L., Harris H. P., McDermott M., Gonzalez T., Smith K.*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2417.
360. *Durst H. D.*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2421; *Durst H. D., Milano M., Kikita E. J., Connelly S. A., Grushka E.*, *Anal. Chem.*, **47**, 1797 (1975).
361. *Zubrick J. W., Dunbar B. I., Durst H. D.*, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 71.
362. *Bartsch R. A.*, Ionic Association in Base-Promoted  $\beta$ -Elimination reactions. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 239 (1975).
363. *Kornblum N., Smiley R. A., Blackwood R. K., Iffland D. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6269 (1955).
364. *Gompper R.*, Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität ambifunktionaler nucleophiler Verbindungen. *Angew. Chem.*, **76**, 412 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 560 (1964); *Гомпнер Р.*, Связь между строением

- и реакционной способностью амбифункциональных нуклеофильных со-  
едиений. Усп. химии, **36**, 803 (1967).
365. *Le Noble W. J.*, Conditions for the Alkylation of Ambident Anions. *Synthesis*, **1970**, 1.
366. *Шевелев С. А.*, Двойственная реакционная способность амбидентных анионов. Усп. химии, **39**, 1773 (1970).
367. *Gompper R., Wagner H.-U.*, Das Allopolarisierungs-Prinzip. Substituenteneinflüsse auf Reaktionen ambifunktionaler Anionen. *Angew. Chem.*, **88**, 389 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 321 (1976).
- 367a. *Jackman L. M., Lange B. C.*, Structure and Reactivity of Alkali Metal Enolates. *Tetrahedron*, **33**, 2737 (1977).
- 367b. *Reutov O. A., Beletskaya I. P., Kurts A. L.*, Ambident Anions. Consultants Bureau, Plenum Publishing Corp., New York, 1983.
368. *Hünig S.*, Die Reaktionsweise ambidenter Kationen. *Angew. Chem.*, **76**, 400 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 548 (1964); *Хюниг С.*, Реакционная способность амбидентных катионов. Усп. химии, **36**, 693 (1967).
369. *Claisen L.*, *Z.* *Angew. Chem.*, **36**, 478 (1923); *Claisen L., Kremers F., Roth F., Tietze E.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **442**, 210 (1925).
370. *Kornblum N., Berrigan P. J., Le Noble W. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1257 (1960); **85**, 1141 (1963).
371. *Kornblum N., Seltzer R., Haberfield P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1148 (1963).
372. *Куриц А. Л., Масиас А., Генкина Н. К., Белецкая И. П., Реутов О. А.*, Докл. АН СССР, **187**, 807 (1969).
373. *Kurts A. L., Dem'yanov P. I., Macias A., Beletskaya I. P., Reutov O. A.*, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3679; *Tetrahedron*, **27**, 4759, 4769, 4777 (1971).
374. *Brieger G., Pelletier W. M.*, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 3555.
375. *Rhoads S. J., Holder R. W.*, *Tetrahedron*, **25**, 5443 (1969).
376. *Smith S. G., Hanson M. P.*, *J. Org. Chem.*, **36**, 1931 (1971).
377. *Куриц А. Л., Демьянов П. И., Белецкая И. П., Реутов О. А.*, Журн. орг. химии, **9**, 1313 (1971).
378. *Le Noble W. J., Palit S. K.*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 493.
379. *Klopman G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); *Клопман Г.*, Реакционная способность и пути реакции. — М.: Мир, 1977.
380. *Bertho A.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **714**, 155 (1968).
381. *Duggan P. G., Murphy W. S.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **11** **1975**, 1291.
382. *Реутов О. А.*, О механизме реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. Усп. химии, **36**, 414 (1967); *Fortschr. Chem. Forsch.*, **8**, 61 (1967); *J. Organomet. Chem.*, **100**, 219 (1975).
383. *Abraham M. H.*, Constitutional Effects, Salt Effects, and Solvent Effects in Electrophilic Substitution at Saturated Carbon. *Compr. Chem. Kinet.*, **12**, 211 (1973); *Chem. Abstr.*, **83**, 8562u (1975).
384. *Реутов О. А., Соколов В. И., Белецкая И. П., Рябокобылко Ю. С., Прайснар Б.*, Изв. АН СССР, **1963**, 966, 970.
385. *Hughes E. D., Ingold C. K., Roberts R. M. G.*, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3900.
386. *Heublein G.*, *J. Prakt. Chem.*, **31**, 84 (1966).
387. *Rolston J. H., Yates K.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1477 (1969).
388. *McManus S. P., Peterson P. E.*, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2753; *McManus S. P., Worley S. D.*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 555; см. также цитированную в этих работах литературу.
389. *Nakagawa K., Ishii Y., Ogawa M.*, *Chemistry Lett. (Tokyo)*, **1976**, 511; *Tetrahedron*, **32**, 1427 (1976).
390. *Mark G., Mark F., Polansky O. E.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **719**, 151 (1968).
391. *Steinmetz R., Hartmann W., Schenck G. O.*, *Chem. Ber.*, **98**, 3854 (1965); *Hartmann I.-M., Hartmann W., Schenck G. O.*, *Chem. Ber.*, **100**, 3146 (1967).
392. *Lewis F. D., DeVoe R. J.*, *Tetrahedron*, **38**, 1069 (1982).

393. *van Zwet H., Kooyman E. C.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **86**, 1143 (1967).
394. *Brokken-Zijp J., Bogaert H. v. d.*, Tetrahedron, **29**, 4169 (1973).
395. *Sicher J.*, Der syn- und anti-koplanare Verlauf bimolekularer olefin-bildender Eliminierungen. Angew. Chem., **84**, 177 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **11**, 200 (1972).
396. *Avraamides J., Parker A. J.*, Tetrahedron Lett., **1971**, 4043.
397. *Kessler H.*, Nachweis gehinderter Rotationen und Inversionen durch NMR-Spektroskopie. Angew. Chem., **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **9**, 219 (1970).
398. *Berns U., Heinrich G., Güsten H.*, Z. Naturforsch., **31b**, 953 (1976); см. также цитированную в этой работе литературу.
399. См. также работы [74—77, 80, 128, 131, 132, 220—224] в перечне литературы к гл. 2.
400. *Bunton C. A., Savelli G.*, Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. Adv. Phys. Org. Chem., **22**, 213 (1986).
401. Reaction Kinetics in Micelles, Cordes E. H. (ed.). Plenum Press, New York, London, 1973.
402. *Fendler E. J., Fendler J. H.*, Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implications. Adv. Phys. Org. Chem., **8**, 271 (1970).
403. *Fendler J. H., Fendler E. J.*, Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975; *Fendler J. H.*, Membrane Mimetic Chemistry. Wiley, New York, 1982.
404. *Chaimovich H., Blanco A., Chayet L., Costa L. M., Monteiro P. M., Bunton C. A., Paik C.*, Tetrahedron, **31**, 1139 (1975); *Bunton C. A.*, Pure Appl. Chem., **49**, 969 (1977).
405. *Blyth C. A., Knowles J. R.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3017 (1971).
406. *Oakenfull D.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1973**, 1006.
407. *Fendler J. H., Fendler E. J., Smith L. W.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II **1972**, 2097.
408. *Noyes R. M.*, Effects of Diffusion Rates on Chemical Kinetics. In Progress in Chemical Kinetics, Porter G., Stevens B. (eds.). Pergamon Press, Oxford, 1961, Vol. 1, p. 129ff.
409. *North A. M.*, Diffusion-Controlled Reactions. Quart. Rev., **20**, 421 (1966).
- 409a. Diffusion-limited Reactions, Rice S. A. (ed.). In Comprehensive Chemical Kinetics, Bamford C. H., Tipper C. F. H., Compton R. G. (eds.). Vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1985.
410. *Ingold K. U.*, Rate Constants for Free Radical Reactions in Solution. In Free Radicals, Kochi J. K. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1973, Vol. 1, Chapter 2, p. 37ff.
411. *Eigen M.*, Protonenübertragung, Säure-Base-Katalyse und enzymatische Hydrolyse. Angew. Chem., **75**, 489 (1963).
412. *Frank J., Rabinowitsch E.*, Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934); *Rabinowitsch E., Wood W. C.*, Trans. Faraday Soc., **32**, 1381 (1936).
413. *Koenig T., Fischer H.*, Cage Effects. In Free Radicals, Kochi J. K. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1973, Vol. 1, Chapter 4, p. 157ff.
414. *Gibian M. J., Corley R. C.*, Organic Radical-Radical Reactions. Disproportionation vs. Combination. Chem. Rev., **73**, 441 (1973).
415. *Herk L., Feld M., Szwarc M.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2998 (1961); *Dobis O., Pearson J. M., Szwarc M.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 278 (1968).
416. *Lyon R. K., Levy D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4290 (1961); *Lyon R. K.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1907 (1964).
417. *Rebbert R. E., Ausloos P.*, J. Phys. Chem., **66**, 2253 (1962).
418. *Hammond G. S., Sen J. N., Boozer C. E.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3244 (1955).
419. *Ayrey G.*, Chem. Rev., **63**, 645 (1963).
420. *Taylor J. W., Martin J. C.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3650 (1966); **89**, 6904 (1967).

421. *Rüchardt C., Grundmaier M.*, Chem. Ber., **108**, 2448 (1975).
422. *Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4395 (1970).
423. *Nodelman N., Martin J. C.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 6597 (1976).
424. *Criegee R.*, Mechanismus der Ozonolyse. Angew. Chem., **87**, 765 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **14**, 745 (1975).
425. *Loan L. D., Murray R. W., Story P. R.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 737 (1965).
426. *Lorenz O., Parks C. R.*, J. Org. Chem., **30**, 1976 (1965).
427. *Criegee R.*, The Course of Ozonization of Unsaturated Compounds. Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.), **18**, 111 (1957); Chem. Abstr., **51**, 11982 (1957).
428. *Murray R. W.*, The Mechanism of Ozonolysis. Acc. Chem. Res., **1**, 313 (1968).
- 428a. *Ramachandran V., Murray R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 2197 (1978).
429. *Whalley E.*, Chemical Reactions in Solutions under High Pressure. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 958 (1966).
430. *Le Noble W. J.*, Kinetics of Reactions in Solutions under Pressure. Progr. Phys. Org. Chem., **5**, 207 (1967); J. Chem. Educ., **44**, 729 (1967); *Asano T., Le Noble W. J.*, Activation and Reaction Volumes in Solution. Chem. Rev., **78**, 407 (1978); *Le Noble W. J., Kelm H.*, Chemie in komprimierten Lösungen. Angew. Chem., **92**, 887 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **19**, 841 (1980); *Le Noble W. J.*, Chemie in unserer Zeit, **17**, 152 (1983).
431. *Heydtmann H.*, Reaktionen in Lösungen unter erhöhten statischen Drucken. In Chemische Elementarprozesse, Hartmann H. (ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1968, p. 331ff.
432. *Eckert C. A.*, High-Pressure Kinetics in Solution. Ann. Rev. Phys. Chem., **23**, 239 (1972).
433. *Jenner G.*, Hochdruckkinetische Untersuchungen in der Organischen und Makromolekularen Chemie. Angew. Chem., **87**, 186 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **14**, 137 (1975).
434. *Evans M. G., Polanyi M.*, Trans. Faraday Soc., **31**, 875 (1935); **32**, 1333 (1936).
435. *Neumann R. C.*, Pressure Effects as Mechanistic Probes of Organic Radical Reactions. Acc. Chem. Res., **5**, 381 (1972).
436. *Buchanan J., Hamann S. D.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 1425 (1953).
437. *Grieger R. A., Eckert C. A.*, Trans. Faraday Soc., **66**, 2579 (1970).
438. *Ouellete R. J., Williams S. H.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 466 (1971).
439. *Brower K. R.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1401 (1963).
440. *Hartmann H., Kelm H., Rinck G.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **44**, 335 (1965).
441. *Hartmann H., Brauer H.-D., Kelm H., Rinck G.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **61**, 47, 53 (1968).
442. *Brauer H.-D., Kelm H.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **76**, 98 (1971); **79**, 96 (1972).
443. *Kondo Y., Ohnishi M., Uchida M., Tokura N.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 992 (1968); **45**, 3579 (1972).
444. *McCabe J. R., Grieger R. A., Eckert C. A.*, Ind. Eng. Chem., Fundam., **9**, 156 (1970); Chem. Abstr., **72**, 71368y (1970).
445. *Tamura K., Ogo Y., Imoto T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 2988 (1973); **48**, 369 (1975).
446. *Arnett E. M., McKelvey D. R.*, Solvent Isotope Effects on Thermodynamics on Nonreacting Solutes. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Dekker, New York, 1969, Vol. 1, p. 344ff.
447. *Laughton P. M., Robertson R. E.*, Solvent Isotope Effects for Equilibria and Reactions. In Solute-Solvent Interactions, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Dekker, New York, 1969, Vol. 1, p. 399ff.
448. Isotope Effects in Chemical Reactions, Collins C. J., Bowman N. S. (eds.). Van Nostrand Reinhold, New York, 1970, p. 246, 266ff.

449. *Schowen R. L.*, Mechanistic Deductions from Solvent Isotope Effects. *Progr. Phys. Org. Chem.*, **9**, 275 (1972).
450. *Swain C. G.*, *Bader R. F. W.*, *Tetrahedron*, **10**, 182 (1960).
451. *Handbook of Chemistry and Physics*, Weast R. C. (ed.). 67<sup>th</sup> edition, CRC Press, Boca Raton/Florida, 1986/1987.
452. *Caldin E. F.*, Reaction Kinetics and Solvation in Non-Aqueous Solvents. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2067 (1979).
453. *Blandamer M. J.*, *Burgess J.*, Initial State and Transition State Solvation in Inorganic Reactions. *Coord. Chem. Rev.*, **31**, 93 (1980); *Blandamer M. J.*, *Burgess J.*, *Engberts J. B. F. N.*, Activation Parameters for Chemical Reactions in Solution. *Chem. Soc. Rev.*, **14**, 237 (1985).
454. *Popovych O.*, *Tompkins R. P. T.*, *Nonaqueous Solution Chemistry*. Wiley, New York, 1981.
455. *Advances in Solution Chemistry*, Bertini I., Lunazzi L., Dei A. (eds.). Plenum Press, New York, London, 1981.
456. *Reichardt C.*, Der Lösungsmittelinfluss auf chemische Reaktionen. *Chemie in unserer Zeit*, **15**, 139 (1981).
457. *Шмид Р.*, *Сапунов В. Н.*, Неформальная кинетика: В поисках путей химических реакций. — М.: Мир, 1985.
458. *Бургер К.*, Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. — М.: Мир, 1984.
459. *Jones R. A. Y.*, *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*. 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge 1984, Chapter 5, p. 94 ff.
460. *Эмануэль Н. М.*, *Заиков Г. Е.*, *Майзус Э. К.*, Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973.
461. *Hayami J.*, Solvent Effects in the Organic Reactions. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **42**, 1107 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 148339 (1985).
462. *Курц А. Л.*, Роль растворителя в органических реакциях. *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*, **29**, 530 (1984).
463. *Hynes J. T.*, Chemical Reaction Dynamics in Solution. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**, 573 (1985); *van der Zwan G.*, *Hynes J. T.*, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4181 (1985); *Zichi D. A.*, *Hynes J. T.*, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2513 (1988).
464. *Laidler K. J.*, *King M. C.*, The Development of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2657 (1983).
465. *Kreevoy M. M.*, *Truhlar D. G.*, Transition State Theory. In *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions* (Vol. VI of the Series Techniques of Chemistry), Bernasconi C. F. (ed.). 4th edition, Wiley, New York, 1986, Part I, p. 13ff.
466. *Bertrán J.*, *Burgos F. S.*, The Question of Equilibrium in Transition State Solvation. *J. Chem. Educ.*, **61**, 416 (1984).
467. *Buncel E.*, *Wilson H.*, Initial-State and Transition-State Solvent Effects on Reaction Rates and the Use of Thermodynamic Transfer Functions. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 42 (1979); *Solvent Effects on Rates and Equilibria*. *J. Chem. Educ.*, **57**, 629 (1980).
468. *Reichardt C.*, Solvent Effects on Chemical Reactivity. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1867 (1982).
469. *McIver R. T.*, Chemical Reactions without Solvation. *Scientific American*, **243**, 148 (1980); *Spektrum der Wissenschaft*, Januar, 1981, p. 27ff.
470. Kinetics of Ion-Molecule Reactions, Ausloos P. (ed.) (NATO Advanced Study Institute Series B, Vol. 40). Plenum Publishing Company, New York, 1979.
471. *Gas Phase Chemistry*, Bowers M. T. (ed.). Vol. 1, 2, Academic Press, New York, 1979.
472. *Bowie J. H.*, Bimolecular Reactions of Nucleophiles in the Gas Phase. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 76 (1980).
473. *Morton T. H.*, Gas Phase Analogues of Solvolysis Reactions. *Tetrahedron*, **38**, 3195 (1982).

474. *Olmstead W. N., Brauman J. I.*, Gas-Phase Nucleophilic Displacement Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4219 (1977); *Pellerite M. J., Brauman J. I.*, Intrinsic Barriers in Nucleophilic Displacements. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5993 (1980); *Brauman J. I. et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1809 (1984); *J. Phys. Chem.*, **90**, 471 (1986).
475. *Bohme D. K.*, Gas-Phase Studies of the Influence of Solvation on Ion Reactivity. In *Ionic Processes in the Gas Phase*, Almoester Ferreira M. A. (ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1984, p. 111ff.
476. *Kebarle P., Caldwell G., Magnera T., Sunner J.*, Ions-Gas Phase and Solution-Dipolar Aprotic Solvents. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 339 (1985).
477. *Riveros J. M., José S. M., Takashima K.*, Gas-Phase Nucleophilic Displacement Reactions. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **21**, 197 (1985).
478. *Arnett E. M.*, Solvation Energies of Organic Ions. *J. Chem. Educ.*, **62**, 385 (1985).
479. *Kramers H. A.*, Brownian Motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions. *Physica*, **7**, 284 (1940); *Chem. Abstr.*, **34**, 4968 (1940).
480. *Tanaka K., Mackay G. I., Payzant J. D., Bohme D. K.*, *Can. J. Chem.*, **54**, 1643 (1976).
481. *Chandrasekhar J., Smith S. F., Jorgensen W. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3049 (1984); **107**, 154 (1985).
482. *Carrion F., Dewar M. J. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3531 (1984); *Dewar M. J. S., Storch D. M.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 94.
483. *Shaik S. S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1227 (1984); *Progr. Phys. Org. Chem.*, **15**, 197 (1985); *Israel J. Chem.*, **26**, 367 (1985).
484. *Bohme D. K., Young L. B.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7354 (1970).
485. *Bohme D. K., Mackay G. I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 978 (1981).
486. *Bohme D. K., Raksit A. B.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3447 (1984); *Can. J. Chem.*, **63**, 3007 (1985).
487. *Henchman M., Paulson J. F., Hiertl P. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5509 (1983); *Hiertl P. M., Ahrens A. F., Henchman M., Viggiano A. A., Paulson J. F., Clary D. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3142 (1986).
488. *Caldwell G., Rozeboom M. D., Kiplinger J. P., Bartmess J. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 809 (1984).
489. *Morokuma K.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3732 (1982).
490. *Kevill D. N., Liu G. M. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3916 (1979).
491. *Quemeneur F., Bariou B.*, *J. Chem. Res. (S)*, **1979**, 187, 188; *J. Chem. Res. (M)*, **1979**, 2344, 2357.
492. *Arnett E. M., Reich R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5892 (1980).
493. *Kevill D. N.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 421.
494. *Abraham M. H., Nasehzadeh A.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 905.
495. *Kondo Y., Ogasa M., Kusabayashi S.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1984**, 2093.
496. *Bekárek V., Nevěčná T., Vymětalová J.*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 1928 (1985); **51**, 2071 (1981).
497. *Kondo Y., Ittoh M., Kusabayashi S.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 2793 (1982).
498. *Westaway K. C.*, *Can. J. Chem.*, **56**, 2691 (1978).
499. *Maskill H.*, *The Physical Basis of Organic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, New York, 1985, p. 409ff.
500. *Kondo Y., Zanka A., Kusabayashi S.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1985**, 827.
501. *Bernasconi C. F.*, in *MTP Rev. Sci., Org. Chem. Ser. One*, Zollinger H. (ed.), Vol. 3, p. 35ff., Butterworths, London, 1973; *Acc. Chem. Res.*, **11**, 147 (1978).
502. *Forlani L.*, *J. Chem. Res. (S)*, **1984**, 260; *J. Chem. Res. (M)*, **1984**, 2379.



503. Mancini P. M. E., Martinez R. D., Vottero L. R., Nudelman N. S., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1984, 1133; 1986, 1427; 1987, 951.
504. Багал И. Л., Скворцов С. А., Ельцов А. В., Журн. орг. химии, 14, 361 (1978).
505. Hashida Y., Tanabe F., Matsui K., Nippon Kagaku Kaishi, 1980, 865.
506. Szele I., Zollinger H., Azo Coupling Reactions. Structures and Mechanisms. Top. Curr. Chem., 112, 1 (1983).
507. Gielen M., Acc. Chem. Res., 6, 198 (1973).
508. Fukuto J. M., Jensen F. R., Acc. Chem. Res., 16, 177 (1983).
509. Fukuzumi S., Kochi J. K., J. Phys. Chem., 84, 2254 (1980); J. Am. Chem. Soc., 102, 2141 (1980).
510. Petrosyan V. S., J. Organomet. Chem., 250, 157 (1983); Advances in the USSR Organometallic Chemistry. Chapter 3, p. 73ff., М.: Мир, 1985.
511. Ziegler K. et al., Liebigs Ann. Chem., 473, 1 (1929); 479, 135 (1930).
512. Belluci G., Bianchini R., Ambrosetti R., J. Am. Chem. Soc., 107, 2464 (1985).
513. Ruasse M.-F., Zhang B.-L., J. Org. Chem., 49, 3207 (1984).
514. Jones G. A., Stirling C. J. M., Bromby N. G., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1983, 385.
515. Smit W. A., Zefirov N. S., Bodrikov I. V., Krimer M. Z., Acc. Chem. Res., 12, 282 (1979).
516. Mimoun H., Angew. Chem., 94, 750 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 734 (1982).
517. Вишняков В. М., Безденежных А. А., Замчук Э. С., Кузнецова О. М., Журн. орг. химии, 14, 1238 (1978).
518. Graf H., Huisgen R., J. Org. Chem., 44, 2594, 2595 (1979).
519. Huisgen R., Ortega J. P., Tetrahedron Lett., 1978, 3975.
520. Drexler J., Lindermeyer R., Hassan M. A., Sauer J., Tetrahedron Lett., 26, 2559 (1985).
521. Hale H. K., Dunn L. C., Padias A. B., J. Org. Chem., 45, 835 (1980).
522. Mulzer J., Zippel M., Tetrahedron Lett., 21, 751 (1980).
523. Isacz N. S., Laila A. H., Tetrahedron Lett., 24, 2897 (1983).
524. Minato T., Yamabe S., J. Org. Chem., 48, 1479 (1983).
525. Heathcock C. H., Stereoselective Aldol Condensations. In Comprehensive Carbanion Chemistry, Bunce E., Durst T. (eds.). Part B, p. 177ff. (обратите особое внимание на с. 198). Elsevier, Amsterdam, 1984.
526. Heathcock C. H., Lampe J., J. Org. Chem., 48, 4330 (1983).
527. Wildes P., Pacifici J. G., Irick G., Whitten D. G., J. Am. Chem. Soc., 93, 2004 (1971); Schanze K. S., Mattox T. F., Whitten D. G., J. Am. Chem. Soc., 104, 1733 (1982); J. Org. Chem., 48, 2808 (1983).
528. Asano T., Okada T., J. Org. Chem., 49, 4387 (1984); 51, 4454 (1986); Chem. Lett. (Tokyo), 1987, 695.
529. Nishimura N., Tanaka T., Asano M., Sueishi Y., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1986, 1839.
530. Sueishi Y., Ohtani K., Nishimura N., Bull. Chem. Soc. Japan, 58, 810 (1985).
531. Swieton G., Kelm H., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, 519.
532. Коновалов А. И., Бреус И. П., Шарагин И. А., Киселев В. Д., Журн. орг. химии, 15, 361 (1979).
533. Rücker C., Lang D., Sauer J., Friege H., Sustmann R., Chem. Ber., 113, 1663 (1980).
534. Ballistreri F. P., Maccarone E., Perrini G., Tomaselli G. A., Torre M., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1982, 273.
535. Firestone R. A., Saffar S. G., J. Org. Chem., 48, 4783 (1983).
536. Pardo L., Branchadell V., Oliva A., Bertran J., J. Mol. Struct., 93, 255 (1983).

537. Jenner G., Papadopoulos M., Rimmelin J., *J. Org. Chem.*, **48**, 748 (1983).
538. Lotfi M., Roberts R. M. G., *Tetrahedron*, **35**, 2137 (1979).
539. Киселев В. Д., Маврин Г. В., Коновалов А. И., *Журн. орг. химии*, **16**, 1435 (1980).
540. Nagy O. B., *Can. J. Chem.*, **63**, 1382 (1985).
541. Huisgen R., Cycloaddition Mechanism and the Solvent Dependence on Rate. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2283 (1980).
542. Huisgen R., 1,3-Dipolar Cycloadditions — Introduction, Survey, Mechanism. In 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions, Padwa A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1984, Vol. 1, p. 1ff. (обратите особое внимание на с. 76 и далее).
543. Haque M. S., Concertedness of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *J. Chem. Educ.*, **61**, 490 (1984).
544. Huisgen R., Reissig H.-U., Huber H., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3647 (1979).
545. Huisgen R., Reissig H.-U., Huber H., Voss S., *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2987.
546. Bianchi G., de Micheli C., Gandolfi R., 1,3-Dipolar Cycloreversions. *Angew. Chem.*, **91**, 781 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 721 (1979).
547. Huisgen R., Grashey R., Seidel M., Wallbillich G., Knupfer H., Schmidt R., *Liebigs Ann. Chem.*, **653**, 105 (1962).
548. Vandensavet J.-M., Smets G., L'abbé G., *J. Org. Chem.*, **38**, 675 (1973); *L'abbé G.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1975**, 1127.
549. Snyder J. P., Horpp D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7821 (1976); *Olsen H.*, *Snyder J. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 285 (1978).
550. Stephenson L. M., Grdina M. J., Orfanopoulos M., *Acc. Chem. Res.*, **13**, 419 (1980).
551. Jefford C. W., Kohmoto S., *Helv. Chim. Acta*, **65**, 133 (1982).
552. Dondoni A., Battaglia A., Bernardi F., Giorgianni P., *J. Org. Chem.*, **45**, 3773 (1980).
553. Papadopoulos M., Jenner G., *Nouv. J. Chim.*, **7**, 463 (1983).
554. Bestmann H.-J., *Pure Appl. Chem.*, **52**, 771 (1980); *Bestmann H.-J.*, *Vostrowsky O.*, The Mechanism of the Wittig Reaction. *Top. Curr. Chem.*, **109**, 85 (1983).
555. Isaacs N. S., Abed O. H., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 995 (1986).
556. Schlosser M., Schaub B., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5821 (1982); *Piskala A.*, *Rehan A. H.*, *Schlosser M.*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **48**, 3539 (1983).
557. Bates G. S., Ramaswamy S., *Can. J. Chem.*, **59**, 3120 (1981).
558. Schiess P., Stalder H., *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1413 (1980).
559. Harano K., Taguchi T., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **23**, 467 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 96061 h (1975).
560. Braun R., Schuster F., Sauer J., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1285 (1986).
561. Marcanalli B., Pellicciari-Di Liddo L., Di Fede C., Bellobono I. R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1984**, 589.
562. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A., Doraiswamy L. K., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 823 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 94665r (1980).
563. Walling C., Humphreys R. R. W., Sloan J. P., Miller T., *J. Org. Chem.*, **46**, 5261 (1981).
564. Hiatt R., Rahimi P. M., *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 185 (1978); *Chem. Abstr.*, **89**, 128858r (1978).
565. Schmittel M., Schulz A., Rüchardt C., Hädicke E., *Chem. Ber.*, **114**, 3533 (1981).
566. van Eldik R., Kelm H., Schmittel M., Rüchardt C., *J. Org. Chem.*, **50**, 2998 (1985).
567. Neuman R. C., Binigar G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 134 (1983).
568. Hinsberg W. D., Schultz P. G., Dervan P. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 766 (1982).

569. *Adam W.*, Oxygen Diradicals Derived from Cyclic Peroxides. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 390 (1979).
570. *Kosower E. M.*, Stable Pyridinyl Radicals. *Top. Curr. Chem.*, **112**, 117 (1983).
571. *Soumillion J. P.*, La Substitution Radicalaire des Composés Aliphatiques par le Chlore. *Ind. Chim. Belge*, **35**, 851, 1065 (1970).
572. *Bunce N. J.*, *Ingold K. U.*, *Landers J. P.*, *Luszyk J.*, *Scaiano J. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5464 (1985).
573. *Potter A.*, *Tedder J. M.*, *Walton J. C.*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. II*, **1982**, 143.
574. *Potter A.*, *Tedder J. M.*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. II*, **1982**, 1689.
575. *Atto S. Y.*, *Tedder J. M.*, *Walton J. C.*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. II*, **1983**, 629.
576. *Ito O.*, *Matsuda M.*, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1002 (1984); *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 568 (1982).
577. *Offermann W.*, *Vögtle F.*, *Angew. Chem.*, **92**, 471 (1980); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **19**, 464 (1980).
578. *Tapia O.*, Quantum Theories of Solvent-Effect Representation: An Overview of Methods and Results. In *Molecular Interactions*, *Ratajczak H.*, *Orville-Thomas W. J.* (eds.). Vol. 3, Chapter 2, p. 47ff, Wiley, New York, 1982.
579. *Simkin B. Ya.*, *Shekhet I. I.*, Theoretical Methods of Calculating Solvation Effects. *J. Mol. Liquids*, **27**, 79 (1983).
580. *Ladanyi B. M.*, *Hynes J. T.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 585 (1986).
581. *Эшгейн Л. М.*, Водородные связи и реакционная способность органических соединений в реакциях переноса протона и нуклеофильного замещения. *Усп. химии*, **48**, 1600 (1979).
582. *Okamoto K.*, Solvent Molecules and Carbocation Intermediates in Solvolysis. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1797 (1984).
583. *Landini D.*, *Maia A.*, *Montanari F.*, *Rolla F.*, *J. Org. Chem.*, **48**, 3774 (1983).
584. *Auriel M.*, *de Hoffmann E.*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. II*, **1979**, 325.
585. *Symons M. C. R.*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, **1978**, 418; *Blandamer M. J.*, *Burgess J.*, *Duce P. P.*, *Symons M. C. R.*, *Robertson R. E.*, *Scott I. W. M.*, *J. Chem. Res. (S)*, **1982**, 130.
586. *Edwards J. O.*, *Pearson R. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
587. *Depuy C. H.*, *Della E. W.*, *Filley J.*, *Grabowski J. J.*, *Bierbaum V. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2481 (1983).
588. *Hoz S.*, *Buncel E.*, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3411 (1984); *Israel J. Chem.*, **26**, 313 (1985).
589. *Kemp D. S.*, *Paul K. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7305, 7312 (1975); *Kemp D. S.*, *Rzcek J.*, *Vellaccio F.*, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 741.
590. *Shirai M.*, *Smid J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2863 (1980).
591. *Kintzinger J.-P.*, *Lehn J.-M.*, *Kauffmann E.*, *Dye J. L.*, *Popov A. I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7549 (1983).
592. *Pierre J.-L.*, *Baret P.*, Complexes Moleculaires d'Anions. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1983**, II — 367.
593. *Mitsuhashi T.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2400 (1986).
594. *Mashima M.*, *McIver R. R.*, *Taft R. W.*, *Bordwell F. G.*, *Olmstead W. N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2717 (1984).
595. *Bordwell F. G.*, *Hughes D. L.*, *J. Org. Chem.*, **45**, 3314 (1980).
596. *Magnera T. F.*, *Caldwell G.*, *Sunner J.*, *Ikuta S.*, *Kebarle P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6140 (1984).
597. *Ritchie C. D.*, *Can. J. Chem.*, **64**, 2239 (1986).
598. *Harris J. M.*, *McManus S. P.* (eds.), *Nucleophilicity*. *Adv. Chem. Ser.*, **215** (1987); *Am. Chem. Soc.*, Washington/D. C.
599. *Sharts C. M.*, *Sheppard W. A.*, *Org. Reactions*, **21**, 125 (1974).
600. *Clark J. H.*, *Chem. Rev.*, **80**, 429 (1980).

601. *Hutchins R. O., Taffer J. M.*, J. Org. Chem., **48**, 1360 (1983).
602. *Lüttringhaus A., Dirksen H.-W.*, Tetramethylharnstoff als Lösungsmittel und Reaktionspartner. Angew. Chem., **75**, 1059 (1963).
603. *Barker B. J., Rosenfarb J., Caruso J. A.*, Harnstoffe als Lösungsmittel in der chemischen Forschung. Angew. Chem., **91**, 560 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 503 (1979).
604. *Bréant M., Demange-Guerin G.*, Propriétés chimiques et électrochimiques dans le nitrométhane. Bull. Soc. Chim. Fr., **1975**, 163.
605. *Gutmann V., Scherhauser A.*, Äthylensulfit als Lösungsmittel. Monatsh. Chem., **99**, 1686 (1968).
606. *Kittila R. S.*, A Review of Catalytic and Synthetic Applications for DMF and DMAC. Bulletin DuPont de Nemours and Co., Wilmington, USA, 1960 (and Supplement 1962).
607. *Pizey S. S.*, Dimethylformamide. In Synthetic Reagents, Pizey S. S. (ed.). Wiley, New York, London, 1974, Vol. I, p. 1ff.
608. Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities, Coetzee J. F. (ed.). Pergamon Press, Oxford, 1982.
609. *Bréant M.*, Propriétés chimiques et électrochimiques dans le N-méthylpyrrolidone. Bull. Soc. Chim. Fr., **1971**, 725.
610. *Huffman H. L., Sears P. G.*, J. Sol. Chem., **1**, 187 (1972).
611. *Saleh N., Caruso J. A.*, J. Sol. Chem., **8**, 197 (1979).
612. *Coetzee J. F.*, Ionic Reactions in Acetonitrile. Progr. Phys. Org. Chem., **4**, 45 (1967).
613. *Agami C.*, Le Dimethylsulfoxyde en Chimie Organique. Bull. Soc. Chim. Fr., **1965**, 1021.
614. *Martin D., Weise A., Niclas H.-J.*, Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd. Angew. Chem., **79**, 340 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 318 (1967).
615. Dimethyl Sulfoxide, Jacob S. W., Rosenbaum E. E., Wood D. C. (eds.). M. Dekker, New York, 1971, Vol. 1.
616. *Martin D., Hauthal H. G.*, Dimethylsulfoxid. Akademie-Verlag, Berlin 1971; Dimethylsulphoxide. Van Nostrand-Reinhold, London, 1975.
617. *Mukhopadhyay T., Seebach D.*, Substitution of HMPT by the Cyclic Urea DMPU as a Cosolvent for Highly Reactive Nucleophiles and Bases. Helv. Chim. Acta, **65**, 385 (1982).
618. *Seebach D.*, Chimia, **39**, 147 (1985); Chemistry in Britain, **21**, 632 (1985); см. также Nachr. Chem. Techn. Labor., **33**, 396 (1985).
619. *Sowada R.*, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Dimethylsulfon. Z. Chem., **8**, 361 (1968).
620. *Furukawa N., Takahashi F., Yoshimura T., Morita H., Oae S.*, Enhanced Reactivities in Substitution and Elimination Reactions in Dimethyl Sulphoxide. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1981**, 432.
621. *Richey H. G., Smith R. D., King B. A., Kester T. C., Squiller E. P.*, J. Org. Chem., **46**, 2823 (1981); *Richey H. G., Farkas J.*, Sulfamides and Sulfonamides as Polar Aprotic Solvents. J. Org. Chem., **52**, 479 (1987).
622. *Arnett E. M., Douty C. F.*, Sulfolane — A Weakly Basic Aprotic Solvent of High Dielectric Constant. J. Am. Chem. Soc., **86**, 409 (1964).
623. *Yamamoto T.*, Sulfolane. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **28**, 853 (1970); Chem. Abstr., **73**, 109587c (1970).
624. *Martina J.*, Sulfolane. In The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, New York, 1976, Vol. IV, p. 248ff.
625. *Lee W. H.*, Cyclic Carbonates. In The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.). Academic Press, New York, 1976, Vol. IV, p. 167ff.
626. *Wood R. H., Craft Q. D.*, J. Sol. Chem., **7**, 799 (1978).
627. *Раннева Ю. И., Темнова И. С., Петров Е. С., Шатенштейн А. И., Цветков Е. Н., Кабачник М. И.*, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 2129.

628. *Weissermel K., Kleiner H.-J., Finke M., Felcht U.-H.*, *Angew. Chem.*, **93**, 256 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 223 (1981).
629. *Propylene Carboante*. Jefferson Chemical Company, Inc., Technical Bulletin, Houston, Texas, 1960.
630. *Barthel J., Fuerlein F.*, *J. Sol. Chem.*, **13**, 393 (1984).
631. *Normant H.*, Hexamethylphosphorsäuretriamid. *Angew. Chem.*, **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1046 (1967); *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 791; *Норман А.*, Гексаметилфосфортриамид в органической химии. *Усп. химии*, **39**, 990 (1970).
632. *Sawyer D. T., Nanni E. J., Roberts J. L.*, The Reaction Chemistry of Superoxide Ion in Aprotic Media. In *Advances in Chemistry Series*, No. 201, *Electrochemical and Spectrochemical Studies of Biological Redox Components*, Kadish K. M. (ed.). American Chemical Society, Washington, D. C., 1982, p. 585ff.
633. *Sowinski A. F., Whitesides G. M.*, *J. Org. Chem.*, **44**, 2369 (1979).
634. *Marcus Y.*, *Rev. Anal. Chem.*, **5**, 53 (1980); *Pure Appl. Chem.*, **55**, 977 (1983); **57**, 1103 (1985).
635. *Marcus Y.*, *Ion Solvation*. Wiley, Chichester, New York, 1985.
636. *Buncel E., Symons E. A.*, Initial State and Transition State Solvent Effects: Reactions in Protic and Dipolar Aprotic Media. In *Advances in Solution Chemistry*, Bertini I., Lunazzi L., Dei A. (eds.). Plenum Press, New York, 1981, p. 355ff.
637. *Abraham M. H.*, Solvent Effects on Some Nucleophilic Substitutions. In *Advances in Solution Chemistry*, Bertini I., Lunazzi L., Dei A. (eds.). Plenum Press, New York, 1981, p. 341ff.
638. *Haberfield P., Pessin J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 526; (1983); *Haberfield P., Fortier D.*, *J. Org. Chem.*, **48**, 4554 (1983).
639. *Blandamer M. J. et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1986**, 1471.
640. *Рожков И. Н., Кнуляц И. Л.*, *Докл. АН СССР*, **199**, 614 (1971).
641. *Bartsch R. A.*, *J. Org. Chem.*, **35**, 1023 (1970).
642. *Schiemenz G. P., Becker J., Stöckigt J.*, *Chem. Ber.*, **103**, 2077 (1970).
643. *Vinout P.*, Effects of Macrocyclic Cation Ligands and Quaternary Onium Salts on the Anionic Reactivity. *J. Mol. Catalysis*, **10**, 231 (1981).
644. *Cram D. J.*, Cavitands: Organic Hosts with Enforced Cavities. *Science*, **219**, 1177 (1983); *Präorganisation — von Solventien zu Sphäränden*. *Angew. Chem.*, **98**, 1041 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 1039 (1986).
645. *De Jong F., Reinhoudt D. N.*, Stability and Reactivity of Crown-Ether-Complexes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **17**, 279 (1980).
646. *Weber E., Vögtle F.*, Crown-Type Compounds — An Introductory Overview. *Top. Curr. Chem.*, **98**, 1 (1981).
647. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применения. — М.: Мир, 1986.
648. *Lehn J.-M.*, Supramolekulare Chemie. *Angew. Chem.*, **100**, 92 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, (1988).
649. *Cram D. J., Kaneda T., Helgeson R. C., Lein G. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6752 (1979).
650. *Cox B. G., Garcia-Rosas J., Schneider H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1054 (1981); см. также *Lincoln S. F., Brereton I. M., Spotswood T. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8134 (1986).
651. *Mosier-Boss P. A., Попов А. И.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6168 (1985); *Shamsipur M., Попов А. И.*, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5997 (1986).
652. *Dietrich B., Lehn J. M.*, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1225.
653. *Landini D., Maia A., Montanari F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2796 (1978); *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1980**, 46.
654. *Handel H., Pierre J. L.*, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 741.
655. *Pierre J. L., Handel H., Perraud R.*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2013.
656. *Gokel G. W., Weber W. P.*, *J. Chem. Educ.*, **55**, 350, 429 (1978).

657. *Starks C. M., Liotta C.*, Phase Transfer Catalysis: Principles and Techniques, Academic Press, New York, 1978.
658. *Демлов Э., Демлов Э.* Межфазный катализ. — М.: Мир, 1987.
659. *Sarhou P., Bram G., Guibe F.*, Can. J. Chem., **58**, 786 (1980).
660. *Akabori S., Tuji H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **51**, 1197 (1978).
661. *Arnett E. M., Maroldo S. G., Schriever G. W., Schilling S. L., Troughton E. B.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 2091 (1985).
662. *Wesdemiotis C., McLafferty F. W.*, Tetrahedron, **37**, 3111 (1981).
663. *Hünig S., Wehner G.*, Chem. Ber., **113**, 302 (1980).
664. *Bentley T. W., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7658 (1976); *Schadt F. L., Bentley T. W., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7667 (1976).
665. *Bentley T. W., Bowen C. T., Morten D. H., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 5466 (1981); *Bentley T. W., Carter G. E.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5741 (1982); *Bentley T. W., Carter G. E., Harris H. C.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 387.
666. *Fărcasiu D., Jähme J., Richardt C.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 5717 (1985).
667. *Allen A. D., Kanagasabapathy V. M., Tidwell T. T.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 4513 (1985).
668. *Richard J. P., Jencks W. P.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 1373, 1383, 1396 (1984).
669. *Olah G. A., Prakash G. K. S.*, Chemistry in Britain, **19**, 916 (1983).
670. *Johnson A. P., Vajs V.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1979**, 817.
671. *Fukuda E. K., McIver R. T.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 2498 (1979).
672. *Takashima K., Riveros J. M.*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 6128 (1978).
673. *Petrosyan V. S.*, Solvent Effects on the Kinetics and Mechanism of Organomercury Reactions. Advances in the USSR Organometallic Chemistry, p. 73 ff. MIR Publishers, Moscow, 1985.
674. *Petrosyan V. S.*, J. Organomet. Chem., **250**, 157 (1983).
675. *Kolsaker P., Storesund H.-J., Gulbrandsen T., Weien G.*, Acta Chem. Scand., Part B, **37**, 187 (1983).
676. *Müller K., Sauer J.*, Tetrahedron Lett., **25**, 2541 (1984).
677. *Eberbach W., Carré G.*, Tetrahedron Lett., **21**, 1145 (1980).
678. *Abe N., Nishiwaki T., Komoto N.*, Chem. Lett. (Tokyo), **1980**, 223.
679. *Herges R., Ugi I.*, Angew. Chem., **97**, 596 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 594 (1985); *Chem. Ber.*, **119**, 829 (1986).
680. *Takamuku S., Kuroda T., Sakurai H.*, Chem. Lett. (Tokyo), **1982**, 377.
681. *Frimer A. A.*, The Reaction of Singlet Oxygen with Olefins: The Question of Mechanism. Chem. Rev., **79**, 359 (1979).
682. *Gollnick K., Schenck G. O.*, Oxygen as Dienophile. In 1,4-Cycloaddition Reactions, Chapter 10, p. 255ff. Academic Press, New York, London, 1967.
683. *Jefford C. W., Kohmoto S.*, Helv. Chim. Acta, **65**, 133 (1982).
684. *Jefford C. W., Grant H. G., Jaggi D., Boukouvalas J., Kohmoto S.*, Helv. Chim. Acta, **67**, 2210 (1984).
685. *Frimer A. A., Bartlett P. D., Boschung A. F., Jewett J. G.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 7977 (1977).
686. *Harding L. B., Goddard W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 439 (1980).
687. *Adam W., Rebollo H.*, Israel J. Chem., **23**, 399 (1983).
688. *Graziano M. L., Iesce M. R., Chiosi S., Scarpati R.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1983**, 2071.
689. *Clennan E. L., L'Esperance R. P.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 5178 (1985); *J. Org. Chem.*, **50**, 5424 (1985).
690. *Szele I., Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **61**, 1721 (1978).
691. *Sawada H., Hagii H., Aoshima K., Yoshida M., Kobayashi M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **58**, 3448 (1985).
692. *Овчинникова Ю. И., Фомин В. А., Дьячков А. И., Этлис В. С.*, Журн. общ. химии, **51**, 2355 (1981).

693. *Bartsch R. A., Závada J.*, Chem. Rev., **50**, 453 (1980).
694. *Schlosser M., An T. D.*, Helv. Chim. Acta, **62**, 1194 (1979).
695. *Krishnamurthy S.*, J. Org. Chem., **45**, 2550 (1980).
696. *Hartshorn M. P., Thompson R. S., Vaughan J.*, Aust. J. Chem., **30**, 865 (1977); *Blunt J. W., Hartshorn M. P., Munro M. H. G., Soong L. T., Thompson R. S., Vaughan J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1980**, 820.
697. *Kiyooka S., Goto F., Suzuki K.*, Chem. Lett. (Tokyo), **1981**, 1429.
698. *House H. O., Lee T. V.*, J. Org. Chem., **43**, 4369 (1978).
699. *Ousset J. B., Mioskowski C., Solladié G.*, Synth. Commun., **13**, 1193 (1984).
700. *Enders D., Hoffmann R. W.*, Asymmetrische Synthese. Chemie in unserer Zeit, **19**, 177 (1985).
701. Asymmetric Synthesis, Morrison J. D. (ed.), Vol. 1—5. Academic Press, Orlando, 1983—1985.
702. *Pérez-Ossorio R., Pérez-Rubalcaba A., Quiroga M. L., Lasperas M.*, Tetrahedron Lett., **21**, 1565 (1980); *Arjona O., Pérez-Ossorio R., Pérez-Rubalcaba A., Quiroga M. L.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1981**, 597.
703. *Berlan J., Besace Y., Prat D., Pourcelot G.*, J. Organomet. Chem., **264**, 399 (1984).
704. *Soai K., Komiya K., Shigematsu Y., Hasegawa H., Ookawa A.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1982**, 1282.
705. *Schmierer R., Grotemeier G., Helmchen G., Selim A.*, Angew. Chem., **93**, 209 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **20**, 207 (1981); *Helmchen G., Selim A., Dorsch D., Taufer I.*, Tetrahedron Lett., **24**, 3213 (1983).
706. *Ireland R. E., Mueller R. H., Willard A. K.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2968 (1976).
707. *Sauer J., Kredel J.*, Tetrahedron Lett., **1966**, 6359.
708. *Poll T., Helmchen G., Bauer B.*, Tetrahedron Lett., **25**, 2191 (1984).
709. *Soai K., Ookawa A.*, J. Org. Chem., **51**, 4000 (1986).
710. *Katritzky A. R., Brycki B.*, J. Am. Chem. Soc., **108**, 7295 (1986); см. также цитированную в этой работе литературу.
711. *Engberts J. B. F. N.*, Organic Reactions in Highly Aqueous Binaries. Pure Appl. Chem., **54**, 1797 (1982).
712. *Turro N. J., Cox G. S., Paczkowski M. A.*, Photochemistry in Micelles. Top. Curr. Chem., **129**, 57 (1985).
713. *Ramamurthy V.*, Organic Photochemistry in Organized Media. Tetrahedron, **42**, 5753 (1986).
714. *Rideout D. C., Breslow R.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 7816 (1980); *Breslow R., Maitra U., Rideout D.*, Tetrahedron Lett., **24**, 1901 (1983).
715. *Grieco P. A., Garner P., He Z.*, Tetrahedron Lett., **24**, 1897 (1983); *Grieco P. A., Garner P., Yoshida K., Huffman J. C.*, Tetrahedron Lett., **24**, 3807 (1983).
716. *Grieco P. A., Yoshida K., Garner P.*, J. Org. Chem., **48**, 3137 (1983).
717. *Larsen S. D., Grieco P. A.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 1768 (1985).
718. *Reißig H.-U.*, C-C-Verknüpfungen in Wasser. Nachr. Chem. Tech. Lab., **34**, 1169 (1986).
719. *Laszlo P., Lucchetti J.*, Tetrahedron Lett., **25**, 2147 (1984); *Laszlo P.*, Acc. Chem. Res., **19**, 121 (1986).
720. *Nakamura Y., Imakura Y., Kato T., Morita Y.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1977**, 887.
721. *Mayer H., Schuster F., Sauer J.*, Tetrahedron Lett., **27**, 1289 (1986).
722. *Zachariasse K. A., Phuc N. V., Kozankiewicz B.*, J. Phys. Chem., **85**, 2676 (1981).
723. *Plieninger P., Baumgärtel H.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **86**, 161 (1982).
724. *Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W.*, Faraday Discuss. Chem. Soc., **81**, 95 (1986); Chem. Phys. Lett., **140**, 493 (1987).

725. См. работы [17—22, 22а, 109, 110], указанные в перечне литературы к гл. 3.
726. *Svedberg T.*, *Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten*. *Kolloid Z.*, **18**, 54, 101 (1916); *Chem. Zentralbl.*, **1916 I**, 958; **1916 II**, 211.
727. *Ganapathy S.*, *Zimmermann R. G.*, *Weiss R. G.*, *J. Org. Chem.*, **51**, 2529 (1986).
728. *Leigh W. J.*, *Frendo D. T.*, *Klawunn P. J.*, *Can. J. Chem.*, **63**, 2131 (1985).
729. *Otruba J. P.*, *Weiss R. G.*, *J. Org. Chem.*, **48**, 3448 (1983).
730. *Hrovat D. A.*, *Liu J. H.*, *Turro N. J.*, *Weiss R. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7033 (1984); *Treanor R. L.*, *Weiss R. G.*, *Tetrahedron*, **43**, 1371 (1987).
731. *Ramesh V.*, *Weiss R. G.*, *J. Org. Chem.*, **51**, 2535 (1986).
732. *Nerbonne J. M.*, *Weiss R. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2571 (1978); **101**, 402 (1979).
733. *Nakano T.*, *Hirata H.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 947 (1982).
734. *Leigh W. J.*, *Can. J. Chem.*, **63**, 2736 (1985).
735. *Nakazaki M.*, *Yamamoto K.*, *Fujiwara K.*, *Chem. Lett. (Tokyo)*, **1978**, 863.
736. *Dondoni A.*, *Medici A.*, *Colonna S.*, *Gottarelli G.*, *Samori B.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **55**, 47 (1979).
737. *Eskenazi C.*, *Nicoud J. F.*, *Kagan H. B.*, *J. Org. Chem.*, **44**, 995 (1979).
738. *Cameron C.*, *Saluja P. P. S.*, *Florianov M. A.*, *Whalley E.*, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3417 (1988).
739. *Bailey P. S.*, *Ozonation in Organic Chemistry*. Vol. 1, 2, Academic Press, New York, 1978, 1982; обратите особое внимание на с. 89 в т. 1.
740. *Kuczkowski R. L.*, *Ozone and Carbonyl Oxides*. In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Padwa A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1984, Vol. 2, p. 197ff.; *Kuczkowski R. L.*, *Formation and Structure of Ozonides*. *Acc. Chem. Res.*, **16**, 42 (1983).
741. *Fong G. D.*, *Kuczkowski R. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4763 (1980).
742. *Miura M.*, *Fujisaka T.*, *Nojima M.*, *Kusabayashi S.*, *McCullough K. J.*, *J. Org. Chem.*, **50**, 1504 (1985).
743. *Castleman A. W.*, *Keese R. G.*, *Clusters — Bridging the Gas and Condensed Phases*. *Acc. Chem. Res.*, **19**, 413 (1986).
744. *Lubineau A.*, *Queneau Y.*, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2653 (1985).
745. *Schneider H.-J.*, *Sangwan N. K.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1787; *Angew. Chem.*, **99**, 924 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 896 (1987).
746. *Lubineau A.*, *J. Org. Chem.*, **51**, 2144 (1986).
747. *Isaacs N. S.*, *Liquid Phase High Pressure Chemistry*. Wiley, New York, 1981; *Issaks N. S.*, *George A. V.*, *Chem. Br.*, **23**, 47 (1987).
748. *Blandamer M. J.*, *Burgess J.*, *Robertson R. E.*, *Scott J. M. W.*, *Dependence of Equilibrium and Rate Constants on Temperature and Pressure*. *Chem. Rev.*, **82**, 259 (1982).
749. *Matsumoto K.*, *Sera A.*, *Uchida T.*, *Organic Synthesis under High Pressure*, I and II. *Synthesis*, **1985**, 1, 999.
750. *van Eldik R.*, *High Pressure Kinetics — Fundamental and Experimental Aspects*. In *Inorganic High Pressure Chemistry — Kinetics and Mechanisms*, van Eldik R. (ed.). *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 7, p. 1ff., Elsevier, Amsterdam, 1986.
751. *Raistrick B.*, *Sapiro R. H.*, *Newitt D. M.*, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1761; см. также Гоникберг М. Г., Верещагин Л. Ф., *Журн. физ. химии*, **23**, 1447 (1949).
752. *Swieton G.*, *Jouanne J. V.*, *Kelm H.*, *Huisgen R.*, *J. Org. Chem.*, **48**, 1035 (1983).
753. *Yoshimura Y.*, *Osugi J.*, *Nakahara M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 680 (1983).
754. *Schulman E. M.*, *Merbach A. E.*, *Turin M.*, *Wedinger R.*, *Le Noble W. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3988 (1983).



755. *Kondo Y., Zanka A., Kusabayashi S.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 827.
756. *Hyne J. B., Golinkin H. S., Laidlaw W. G.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2104 (1966).
757. *Wilke G.*, Angew. Chem., **90**, 747 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **17**, 701 (1978); см. также последующие статьи этой серии.
758. *Paulaitis M. E., Alexander G. C.*, Pure Appl. Chem., **59**, 61 (1987).
759. *Hyatt J. A.*, J. Org. Chem., **49**, 5097 (1984); см. также *Sigman M. E., Lindley S. M., Leffler J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 1471 (1985) и *Yonker C. R., Frye S. L., Kalkwarf D. R., Smith R. D.*, J. Phys. Chem., **90**, 3022 (1986).
760. Secondary and Solvent Isotope Effects (Vol. 7 of the series Isotopes in Organic Chemistry), *Buncel E., Lee C. C.* (eds.). Elsevier, Amsterdam, 1987.
761. *Willi A. V.*, Isotopieeffekte bei chemischen Reaktionen. Thieme, Stuttgart, 1983.
762. *More O'Ferrall R. A., Koepl G. W., Kresge A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 9 (1971).
763. *Bunton C. A., Shiner V. J.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 42, 3207, 3214 (1961).
764. *Mitton C. G., Gressner M., Schowen R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2045 (1963).
765. *Verbit L., Halbert T. R., Patterson R. B.*, J. Org. Chem., **40**, 1649 (1975).
766. *Saeva F. D., Sharpe P. E., Olin G. R.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 204 (1975).
767. *Coates R. M., Rogers B. D., Hobbs S. J., Peck D. R., Curran D. P.*, J. Am. Chem. Soc., **109**, 1160 (1987).
768. *Nöth H., Rurländer R., Wolfgarth P.*, Z. Naturforsch., Part B, **35**, 31 (1981).
769. *Bernasconi C. F., Bunnell R. D., Kliner D. A., Mullin A., Paschalis P., Terrier F.*, The Effect of Solvation on Intrinsic Rates of Proton-Transfer. In Physical Organic Chemistry, 1986, *Kobayashi M.* (ed.). Elsevier, Amsterdam 1987, p. 583ff.; *Bernasconi C. F.*, Acc. Chem. Res., **20**, 301 (1987).
770. *Vedejs E., Marth C. F.*, J. Am. Chem. Soc., **110**, 3948 (1988).
771. *Johnston K. P., Haynes C.*, AIChE Journal, **33**, 2017 (1987); *Kim S., Johnston K. P.*, ACS Symp. Ser., 329 (Supercritical Fluids), **1987**, p. 42—55.

## Глава 6

1. *Луцкий А. Е., Пржедо В. В., Дегтярева Л. И., Гордиенко В. Г.*, Спектроскопия межмолекулярного полевого взаимодействия в растворах. Усп. химии, **51**, 1398 (1982).
2. *Gough T. E., Irish D. E., Lantzke I. R.*, Spectroscopic Measurements (electron absorption, infrared and Raman, ESR and NMR spectroscopy). In Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, *Covington A. K., Dickinson T.* (eds.). Plenum Press, New York, 1973, Chapter 4, p. 405ff.
3. *Jauquet M., Laszlo P.*, Influence of Solvents on Spectroscopy. In Solutions and Solubilities, *Dack M. R. J.* (ed.). Vol. VIII, Part I, of Techniques of Chemistry, *Weissberger A.* (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1975, p. 195ff.
4. *Rao C. N. R., Singh S., Senthilnathan V. P.*, Spectroscopic Studies of Solute-Solvent Interactions. Chem. Soc. Rev., **5**, 297 (1976).
5. *Dimroth K.*, Über den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Farbe organischer Verbindungen. Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg **76**, Heft 3, p. 3ff (1953); Chem. Zentralbl., **1954**, 9481; *Chimia*, **15**, 80 (1961).
6. *Киприанов А. И.*, Влияние растворителей на цвет красителей. Усп. химии, **29**, 1336 (1960).
7. Optische Anregung organischer Systeme, *Foerst W.* (ed.). 2. International Symposium on Color Chemistry, 1964 in Schloss Elmau. Verlag Chemie,

- Weinheim, 1966: a) *Liptay W.*, Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen, p. 263ff.; 6) *Lippert E.*, Die Medienabhängigkeit der Fluoreszenzfarbe, p. 342ff.; в) *Briegleb G.*, Lösungsmittelabhängigkeit der Lichtabsorption und -emission und Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung, p. 391ff.; r) *Schweig A., Dimroth K., Kuhn H.*, Zur Ursache der Solvatochromie des Pyridinium-cyclopentadienylids, p. 101, 765.
8. *Slaab H. A.*, Einführung in die theoretische organische Chemie. 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1964, p. 336ff., 385ff.
  9. *Hünig S., Bernhard G., Liptay W., Brenninger W.*, Zum Problem der Solvatochromie bei Merocyaninen. Liebigs Ann. Chem., **690**, 9 (1965); см. также цитированную в этой работе литературу.
  10. *Reichardt C.*, Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität. Angew. Chem., **77**, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **4**, 29 (1965); *Reichardt C.*, Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen. Angew. Chem., **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 98 (1979).
  11. Теория фоторафического процесса. — Л.: Химия, 1973; Brooker L. G. S., *Chimia*, **15**, 87 (1961); **20**, 327 (1966).
  12. *van Dormael A.*, Solvatochromism, Tautochromism, and Metachromism. Ind. Chim. Belges, **31**, 1 (1966); Chem. Abstr., **64**, 19833c (1966).
  13. *Liptay W.*, Elektrochromie — Solvatochromie. Angew. Chem., **81**, 195 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **8**, 177 (1969); *Z. Naturforsch.*, **20a**, 1441 (1965); **21a**, 1605 (1966).
  14. *Mataga N., Kubota T.*, Molecular Interactions and Electronic Spectra. Dekker, New York, 1970.
  15. *Amos A. T., Burrows B. L.*, Solvent Shift Effects on Electron Spectra and Excited State Dipole Moments and Polarizabilities. Adv. Quantum Chem., **7**, 289 (1973); Chem. Abstr., **78**, 141890n (1973).
  16. *Nicol M. F.*, Solvent Effects on Electronic Spectra. Applied Spectroscopy Reviews, **8**, 183 (1974); Chem. Abstr., **82**, 9412m (1975).
  17. *Davis K. M. C.*, Solvent Effects on Charge-Transfer Complexes. In Molecular Association, Foster R. (ed.). Academic Press, London, New York, 1975, Vol. 1, p. 151ff.
  18. *Dähne S.*, Systematik und Begrifferweiterung der Polymethinfarbstoffe. *Z. Chem.*, **5**, 441 (1965); *Dähne S., Leupold D.*, Der Polymethinzustand. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 618 (1966); *Dähne S., Moldenhauer F.*, Progr. Phys. Org. Chem., **15**, 1 (1985).
  19. *Fabian J., Hartmann H.*,  $\pi$ -Elektron Structure of Polymethines. *J. Mol. Structure*, **27**, 67 (1975).
  20. *Dähne S., Leupold D., Nikolajewski H.-E., Radeaglia R.*, *Z. Naturforsch.*, **20b**, 1006 (1965); *Radeaglia R., Dähne S.*, *J. Mol. Structure*, **5**, 399 (1970).
  21. *Lauer K., Oda R.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **69**, 851 (1936).
  22. *Bayliss N. S., Hulme L.*, Aust. J. Chem., **6**, 257 (1953).
  23. *Le Rosen A. L., Reid C. E.*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 233 (1952).
  24. *Feichtmayr F., Heilbronner E., Nürrenbach A., Pommer H., Schlag J.*, *Tetrahedron*, **25**, 5383 (1969).
  25. *Christen H., Straub P. A.*, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 739, 1752 (1973).
  26. *West W., Geddes A. L.*, *J. Phys. Chem.*, **68**, 837 (1964).
  27. Дервянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И., Теор. экспер. химия, **19**, 169 (1983).
  28. *Wähnert M., Dähne S., Radeaglia R., Alperovich A. M., Levkoev I. I.*, *Z. Chem.*, **16**, 76 (1976); *Adv. Mol. Relaxation Interact. Processes*, **11**, 263 (1977); Chem. Abstr., **88**, 75291w (1978); *Wähnert M., Dähne S.*, *J. Signal AM*, **4**, 403 (1976).
  29. *Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann F.*, Liebigs Ann. Chem., **661**, 1 (1963); *Dimroth K., Reichardt C.*, Liebigs Ann. Chem., **727**, 93

- (1969); Reichardt C., Liebigs Ann. Chem., **752**, 64 (1971); Reichardt C., Harbush-Görnert E., Liebigs Ann. Chem., **1983**, 721.
30. Dimroth K., Reichardt C., Z. Anal. Chem., **215**, 344 (1966); Maksimović Z. B., Reichardt C., Spirić A., Z. Anal. Chem., **270**, 100 (1974).
31. Kumoi S., Oyama K., Yano T., Kobayashi H., Ueno K., Talanta, **17**, 319 (1970).
32. Бахшиев Н. Г., Княжанский М. И., Минкин В. И., Осипов О. А., Сайдов Г. В., Экспериментальное определение дипольных моментов органических молекул в электронновозбужденных состояниях. Усп. химии, **38**, 1644 (1969).
33. Liptay W., Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States. In Excited States, Linn E. C. (ed.). Academic Press, New York, London, 1974, Vol. I, p. 129ff.
34. Brooker L. G. S., Craig A. C., Heseltine D. W., Jenkins P. W., Lincoln L. L., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2443 (1965).
35. Kamlet M. J., Kayser E. G., Eastes J. W., Gilligan W. H., J. Am. Chem. Soc., **95**, 5210 (1973); Kamlet M. J., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., **98**, 377, 2886, 3233 (1976).
36. Scheibe P., Schneider S., Dörr F., Daltrozso E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **80**, 630 (1976); Schneider S., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **80**, 218 (1976).
37. Dähne S., Schob F., Nolte K.-D., Z. Chem., **13**, 471 (1973); Дене С., Шоб Ф., Нольте К.-Д., Укр. хим. журн., **41**, 1170 (1975).
38. Cowley D. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1975**, 287.
39. Brooker L. G. S., Sprague R. H., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3214 (1941).
40. Figueras J., J. Am. Chem. Soc., **93**, 3255 (1971).
41. Kolling O. W., Goodnight J. L., Anal. Chem., **46**, 482 (1974); **53**, 54 (1981).
42. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261 (1958).
43. Dähne S., Seebacher M., Z. Chem., **12**, 141 (1972).
44. Davies M. M., Hetzer H. B., Anal. Chem., **38**, 451 (1966).
45. Kolling O. W., Anal. Chem., **50**, 212 (1978).
46. Klessinger M., Lüttke W., Chem. Ber., **99**, 2136 (1966); Klessinger M., Tetrahedron, **22**, 3355 (1966).
47. Lippert E., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **61**, 962 (1957); Angew. Chem., **73**, 695 (1961).
- 47a. Baumann W., Deckers H., Loosen K.-D., Petzke F., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **81**, 799 (1977).
48. Brooker L. G. S., Keyes G. H., Heseltine D. W., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5350 (1951).
49. Hünig S., Rosenthal O., Liebigs Ann. Chem., **592**, 161 (1955).
50. Benson H. G., Murrell J. N., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **1972**, 137.
- 50a. Minch M. J., Shah S. S., J. Chem. Educ., **54**, 709 (1977).
51. Gibson H. W., Bailey F. C., Tetrahedron, **30**, 2043 (1974); Can. J. Chem., **53**, 2162 (1975); J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1976**, 1575.
52. Brooker L. G. S., Keyes G. H., Sprague R. H., VanDyke R. H., VanLare E., VanZandt G., White F. L., Cressman H. W. J., Dent S. G., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5332 (1951).
53. Bayliss N. S., McRae E. G., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5803 (1952).
54. Eichler T., Schäfer V., Tetrahedron, **30**, 4025 (1974).
55. Reichardt C., Mormann W., Chem. Ber., **105**, 1815 (1972).
56. Vandeweyer P. H., Hoefnagels J., Smets G., Tetrahedron, **25**, 3251 (1969).
57. Reichardt C., Tetrahedron Lett., **1965**, 429; Liebigs Ann. Chem., **715**, 74 (1968).
58. Kosower E. M., Ramsay B. G., J. Am. Chem. Soc., **81**, 856 (1959).
59. Schweig A., Z. Naturforsch., **22a**, 724 (1967).
60. Prinzbach H., Woischnik E., Helv. Chim. Acta, **52**, 2472 (1969).

61. Schweig A., Reichardt C., Z. Naturforsch., **21a**, 1373 (1966).
62. Liptay W., Schlosser H.-J., Dumbacher B., Hünig S., Z. Naturforsch., **23a**, 1613 (1968).
63. Foster R., Organic Charge-Transfer Complexes. Academic Press, London, New York, 1969, p. 62ff.
64. Dupire S., Mulindabyuma J. M., Nagy J. B., Nagy O. B., Tetrahedron, **31**, 135 (1975).
65. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958); J. Chim. Phys., **61**, 230 (1964); Kosower E. M., Mohammad M., J. Am. Chem. Soc., **90**, 3271 (1968); J. Phys. Chem., **74**, 1153 (1970).
66. Косовер Э., Молекулярная биохимия. — М.: Мир, 1964.
67. Kosower E. M., An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, 1968, p. 293ff.
68. Blandamer M. J., Fox M. F., Theory and Applications of Charge-Transfer-to-Solvent Spectra. Chem. Rev., **70**, 59 (1970).
69. Bayliss N. S., McRae E. G., J. Phys. Chem., **58**, 1002, 1006 (1954).
70. McRae E. G., J. Phys. Chem., **61**, 562 (1957).
71. Weigang O. E., Wild D. D., J. Chem. Phys., **37**, 1180 (1962).
72. Förster Th., Z. Elektrochem., Angew. Phys. Chem., **45**, 548 (1939); обратите особое внимание на с. 570.
73. Scheibe G., Seiffert W., Hohlneicher G., Jutz C., Springer H. J., Tetrahedron Lett., **1966**, 5053.
74. Radeglia R., Leupold D., Dähne S., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 745, 1167 (1966).
75. Radeglia R., Z. Phys. Chem. (Leipzig), **235**, 335 (1967); Z. Chem., **15**, 355 (1975).
76. Dähne S., Radeglia R., Tetrahedron, **27**, 3673 (1971).
77. Radeglia R., Engelhardt G., Lippmaa E., Pehk T., Nolte K.-D., Dähne S., Org. Magn. Reson., **4**, 571 (1972).
78. Wähnert M., Dähne S., J. Prakt. Chem., **318**, 321 (1976).
- 78a. Wähnert M., Dähne S., J. Signal AM, **4**, 403 (1976).
79. Dähne S., Nolte K.-D., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 1056; J. Prakt. Chem., **318**, 643 (1976); Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **97**, 147 (1978); Chem. Abstr., **90**, 38406g (1979).
80. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
81. Liptay W., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **80**, 207 (1976).
82. Labhart H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **80**, 240 (1976).
83. Schweig A., Mol. Phys., **15**, 1 (1968).
84. Scheibe G., Daltrozzo E., Wörz O., Heiss J., Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **64**, 97 (1969).
85. Liptay W., Z. Naturforsch., **21a**, 1605 (1966).
86. Oshika Y., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 594 (1954); Chem. Abstr., **49**, 15483c (1955).
87. Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, **10**, 717 (1961).
88. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., **17a**, 621 (1962).
89. Abe T., Bull. Chem. Soc. Japan, **54**, 327 (1981).
90. Liptay W., Z. Naturforsch., **20a**, 1441 (1965); Современная квантовая химия. — М.: Мир, 1968, т. 1, 2.
91. Kuhn H., Schweig A., Chem. Phys. Lett., **1**, 255 (1967).
92. Nicol M. F., Swain J., Shum Y.-Y., Merin R., Chen R. H. H., J. Chem. Phys., **48**, 3587 (1968).
93. Suppan P., J. Chem. Soc., **A 1968**, 3125.
94. Liptay W., Walz G., Z. Naturforsch., **26a**, 2007 (1971).
95. Kampas F. J., Chem. Phys. Lett., **26**, 334 (1974).
- 95a. Germer H. A., Theor. Chim. Acta, **34**, 145 (1974); **35**, 273 (1974).
- 95b. Nolte K. D., Dähne S., Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes, **10**, 299 (1977); Chem. Abstr., **87**, 151529b (1977).

96. Hochstrasser R. M., Noe L. J., J. Mol. Spectrosc., **38**, 175 (1971).
97. McConnell H., J. Chem. Phys., **20**, 700 (1952).
98. Brealey G. J., Kasha M., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4462 (1955).
99. Pimentel G. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3323 (1957).
100. Becker R. S., J. Mol. Spectrosc., **3**, 1 (1959).
101. Lippert E., Der Einfluss von Wasserstoffbrücken auf Elektronenspektren. In Hydrogen Bonding, Thompson H. W. (eds.). Pergamon Press, London, 1959, p. 217ff.
102. Ito M., Inuzuka K., Imanishi S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1317 (1960); Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 467 (1961).
103. Dubois J. E., Goetz E., Bienvenue A., Spectrochim. Acta, **20**, 1815 (1964).
- 103a. Hayes W. P., Simmons C. J., Spectrochim. Acta, **21**, 529 (1965).
104. Dilling W. L., J. Org. Chem., **31**, 1045 (1966).
105. Del Bene J. E., J. Am. Chem. Soc., **95**, 6517 (1973); **96**, 5643 (1974).
106. Haberfield P. u др., J. Am. Chem. Soc., **96**, 6526 (1974); **99**, 6828 (1977); **101**, 645, 3196 (1979).
107. Exner O., Dipole Moments in Organic Chemistry. Thieme, Stuttgart, 1975, p. 122.
108. Turro N. J., Modern Molecular Photochemistry. Benjamin, Menlo Park, 1978, p. 108.
109. Porter G., Suppan P., Trans. Faraday Soc., **61**, 1664 (1965); **62**, 3375 (1966).
110. Fendler J. H., Fendler E. J., Infante G. A., Shih P.-S., Patterson L. K., J. Am. Chem. Soc., **97**, 89 (1975).
111. Stevenson D. P., Coppinger G. M., Forbes J. W., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4350 (1961).
112. van Durren B. L., Effects of the Environment on the Fluorescence of Aromatic Compounds in Solution. Chem. Rev., **63**, 325 (1963).
113. Becker R. S., Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence. Wiley-Interscience, New York, London, 1969, Chapter 10, p. 111ff.
114. Schulman S. G., Fluorescence and Phosphorescence of Heterocyclic Molecules. In Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Kátrizky A. R. (ed.). Academic Press, New York, London, 1974, Vol. VI, p. 147ff. (обратите особое внимание на стр. 171 и далее).
115. Kawski A., Die Solvathülle und ihr Einfluss auf die Fluoreszenz. Chimia, **28**, 715 (1974).
116. Dienes A., Shank C. V., Trozzolo A. M., Dye Lasers. In Creation and Detection of the Excited State, Ware W. R. (ed.). Dekker, New York, 1974, Vol. 2, p. 149ff.
117. Davis K. M. C., Nature, **223**, 728 (1969).
118. Eastman J. W., Spectrochim. Acta, Part A, **26**, 1545 (1970).
119. Kosower E. M., Dodiuk H., Tanizawa K., Ottolenghi M., Orbach N., J. Am. Chem. Soc., **97**, 2167 (1975).
120. Kosower E. M., Acc. Chem. Res., **15**, 259 (1982).
121. Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD, Ciardelli F., Salvadori P. (eds.). Heyden and Son, London, 1973.
122. Snatzke G., Anwendung von Polarimetrie, CD und ORD in der organischen Stereochemie. In Methodicum Chemicum, Korte F. (ed.). Vol. I, Part 1, p. 426ff., Thieme, Stuttgart, and Academic Press, New York, 1973; Snatzke G., Angew. Chem., **91**, 380 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 363 (1979).
123. Charney E., The Molecular Bases of Optical Activity: ORD and CD. Wiley, New York, 1979.
124. Tokura N., Solvent Effects and Circular Dichroism. Kagaku No Ryoiki, **28**, 682 (1974); Chem. Abstr., **82**, 147175 (1975).
125. Coulombeau C., Rassat A., Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 3752.
126. Kirk D. N., Klyne W., Wallis S. R., J. Chem. Soc., **C 1970**, 350.

127. *Corriu R., Masse J.*, Tetrahedron, **26**, 5123 (1970).
128. *Klyne W., Kirk D. N., Tilley J., Suginome H.*, Tetrahedron, **36**, 543 (1980).
129. *Miles D. W., Robins M. J., Robins R. K., Winkley M. W., Eyring H.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 824 (1969).
130. *Cinquini M., Colonna S., Moretti I., Torre G.*, Tetrahedron Lett., **1970**, 2773.
131. *Bosnich B.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6143 (1967).
132. *Tokura N., Nagai T., Takenaka S., Oshima T.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1974**, 337.
133. *Pham Van Huong, Lascombe J.*, C. R. H. Acad. Sci., Ser., **C 254**, 2543 (1962); Chem. Abstr., **57**, 297 (1962).
134. *Hallam H. E.*, Hydrogen Bonding and Solvent Effects. In Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure, Davis M. (ed.). Elsevier, Amsterdam, 1963, Chapter XII, p. 405ff.
135. *Joesten M. D., Schaad L. J.*, Hydrogen Bonding. Dekker, New York, 1974.
136. *Bellamy L. J.*, Solvent Effects on Infra-Red Group Frequencies. In Proceedings of the Conference on Molecular Spectroscopy, Thornton E., Thompson H. W. (eds.), held in London, 1958. Pergamon Press, London, 1959, p. 216ff.; Spectrochim. Acta, **14**, 192 (1959).
137. *Williams R. L.*, Infrared Spectra and Molecular Interactions. Ann. Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc. London), **58**, 34 (1961); Chem. Abstr., **57**, 9219e (1962).
138. *Josien M.-L.*, Infrared-Spectroscopy Study of Molecular Interactions in Liquids. Pure Appl. Chem., **4**, 33 (1962); J. Chim. Phys., **61**, 245 (1964).
139. *Rao C. N. R.*, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York, London, 1963, p. 577ff.; *Рав Ч. Н. Р.*, Электронные спектры в химии. — М.: Мир, 1964.
140. *Horák M., Pliva J.*, Studies of Solute-Solvent Interactions. General Considerations. Spectrochim. Acta, **21**, 911 (1965).
141. *Brügel W.*, Einführung in die Ultrarotspektroskopie. 4th edition, Steinkopff, Darmstadt 1969, p. 260, 375.
142. *Oi N.*, Infrared Solvents Shifts and Molecular Interactions. Bunko Kenkyu, **18**, 194 (1969); Chem. Abstr., **72**, 49158 (1970).
143. *Agami C.*, Méthodes spectrographiques d'étude des solvants. Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 2183.
144. *Bellamy L. J.*, The Infrared Spectra of Complex Molecules. 3rd edition, Methuen, London, 1975; есть перевод 2-го издания: *Беллами Л. Дж.*, Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963.
145. *Thompson H. W., Jewell D. J.*, Spectrochim. Acta, **13**, 254 (1958).
146. *Bellamy L. J., Williams R. L.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 14 (1959); Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **255**, 22 (1960).
147. *Pullin A. D. E.*, Spectrochim. Acta, **16**, 12 (1960).
148. *Agami C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 2033.
149. *Burden A. G., Collier G., Shorter J.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1976**, 1627.
150. *Oi N., Coetzee J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2473 (1969).
151. *Bellamy L. J., Rogasch P. E.*, Spectrochim. Acta, **16**, 30 (1960).
152. *Ikegami Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 972 (1962).
153. *Gramstad T.*, Spectrochim. Acta, **19**, 1363 (1963).
154. *Allerhand A., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 371 (1963); **86**, 5709 (1964).
155. *Kagiya T., Sumida Y., Inoue T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 767 (1968).
156. *Horák M., Moravec J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **36**, 2757 (1971).
157. *Byrne J. S., Jackson P. F., Morgan K. J.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1972**, 1291; **1976**, 1800.
158. *Josien M.-L., Fuson N.*, J. Chem. Phys., **22**, 1169, 1264 (1954).

159. Devaure J., Pham Van Huong, Lascombe J., *J. Chim. Phys.*, **65**, 1686 (1968).
160. Lesch W., Ulbrich R., *Z. Naturforsch.*, **23a**, 1639 (1968).
161. El Bermani M. F., Woodward A. J., Jonathan N., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6750 (1970).
162. Bellamy L. J., Hallam H. E., Williams R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1120 (1958).
163. Hallam H. E., *J. Mol. Structure*, **3**, 43 (1969).
164. Bellamy L. J., Rogasch P. E., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2218.
165. Götz H., Heilbronner E., Katrizky A. R., Jones R. A., *Helv. Chim. Acta*, **44**, 387 (1961).
166. Kirkwood J. G., West W., Edwards R. T., *J. Chem. Phys.*, **5**, 14 (1937).
167. Bauer E., Magat M., *J. Physique Radium*, **9**, 319 (1938); *Chem. Abstr.*, **32**, 8856 (1938).
168. Bayliss N. S., Cole A. R. H., Little L. H., *Aust. J. Chem.*, **8**, 26 (1955); *Spectrochim. Acta*, **15**, 12 (1959).
169. Pullin A. D. E., *Spectrochim. Acta*, **13**, 125 (1958); **16**, 12 (1960).
170. Buckingham A. D., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **248**, 169 (1957); **A 255**, 32 (1960); *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 753 (1960).
171. Ulbrich R., *Z. Naturforsch.*, **23a**, 1323 (1968).
172. Barriot J., Bonnet P., Devaure J., *J. Chim. Phys.*, **71**, 107 (1974).
173. Fruwert J., Geiseler G., *Infrarotintensitäten. Z. Chem.*, **20**, 157 (1980).
174. Polo S. R., Wilson M. K., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2376 (1955).
175. Mironne P., *Spectrochim. Acta*, **22**, 1897 (1966).
176. Brown T. L., *Spectrochim. Acta*, **10**, 149 (1957).
177. Caldwell G. L., Jones D. C., Thompson H. W., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **254**, 17 (1960).
178. Heess R., Kriegsmann H., *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 2121 (1968).
179. Fruwert J., Geiseler G., Lupp D., *Z. Chem.*, **8**, 238 (1968).
180. Figeys H. P., Mahieu V., *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 1553 (1968).
181. Kakimoto M., Fujiyama T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 2258 (1975).
182. Huggins C. M., Pimentel G. C., *J. Chem. Phys.*, **23**, 896 (1955).
183. Gendell J., Freed J. H., Fraenkel G. K., *Solvent Effects in Electron Spin Resonance Spectra. J. Chem. Phys.*, **37**, 2832 (1962).
184. Carrington A., McLachlan A. D., *Introduction to Magnetic Resonance*. Harper and Row, New York, and John Weatherhill, Tokyo, 1967, p. 96ff.
185. Symons M. C. R., *Application of ESR Spectroscopy to the Study of Solvation. Pure Appl. Chem.*, **49**, 13 (1977).
186. Scheffler K., Stegmann H. B., *Elektronenspinresonanz*. Springer, Berlin, 1970.
187. Luckhurst G. R., Orgel L. E., *Mol. Phys.*, **8**, 117 (1964).
188. Hirota N., *Metal Ketyls and Related Radical Ions*. In *Radical Ions*, Kaiser E. T., Kevan L. (eds.). Wiley-Interscience, New York, 1968, Chapter 2, p. 35ff.
189. Stone E. W., Maki A. H., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1944 (1962); *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 454 (1969).
190. Lucken E. A. C., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5123.
191. Zandstra P. J., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3655 (1964).
192. Claxton T. A., Oakes J., Symons M. C. R., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2125 (1967).
193. Oakes J., Symons M. C. R., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2579 (1968).
194. Claxton T. A., McWilliams D., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2593 (1968).
195. Pedersen J. A., Spanget-Larsen J., *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 41 (1975).
196. Russell G. A., *Semidione Radical Anions*. In *Radical Ions*, Kaiser E. T., Kevan L. (eds.). Wiley-Interscience, New York, 1968, Chapter 3, p. 87ff.
197. Zandstra P. J., Evleth E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2664 (1964).

198. *Scheffler K., Stegmann H. B.*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **44**, 353 (1965).
199. *Mukai K., Nishiguchi H., Ishizu K., Deguchi Y., Takaki H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2731 (1967).
200. *Aono S., Suhara M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 2553 (1968).
201. *Chambers J. Q., Ludwig P., Layoff T., Adams R. N.*, J. Phys. Chem., **68**, 661 (1964); J. Am. Chem. Soc., **86**, 4568 (1964).
202. *Pannel J.*, Mol. Phys., **7**, 317 (1964).
203. *Jones M. T.*, Recent Advances in the Chemistry of Aromatic Anion Radicals. In Radical Ions, Kaiser E. T., Kevan L. (eds.). Wiley-Interscience, New York, 1968, p. 245ff. (обратите особое внимание на стр. 261 и далее).
204. Ионы и ионные пары в органических реакциях. — М.: Мир, 1975.
205. *Stevenson G. R., Hidalgo H.*, J. Phys. Chem., **77**, 1027 (1973).
206. *Aurich H. G., Weiss W.*, Formation and Reactions of Aminyloxides (Nitroxides). — Fortschr. Chem. Forsch., **59**, 65 (1975); см. также цитированную в этой работе литературу.
207. *Deguchi Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 260 (1962); *Mukai K., Nishiguchi H., Ishizu K., Deguchi Y., Takaki H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2731 (1967).
208. *Ильясов А. В.*, Журн. структ. химии, **3**, 95 (1962).
209. *Бучаченко А. Л.*, Докл. АН СССР, **158**, 932 (1964).
210. *Brière R., Chapelet-Letourneux G., Lemaire H., Rassat A.*, Tetrahedron Lett., **1964**, 1775; Bull. Soc. Chim. Fr., **1965**, 444, 3273.
211. *Ayscough P. B., Sargent F. P.*, J. Chem. Soc., Part B, **1966**, 907.
212. *Kawamura T., Matsunami S., Yonezawa T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1111 (1967).
213. *Wajer Th. A. J. W., Mackor A., de Boer Th. J.*, Tetrahedron, **25**, 175 (1969).
214. *Dodd G. H., Barratt M. D., Rayner L.*, FEBS Letters, **8**, 286 (1970).
215. *Ullmann E. F., Call L., Osiecki J. H.*, J. Org. Chem., **35**, 3623 (1970); *Ullmann E. F., Call L.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7210 (1970).
216. *Hayat H., Silver B. L.*, J. Phys. Chem., **77**, 72 (1973).
217. *Stout G., Engberts J. B. F. N.*, J. Org. Chem., **39**, 3800 (1974).
218. *Knauer B. R., Napier J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 4395 (1976).
219. *Aurich H. G., Tröskén J.*, Liebigs Ann. Chem., **745**, 159 (1971).
220. *Aurich H. G., Dersch W., Forster H.*, Chem. Ber., **106**, 2854 (1973).
221. *Heineken F. W., Bruin M., Bruin F.*, J. Chem. Phys., **37**, 452 (1962).
222. *Grossi L., Minisci F., Pedulli G. F.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1977**, 943; *Guerra M., Bernardi F., Pedulli G. F.*, Chem. Phys. Lett., **48**, 311 (1977).
223. *Symons M. C. R.*, J. Phys. Chem., **71**, 172 (1967).
224. Герсон Ф., Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. — М.: Мир, 1973.
225. *Гордон Дж. Е.*, Органическая химия растворов электролитов. — М.: Мир, 1979.
226. *Bothner-By A. A., Glick R. E.*, J. Chem. Phys., **26**, 1651 (1957).
227. *Reeves L. W., Schneider W. G.*, Can. J. Chem., **35**, 251 (1957).
228. *Bishop E. O.*, Chemical Shifts — Intermolecular Effects: Solvent Dependent Studies. Annual Rep. Progr. Chem. for 1961 (Chem. Soc. London), **58**, 71 (1962).
229. *Mavel G.*, NMR and Molecular Interactions in the Liquid Phase. J. Chim. Phys., **61**, 182 (1964).
230. *Yataguchi I.*, Solvent Effects on the High Resolution NMR Spectrum. Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, 1328 (1965); Chem. Abstr., **64**, 2884g (1966); Kagaku (Kyoto), **20**, 328 (1965); Chem. Abstr., **64**, 10618g (1966).
231. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.*, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. 1—2. — М.: Мир, 1968—1969.
232. *Laszlo P.*, Solvent Effects and Nuclear Magnetic Resonance, In Progress



- in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Emsley J. W., Feeney F., Sutcliffe L. H. (eds.). Pergamon Press, Oxford, 1967, Vol. 3, Chapter 6, p. 231ff.
233. *Ronayne J., Williams D. H.*, Solvent Effects in Proton Magnetic Resonance Spectroscopy. In Annual Review of NMR Spectroscopy, Mooney E. F. (ed.). Academic Press, London, New York, 1969, Vol. 2, p. 83ff.
234. *Foreman M. I.*, Medium Effects in Nuclear Magnetic Resonance (Specialist Periodical Report, Chem. Soc. London), 2, 355 (1973); 5, 292 (1976); Nucl. Magn. Reson., 6, 233 (1977).
235. *Homer J.*, Solvent Effects on Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts. Applied Spectroscopy Reviews, 9, 1 (1975).
236. *Smith S. L.*, Solvent Effects and NMR Coupling Constants. Fortschr. Chem. Forsch., 27, 117 (1972).
237. *Barfield M., Johnston M. D.*, Solvent Dependence of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. Chem. Rev., 73, 53 (1973).
238. *Dechter J. J., Zink J. I.*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2937 (1975).
239. *Hinton J. F., Briggs R. W.*, J. Magn. Reson., 19, 393 (1975); J. Sol. Chem., 6, 827 (1977); *Hinton J. F., Metz K. R., Briggs R. W.*, Progr. NMR Spectrosc., 13, 211 (1982).
240. *Mayer U., Gutmann V., Gerger W.*, Monatsh. Chem., 106, 1235 (1975); 108, 489 (1977).
241. *Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T.*, J. Am. Chem. Soc., 85, 709, 3146 (1963).
242. *Bacon M. R., Maciel G. E.*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2413 (1973).
243. *Ziessow D., Carroll M.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 61 (1972).
244. *Cahen Y. M., Handy P. R., Roach E. T., Popov A. I.*, J. Phys. Chem., 79, 80 (1975).
245. *Greenberg M. S., Bodner R. L., Popov A. I.*, J. Phys. Chem., 77, 2449 (1973).
246. *DeWitte W. J., Schoening R. C., Popov A. I.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12, 251 (1976); *DeWitte W. J., Liu L., Mei E., Dye J. L., Popov A. I.*, J. Sol. Chem., 6, 337 (1977).
247. См. работы [106—111] в перечне литературы к гл. 2.
248. *Reynolds W. F., Priller U. R.*, Can. J. Chem., 46, 2787 (1968).
249. *Anderson R. G., Symons M. C. R.*, Trans. Faraday Soc., 65, 2537 (1969).
250. *Beaumont T. G., Davis K. M. C.*, J. Chem. Soc., Part B, 1970, 592.
251. *Maciel G. E., James R. V.*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3893 (1964); *Maciel G. E., Natterstad J. J.*, J. Chem. Phys., 42, 2752 (1965).
252. *Nelson G. L., Levy G. C., Cargioli J. D.*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3089 (1972).
253. *Uejt S., Nakamura M.*, Tetrahedron Lett., 1976, 2549.
254. *Christ H. A., Diehl P.*, Helv. Phys. Acta, 36, 170 (1963); Chem. Abstr., 59, 4702f (1963).
255. *Schaefer T., Schneider W. G.*, J. Chem. Phys., 32, 1218, 1224 (1960).
256. *Rao G. V., Balakrishnan M., Venkatasubramanian N.*, Indian J. Chem., 13, 1090 (1975).
257. *Lichter R. L., Roberts J. D.*, J. Phys. Chem., 74, 912 (1970).
258. *Anet F. A. L., Yavari I.*, J. Org. Chem., 41, 3589 (1976).
259. *Giam C. S., Lyle J. L.*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3235 (1973).
260. *Dayal S. K., Taft R. W.*, J. Am. Chem. Soc., 95, 5595 (1973).
261. *Maciel G. E., James R. V.*, Inorg. Chem., 3, 1650 (1964).
262. *Buckingham A. D., Schaefer T., Schnelder W. G.*, J. Chem. Phys., 32, 1227 (1960); 34, 1064 (1961).
263. *Rummen F. H. A.*, Van der Waals Forces in NMR — Intermolecular Shielding Effects. In NMR — Basic Principles and Progress, Diehl P., Fluck E., Kosfield R. (eds.). Springer, Berlin, 1975, Vol. 10, p. 1ff.
264. *Buckingham A. D.*, Can. J. Chem., 38, 300 (1960).

265. *Kuntz I. D., Johnston M. D.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6008 (1967).  
266. *Rummens F. H. A.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3214 (1970).  
267. *Bernstein H. J.*, Solvent Effects on NMR Spectra of Gases and Liquids. Pure Appl. Chem., **32**, 79 (1972).  
268. *Arnold J. T., Packard M. E.*, J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).  
269. *Liddel U., Ramsay N. F.*, J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).  
270. *Lippert E.*, Wasserstoffbrückenbindung und magnetische Protonenresonanz. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **67**, 267 (1963).  
271. *Murthy A. S. N., Rao C. N. R.*, Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond. In Applied Spectroscopy Reviews, Brame E. G. (ed.). Dekker, New York, London, 1969, Vol. 2, p. 69ff.; обратите особое внимание на с. 106.  
272. *Davis J. C., Deb K. K.*, Analysis of Hydrogen Bonding and Related Association Equilibria by Nuclear Magnetic Resonance. In Advances in Magnetic Resonance, Waugh J. S. (ed.). Academic Press, New York, London, 1970, Vol. 4, p. 201ff.  
— 273. *Hatton J. V., Richards R. E.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 28 (1961).  
274. *Martin M. L.*, Annales de Physique, **7**, 35 (1962); *Martin G. J., Martin M. L.*, J. Chim. Phys., **61**, 1222 (1964).  
275. *Agami C., Andrac-Taussig M., Prévost C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1968**, 952, 4467.  
276. *Reuben J.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5725 (1969).  
277. См. также работы [37—46] в перечне литературы к гл. 2.  
278. *Laszlo P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1964**, 2658.  
279. *Engler E. M., Laszlo P.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1317 (1971).  
280. См. также работы [17—22] в перечне литературы к гл. 3.  
281. *Luckhurst G. R.*, Liquid Crystals as Solvents in NMR. Quart. Rev. (London), **22**, 179 (1968).  
282. *Bulthuis J.*, NMR in Liquid Crystalline Solvents. Amsterdam, 1974; Chem. Abstr., **82**, 148359n (1975).  
283. *Emsley J. W., Lindon J. C.*, NMR-Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents. Pergamon Press, Oxford, 1975.  
284. *Pirkle W. H., Beare S. D.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5485 (1967); *Pirkle W. H., Beare S. D., Burlingame T. G.*, J. Org. Chem., **34**, 470 (1969).  
285. *Evans D. F.*, J. Chem. Soc., **1963**, 5575.  
286. *Laszlo P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1966**, 558.  
287. *Watts V. S., Goldstein J. H.*, J. Phys. Chem., **70**, 3887 (1966).  
288. *Smith S. L., Cox R. H.*, J. Chem. Phys., **45**, 2848 (1966).  
289. *McLauchlan K. A., Reeves L. W., Schaefer T.*, Can. J. Chem., **44**, 1473 (1966).  
290. *Schmidt R.L., Butler R. S., Goldstein J. H.*, J. Phys. Chem., **73**, 1117 (1969).  
291. *Ihrig A. M., Smith S. L.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 34 (1972).  
292. *Tang Y., Cao W., Song X., Liu W., Zhang F.*, Ganguang Kexue Yu Kuang Huaxue, **1985**, 32; Chem. Abstr., **104**, 7212v (1986).  
293. *Lougnot D. J., Brunero P., Fouassier J. P., Faure J.*, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., **79**, 343 (1982).  
294. *Reichardt C.*, Empirical Parameters of Solvent Polarity and Chemical Reactivity. In Molecular Interactions, Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. (eds.). Wiley, Chichester, 1982, Vol. 3, Chapter 5, p. 241ff.  
295. *Langhals H.*, Z. Anal. Chem., **305**, 26 (1981); **308**, 441 (1981).  
296. *Langhals H.*, Polarität binärer Flüssigkeitgemische. Angew. Chem., **94**, 739 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 724 (1982).  
297. *Johnson B. P., Gabrielsen B., Matulenko M., Dorsey J. G., Reichardt C.*, Solvatochromic Solvent Polarity Measurements: Synthesis and Applications of ET-30. Analytical Letters, **19**, 939 (1986).  
298. *Plieninger P., Baumgärtel H.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **86**, 161 (1982); Liebig's Ann. Chem., **1983**, 860.

299. Zachariasse K. A., Van Phuc N., Kozankiewicz B., J. Phys. Chem., **85**, 2676 (1981).
300. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W., Faraday Discuss. Chem. Soc., **81**, 95 (1986); Chem. Abstr., **106**, 126332k (1987).
301. Van Beijnen A. J. M., Nolte R. J. M., Drenth W., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **105**, 255 (1986).
302. Johnson B. P., Khaleedi M. G., Dorsey J. G., J. Chromatogr., **384**, 221 (1987); Anal. Chem., **58**, 2354 (1986); Chimia oggi (Milano), **1986** (11), 23.
303. Новые методы определения дипольных моментов молекул в возбужденном состоянии описаны в работах: а) Moura Ramos J. J., Stien M.-L., Reisse J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **98**, 338 (1979); б) Suppan P. Chem. Phys. Lett., **94**, 272 (1983); в) Abe T., Iweibo I., Bull. Chem. Soc. Japan, **58**, 3415 (1985); г) Ayachit N. H., Deshpande D. K., Shashidhar M. A., Rao K. S., Spectrochim. Acta, Part A, **42**, 585 (1986).
304. Varma C. A. G. O., Groenen E. J. G., Rec Trav. Chim. Pays-Bas, **91**, 296 (1972).
305. Donchi K. F., Robert G. P., Ternai B., Derrick P. J., Aust. J. Chem., **33**, 2199 (1980).
306. Gruda I., Bolduc F., J. Org. Chem., **49**, 3300 (1984).
307. Habashy M. M., El-Zawawi F., Antonious M. S., Sherif A. K., Abdel-Mottaleb M. S. A., Indian J. Chem., Part A, **24**, 908 (1985).
308. Botrel A., Le Beuze A., Jaques P., Straub H., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **80**, 1235 (1984).
309. Jaques P., J. Phys. Chem., **90**, 5535 (1986).
310. Le Beuze A., Botrel A., Samat A., Appriou P., Guglielmetti R., J. Chim. Phys., **75**, 255, 267 (1978).
311. Гетероциклические бетайиновые красители (мезоионные цвиттерионы) описаны в работах: а) Pawelka Z., Sobczyk L., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **76**, 43 (1980); б) Finkentey J.-H., Zimmermann H. W., Liebigs Ann. Chem., **1981**, 1; в) Bendig J., Kreysig D., Sauer E., Just M., J. Prakt. Chem., **323**, 529 (1981); Z. Phys. Chem. (Leipzig), **263**, 442 (1982); г) Abdel-Mottaleb M. S. A., Z. Naturforsch., Part A, **37**, 1353 (1982); Z. Phys. Chem. (Leipzig), **265**, 154 (1984); д) Arai S., Yamazaki M., Nagakura K., Ishikawa M., Hida M., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 1037; Sen-I Gakkaishi, **42**, T-74 (1986); е) Кампар В. Э., Кокар В., Брувер З., Нейланд О. Я., Журн. общей химии, **53**, 2299 (1983); ж) de Mayo P., Safarzadeh-Amiri A., Wong S. K., Can. J. Chem., **62**, 1001 (1984); з) Gotthardt H., Oppermann M., Chem. Ber., **119**, 2094 (1986).
312. Замещенные азобензолы описаны в работах: а) Mustroph H., Epperlein J., J. Prakt. Chem., **322**, 305 (1980); б) Marcandalli B., Dubini-Paglia E., Pellicciari-Di Liddo L., Gazz. Chim. Ital., **111**, 187 (1981); в) Schanze K. S., Mattox T. F., Whitten D. G., J. Org. Chem., **48**, 2808 (1983); г) Sueishi Y., Asano M., Yamamoto S., Nishimura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **58**, 2729 (1985).
313. Хинонметиды рассмотрены в работе: Pauličková L., Koutek B., Jehlička V., Souček M., Collect. Czech. Chem. Commun., **48**, 2376 (1983).
314. Тиолат-ионы и тиольные радикалы описаны в работах: а) Morine G. H., Kuntz R. R., Chem. Phys. Lett., **67**, 552 (1979); б) Ito O., Matsuda M., J. Phys. Chem., **88**, 1002 (1984); в) Novak T. J., Pleva S. G., Epstein J., Anal. Chem., **52**, 1851 (1980).
315. Larsen J. W., Edwards A. G., Dobi P., J. Am. Chem. Soc., **102**, 6780 (1980).
316. Griffiths T. R., Wijayanayake R. H., Trans. Faraday Soc., **66**, 1563 (1970); J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **69**, 1899 (1973).
317. Dye J. L., Angew. Chem., **91**, 613 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 587 (1979).
318. Brady J. E., Carr P. W., An Analysis of Dielectric Models of Solvatochrom-

- misc. J. Phys. Chem., **89**, 5759 (1985); см. также цитированную в этой работе литературу, особенно *Ehrenson S.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 6036 (1981).
319. *Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Толмачев А. И.*, Докл. АН СССР, **274**, 106 (1984).
320. *Ham J. S.*, J. Chem. Phys., **21**, 756 (1953); *Durocher G., Sandorfy C.*, J. Mol. Spectrosc., **20**, 410 (1966).
321. *Myers A. B., Birge R. R.*, J. Chem. Phys., **73**, 5314 (1980); **77**, 1075 (1982).
322. *Abe T.*, J. Chem. Phys., **77**, 1074 (1982); **83**, 1546 (1985); *Abe T., Iweibo I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **59**, 2381 (1986).
323. *Shibuya T.*, J. Chem. Phys., **78**, 5175 (1983); Bull. Chem. Soc. Japan, **57**, 2991 (1984).
324. *Bekárek V. u др.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **45**, 2063 (1980); **47**, 1060 (1982); **51**, 746 (1986).
325. *Мазуренко Ю. Т.*, Оптика и спектроскопия, **55**, 471 (1983).
326. *Förster W., Dietz F., Mikutta B., Weiss C.*, Z. Chem., **19**, 234 (1979).
327. *Mehlhorn A.*, J. Signal AM, **6**, 211 (1978).
328. *Beecham A. F., Hurley A. C., Johnson C. H.*, Aust. J. Chem., **32**, 1643 (1979); **33**, 699 (1980).
329. *Taylor P. R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5248 (1982).
330. *Moura Ramos J. J., Stien M.-L., Reisse J.*, Chem. Phys. Lett., **42**, 373 (1976).
331. *Haessner C., Mustroph H.*, Z. Chem., **26**, 170 (1986).
332. *Jinnouchi Y., Kohno M., Kuboyama A.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **57**, 1147 (1984).
333. *Benatou C., Bellon L.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1984**, 1—321.
334. *Mukerjee P., Ramachandran C., Pyter R. A.*, J. Phys. Chem., **86**, 3189 (1982).
335. *Symons M. C. R., Pena-Nunez A. S.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1**, **81**, 2421 (1985).
336. *Janowski A., Turowska-Tyrk I., Wrona P. K.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 821.
337. *Hinsberg W.D., Schultz P. G., Dervan P. B.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 766 (1982).
338. *Ramachandran C., Pyter R. A., Mukerjee P.*, J. Phys. Chem., **86**, 3198 (1982).
339. *van der Zwan G., Hynes J. T.*, J. Phys. Chem., **89**, 4181 (1985).
340. *Kosower E. M.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 1114 (1985); *Kosower E. M. u др.*, J. Phys. Chem., **87**, 2479 (1983).
341. *Jones G., Jackson W. R., Choi C., Bergmark W. R.*, J. Phys. Chem., **89**, 294 (1985).
342. *Lippert E., Lüder W., Boos H.*, Adv. Mol. Spectrosc., Proc. Int. Meet., 4th **1959** (1962), 443; *Lippert E. u др.*, J. Photochem., **17**, 237 (1981).
343. *Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R.*, Chem. Phys. Lett., **19**, 315 (1973); **21**, 212 (1973); *Grabowski Z. R. u др.*, Nouv. J. Chim., **3**, 443 (1979).
344. *Rettig W.*, Angew. Chem., **98**, 969 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **25**, 971 (1986).
345. *Mes G. F., de Jong B., van Ramesdonk H. J., Verhoeven J. W., Warman J. M., de Haas M. P., Horsman-van den Dool L. E. W.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 6524 (1984).
346. *Kosower E. M., Kanety H.*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 6236 (1983).
347. *Kosower E. M., Giniger R., Radkowsky A., Hebel D., Shusterman A.*, J. Phys. Chem., **90**, 5552 (1986).
348. *Bendig J., Henkel B., Kreysig D.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **85**, 38 (1981).

349. *Bendig J., Kreysig D., Sauer E., Just M.*, J. Prakt. Chem., **323**, 538 (1981).
350. *Werner T. C., Lyon D. B.*, J. Phys. Chem., **86**, 933 (1982).
351. *Capomacchia A. C., White F. L., Sobol T. L.*, Spectrochim. Acta, Part A, **38**, 513 (1982).
352. *Swaminathan M., Dogra S. K.*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 6223 (1983).
353. *Johnson G. E., Limburg W. W.*, J. Phys. Chem., **88**, 2211 (1984).
354. *Wang Y.*, J. Phys. Chem., **89**, 3799 (1985).
355. *Nosowitz M., Halpern A. M.*, J. Phys. Chem., **90**, 906 (1986).
356. *Nakajima A.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 3272 (1971); J. Mol. Spectrosc., **61**, 467 (1976).
357. *Dong D. C., Winnik M. A.*, Photochem. Photobiol., **35**, 17 (1982); Chem. Abstr., **96**, 161966s (1982); Can. J. Chem., **62**, 2560 (1984).
358. *Street K. W., Acree W. E.*, Analysf, **111**, 1197 (1986).
359. *Kristjánsson I., Ulstrup J.*, Chemica Scripta, **25**, 49 (1985).
360. *Kalyanasundaram K.*, Photophysics of Molecules in Micelle-forming Surfactant Solutions. Chem. Soc. Rev., **7**, 453 (1978).
361. *Kirk D. N.*, The Chiroptical Properties of Carbonyl Compounds. Tetrahedron, **42**, 777 (1986).
362. *Menger F. M., Boyer B.*, J. Org. Chem., **49**, 1826 (1984).
363. *Ohta S. u дэгуе*, Chem. Lett. (Tokyo) **1985**, 1331; Bull. Chem. Soc. Japan, **59**, 1181 (1986).
364. *Legrand M.*, Use of Solvent and Temperature Effects. In Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD, Ciardelli F., Salvadori P. (eds.). Heyden and Son, London, 1973, Chapter 4.2, p. 285ff.
365. *Bosnich B.*, Induced Optical Activity. In Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD, Ciardelli F., Salvadori P. (eds.). Heyden and Son, London, 1973, Chapter 3.8, p. 254ff.
366. *Hensel T., Fruwert J., Szombately M., Kriegsmann H.*, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **267**, 641, 650 (1986); *Hensel T., Fruwert J., Dathe K.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **52**, 22 (1987).
367. *Symons M. C. R.*, Chem. Soc. Rev., **12**, 1 (1983); Pure Appl. Chem., **58**, 1121 (1986).
368. *Symons M. C. R., Eaton G.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **81**, 1963 (1985).
369. *Manzur J., Gonzalez G.*, Z. Naturforsch., Part B, **36**, 763 (1981).
370. *Patel K. B., Eaton G., Symons M. C. R.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **81**, 2775 (1985).
371. *Yoshimura T.*, Arch. Biochem. Biophys., **220**, 167 (1983).
372. *Symons M. C. R., Eaton G.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 3033 (1982).
373. *Bekárek V., Nevečná T.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **50**, 1928 (1985).
374. *Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Циканчук Я., Жуковский В. Я.*, Укр. хим. журн., **46**, 729 (1980).
375. *Cameron D. G., Hsi S. C., Utemura J., Mantsch H. H.*, Can. J. Chem., **59**, 1357 (1981).
376. *González G., Clavijo E.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 1751.
377. *Макитра Р. Г., Жуковский В. Я., Пириг Я. Н., Черняк Б. И.*, Журн. прикл. спектроскопии, **36**, 962 (1982).
378. *Laurence C., Berthelot M., Lucon M., Helbert M., Morris D. G., Gal J.-F.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1984**, 705.
379. *Bekárek V., Mikulecká A.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **43**, 2879 (1978).
380. *Bekárek V.*, Acta Univ. Palacki. Olomuc., Fac. Rerum Nat., **61/65**, 87 (1980); Chem. Abstr., **94**, 147932e (1981).
381. *Kubota S., Ikegami Y.*, J. Phys. Chem., **82**, 2739 (1978).
382. *Holton D. M., Murphy D.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 1233 (1982).

383. *Spanget-Larsen J.*, *Theor. Chim. Acta*, **51**, 65 (1979).
384. *Aurich H. G., Hahn K., Stork K., Weiss W.*, *Tetrahedron*, **33**, 969 (1977).
385. *Reddoch A. H., Konishi S.*, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2121 (1979).
386. *Janzen E. G., Coulter G. A., Oehler U. M., Bergsma J. P.*, *Can. J. Chem.*, **60**, 2725 (1982).
387. *Liu Y., Wang Y.*, *Huaxue Xuebao*, **43**, 232 (1985); *Chem. Abstr.*, **103**, 177687a (1985).
388. *Kecki Z., Lyczkowski B., Kolodziejski W.*, *J. Sol. Chem.*, **15**, 413 (1986).
389. *Kolling O. W.*, *Anal. Chem.*, **55**, 143 (1983).
390. *Tabner B. J.*, *Organic Radicals in Solution*. In *Electron Spin Resonance*, Symons M. C. R. (ed.). *Specialist Periodical Reports*, Vol. 10A, Chapter 1, Royal Society of Chemistry, London, 1986; см. также предыдущие выпуски этой серии.
391. *Nakamura K.*, *Chem. Lett. (Tokyo)*, **1980**, 301; *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6973 (1981).
392. *Abe T., Tero-Kubota S., Ikegami Y.*, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1358 (1982).
393. *Block H., Walker S. M.*, *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 363 (1973).
394. *Suppan P.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 495 (1987).
395. *Laszlo P., Stockis A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7818 (1980); *Allard B., Casadevall E.*, *Nouveau J. Chim.*, **9**, 565 (1985).
396. *Laszlo P.*,  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektroskopie. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **27**, 710 (1979).
397. *Tiffon B., Dubois J.-E.*, *Org. Magn. Reson.*, **11**, 295 (1978); *Tiffon B., Ancian B.*, *Org. Magn. Reson.*, **16**, 247 (1981).
398. *Jallali-Heravi M., Webb G. A.*, *Org. Magn. Reson.*, **13**, 116 (1980).
399. *Freitag W., Schneider H.-J.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1979**, 1337.
400. *Bekárek V., Simánek V.*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 1549 (1981).
401. *Fong C. W., Grant H. G.*, *Z. Naturforsch., Part B*, **36**, 585 (1981).
402. *Radeglia R., Wolff R., Bornowski B., Dähne S.*, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **261**, 502 (1980).
403. *Plieninger P., Baumgärtel H.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 860.
404. *Dawber J. G., Williams R. A.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **82**, 3097 (1986).
405. *Abbond J.-L. M., Auhmani A., Bitar H., El Mouhtadi M., Martin J., Rico M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1332 (1987).
406. *Ando I., Webb G. A.*, *Org. Magn. Reson.*, **15**, 111 (1981).
407. *Sugiura M., Takao N., Ueji S.*, *Org. Magn. Reson.*, **18**, 128 (1982).
408. *Kalyanam N.*, *Application of Aromatic Solvent Induced Shifts in Organic Chemistry*. *J. Chem. Educ.*, **60**, 635 (1983).
409. *Ueji S., Sugiura M., Takao N.*, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 475 (1980).
410. *Connolly J. D., McCrindle R.*, *Chem. Ind. (London)*, **1965**, 379.
411. *Williams D. H., Bhacca N. S.*, *Tetrahedron*, **21**, 2021 (1965).
412. *Tori K., Horibe I., Sigemoto H., Umemoto K.*, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2199.
413. *Nikki K., Nakagawa N. J.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 3267 (1978); *Org. Magn. Reson.*, **23**, 432 (1985).
414. *Jutila M., Edlund U., Johnels D., Johansson E.*, *Acta Chem. Scand.*, Part B, **38**, 131 (1984).
415. *Lanthanide Shifts Reagents in Stereochemical Analysis*, Morill T. C. (ed.). In *Methods in Stereochemical Analysis*, Marchand A. P. (ed.). Vol. 5, VCH Publishers, New York, 1986.
416. *Dean I. M., Varma R. S.*, *Tetrahedron*, **38**, 2069 (1982).
417. *Bertrán J. F., Rodriguez M.*, *Org. Magn. Reson.*, **21**, 1, 6 (1983).
418. *Jochims J. C.*, *Die magnetische Kernresonanz als Werkzeug des Stereochemikers*. In *Konstanzer Universitätsreden*, Hess G. (ed.). No. 56, Universitätsverlag, Konstanz, 1973, p. 26ff.; *Chem. Abstr.*, **81**, 43982m (1974).

419. Hansen P. E., Carbon-Hydrogen Spin-Spin Coupling Constants. Progr. NMR Spectrosc., **14**, 175 (1982).
420. Ando I., Watanabe S., Bull. Chem. Soc. Japan, **53**, 1257 (1980); **54**, 1241 (1981).
421. Schaefer T., Hutton H. M., Salman S. R., Can. J. Chem., **57**, 1877 (1979).
422. Watanabe S., Ando I., J. Mol. Struct., **84**, 77 (1982).
423. Burgess J., Chambers J. G., Haines R. I., Transition Met. Chem., **6**, 145 (1981).
424. Kaim W., Ernst S., Kohlmann S., Farbige Komplexe: das Charge-Transfer-Phänomen. Chemie in unserer Zeit, **21**, 50 (1987).
425. Manuta D. M., Lees A. J., Inorg. Chem., **22**, 3825 (1983); **25**, 3212 (1986).
426. Ernst S., Kurth Y., Kaim W., J. Organomet. Chem., **302**, 211 (1986); Kaim W., Kohlmann S., Inorg. Chem., **25**, 3306 (1986).
427. Shepherd R. E., Hoq M. F., Hoblack N., Johnson C. R., Inorg. Chem., **23**, 3249 (1984).
428. Kaim W., Kohlmann S., Ernst S., Olbrich-Deussner B., Bessenbacher C., Schulz A., J. Organomet. Chem., **321**, 215 (1987).
429. Staab H. A., Krieger C., Wahl P., Kay K.-Y., Chem. Ber., **120**, 551 (1987).
430. Gaines G. L., Angew. Chem., **99**, 346 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **26**, 341 (1987).
431. Kjaer A. M., Ulstrup J., J. Am. Chem. Soc., **109**, 1934 (1987).
432. Bekárek V., Bekárek V., Jr., Coll. Czech. Chem. Commun., **52**, 287 (1987).
433. Langhals H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt) N. F., **127**, 45 (1981); Tetrahedron, **43**, 1771 (1987).
434. Garcia M. V., Redondo M. I., Spectrochim. Acta, Part A, **43**, 879 (1987).

## Глава 7

1. Reichardt C., Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität. Angew. Chem., **77**, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **4**, 29 (1965); Reichardt C., Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships. Angew. Chem., **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **18**, 98 (1979).
2. Reichardt C., Dimroth K., Lösungsmittel und empirische Parameter zur Charakterisierung ihrer Polarität. Fortschr. Chem. Forsch., **11**, 1 (1968).
3. Райхардт К., Растворители в органической химии. — Л.: Химия, 1973.
4. Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1977.
5. Kosower E. M., An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York, 1968, p. 293ff.
6. Koppel I. A., Palm V. A., The Influence of the Solvent on Organic Reactivity. In Advances in Linear Free Energy Relationships, Chapman N. B., Shorter J. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1972, Ch. 5, p. 203ff.
7. Hirsch J. A., Concepts in Theoretical Organic Chemistry. Allyn and Bacon, Boston, 1974, Chapter 9, p. 207ff.
8. Dack M. R. J., The Influence of Solvent on Chemical Reactivity. In Solutions and Solubilities, Dack M. R. J. (ed.). Vol. VIII, Part II of Techniques of Chemistry, Weissberger A. (ed.). Wiley-Interscience, New York, 1976, p. 95ff.
9. Gutmann V., The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Publ. Corp., New York, 1978.
10. Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **59**, 96 (1937); Trans. Faraday Soc., **34**, 156 (1938); см. также Shorter J., Die Hammett-Gleichung — und was daraus in fünfzig Jahren wurde. Chemie in unserer Zeit, **19**, 197 (1985).
11. Wells P. R., Linear Free Energy Relationships. Academic Press, London, New York, 1968.

12. *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chapman N. B., Shorter J. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1972.
13. *Correlation Analysis in Chemistry—Recent Advances*, Chapman N. B., Shorter J. (eds.). Plenum Publ. Corp., New York, 1978.
14. *Shorter J.*, *Correlation Analysis in Organic Chemistry—An Introduction to Linear Free Energy Relationships*. Clarendon Press, Oxford 1973.
15. *Shorter J.*, *Correlation Analysis of Organic Reactivity—With Particular Reference to Multiple Regression*. Research Studies Press, Chichester, 1982.
16. *Reichardt C., Müller R.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 1953.
17. *Bronsted J. N., Pedersen K. J.*, *Z. Phys. Chem.*, **108**, 185 (1924); *Chem. Rev.*, **5**, 231 (1928).
18. *Leffler J. E., Grunwald E.*, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*. Wiley, New York, London, 1963.
19. *Katritzky A. R., Topsom R. D.*, *Linear Free Energy Relationships and Optical Spectroscopy*. In *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chapman N. B., Shorter J. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1972, Chapter 3, p. 119ff.
20. *Tribble M. T., Traynham J. G.*, *Linear Correlations of Substituent Effects in <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, and <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. In *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chapman N. B., Shorter J. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1972, Chapter 4, p. 143ff.
21. *Kosower E. M., Hofmann D., Wallenfels K.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2755 (1962).
22. *Reichardt C., Grahn W.*, *Chem. Ber.*, **103**, 1072 (1970).
23. *Reichardt C., Müller R.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 1937.
24. *Meyer K. H.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **47**, 826 (1914); **53**, 1410 (1920); **54**, 579 (1921).
25. *Eliel E. L.*, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 509 (1971); *Eliel E. L.*, *Supplement to Pure Appl. Chem.*, 1971, p. 219ff.; *Eliel E. L., Hofer O.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8041 (1973).
26. *Gutmann V., Wychera E.*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257 (1966); *Gutmann V.*, *Coordination Chem. Rev.*, **2**, 239 (1967); **18**, 225 (1976); *Gutmann V., Scherhauser A.*, *Monatsh. Chem.*, **99**, 335 (1968); *Gutmann V.*, *Chimia* **23**, 285 (1969); *Gutmann V.*, *Electrochimica Acta*, **21**, 661 (1976).
27. *Gutmann V.*, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solvents*. Springer, Wien, New York, 1968; *Gutmann V.*, *Chemische Funktionslehre*. Springer, Wien, New York, 1971; *Gutmann V.*, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum, New York, 1978.
28. *Olofson G., Olofson I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7231 (1973).
29. *Greenberg M. S., Bodner R. L., Popov A. I.*, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2449 (1973).
30. *Gutmann V.*, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 73 (1971); *Fortschr. Chem. Forsch.*, **27**, 59 (1972); *Structure and Bonding*, **15**, 141 (1973); *Chimia*, **31**, 1 (1977); *CHEMTECH*, **7**, 255 (1977); *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2197 (1979); *Parker A. J., Mayer U., Schmid R., Gutmann V.*, *J. Org. Chem.*, **73**, 1843 (1978).
31. *Kelly J. M., Bent D. V., Hermann H., Schulte-Frohlinde D., Koerner von Gustorf E.*, *J. Organomet. Chem.*, **69**, 259 (1974).
32. *Drago R. S., Wayland B. B.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965); *Drago R. S.*, *J. Chem. Educ.*, **51**, 300 (1974).
- 32a. *Llor J., Cortijo M.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1977**, 1111.
33. *Gould E. S.*, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Henry Holt and Co., New York, 1959, p. 299ff.
34. *Schwellick K.*, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971, p. 162ff.
35. *Grunwald E., Winstein S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
36. *Winstein S., Grunwald E., Jones H. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700



- (1951); *Feinberg A. H., Winstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2770 (1956); **79**, 1597, 1602, 1608 (1957); *Winstein S., Fainberg A. H., Grunwald E.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4146, 5937 (1957).
37. *Smith S. G., Fainberg A. H., Winstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 618 (1961).
  38. *Коппель И. А., Пальм В. А.*, Реакц. способность орг. соединений (Татру), **6**, 504 (1969).
  39. *Raber D. J., Bingham R. C., Harris J. M., Fry J. L., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5977 (1970).
  40. *Kevill D. N., Kolwyck K. C., Weill F. L.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7300 (1970).
  41. *Bentley T. W., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7658 (1976); Adv. Phys. Org. Chem., **14**, 2 (1977).
  42. *Winstein S., Grunwald E., Jones H. W.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2700 (1951); *Winstein S., Fainberg A. H., Grunwald E.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4146 (1957).
  43. *Peterson P. E., Waller F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 991 (1972); *Peterson P. E., Vidrine D. W., Waller F. J., Henrichs P. M., Magaha S., Stevens B.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 7968 (1977).
  44. *Bentley T. W., Schadt F. L., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 992 (1972); **98**, 7667 (1976).
  45. *Swain C. G., Mosely R. B., Bown D. E.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3731 (1955).
  46. *Streitwieser A., Jr.*, Solvolytic Displacement Reactions. McGraw-Hill, New York, 1962.
  47. *Bartlett P. D.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2161 (1972).
  48. *Drougard Y., Decroocq D.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1969**, 2972.
  49. *Lassau C., Jungers J. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1938**, 2678.
  50. *Jungers J. C., Sajus L., de Aguirre I., Decroocq D.*, L'Analyse cinétique de la transformation chimique. Editions Technip, Paris, 1967—1968, Vol. II, p. 627, 771, 1220.
  51. *Gielen M., Nasielski J.*, J. Organomet. Chem., **1**, 173 (1963); **7**, 273 (1967).
  52. *Berson J. A., Hamlet Z., Mueller W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 297 (1962).
  53. *Blankenburg B., Fiedler H., Hampel M., Hauthal H. G., Just G., Kahlert K., Korn J., Müller K.-H., Pritzkow W., Reinhold Y., Röllig M., Sauer E., Schnurpfeil D., Zimmermann G.*, J. Prakt. Chem., **316**, 804 (1974).
  54. *Brooker L. G. S., Keyes G. H., Heseltine D. W.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5350 (1951).
  55. *Kosower E. M.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958); J. Chim. Phys., **61**, 230 (1964); *Kosower E. M., Mohammad M.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3271 (1968); **93**, 2713 (1971); J. Phys. Chem., **74**, 1153 (1970).
  56. *Gowland J. S., Schmid G. H.*, Can. J. Chem., **47**, 2953 (1969); в этой работе приведены параметры Z для смесей вода — диметилсульфоксид и вода — этанол.
  57. *Mohammad M., Kosower E. M.*, J. Phys. Chem., **74**, 1153 (1970).
  58. *Fendler J. H., Liu L.-J.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 999 (1975).
  59. *Ray A.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 7146 (1971).
  60. *Tamura K., Imoto T.*, Chem. Lett. (Tokyo), **1973**, 1251.
  61. *Kosower E. M., Ito M., Huang P.-K.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1662 (1961).
  62. *Kosower E. M.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261, 3267 (1958).
  63. *Kosower E. M.*, J. Org. Chem., **29**, 956 (1964).
  64. *Isaaks N. S.*, Experiments in Physical Organic Chemistry. MacMillan Company, London, 1969, p. 161ff.
  65. *Brownstein S.*, Can. J. Chem., **38**, 1590 (1960).
  66. *Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohmann F., Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963); *Reichardt C., Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 64 (1971).

67. *Dimroth K., Reichardt C., Liebigs Ann. Chem.*, **727**, 93 (1969).
68. *Dimroth K., Reichardt C.*, *Z. Anal. Chem.*, **215**, 344 (1966); *Maksimović Z. B., Reichardt C., Spiříš A.*, *Z. Anal. Chem.*, **270**, 100 (1974).
69. *Beaumont T. G., Davis K. M. C.*, *J. Chem. Soc., Part B*, **1968**, 1010; в этой работе рассмотрены смеси дихлорметан — ацетонитрил.
70. *Koehler W., Froelich P., Radeaglia R.*, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **242**, 220 (1969); здесь рассмотрены смеси воды с ацетоном, 1,4-диоксаном и тетрагидрофураном.
71. *Tamura K., Ogo Y., Imoto T.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2988 (1973); здесь приведенны данные о смесях нитробензол — бензол.
72. *Kosower E. M., Dodiuk H., Tanizawa K., Ottolenghi M., Orbach N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2167 (1975); в этой работе представлены результаты изучения смесей воды с 1,4-диоксаном.
73. *Dimroth K., Reichardt C., Schweig A.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **669**, 95 (1963).
74. *Tamura K., Ogo Y., Imoto T.*, *Chem. Lett (Tokyo)*, **1973**, 625; *Tamura K., Imoto T.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 369 (1975).
75. *Allmann R.*, *Z. Kristallogr.*, **128**, 115 (1969); *Chem. Abstr.*, **70**, 100691q (1969).
76. *Андерсен Г. Х.*, Сказки. — Л.: Художественная литература, 1987.
77. *Brooker L. G. S., Craig A. C., Heseltine D. W., Jenkins P. W., Lincoln L. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2443 (1965).
78. *Дене С., Шоб Ф., Нольте К.-Д., Радеглиа Р.*, *Укр. хим. журн.*, **41**, 1170 (1975).
79. *Dubois J.-E., Goetz E., Bienvenüe A.*, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1815 (1964); *Dubois J.-E., Bienvenüe A.*, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1259 (1968).
80. *Жмырева И. А., Зелинский В. В., Колобков В. П., Красницкая Н. Д.*, Докл. АН СССР, Сер. хим., **129**, 1089 (1959).
81. *Walther D.*, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 604 (1974).
82. *Manuta D. M., Lees A. J.*, *Inorg. Chem.*, **22**, 3825 (1983); **25**, 3212 (1986).
83. *Kaim W., Kohlmann S., Ernst S., Olbrich-Deussner B., Bessenbacher C., Schulz A.*, *J. Organomet. Chem.*, **321**, 215 (1987).
84. *Kamlet M. J., Taft R. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 377, 2886 (1976).
- 84a. *Kamlet M. J., Abboud J. L., Taft R. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6027, 8325 (1977).
85. *Allerhand A., Schleyer P. v. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371 (1963); **86**, 5709 (1964).
86. *Kagiya T., Sumida Y., Inoue T.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 767 (1968).
87. *Burden A. G., Collier G., Shorter J.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1976**, 1627.
88. *Коппель И. А., Пайю А. И.*, Реакц. способность орг. соединений (Татру), **11**, 121 (1974).
89. *Knaier B. R., Napier J. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4395 (1976).
90. *Taft R. W., Klingensmith G. B., Price E., Fox I. R.*, Preprints of papers presented at the Symposium on LFE Correlations, Durham/N. C., October, 1964, p. 265; *Brownlee R. T. C., Dayal S. K., Lyle J. L., Taft R. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7208 (1972); см. также цитированную в этих работах литературу.
91. *Mayer U., Gutmann V., Gerger W.*, *Monatsh. Chem.*, **106**, 1235 (1975); **108**, 489, 757 (1977); *Gutmann V.*, *Electrochimica Acta*, **21**, 661 (1976); *Gutmann V.*, *CHEMTECH*, **7**, 255 (1977); *Chem. Abstr.*, **86**, 178193d (1977); *Parker A. J., Mayer U., Schmid R., Gutmann V.*, *J. Org. Chem.*, **43**, 1843 (1978).
92. *Ritchie C. D.*, Interactions in Dipolar Aprotic Solvents. In *Solute-Solvent Interactions*, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Dekker, New York, London, 1969, Vol. 1, Table 4—13, p. 281.
93. *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.*, Regular and Related Solutions. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1970.

94. Barton A. F. M., Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
95. Burrell H., Solubility Parameters. In Polymer Handbook, Brandrup J., Immergut E. H. (eds.). 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1975, p. IV — 337ff.
96. Herbrandson H. F., Neufeld F. R., J. Org. Chem., **31**, 1140 (1966).
97. Gordon J. E., J. Phys. Chem., **70**, 2413 (1966).
98. Rohrschneider L., The Polarity of Stationary Liquid Phases in Gas-Chromatography. In Advances in Chromatography, Giddings J. C., Keller R. A. (eds.). Dekker, New York, 1967, Vol. 4, p. 333ff.; Rohrschneider L., Der Lösungsmittleinfluss auf die gas-chromatographische Retention gelöster Stoffe. Fortschr. Chem. Forsch., **11**, 146 (1968).
99. Головня P. B., Арсеньев Ю. H., Система индексов удерживания и ее физико-химическое применение. Усп. химии, **42**, 2221 (1973).
100. Kováts E., Z. Anal. Chem., **181**, 351 (1961); Adv. Chromatogr., **1**, 229 (1965).
101. Kováts E., Weiss P. B., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 812 (1965).
102. Rohrschneider L., J. Chromatogr., **22**, 6 (1966); **38**, 383 (1969); Z. Anal. Chem., **236**, 149 (1968).
103. McReynolds W. O., J. Chromatogr. Sci., **8**, 685 (1970).
104. Rohrschneider L., Anal. Chem., **45**, 1241 (1973).
105. Современное состояние жидкостной хроматографии. — М.: Мир, 1973.
106. Snyder L. R., Kirkland J. J., Introduction to Modern Liquid Chromatography. Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 215ff., 444ff.
107. Snyder L. R., J. Chromatogr. Sci., **16**, 223 (1978).
108. Vandeweyer P. H., Hoefnagels J., Smets G., Tetrahedron, **25**, 3251 (1969).
109. Bickart P., Carson F. W., Jacobus J., Müller E. G., Mislow K., J. Am. Chem. Soc., **90**, 4869 (1968); Tang R., Mislow K., J. Am. Chem. Soc., **92**, 2100 (1970).
110. Abraham M. H., Grellier P. L., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1976**, 1735.
111. Fowler F. W., Katritzky A. R., Rutherford R. J. D., J. Chem. Soc., Part B, **1971**, 460.
112. Коппель А. И., Пальм В. А., Реакц. способность орг. соединений (Татру), **8**, 291 (1971).
113. Krygowski T. M., Fawcett W. R., J. Am. Chem. Soc., **97**, 2143 (1975); Aust. J. Chem., **28**, 2115 (1975); Can. J. Chem., **54**, 3283 (1976).
114. Dougherty R. C., Tetrahedron Lett., **1975**, 385.
115. Коппель И. А., Пайю А., Реакц. способность орг. соединений (Татру), **11**, 139 (1974).
116. Burden A. G., Chapman N. B., Duggua H. F., Shorter J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1978**, 296; Aslam M. H., Collier G., Shorter J., J. Chem. Soc., Perkin Trans II, **1981**, 1572.
117. Isaacs N. S., Rannala E., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1974**, 902.
118. Jackson W. G., Lawrence G. A., Lay P. A., Sargeson A. M., Aust. J. Chem., **35**, 1561 (1982).
119. Glikberg S., Marcus Y., J. Solution Chem., **12**, 255 (1983).
120. Zhong-yuan Z., Chemg-E S., Te-kang H., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 929.
121. Claessens M., Palombini L., Stien M.-L., Reisse J., Nouv. J. Chim., **6**, 595 (1982).
122. Griffiths T. R., Pugh D. C., Coord. Chem. Rev., **29**, 129 (1979).
123. Abboud I.-L. M., Kamlet M. J., Taft R. W., Progr. Phys. Org. Chem., **13**, 485 (1981).
124. Reichardt C., Empirical Parameters of Solvent Polarity and Chemical Reactivity. In Molecular Interactions, Ratajczak H., Orville-Thomas W. J. (eds.). Vol. 3, p. 241 ff., Wiley, Chichester, 1982.

125. *Lewis E. S.*, Linear Free Energy Relationships. In Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions (Vol. IV of the Series Techniques in Chemistry) 4th edition, Part I, p. 871ff., Wiley, New York, 1986.
126. *Sjöström M., Wold S.*, Linear Free Energy Relationships. Local Empirical Rules or Fundamental Laws of Chemistry? *Acta Chem. Scand.*, Part B, **35**, 537 (1981); **40**, 270 (1986).
127. *Kamlet M. J., Taft R. W.*, Linear Solvation Energy Relationships. Local Empirical Rules—or Fundamental Laws of Chemistry? A Reply to the Chemometricians. *Acta Chem. Scand.*, Part B, **39**, 611 (1985); **40**, 619 (1986); *Kamlet M. J., Doherty R. M., Famini G. R., Taft R. W.*, *Acta Chem. Scand.*, Part B, **41**, 589 (1987).
128. *Bollinger J.-C., Yvernault G., Yvernault T.*, *Thermochim. Acta*, **60**, 137 (1983).
129. *Schädler H. D., Riemer M., Schroth W.*, *Z. Chem.*, **24**, 407 (1984).
130. *Day M. C., Medley J. H., Ahmad N.*, *Can. J. Chem.*, **61**, 1719 (1983).
131. *Hahn S., Miller W. M., Lichtenhalter R. N., Prausnitz J. M.*, *J. Sol. Chem.*, **14**, 129 (1985).
132. *Soukop R. W.*, *Chemie in unserer Zeit*, **17**, 129, 163 (1983); *Soukop R. W., Schmid R.*, *J. Chem. Educ.*, **62**, 459 (1985).
133. *Marcus Y.*, *J. Sol. Chem.*, **13**, 599 (1984); см. также *Marcus Y.*, *Ion Solvation*. Chapter 6, Wiley, Chichester, 1985.
134. *Schmid R.*, *J. Sol. Chem.*, **12**, 135 (1983).
135. *Mayer U., Gutmann V.*, *Structure and Bonding*, **12**, 113 (1972); обратите внимание на с. 125.
136. *Поров А. I.*, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 275 (1975); см. также цитированную в этой работе литературу.
137. *Ogata T., Fujisawa T., Tanaka N., Yokoi H.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2759 (1976).
138. *Maria P.-C., Gal J.-F.*, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1296 (1985); *Maria P.-C., Gal J.-F., de Franceschi J., Fargin E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 483 (1987).
139. *Sabatino A., La Manna G., Paoloni L.*, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2641 (1980).
140. *Hiraoka K.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **59**, 2571 (1986).
141. *Drago R. S.*, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 251 (1980); *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2261 (1980).
142. *Elégant L., Fratini G., Gal J.-F., Maria P.-C.*, *Journ. Calorim. Anal. Therm.*, **11**, 3/21/1—3/21/9 (1980); *Chem. Abstr.*, **95**, 121811k (1981).
143. *Berthelot M., Gal J.-F., Helbert M., Laurence C., Maria P.-C.*, *J. Chim. Phys.*, **82**, 427 (1985).
144. *Persson I.*, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1153 (1986).
145. *Leo A., Hansch C., Elkins D.*, *Partition Coefficients and Their Uses*. *Chem. Rev.*, **71**, 525 (1971).
146. *Hansch C.*, Recent Advances in Biochemical QSAR. In *Correlation Analysis in Organic Chemistry—Recent Advances*, Chapman N. B., Shorter J. (eds.), Plenum Press, New York, London, 1978, Chapter 9, p. 397ff.
147. *Hansch C., Leo A.*, *Substituent Constants for Correlation Analyses in Chemistry and Biology*. Wiley-Interscience, New York, 1979.
148. *Leo A.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1983**, 825.
149. *Taft R. W., Abraham M. H., Famini G. F., Doherty R. M., Abboud J.-L. M., Kamlet M. J.*, *J. Pharm. Sci.*, **74**, 807 (1985).
150. *Menger F. M., Venkataram U. V.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2980 (1986).
151. *Farcasiu D., Jähme J., Rüdhardt C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5717 (1985).
152. *Abraham M. H., Taft R. W., Kamlet M. J.*, *J. Org. Chem.*, **46**, 3053 (1981).
153. *Bentley T. W., Carter G. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5741 (1982); см. также цитированную в этой работе литературу.
154. *Bentley T. W., Bowen C. T., Morten D. H., Schleyer P. v. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5466 (1981).
155. *Kevill D. N., Kamil W. A., Anderson S. W.*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 4635.

156. *Bunton C. A., Mhala M. M., Moffatt J. R.*, *J. Org. Chem.*, **49**, 3639 (1984).
157. *McManus S. P., Zutaut S. E.*, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2859 (1984).
158. *Bentley T. W., Carter G. E.*, *J. Org. Chem.*, **48**, 579 (1983).
159. *Bentley T. W., Jurczyk S., Roberts K., Williams D. J.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, 293.
160. *Kevill D. N., Lin G. M. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3916 (1979); *Kevill D. N.* и др., *Studies of Displacement Reactions Using R—X<sup>o</sup> Substrates*. In *Physical Organic Chemistry 1986*, Kobayashi M. (ed.). Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 311ff.
161. *Bentley T. W., Carter G. E., Roberts K.*, *J. Org. Chem.*, **49**, 5183 (1984).
162. *Kevill D. N., Bahari M. S., Anderson S. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2895 (1984).
163. *Kevill D. N., Anderson S. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1579 (1986).
164. *Kevill D. N., Anderson S. W.*, *J. Org. Chem.*, **50**, 3330 (1985).
165. *Creary X., McDonald S. R.*, *J. Org. Chem.*, **50**, 474 (1985).
166. *Bentley T. W., Roberts K.*, *J. Org. Chem.*, **50**, 4821 (1985).
167. *Bentley T. W., Roberts K.*, *J. Org. Chem.*, **50**, 5852 (1985).
168. *Schadt F. L., Lancelot C. J., Schleyer P. v. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 228 (1978).
169. *Oshima T., Arikata S., Nagai T.*, *J. Chem. Res.*, **1981**, (S) 204; (M) 2518.
170. *Oshima T., Nagai T.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 555 (1982); *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4785 (1985).
171. *Larsen J. W., Edwards A. G., Dobi P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6780 (1980).
172. *Griffiths T. R., Pugh D. C.*, *J. Sol. Chem.*, **8**, 247 (1979); *Coord. Chem. Rev.*, **29**, 129 (1979).
173. *Strop P., Mikeš F., Kátal J.*, *J. Phys. Chem.*, **80**, 694 (1976); *Mikeš F., Labský J., Strop P., Vyprachtický D.*, On the Microenvironment of Soluble and Crosslinked Polymers. *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze (Oddíl) S*, **1984**, S11, 83—144; *Chem. Abstr.*, **102**, 167386s (1985).
174. *Reichardt C., Harbusch-Görnert E.*, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 721.
175. *Laurence C., Nicolet P., Reichardt C.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1987**, 125.
176. *Laurence C., Nicolet P., Lucon M., Reichardt C.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1987**, 1001.
177. *Marcus Y.*, *Ion Solvation*. Ch. 7, Table 7.3, p. 188. Wiley, New York, 1985.
178. *Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U., Reichardt C.*, *Tetrahedron*, **41**, 4519 (1985).
179. *De Vijlder M.*, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **91**, 947 (1982).
180. *Haak J. R., Engberts J. B. F. N.*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **105**, 307 (1986).
181. *Johnson B. P., Khaledi M. G., Dorsey J. G.*, *J. Chromatogr.*, **384**, 221 (1987).
182. *Jouanne J. v., Palmer D. A., Kelm H.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 463 (1978).
183. *Balabrishnan S., Eastal A. J.*, *Aust. J. Chem.*, **34**, 933, 943 (1981).
184. *Langhals H.*, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 97, 511 (1981); **6**, 265 (1982).
185. *Коппель И. А., Коппель И. Б.*, Реакц. способность орг. соединений (Тарту), **20**, 547 (1983).
186. *Elias H., Gumbel G., Neitzel S., Volz H.*, *Z. Anal. Chem.*, **306**, 240 (1981).
187. *Коппель И. А., Коппель И. Б.*, Реакц. способность орг. соединений (Тарту), **20**, 523 (1983).
188. *Bekárek V., Nevečná T.*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 1928 (1985); **51**, 1942, 2071 (1986).
189. *Hicks J., Vandersall M., Babrogic Z., Eisenthal K. B.*, *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 18 (1985).

190. Nagy P., Herzfeld R., Acta Universitatis Szegediensis. Acta Physica et Chimica, **31**, 736 (1985); Chem. Abstr., **107**, 22905d (1987).
191. Langhals H., Tetrahedron Lett., **27**, 339 (1986); Z. Phys. Chem. (Leipzig), **286**, 91 (1987).
192. Langhals H., Polarität binären Flüssigkeitgemische. Angew. Chem., **94**, 739 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 724 (1982).
193. Chastrette M., Carretto J., Tetrahedron, **38**, 1615 (1982); Can. J. Chem., **63**, 3492 (1985).
194. Bekárek V., Juřina J., Coll. Czech. Chem. Commun., **47**, 1060 (1982).
195. Langhals H., Angew. Chem., **94**, 452 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 432 (1982); Angew. Chem. Suppl., **1982**, 1138.
196. Langhals H., Chem. Ber., **114**, 2907 (1981).
197. Rezende M. C., Zucco C., Zanette D., Tetrahedron Lett., **25**, 3423 (1984); Tetrahedron, **41**, 87 (1985).
198. Kumoi S., Oyama K., Yano T., Kobayashi H., Ueno K., Talanta, **17**, 319 (1970).
199. Langhals H., Z. Anal. Chem., **305**, 26 (1981); **308**, 441 (1981).
200. Reichardt C., Solvent Scales and Chemical Reactivity. In Organic Liquids: Structure, Dynamics, and Chemical Properties, Buckingham A. D., Lippert E., Bratos S. (eds.), Chapter 16, p. 269ff., Wiley, Chichester, 1978.
201. Reichardt C., Solvent Effects on Chemical Reactivity. Pure Appl. Chem., **54**, 1867 (1982).
202. Han C.,  $E_T$  Empirical Parameters of Solvent Polarity and Their Applications. Huaxue Tongbao (Chemistry, Beijing), **1985**, 40; Chem. Abstr., **104**, 147904x (1986).
203. Johnson B. P., Gabrielsen B., Matulenko M., Dorsey J. G., Reichardt C., Solvatochromic Solvent Polarity Measurements in Analytical Chemistry: Synthesis and Applications of ET—30. Analytical Letters, **19**, 939 (1986).
204. Tunuli S., Rauf M. A., Farhataziz, J. Photochem., **24**, 411 (1984).
205. Ibáñez F., J. Photochem., **30**, 245 (1985).
206. Marcus Y., Pross E., Hornadaly J., J. Phys. Chem., **84**, 2708 (1980).
207. Шмид Р., Сапунов В. Н., Неформальная кинетика: В поисках путей химических реакций. — М.: Мир, 1985; Schmid R., J. Sol. Chem., **12**, 135 (1983).
208. Reichardt C., Harbusch E., Müller R., Pyridinium-N-phenoxide Betaine Dyes as Solvent Polarity Indicators. Some New Findings. In Advances in Solution Chemistry, Bertini I., Lunazzi L., Dei A. (eds.). Plenum Press, New York, 1981, p. 275ff.
209. Reichardt C., неопубликованные данные.
210. Dähne S., Radeglia R., Tetrahedron, **27**, 3673 (1971).
211. Hollmann G., Vögtle F., Chem. Ber., **117**, 1355 (1984).
212. Braun R., Sauer J., Chem. Ber., **119**, 1269 (1986).
213. Langhals H., Tetrahedron, **43**, 1771 (1987).
214. v. Baeyer A., Villiger V., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **35**, 1189 (1902).
215. Plieninger P., Baumgärtel H., Liebigs Ann. Chem., **1983**, 860.
216. Dawber J. J., Williams R. A., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **82**, 3097 (1986).
217. de Mayo P., Safarzadeh-Amiri A., Wong S. K., Can. J. Chem., **62**, 1001 (1984).
218. Mukerjee P., Ramachandran C., Pyler R. A., J. Phys. Chem., **86**, 3189 (1982).
219. Janowski A., Turowska-Tyrk I., Wrona P. K., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 821.
220. Walter W., Bauer O. H., Liebigs Ann. Chem., **1977**, 421.
221. Soukup R. W., Chemie in unserer Zeit, **17**, 129, 163 (1983); Soukup R. W., Schmid R., J. Chem. Educ., **62**, 459 (1985).

222. Dong D. C., Winnik M. A., Photochem. Photobiol., **35**, 17 (1982); Can. J. Chem., **62**, 2560 (1984).
223. Street K. W., Acree W. E., Analyst, **111**, 1197 (1986).
224. Abboud J.-L. M., Kamlet M. J., Taft R. W., Progr. Phys. Org. Chem., **13**, 485 (1981); Taft R. W., Abboud J.-L. M., Kamlet M. J., Abraham M. H., J. Sol. Chem., **14**, 153 (1985).
225. Brown H. C., Barbaras G. K., Bernets H. L., Bonner W. H., Johannesen R. B., Grayson M., Nelson K. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1 (1953).
226. Kamlet M. J., Abboud J.-L.-M., Abraham M. H., Taft R. W., J. Org. Chem., **48**, 2877 (1983).
227. Brady J. E., Carr P. W., Anal. Chem., **54**, 1751 (1982); J. Phys. Chem., **86**, 3053 (1982).
228. Essfar M., Guihéneuf G., Abboud J.-L. M., J. Am. Chem. Soc., **104**, 6786 (1982).
229. Kamlet M. J., Taft R. W., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1979**, 337.
230. Kamlet M. J., Doherty R. M., Abraham M. H., Carr P. W., Doherty R. F., Taft R. W., J. Phys. Chem., **91**, 1996 (1987).
231. Krygowski T. M., Milczarek E., Wrona P. K., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1980**, 1563.
232. Krygowski T. M. и др. Tetrahedron, **37**, 119 (1981); J. Chem. Res. (S), **1983**, 116.
233. Kolling O. W., Anal. Chem., **53**, 54 (1981); **56**, 430 (1984).
234. Bekárek V., J. Phys. Chem., **85**, 722 (1981); J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1983**, 1293; **1986**, 1425; Bekárek V., Stolařová M., Coll. Czech. Chem. Commun., **48**, 1237 (1983); **49**, 2332 (1984).
235. Abboud J.-L. M., Taft R. W., Kamlet M. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 815.
236. Sjöström M., Wold S., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1981**, 104.
237. Nicolet P., Laurence C., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1986**, 1071.
238. Laurence C., Nicolet P., Helbert M., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1986**, 1081.
239. Nicolet P., Laurence C., Lucon M., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1987**, 483.
240. Somolinos C., Rodriguez I., Redondo M. I., Garcia M. V., J. Mol. Struct., **143**, 301 (1986).
241. Redondo M. I., Somolinos C., Garcia M. V., Spectrochim. Acta, Part A, **42**, 677 (1986).
242. Макитра Р. Г., Васютин Я. М., Жуковский В. Я., Реакц. способность орг. соединений (Тарту), **21**, 190 (1984).
243. Макитра Р. Г., Пирог Я. Н., Реакц. способность орг. соединений (Тарту), **16**, 103 (1979); **17**, 180 (1980).
244. Kolling O. W., Anal. Chem., **49**, 591 (1977); **55**, 143 (1983).
245. Reddoch A. H., Konishi S., J. Chem. Phys., **70**, 2121 (1979).
246. Symons M. C. R., Pena Nuñez A. S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **81**, 2421 (1985).
247. Liu Y., Wang Y., Huaxue Xuebo, **43**, 232 (1985); Chem. Abstr., **103**, 177687a (1985).
248. Kecki Z., Lyczkowski B., Kolodziejski W., J. Sol. Chem., **15**, 413 (1986).
249. Chawla B., Pollack S. K., Lebrilla C. B., Kamlet M. J., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., **103**, 6924 (1981).
250. Elias H., Dreher M., Neitzel S., Volz H., Z. Naturforsch., Part B, **37**, 684 (1982).
251. Mayer U., NMR-Spectroscopic Studies on Solute-Solvent and Solute-Solute Interactions. In Ions and Molecules in Solution, Tanaka N., Ohtaki H., Tamamushi R. (eds.). Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 219ff.
252. Symons M. C. R., Eaton G., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 3033 (1982).

253. *Bacelon P., Corset J., de Loze C.*, J. Sol. Chem., **12**, 23 (1983).
254. *Allard B., Casadevall E.*, Nouv. J. Chim., **9**, 565 (1985).
255. *Kamlet M. J., Carr P. W., Taft R. W., Abraham M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 602 (1981).
256. *Taft R. W., Abraham M. H., Doherty R. M., Kamlet M. J.*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3105 (1985).
257. *Abraham M. H., Doherty R. M., Kamlet M. J., Harris J. M., Taft R. W.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1987**, 913, 1097.
258. *Макигра П. Г., Пурис Я. Н.*, Журн. общей химии, **56**, 657 (1986).
259. *Vernon F.*, The Characterization of Solute-Solvent Interactions in Gas-Liquid Chromatography. In Developments in Chromatography, Кларман С. Е. Н. (ed.). Applied Science Publ., London, 1978, Vol. 1, Chapter 1, p. 1ff.; Chem. Abstr., **92**, 65125p (1980).
260. *Головня Р. В., Мишарина Т. А.*, Термодинамическая трактовка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии. Усп. химии, **49**, 171 (1980).
261. *Tarján G., Kiss A., Kocsis G., Mészáros S., Takács J. M.*, J. Chromatogr., **119**, 327 (1976).
262. *Wold S., Andersson K.*, J. Chromatogr., **80**, 43 (1973).
263. *Abboud J.-L. M., Taft R. W., Kamlet M. J.*, J. Chem. Res. (S), **1984**, 98.
264. *Brady J. E., Carr P. W.*, J. Phys. Chem., **88**, 5796 (1984).
265. *Swain C. G., Swain M. S., Powell A. L., Alunni S.*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 502 (1983).
266. *Mayer U.*, Monatsh. Chem., **109**, 421, 775 (1978).
267. *Kamlet M. J., Gal J.-F., Maria P.-C., Taft R. W.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1985**, 1583.
268. *Collier G., Pickering I. A., Shorter J.*, неопубликованные данные; см. также *Pickering I. A.*, Thesis, University of Hull, 1985, а также уравнение (5.22) на с. 164 работы [15].
269. *Brady J. E., Carr P. W.*, J. Phys. Chem., **89**, 1813 (1985).
270. *Eliasson B., Johnels D., Wold S., Edlund U., Sjöström M.*, Acta Chem. Scand., Part B, **36**, 155 (1982); **41**, 291 (1987).
271. *Kamlet M. J., Taft R. W.*, Acta Chem. Scand., Part B, **40**, 619 (1986).
272. *Kamlet M. J., Abraham M. H., Doherty R. M., Taft R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 464 (1984); Nature (London), **313**, 384 (1985).
273. *Abraham M. H., Kamlet M. J., Taft R. W., Weathersby P. K.*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 6797 (1983).
274. *Kamlet M. J., Doherty R. M., Fiserova-Bergerova V., Carr P. W., Abraham M. H., Taft R. W.*, J. Pharm. Sci., **76**, 14 (1987).
275. *Taft R. W., Abboud J.-L. M., Kamlet M. J.*, J. Org. Chem., **49**, 2001 (1984).
276. *Swain C. G.*, J. Org. Chem., **49**, 2005 (1984).
277. *Glickberg S., Marcus Y.*, J. Sol. Chem., **12**, 255 (1983).
278. *Heublein G., Hallpap P., Wondraczek R., Adler P.*, Z. Chem., **20**, 11 (1980).
279. *Heublein G.*, J. Macromol. Sci., Part A, **22**, 1277 (1985).
280. *Kupfer M., Henrion A., Abraham W.*, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **267**, 705 (1986).
281. *Fogassy E., Lopata A., Faigl F., Darvas F., Ács M., Tóke L.*, Tetrahedron Lett., **21**, 647 (1980); *Lopata A., Faigl F., Fogassy E., Darvas F.*, J. Chem. Res. (S), **1984**, 322, 324.
282. *Abaraham M. H., Grellier P. L., McGill R. A.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1988**, 339.
283. *Schneider H.-J., Sangwan N. K.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1986**, 1787; Angew. Chem., **99**, 924 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **26**, 896 (1987).
284. *Popper K.*, Unended Quest. An Intellectual Autobiography. Revised edition, Open Court, La Salle, Illinois, 1982, p. 28.



285. Marcus Y., *J. Phys. Chem.*, **91**, 4422 (1987).
286. Kamlet M. J., Doherty R. M., Abboud J.-L. M., Abarham M. H., Taft R. W., Solubility — A New Look. CHEMTECH, **16**, 566 (1986).
287. Persson I., Sandström M., Goggén P. L., *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 183 (1987).
288. Abraham M. H., Doherty R. M., Kamlet M. J., Harris J. M., Taft R. W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1987, 913, 1097.
289. Pytela O., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 1333 (1988).
290. Шмидт В. С., Межов Е. А., Новикова С. С., *Радиохимия*, **9**, 700 (1967).
291. Шмидт В. С., Хананашвили Н. Л., Межов Е. А., *Радиохимия*, **29**, 519 (1987).
292. Gritzner G., *Z. Phys. Chem. (München) N. F.*, **158**, 99 (1988).

## Приложение

1. Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K., *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, 4th edition. In *Techniques of Chemistry*, Weissberger A. (ed.), Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1986.
2. *Industrial Solvents Handbook*, Flick E. W. (ed.), 3rd edition. Noyes Publications, Park Ridge, 1985.
3. Durrans T. H., *Solvents*, Davies E. H. (ed.). 8th edition, Chapman and Hall, London, 1971.
4. Гордон А. Дж., Форд Р. А., *Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография*. — М.: Мир, 1976.
5. Nilles G. P., Schuetz R. D., *J. Chem. Educ.*, **50**, 267 (1973).
6. Schneider R. L., *Physical Properties of Some Organic Solvents. Eastman Organic Chemical Bulletin*, **47**, No. 1 (1975).
7. Weast R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*. 64th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983—1984.
8. Duve G., Fuchs O., Overbeck H., *Lösemittel Hoechst*. 6th edition, Hoechst AG, Frankfurt (Main), 1976, Federal Republic of Germany.
9. Raban M., Mislaw K., *Topics in Stereochemistry*, **2**, 199 (1967).
10. Pracejus H., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **8**, 493 (1967).
11. Inch T. D., *Synthesis*, 466 (1970).
12. Моррисон Дж., Мошер Г., *Асимметрические органические реакции*. — М.: Мир, 1973.
13. Pirkle W. H., Hoover D. J., *NMR Chiral Solvating Agents. Topics in Stereochemistry*, **13**, 263 (1982).
14. Sedivec V., Flek J., *Handbook of Analysis of Organic Solvents*. Ellis Horwood, Chichester, and Wiley, New York, 1976.
15. Spitteller M., Spitteller G., *Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen, Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen*. Springer-Verlag, Wien, New York, 1973.
16. Hampel B., Maas K., *Chemiker-Ztg.*, **95**, 316 (1971).
17. Bunge W., in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4th edition, Thieme, Stuttgart, 1959, Vol. 1/2, pp. 765—868.
18. Rickert H., Schwarz H., in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4th edition, Thieme, Stuttgart, 1959, Vol. 1/2, pp. 869—885.
19. Wohlleben G., *Angew. Chem.*, **67**, 741 (1955); **68**, 752 (1956).
20. Pearson B. D., Ollerenshaw J. E., *Chem. Ind. (London)*, **1966**, 370.
21. Hesse G., Schildknecht H., *Angew. Chem.*, **67**, 737 (1955); Hesse G., Engelbrecht B. P., Engelhardt H., Nitsch S., *Z. Anal. Chem.*, **241**, 91 (1968); Hesse G., *Chromatographisches Praktikum*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main), 1968.
22. *Purification of Solvents on Adsorbents* Woelm. ICN Biochemicals GmbH. D-3440 Eschwege, Federal Republic of Germany.

23. Engelhardt H., Purification of Organic Solvents by Frontal-Analysis Chromatography. In *Ultrapurity-Methods and Techniques*, Zief M., Speights R. M. (eds.), Dekker, New York, 1972, o. 71ff.
24. Engelbrecht B. P., GIT Fachz. Lab., **23**, 681 (1979); Chem. Abstr., **91**, 133523y (1979).
25. Pestemer M., Angew. Chem., **63**, 118 (1951); **67**, 740 (1955); Pestemer M., Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren. Thieme, Stuttgart, 1964.
26. Schurz J., Stübchen H., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **61**, 754 (1957).
27. Tunnicliff D. D., Talanta, **2**, 341 (1959).
28. Esselborn W., Hampel B., Photoelectric Spectrometry Group Bulletin Nr. 17, 498 (1967); Chem. Abstr., **69**, 35055y (1968).
29. Ratcliffe J., Practical Hints on Absorption Spectrometry. Plenum Publishing Corporation, New York, 1967.
30. Fisher N., Cooper R. M., Chem. Ind. (London), **1968**, 619.
31. Belanger G., Sawageau P., Sandorfy C., Chem. Phys. Lett., **3**, 649 (1969).
32. Dickinson H. R., Johnson W. C., Appl. Opt., **10**, 681 (1971); Chem. Abstr., **74**, 117764w (1971).
33. Fox M. F., Hayon E., J. Phys. Chem., **76**, 2703 (1972).
34. Hampel B., in DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen. Butterworths, London, and Verlag Chemie, Weinheim, 1966, Hauptgruppe M.
35. Alpert N. L., Keiser W. E., Szymanski H. A., IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. 2nd edition, Plenum Press, New York, 1973.
36. DMS-Working Atlas of Infrared Spectroscopy. Butterworths, London, and Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
37. Goddu R. F., Delker D. A., Anal. Chem., **32**, 140 (1960).
38. Visapää A., Kemia Teollisuus, **22**, 487 (1965); Chem. Abstr., **63**, 15732 (1965); Tek. Tutkimuslaitos, Tiedotus, Sarja IV, **76** (1965); Chem. Abstr., **64**, 18701 (1966).
39. Bentley F. F., Wolfarth E. F., Srp N. E., Powell W. R., Spectrochim. Acta, **13**, 1 (1958).
40. Wyss H. R., Werder R. D., Günthard H. H., Spectrochim. Acta, **20**, 573 (1964).
41. McNiven N. L., Court R., IR-Spectra of Deuterated Solvents. In Spectroscopic Tricks, May L. (ed.). Vol. 3, Plenum Press, New York, London, 1974, p. 148.
42. Henty D. W., Vary S., Chem. Ind. (London), **1967**, 1782.
43. Fletton R. A., Page J. E., The Analyst, **96**, 370 (1971).
44. Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S., <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984, p. 74.
45. Fuchs O., Schmieder W., Oschatz F., Oettel H., in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Foerst W. (ed.). 3rd edition, Urban and Schwarzenberg, München, Berlin, 1960, Vol. 12, pp. 1—49.
46. Lüttringhaus A., in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie. 4th edition, G. Thieme, Stuttgart, 1958, Vol. I/1, p. 341 (обратите особое внимание на с. 369).
47. Tipson R. S., in Technique of Organic Chemistry, Weissberger A. (Ed.). 2nd edition, Interscience, New York, London, 1956, Vol. III, Part I, p. 395 (обратите особое внимание на с. 549).
48. Cornils B., Falbe J., in Methodicum Chemicum, Korte F. (ed.). G. Thieme, Stuttgart, and Academic Press, New York, London, 1973, Vol. I/1, pp. 39—45.
49. Органикум: Практикум по органической химии, т. 1, 2. — М.: Мир, 1992.
50. von Metzsch F. A., Angew. Chem., **65**, 586 (1953).
51. Hecker E., Chimia, **8**, 229 (1954); Hecker E., Verteilungsverfahren in Laboratorien. Verlag Chemie, Weinheim, 1955, p. 92, 139.

52. *Snyder L. R.*, Solvent Selection for Separation Processes. In *Techniques of Chemistry*, Perry E. S., Weissberger A. (eds.). 3rd edition, Vol. XII, p. 25ff, Wiley-Interscience, New York, 1978.
53. *Handbook of Solvent Extraction*, Lo T. C., Baird M. H. J., Hanson C. (eds.). Wiley, Chichester, 1983.
54. *Hampe M.*, Flüssig/Flüssig-Extraktion: Einsatzgebiete und Lösungsmittel-Auswahl. *Chem.-Ing.-Tech.*, **50**, 647 (1978); *Chem. Abstr.*, **90**, 8134a (1979).
55. *Wolf F. J.*, Separation Methods in Organic and Biochemistry. Academic Press, New York, London, 1969.
56. *Pauschmann H., Bayer E.*, in *Methodicum Chemicum*, Korte F. (ed.). G. Thieme, Stuttgart, and Academic Press, New York, London, 1973, Vol. I/1, p. 148 (обратите особое внимание на с. 156); см. также цитируемую в этой работе литературу.
57. *Wohleben G.*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **6**, 640 (1966).
58. *Stahl E.*, *Dünnschicht-Chromatographie*. 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967; есть перевод первого издания: *Хроматография в тонких слоях*. — М.: Мир, 1965; *Stahl E.*, *Z. Anal. Chem.*, **236**, 294 (1968).
59. *Snyder L. R.*, *Principles of Adsorption Chromatography*. Dekker, New York, 1968.
60. *Snyder L. R., Kirkland J. J.*, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1979.
61. *Pusey D. F. G.*, *Chem. Brit.*, **5**, 408 (1969).
62. *Huber W.*, *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main), 1964; *Titration in Nonaqueous Solvents*. Academic Press, New York, London, 1967.
63. *Kucharský J., Safarik L.*, *Titration in Non-Aqueous Solvents*. Elsevier, Amsterdam, 1965.
64. *Быкова Л. Н., Крешков А. П., Казарян Н. А., Певзнер И. Д.*, *Усп. химии*, **37**, 677 (1968).
65. *Safarik L., Stránský Z.*, *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*. In *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, Švehla G. (ed.). Vol. XXII, Elsevier, Amsterdam, New York, 1986.
66. *Charlot G., Trémillon B.*, *Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus*. Gauthier-Villars, Paris, 1963; *Chemical Reactions in Solvents and Melts*. Pergamon Press, Oxford, 1969.
67. *Streuli C. A.*, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*. In *Treatise on Analytical Chemistry*, Kolthoff I. M., Elving P. J., Sandell E. B. (eds.). Wiley-Interscience, New York, 1975, Part I, Vol. 11, p. 7035—7116.
68. *Gyenes I.*, *Titrationen in nichtwässrigen Medien*. 3rd edition, Akadémiai Kiadó, Budapest, and Enke, Stuttgart 1970; *Titration in Non-Aqueous Media*. Van Nostrand, New York, 1967.
69. *Kratochvíl B.*, *Anal. Chem.*, **54**, 105 R (1982).
70. *Быкова Л. Н., Петров С. И.*, *Усп. химии*, **41**, 2065 (1972).
71. *Bates R. G.*, *Medium Effects and pH in Nonaqueous Solvents*. In *Solute-Solvent Interactions*, Coetzee J. F., Ritchie C. D. (eds.). Dekker, New York, London, 1969, Vol. 1, p. 50ff.
72. *van der Heijde H. B.*, *Anal. Chim. Acta*, **17**, 512 (1957).
73. *Mann C. K.*, *Nonaqueous Solvents for Electrochemical Use*. In *Electroanalytical Chemistry*, Bard A. J. (ed.). Dekker, New York, 1969, Vol. 3, p. 57ff.
74. *Nonaqueous Electrolytes Handbook*, Janz G. J., Tomkins R. P. T. (eds.). Academic Press, London, New York 1972—1973, Vol. 1, 2.
75. *Kortüm G.*, *Lehrbuch der Elektrochemie*. 5th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
76. *Salomon M.*, *Electrochemical Measurements*. In *Physical Chemistry of*

- Organic Solvent Systems, Covington A. K., Dickinson T. (eds.). Plenum Press, London, New York, 1973, Chapter 2, Part 2, p. 137ff.
77. *Sawyer D. T., Roberts J. L.*, Experimental Electrochemistry for Chemists. Wiley, New York, 1974, p. 167ff.
  78. *Kratochvil B., Yeager H. L.*, Conductance of Electrolytes in Organic Solvents. Fortschr. Chem. Forsch., 27, 1 (1972).
  79. *Fernández-Prini R.*, Conductance. In Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, Covington A. K., Dickinson T. (eds.), Plenum Press, London, New York, 1973, Chapter 5, Part 1, p. 525ff.
  80. *Strehlow H.*, Electrode Potentials in Non-Aqueous Solvents. In The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Lagowski J. J. (ed.), Academic Press, New York, London, 1966, Vol. I, p. 129ff.
  81. *Badoz-Lambling J., Cauquis G.*, Voltammetry in Non-Aqueous Solvents and Melts. In Electroanalytical Chemistry, Nürnberg H. W. (ed.), Vol. 10 in the series Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation (Reilley C. N., Murray R. W., eds.), Wiley-Interscience, London, 1974, p. 335—419 (обратите особое внимание на с. 397 и далее).
  82. *Blumrich K., Schwarz H., Winkler A.*, in Houben-Weyl-Müller Methoden der organischen Chemie. 4th edition, Thieme, Stuttgart 1959, Vol. 1/2, p. 887—942.
  83. *Stoye D., Lösemittel.* In Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie. 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, Vol. 16, p. 279ff. (физиологические свойства растворителей рассмотрены на с. 291 и далее).
  84. *Browning E.*, Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents. 2nd edition, Elsevier, Amsterdam, 1965.
  85. *Sax N. I.*, Dangerous Properties of Industrial Materials. 5th edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
  86. Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Lösemittel Merkblatt M 017 (1/85), Jedermann-Verlag Dr. Pfeffer, Heidelberg, Fed. Rep. Germany.
  87. *Lüpke N.-P. и др.*, Toxikologie. In Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Weise E. (ed.), 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, Vol. 6, p. 65ff.
  88. Hazards in the Chemical Laboratory. 4th edition, Bretherick L. (ed.). The Royal Society of Chemistry, London, 1986.
  89. *Duoe G., Fuchs O., Overbeck H.*, Lösemittel Hoechst. 6th edition, Hoechst AG, Frankfurt (Main), 1976, p. 107ff.
  90. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Threshold Limit Values for Chemical Substances in Workroom Air, adopted by ACGIH for 1984/85. Cincinnati, Ohio 45211, USA.
  91. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1987. Mitteilung XXIII, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
  92. Gesundheitsgefährliche Arbeitsstoffe — Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Henschler D. (ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1972—1984.
  93. *Meyer B.*, Low Temperature Spectroscopy. Elsevier, New York, 1971, p. 191ff.
  94. Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, Hallam H. E. (ed.), Wiley-Interscience, London, 1973, p. 45.
  95. *Cradock S., Hincliffe A. J.*, Matrix Isolation — A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species. Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
  96. Криохимия. — М.: Мир, 1979.
  97. *Stoye D.*, Lösemittel. In Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie. 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978, Vol. 16, p. 279—311.

98. *Gnamm H., Fuchs O.*, Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. 8<sup>th</sup> edition, Vol. I, II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1980.
99. Solvent Problems in Industry, Kakabadse G. (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, 1984.
100. *Barton A. F. M.*, Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
101. *Hildebrand J. H., Scott R. L.*, The Solubility of Nonelectrolytes. 3rd edition, Dover, New York, 1964.
102. *Snyder L. R.*, Solutions to Solution Problems. CHEMTECH, 9, 750 (1979); 10, 188 (1980).
103. *Godfrey N. B.*, Solvent Selection via Miscibility Numbers. CHEMTECH, 1972, 359; см. также *Vavruch I.*, Chemie für Labor und Betrieb, 35, 385 (1984).
104. *Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R.*, Purification of Laboratory Chemicals. 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1980.
105. Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities, Coetzee, J. F. (ed.), Pergamon Press, Oxford 1982; см. также *Pure Appl. Chem.*, 57, 634, 855, 860 (1985).
106. *Burfield D. R., Lee K.-H., Smithers R. H.*, J. Org. Chem., 42, 3060 (1977) (ацетонитрил, бензол, 1,4-диоксан).
107. *Burfield D. R., Gan G.-H., Smithers R. H.*, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28, 23 (1978); Chem. Abstr., 89, 12551f (1978) (обезвоживание с помощью молекулярных сит).
108. *Burfield D. R., Smithers R. H.*, J. Org. Chem., 43, 3966 (1978) (полярные апротонные растворители).
109. *Burfield D. R., Smithers R. H.*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 30, 491 (1980); Chem. Abstr., 94, 66822s (1981) (обезвоживание с помощью катионообменных смол).
110. *Burfield D. R., Smithers R. H., Tan A. S. C.*, J. Org. Chem., 46, 629 (1981) (амины).
111. *Burfield D. R., Smithers R. H.*, J. Chem. Educ., 59, 703 (1982) (диэтиловый эфир).
112. *Burfield D. R., Smithers R. H.*, J. Org. Chem., 48, 2420 (1983) (спирты).
113. *Burfield D. R., Hejter G. T., Koh D. S. P.*, J. Chem. Technol. Biotechnol. Part A, 34, 187 (1984); Chem. Abstr. 133117u (1984) (этанол).
114. *Burfield D. R.*, J. Org. Chem., 49, 3852 (1984) (обезвоживание с помощью сульфата кальция).
115. *Burfield D. R.*, J. Chem. Educ., 56, 486 (1979); *Burfield D. R., Goh E. H., Ong E. H., Smithers R. H.*, Gazz. Chim. Ital., 113, 841 (1983) (хлороформ).
116. *Burfield D. R., Smithers R. H.*, Chem. Ind. (London), 1980, 240 (хлороформ, диэтиловый эфир).
117. *Burfield D. R.*, J. Org. Chem., 47, 3821 (1982) (депероксирирование простых эфиров).
118. Sadtler Research Laboratories: Infrared Spectra Handbook of Common Organic Solvents. Philadelphia, USA, 1983.
119. *Baumann J. B.*, Solvent Selection for Recrystallization. J. Chem. Educ., 56, 64 (1979).
120. *Davey R. J.*, Solvent Effects in Crystallization Processes. Curr. Top. Mater. Sci., 8, 429 (1982); Chem. Abstr., 97, 154023z (1982).
121. *Bierne D., Smith S., Hoogenboom B. E.*, J. Chem. Educ., 51, 602 (1974).
122. *Baker J. T.*, Chemical Company: HPLC Solvent Reference Manual. Phillipsburg, New Jersey, USA, 1985.
123. *Majors R. E.*, Optimization of Solvent Composition in High Performance Liquid Chromatography, VIA, Varian Instrum. Appl., 13(1), 10 (1979); Chem. Abstr., 91, 9881z (1979).

124. *Энгельгардт Х.*, Жидкостная хроматография при высоких давлениях. — М.: Мир, 1980.
125. *Meyer V.*, Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie. 3<sup>rd</sup> edition. Diesterweg, Salle, Sauerländer, Frankfurt (Main) and Aarau 1984 (обратите особое внимание на с. 35 и далее).
126. *Kirchner J. C.*, Thin-Layer Chromatography, 2nd edition. In Techniques of Chemistry, Perry E. S., Weissberger A. (eds.), Vol. XIV, Wiley-Interscience, New York, 1978 (обратите внимание на с. 105 и далее, гл. V).
127. *Touchstone J. C.*, Practice of Thin-Layer Chromatography. 2nd edition, Wiley, New York, 1983; Techniques and Applications of Thin-Layer Chromatography, Touchstone J. C., Sherma J. (eds.), Wiley, New York, 1985.
128. *Gritzner G., Kuta J.*, Recommendations on Reporting Electrode Potentials in Nonaqueous Solvents. Pure Appl. Chem., **56**, 41 (1984).
129. Applications of Ion-Selective Electrodes in Nonaqueous and Mixed Solvents, Pungor E., Tóth K., Klatsmányi P. G., Izutsu K. (eds.), Pure Appl. Chem., **55**, 2029 (1983).
130. Safe Use of Solvents, Collings A. J., Luxon S. G. (eds.), Academic Press, London, New York, 1982.
131. *Sato A., Nakajima T.*, Metabolism and Toxicity of Organic Solvents. Tokishikoroji Foramu, **6**, 105 (1983); Chem. Abstr., **98**, 192777b (1983).
132. Solvents Safety Handbook, De Renzo D. J. (ed.). Noyes, Park Ridge, USA, 1986.
133. *Головня Р. В., Мишарина Т. А.*, Термодинамическая трактовка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии. Усп. химии, **49**, 171 (1980).
134. Commission of the European Communities: Organo-Chlorine Solvents — Health Risks to Workers. Royal Society of Chemistry, London, 1986.
135. Commission of the European Communities: Solvents in Common Use — Health Risks to Workers. Royal Society of Chemistry, London, 1988.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автопротолиз 103 и сл.  
Адамантил-2-тозилат, реакции замещения 348 и сл.  
Аденины, аминокиминная таутомерия 154 и сл.  
1-Азабицикло[2.2.2]октан, спектры флуоресценции 442  
3-Азидопиразиноксид, валентная изомерия 177 и сл.  
2-Азидотолуол, равновесие с триазолотетразолом 177 и сл.  
Азидоциклогептатриен, равновесие с азидом тропилия 80  
Азоалканы, (Z)-(E)-изомерия 253 и сл.  
Азобензолы, (Z)-(E)-изомерия 234 и сл., 370  
Азобисизобутиронитрил как инициатор радикальных реакций 386 и сл.  
— разложение 250  
Азометан, фотолиз 385 и сл., 388  
Азотетраминилоксиды, спектры ЭПР 458  
Азотетраминины, присоединение к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты 240  
[1,1']Азонорборнан, (Z)-(E)-изомерия 253  
Акрилонитрил, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
— полимеризация 322  
Активность оптическая, индуцированная 447  
Алкагест 20  
Алкены, изомеризация в присутствии оснований 330 и сл.  
4-Алкилазофтаолы-1, азо-гидразонная таутомерия 156  
Алкилирование в гексаметилфосфотриамиде 321  
N-Алкилпиридиний, сольволиз солей 208  
Алкины-1, ИК-спектры 451  
Алкоксиаллилвиниловые эфиры, перегруппировка *Кляйзена* 246  
Аллиламины, перегруппировка в пропениламины 330  
Аллил-S-метилксантат, перегруппировка 247  
Аллилтионбензоат, перегруппировка в аллилтиолбензоат 247  
Аллил(1-этилпропенил-1)малонитрил, перегруппировка Коупа 245  
Аллополяризация 346  
Альдегиды алифатические, ИК-спектры 451  
1-Аминобутан, влияние на спектры ЯМР  $^{205}\text{Tl}$  468  
— ПДК 625  
2-Аминобутанол-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
2-Аминоиндазол, спектры флуоресценции 442  
4-Амино-5-метилакридин, избирательное протонирование 162

- 4-Амино-N-метилфталимид как стандартное соединение 539
- 1-Аминопропанол-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- 7-Амино-4-трифторметилкумарин, спектры флуоресценции производных 438 и сл.
- 4-Аминофталимид, спектры флуоресценции 442
- 2-Аминоэтанол, автопротолиз 620
- акцепторное число 50
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- — полярности спектроскопические 518
- ПДК 625
- свойства 584
- Аммиак, автопротолиз 621
- ПДК 625
- Анализ главных компонентов 117 и сл.
- многомерный регрессионный 117 и сл.
- факторный 117 и сл.
- Ангидрид уксусный, автопротолиз 620
- — донорное число 46
- — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — кинетические 505
- — ПДК 625
- — свойства 585
- Анилин, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — ИК-спектры ацетона, метанола 450
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — растворимости 97
- свойства
- Анионы, амбидентные 341 и сл.
- амбифункциональные 341
- «голые» 340
- диметилсульфинильные 329
- нуклеофильность 307 и сл.
- — в газовой фазе 196 и сл.
- 1-(Антрил-9)-2,2,2-трифторэтанол, оптически активный 590
- Антрон-9, кето-енольная таутомерия 150
- Арабиноза, пиранозо-фуранозная таутомерия 157
- Арендiazоний, термическое разложение 361 и сл.
- 6-Ариламинонафталинсульфонаты-2, спектры флуоресценции 439 и сл.
- 3-Арил-1-метилиндены, озонолиз 390
- 1-Арилэтилтозилаты, сольволиз 350
- Аценафтен, сольватохромный эффект комплексов 418
- Аценафтилен, фотодимеризация в жидкокристаллических средах 382
- — — присутствии ПАВ 375
- Ацетамид, автопротолиз 620
- Ацетат, «голый» 340
- Ацетилацетон, енолизация 148
- кето-енольная таутомерия 143 и сл.
- Ацетилдибензоилметан, таутомерия 22
- 5-Ацетил-5-метил-1,3-диоксан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- 4-Ацетил-1-метилпиридинил как стандартное соединение 548
- спектры ЭПР 463 и сл.
- Ацетон, автопротолиз 621
- акцепторное число 50
- влияние на азогидразонную таутомерию 156
- — — алкилирование 337
- — — гидролиз метилпропионата 294
- — — (E)-(Z)-изомерию 172, 234



- — — ИК-спектры 450
- — — ионизацию неофилто-  
зилата 300
- — — кето-енольное равно-  
весие 143, 147
- — — конформационное  
равновесие 167
- — — металлотропную тау-  
томерию 159
- — — оптическое вращение  
кетолов 446
- — — присоединение  $O_2$  к  
2-метилпентену-2 242
- — — разложение перокси-  
кислот 255
- — — реакции  $S_E2$  220 и сл.
- — — —  $S_NAg$  218, 313
- — — —  $S_N2$  313
- — — — азосочетания 219  
и сл.
- — — — диметилкетена с  
енаминами 356
- — — — циклоприсоедине-  
ния 228
- — — реакцию *Дильса* —  
*Альдера* 279, 395
- — — — *Меншуткина* 209,  
286, 397
- — — — *Финкельштейна*  
196, 210
- — — сигматропные пере-  
группировки 247
- — — сольволиз 2-хлор-2-  
метилпропана 290
- — — спектры ЯМР 468
- — — — 3-диметиламино-  
акролеина 470
- — — — фенилацетилен  
476
- — — термолит триэтил-  
сульфонийбромид 208
- — — азосоединений 253
- — — фотодимеризацию  
циклопентенона 357
- — — 1,3-циклоприсоедине-  
ние 240
- — — электронные спектры  
408
- — — внутреннее и когезионное  
давление 95
- — — водный, параметры кинети-  
ческие 505
- — — донорное число 46
- — — как реакционная среда 608
- — — коэффициенты активности  
переноса ионов 324
- — — обезвоживание 592 и сл.
- — — основность 109
- — — параметр растворимости 97
- — — параметры  $A_i$ ,  $B_i$  576
- — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- — — *Гала* и *Мариа* 48
- — — *Драго* 51
- — — кинетические 505
- — — спектроскопические 519
- — — ПДК 625
- — — пороговая точка 600
- — — применение для перекри-  
сталлизации 612
- — — прозрачность в ИК-диапа-  
зоне 602
- — — свойства 316. 585
- — — спектры электронные 23
- — — ЯМР 469 и сл., 477, 604,  
606
- — — энергия сольватации ионов  
60
- Ацетонитрил, автопротолиз 621
- — — акцепторное число 50
- — — влияние на внутримолеку-  
лярный перенос водорода  
161
- — — — декарбокислирование  
304
- — — — диспропорционирова-  
ние радикалов 180
- — — — диссоциацию «гекса-  
фенилэтана» 280
- — — — трифенилхлормета-  
на 79

- — — (Z)-(E)-изомерию 172
- — — ИК-спектры 450
- — — конротаторную циклизацию 247
- — — конформационное равновесие 167, 169
- — — лактам-лактимную таутомерию 152
- — — нитрон-гидроксил-аминную таутомерию 155
- — — оптическое вращение кетолов 446
- — — перегруппировку *Вагнера* — *Меервейна* 208
- — — — *Кляйзена* 246
- — — радикальное присоединение 267
- — — разложение перокси-кислот 255
- — — реакции  $S_E2$  220
- — — —  $S_N2$  294, 313
- — — —  $S_NAg$  313
- — — диметилкетена с енаминами 356
- — — радикалов 261
- — — циклоприсоединения 228
- — — реакцию азосочетания 219 и сл.
- — — — *Виттига* 243
- — — — *Дильса* — *Альдера* 239, 395
- — — енового синтеза 241
- — — — *Меншуткина* 286
- — — — тетрацианэтилена с гомофураном 356
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290
- — — спектры 3-диметил-аминоакролеина 426
- — — — КД кетонов 445
- — — — флуоресценции 438, 441
- — — — ЭПР 461
- — — — ЯМР 469, 477
- — — термическое декарбок-силирование 256
- — — термоллиз 236, 273
- — — фотодимеризацию циклопентенона 357
- — — фотоокисление 359
- — — 1,3-циклоприсоединение 240
- — — электронные спектры 407 и сл., 418, 433, 435
- — — внутреннее и когезионное давление 95
- — — донорное число 46
- — — как реакционная среда 608
- — — коэффициенты активности переноса ионов 324
- — — обезвоживание 592 и сл.
- — — основность 109
- — — параметр *Галя* и *Мариа* 48
- — — растворимости 97
- — — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — — *Драго* 51
- — — кинетические 505
- — — полярности спектроскопические 519
- — — ПДК 625
- — — пороговая точка 600
- — — применение для перекристаллизации 612
- — — прозрачность в ИК-диапазоне 602
- — — реакция с гидроксид-ионом 202
- — — свойства 318, 584
- — — спектры ЯМР 604, 606
- — — энергия сольватации ионов 60
- Ацетофенон, влияние на реакцию *Меншуткина* 286
- — — внутреннее и когезионное давление 95
- — — ИК-спектры 451
- — — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — свойства 585

- Ациламинилокисды, спектры — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290  
 ЭПР 458 — — — спектры флуоресценции 441  
 Ацитность 575 — — — — ЭПР 459  
 — — — — ЯМР 468, 469, 470, 477  
 — — — — фенилацетилена 476  
 — — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153  
 — — — термолиз ди-трет-бутилпероксида 270  
 — — — с декарбоксилированием 256  
 — — — фотодимеризацию циклопентенона 357  
 — — — фотохлорирование 263  
 — — — фрагментацию бензолдиазоарилсульфидов 361  
 — — — эпоксицирование алкенов 223 и сл.  
 — — — внутреннее и когезионное давление 95  
 — — — как реакционная среда 608  
 — — — обезоживание 592 и сл.  
 — — — параметр растворимости 97  
 — — — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576  
 — — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542  
 — — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 — — — Драго 51  
 — — — кинетические 505  
 — — — полярности спектроскопические 520  
 — — — пороговая точка 600  
 — — — применение для перекристаллизации 612  
 — — — прозрачность в ИК-диапазоне 602  
 — — — свойства 586  
 — — — токсичность 625 и сл.  
 — — — химические сдвиги  $^1H$  и  $^{13}C$  604, 606  
 — — — электронные спектры 406  
 Бензолдиазоарилсульфиды,
- Базитность 575  
 Баскетан, изомеризация в солевом расплаве 92  
 Бензилмоноимины, конформационное равновесие 169  
 Бензилцианид, донорное число 46  
 3-Бензоилкамфора, кето-енольное равновесие 146 и сл.  
 Бензол, акцепторное число 50  
 — влияние на азо-гидразонную таутомерию 156  
 — — — (Z)-(E)-таутомерию 172, 234  
 — — — ИК-спектры 450  
 — — — кето-енольное равновесие 143  
 — — — конформационное равновесие 167, 169  
 — — — металлотропную таутомерию 159  
 — — — оптическое вращение кетолов 446  
 — — — перегруппировку *Кляйзена* 246  
 — — — присоединение  $O_2$  к 2-метилпентену-2 242  
 — — — радикальное диспропорционирование 268  
 — — — присоединение 267  
 — — — разложение пероксикислот 255  
 — — — реакции  $S_NAg$  218  
 — — — диметилкетена с енаминами 356  
 — — — — термолиза 233  
 — — — реакцию *Виттига* 243  
 — — — — *Дильса—Альдера* 194, 237, 279  
 — — — — *Меншуткина* 286, 397

- фрагментация 360 и сл.
- Бензолексид, валентная изомерия 178
- Бензонитрил, акцепторное число 50
- влияние на радикальное диспропорционирование 268
- — — реакции циклоприсоединения 228
- — — реакцию *Меншуткина* 209, 286
- донорное число 46
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — — полярности спектроскопические 519
- пороговая точка 600
- свойства 585
- Бензо[а]пирен, спектры флуоресценции 442
- n*-Бензосемихинон, спектры ЭПР 458, 459, 461
- Бензофенон, ИК-спектры 451
- электронные спектры 432 и сл.
- Бензо[*g*]хинолин, спектры флуоресценции 442
- n*-Бензохинон, сольватация 180
- син*-Биманы, спектры флуоресценции 442
- 2, 2'-Бипиридинтетракарбонилвольфрам(0), сольватохромный эффект 419
- Бис(2 - гидроксизтил)сульфон, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- 1, 4-Бис(диметиламино)-2,3-диметоксибутан, оптически активный, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  531
- — — свойства 589
- 1, 2-Бис(метоксикарбонил)-3,4-бис(2-нафтил)циклобутан, раскрытие кольца 357 и сл.
- Бис(пентакарбонилвольфрам)-пиразин, сольватохромный эффект 419
- Бора трифторид, параметры *Драго* 51
- 1-Бромадамантан, сольволиз 207, 504 и сл.
- Бромацетат-анион, реакция с тиосульфатами 295
- Бромбензол, влияние на [2+2]циклоприсоединение 242
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — полярности спектроскопические 520
- свойства 586
- 1-Бромбутан, реакция с азидионом 293, 294
- — — феноксидом калия 340
- 1-Бром-*n*-гексадекан как стандартное соединение 553
- 2-Бром-2-метилпропан, ацетоллиз 300
- Бромформ, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- пороговая точка 600
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- спектры ЯМР 484, 604, 606
- 3-Бромпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- 1-Бромпропан, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- 2-Бромпропан, влияние давления на сольволиз 397
- N*-Бромсукцинимид, селективность реакцией 265
- 11-Бромундецилтозилат, селективное восстановление 364 и сл.
- Бромциклогексан, влияние на реакцию *Меншуткина* 286
- Бромэтан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- n*-Бутан, ПДК 625
- Бутандиол-1,2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- Бутандиол-1,3 оптически ак-

- тивный, свойства 589  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 Бутандиол-1,4, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 Бутандиол-2,3, оптически активный, свойства 589  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 Бутанол-1, автопротолиз 621  
 — акцепторное число 50  
 — влияние на разложение пероксикислот 255  
 — — — реакцию *Дильса — Альдера* 279  
 — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290  
 — — — спектры ЭПР 459  
 — — — электронные спектры бензофенона 433  
 — внутреннее и когезионное давление 95  
 — параметр растворимости 97  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 — — полярности спектроскопические 518  
 — ПДК 625  
 — пороговая точка 600  
 — свойства 584  
 — сольвофобность 502  
 Бутанол-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 — свойства 584  
*трет*-Бутанол, автопротолиз 621  
 — акцепторное число 50  
 — влияние на внутримолекулярный перенос электронов 164  
 — — — дегидрохлорирование 363  
 — — — (Z)-(E)-изомерию 176  
 — — — реакцию *Дильса — Альдера* 279  
 — — — — *Кляйзена* 343  
 — — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153  
 — — — фотохлорирование 263  
 — внутреннее и когезионное давление 95  
 — как реакционная среда 608  
 — обезвоживание 592 и сл.  
 — параметр растворимости 97  
 — параметры  $A_i$ ,  $B_i$  576  
 — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda^*$  542  
 — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 — — кинетические 505  
 — — полярности спектроскопические 519  
 — ПДК 625  
 — свойства 585  
 Бутанон-2, автоокисление 262  
 — автопротолиз 621  
 — влияние на ИК-спектры дихлорэтилена 449  
 — — — реакцию *Меншуткина* 286  
 — донорное число 46  
 — обезвоживание 592 и сл.  
 — параметры  $A_i$ ,  $B_i$  576  
 — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — ПДК 625  
 — свойства 585  
 Бутанонитрил, донорное число 46  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
*трет*-Бутиламин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
*трет*-Бутиламинилоксид, спектры ЭПР 460  
 3 - *трет*-Бутиламинопропеналь, (Z)-(E)-изомерия 175  
*n*-Бутилацетат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 — ПДК 625  
 — пороговая точка 600  
 — прозрачность в ИК-диапазоне 602  
*трет*-Бутилбензол, влияние на (Z)-(E)-изомерию 172  
*трет*-Бутилгептафторбутират, реакции замещения 348 и сл.  
 — сольволиз 506  
*трет* - Бутилгептафторперокиси-

- бутират, разложение 362  
*трет*-Бутилгидропероксид, ИК-спектры 451  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530  
*трет*-Бутилгипохлорит как хлорирующий агент 265 и сл.  
*н*-Бутилмалоновый эфир, алкилирование 336 и сл.  
*трет*-Бутилметилсульфоний, сольволиз солей 208  
*трет*-Бутилоксикарбонил-1-этилпиридинийодид как стандартное соединение 517  
 2-*трет*-Бутилперокси-2-метилпропионовая кислота, разложение 234  
*трет*-Бутилпероксиформиат, термоллиз 233 и сл.  
*трет*-Бутилпиколил-2-кетон, кето-енольная таутомерия 150 и сл.  
*н*-Бутилпиридиния тетрахлорборат как растворитель 92  
*н*-Бутилстеарат смектический, влияние на изомеризацию  $N,N'$ -диацетилиндиго 378  
 — — — фотолиз гептадецилфенилкетона 380  
 3-*трет*-Бутил-4-фенилоксетанон-2, декарбоксилирование 230  
*трет*-Бутил-2-фенилтиобензоат, термоллиз 257  
 2-(*трет*-Бутил)фенол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 4-(*н*-Бутил)фенол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 4-Бутиролактон, акцепторное число 50  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 2-(*н*-Бутокси)этанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 Вербенен, присоединение к тетрацианэтилену 227  
 Вещества поверхностно-активные 72, 370  
 — растворенные, определение 24  
 Взаимодействия гидрофобные 53 и сл.  
 — диполь-дипольные 32 и сл., 96  
 — диполь-индуцированный диполь 33 и сл.  
 — дисперсионные 34 и сл., 56, 96, 420 и сл.  
 — ДЭП/АЭП 41 и сл.  
 — ион-дипольные 31 и сл.  
 — мгновенный диполь — индуцированный диполь 34 и сл.  
 — ориентационные 32 и сл.  
 — поляризационные 56  
 — сольвофобные 52 и сл., 370 и сл.  
 — электростатические 56  
 Винацетат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 Винилхлорид, получение в солевом расплаве 91 и сл.  
 Вода, автопротолиз 620  
 — влияние на внутримолекулярный перенос электронов 164  
 — — — ИК-спектр ацетона 450 и сл.  
 — — — ионизацию неофилтозилата 300  
 — — — декарбоксилирование 304  
 — — — диспропорционирование радикалов 180  
 — — — кето-енольное равновесие 143  
 — — — лактам-лактимную таутомерию 152  
 — — — оптическое вращение  $\alpha$ -хлоркетонов 447  
 — — — пиранозно-фуранозную таутомерию 157  
 — — — реакции  $S_N2$  301, 313

- — — —  $S_NAr$  313
- — — — присоединения 222
- — — реакцию Кляйзена 343
- — — Финкельштейна 195, 210
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 206 и сл., 269, 290
- — — спектры 3-диметиламиноакролеина 426
- — — — флуоресценции производных кумарина 438
- — — — ЭПР аминилоксидных радикалов 459
- — — — 4-ацетил-1-метилпиридинила 463 и сл.
- — — — бензосемихинона 461
- — — — ЯМР 468, 469, 470
- — — электронные спектры бензофенона 433
- — — — 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридинию-1)феноксида 408
- — — — 4-[2-(1-метилпиридинию-4)этил]фенолята 425 и сл.
- — — — пиперидиноксильных радикалов 435
- — — — 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида 418
- внутреннее и когезионное давление 95
- жидкая, структура 25 и сл.
- как реакционная среда 610
- модель «мерцающего кластера» 25
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  531
- — Драго 51
- — полярности кинетические 505
- — — спектроскопические 518
- «полимерная» 25
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- свойства 584
- сольвофобность 502
- спектры ЯМР 477
- тяжелая, автопротолиз 620
- — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  531
- — свойства 401
- Высаливание 64 и сл.
- Галогеналканы, ИК-спектры 451 и сл.
- 2-Галоген-2-метилпропаны, сольволиз 216, 297
- Галогенциклогексаноны, конформационное равновесие 170
- Галотан, механизм анестезирующего действия 41
- Галохромия 536
- n*-Гексадекан, сольвофобность 502
- Гексаметилбензол, спектры флуоресценции комплексов 442
- Гексаметилфосфотриамид, автопротолиз 620
- акцепторное число 50
- влияние на алкилирование 337
- — — декарбоксилирование 304
- — — разложение солей диазония 361 и сл.
- — — реакции  $S_N2$  294, 313
- — — —  $S_NAr$  313
- — — — азосочетания 219 и сл.
- — — —  $\alpha$ -енонов с нуклеофилами 347

- — — азосочетания 219 и сл.
- — — спектры ЭПР натрий-флуоренона 461 и сл.
- — — хемоселективность реакций 366
- дипольный момент 32
- донорное число 45 и сл.
- как реакционная среда 609
- коэффициент активности переноса ионов 324
- обезвоживание 594 и сл.
- основность 109
- параметры  $A_j, B_j$  576
- —  $\alpha, \beta, \pi^*$  542
- —  $E_T(30), E_T^N$  530
- — *Гала* и *Мариа* 48
- — *Драго* 51
- — полярности спектроскопические 519
- свойства 320, 585
- токсичность 625 и сл.
- химические сдвиги 604, 606
- энергия сольватации ионов 60
- n**-Гексан, акцепторное число 50
- влияние на (Z)-(E)-изомерию 172, 234
- — — ИК-спектры 449 и сл.
- — — реакции циклоприсоединения 230
- — — реакцию *Виттига* 243
- — — *Меншуткина* 209, 286, 397
- — — спектры КД кетонов 445
- — — флуоресценции 441
- — — ЯМР 468
- — — термолит диазенов 254
- — — электронные спектры бензофенона 433
- — — — пиперидоксильных радикалов 435
- — — эпексидирование алкенов 223 и сл.
- внутреннее и когезионное давление 95
- как стандартный растворитель в ЯМР 466
- параметр растворимости 97
- параметры  $\alpha, \beta, \pi^*$  542
- —  $E_T(30), E_T^N$  524
- — кинетические 506
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 613
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 587
- Гексанол-1, параметры  $E_T(30), E_T^N$  525
- Гексанол-2, параметры  $E_T(30), E_T^N$  527
- Гексафторацетон, спектры ЯМР 606
- Гексафторбензол, индуцируемый химический сдвиг 480 и сл.
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  525
- Гексафторпропанол-2, влияние на ИК-спектры камфоры 453
- — — разложение солей диазония 361 и сл.
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  525
- — *Драго* 51
- Гексин-1, присоединение брома 222
- n**-Гептадецилфенилкетон, фотолит 379 и сл.
- n**-Гептан, влияние на ИК-спектры камфоры 453
- — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153
- — — термолит 233
- параметры  $A_j, B_j$  576
- —  $\alpha, \beta, \pi^*$  542
- —  $E_T(30), E_T^N$  524



- ПДК 625  
 — пороговая точка 600  
 — свойства 587  
 Гептанол-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 Гептанол-2 оптически активный, свойства 589  
 Гептанол-3 оптически активный, свойства 589  
 Гептанон-4, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 Гидратация отрицательная 64  
 4-Гидроксиазобензол, электронные спектры 23  
 1-Гидроксibenзотриазол, таутомерия 155  
 1-Гидроксibутадиен, реакция с акролеином 237  
 2-Гидроксигвайазулен, кетонольное равновесие 149 и сл.  
 6-Гидрокси-4,8-диметилазулен, кетонольное равновесие 150  
 (S)-5-Гидрокси-1,7-дифенилгептанон-3, оптическое вращение 446 и сл.  
 9-Гидроксиметилантрацен, реакция с N-этилмалеимидом 372 и сл.  
 2-(Гидроксиметил) тетрагидрофуран, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 2-(Гидроксиметил)фуран, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 5-Гидроксипентанон-2, таутомерия 157  
 2-Гидроксипиридины, таутомерия 151 и сл.  
 4-Гидроксипиридины, таутомерия 151 и сл.  
 (2-Гидроксифениламино)фосфоран, таутомерия 158  
 4-(3-Гидроксифенил)бутилтозилат, внутримолекулярное замещение 350 и сл.  
*n*-Гидрохинон, сольватация 180  
 Глимы 336 и сл., 338 и сл.  
 Глицерин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 — пороговая точка 600  
 — прозрачность в ИК-диапазоне 602  
 Глицерина триацетат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 Гомоморфизм 540  
 График *Беллами* — *Халлама* — *Уильямса* 454  
 Давление внешнее, влияние на скорость реакций 235, 345, 390 и сл.  
 — — — электронные спектры 517  
 — внутреннее и когезионное 94 и сл., 275 и сл., 551  
 Дебромирование 364  
 Дегидробромирование 364  
 Дегидрогалогенирование, катализ фторид-анионом 332  
 Дейтерохлороформ, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
*транс*-Декалил-9-пероксибензоат, перегруппировка 258  
*транс*-Декалил-9-пероксифенилацетат, термолиз 258  
 Декалин, влияние на конформационное равновесие 167  
 — — — термическое декарбонксилирование 230  
 — — — термические перегруппировки 249  
 — — — фотолиз диацидпероксидов 388  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 — — кинетические 506  
 — пороговая точка 600  
 — свойства 587  
*транс*-Декалинола-9 пероксифенилацетат, термолиз 362  
*n*-Декан, влияние на реакции термолиза 248

- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 Деканол-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 Декатетраен-2,4,6,8, циклизация 247  
 1,4-Диазабицикло[2.2.2]октан, в реакции *Меншуткина* 285, 287  
 1,1-Диазены, термолиз 254  
 Диазодиметилмалонат, присоединение к диэтиламинопропину 240  
 Диазодифенилметан, присоединение к алкенам 396  
 — — — тетрацианэтилену 514 и сл.  
 — реакция с бензойной кислотой 565 и сл., 570 и сл.  
 Диазометан, присоединение к основаниям *Шиффа* 240  
 Диалкилкарбонаты, ИК-спектры 451  
 1,2-Диаминоэтан, автопротолиз 620  
 — акцепторное число 50  
 — влияние на спектры ЯМР 468  
 — обезвоживание 592 и сл.  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 — ПДК 625  
 — свойства 585  
 Диастереоселективность 366 и сл.  
 N,N'-Диацетилиндиго, *цис-транс*-изомерия 235  
 Диацетилпероксид, термолиз в газовой фазе и в растворе 193, 387  
 Диацилпероксиды, фотолиз 388  
 Дибензилпероксидкарбонат, разложение 362  
 2,3-Дибензоил-1-бензилазириндин, (Z)-(E)-изомерия 176  
 Дибензоилпероксид, разложение 251  
 1,2-Дибромбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 1,3-Дибромбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 Дибромметан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 2,5-Дибром-1-метилбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 1,2-Дибром-1-(4-нитрофенил)-2-фенилэтан, дебромирование 364  
 1,2-Дибромпропан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 1,2-Дибромэтан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 Ди-*трет*-бутиламинилоксид, ИК- и ЭПР-спектры 459, 460, 461  
 2,6-Ди-*трет*-бутил-4-изопропилфеноксил, диспропорционирование 267 и сл.  
 Ди-*трет*-бутилпероксид, термолиз 193  
 — — параметры активации 270  
 2,6-Ди-*трет*-бутилпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 Ди-*трет*-бутилтиокетон, присоединение к азометинам 243  
 Дигалогендиглогексаны, конформационное равновесие 170  
 2,3-Дигидро-4-метил-4H-пирен, фотоокисление 359  
 Диглим, влияние на дибромирование 364  
 Диизобутирилпероксид, разложение 251  
 Диизопропиламин, обезвоживание 594 и сл.  
 N,N-Диизопропилцианамид, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 Диiodметан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 2,2-Димезитилэтенол 146  
*цис*-2,2'-Диметил[2,2']азопропан, термолиз 253

- 3-Диметиламиноакролеин, спектры ЯМР 426, 470 и сл., 484
- 4-(N,N-Диметиламино)бензонитрил, спектры флуоресценции 439, 440
- 4-Диметиламинобензофенон, как сольватохромный индикатор 540
- цис*-4-(Диметиламино)-4'-нитроазобензол, (Z)-(E)-изомерия 234 и сл.
- 5-Диметиламинопентадиен-2,4-аль-1 как стандартное соединение 537  
— спектры 430
- 3-Диметиламинопропиналь, присоединение к азириди-ну 224
- 1-Диметиламино-1-фенилэтан оптически активный, свойства 589
- N,N-Диметиланилин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- N,N-Диметилацетамид, автопротолиз 621  
— акцепторное число 50  
— влияние на спектры ЭПР 461  
— донорное число 46  
— параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
— — *Драго* 51  
— — полярности спектроскопические 519  
— ПДК 625  
— свойства 317, 585
- N,N-Диметилбензамид, спектры ЯМР 470
- Диметилбензол, ПДК 626
- 1,3-Диметилбензол, пороговая точка 600  
— прозрачность в ИК-диапазоне 602
- 1,4-Диметилбензол, влияние на фотохлорирование 263  
— параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- свойства 586
- 2,6-Диметил-*n*-бензохинон как диенофил 373
- 2,3-Диметилбутан, фотохлорирование 262 и сл.
- 3,3-Диметилбутанон-2, донорное число 46  
— параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
— свойства 585
- 1,3-Диметилгексагидропиримидинон-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
— свойства 585
- 2,6-Диметилгептанон-4, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
— ПДК 625  
— свойства 586
- 1,3-Диметилимидазолидинон-2, параметр *Галя* и *Мариа* 48  
— параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
— свойства 317, 585
- Диметилкарбонат, влияние на реакцию *Дильса* — *Альдера* 395  
— параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- Диметилкетен, реакции с енаминами 229, 355 и сл.
- N,N-Диметил-4-нитроанилин как сольватохромный индикатор 545 и сл.
- 2,3-Диметилпентан оптически активный, свойства 589
- 2,4-Диметилпентанол-3, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- 2,4-Диметилпентанон-3, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
— свойства 586
- 2,6-Диметилпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- 3,4-Диметилпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- N,N-Диметилпропиленмочевина, свойства 318
- Диметилсульфоксид, автопротолиз 621  
— акцепторное число 50

- влияние на дегидрохлорирование 363
- — — декарбоксилирование 304
- — — (Z)-(E)-изомерию 176
- — — ИК-спектры 450
- — — имин-енаминную таутомерию 154
- — — ионизацию неофилтозилата 300
- — — кето-енольное равновесие 143
- — — конформационное равновесие 167
- — — оптическое вращение  $\alpha$ -хлоркетонов 447
- — — присоединение  $O_2$  к 2-метилпентену-2 242
- — — радикальное присоединение 267
- — — разложение солей диазония 361 и сл.
- — — рацемизацию 2-метил-3-фенилпропionитрила 330
- — — реакции  $S_NAg$  218, 313
- — — —  $S_N2$  294, 313
- — — — азосочетания 219 и сл.
- — — — замещения холестерилтозилата 348
- — — реакцию *Кляйзена* 343 и сл.
- — — — *Меншуткина* 286
- — — спектры 3-диметиламиноакролеина 426
- — — — ЭПР аминилоксидных радикалов 459
- — — — — 4-ацетил-1-метилпиридинила 463 и сл.
- — — — бензосемихинона 461
- — — — натрийфлуорена 461 и сл.
- — — — ЯМР 468, 470, 483
- — — фрагментацию бензолдиазоарилсульфидов 361
- — — электронные спектры бензофенона 433
- — — донорное число 46
- — — ИК-спектры 451
- — — как реакционная среда 609
- — — коэффициенты активности переноса ионов 324
- — — обезвоживание 594 и сл.
- — — основность 109
- — — параметр *Гала* и *Мариа* 48
- — — растворимости 97
- — — параметры  $A_j, B_j$  576
- — —  $\alpha, \beta, \pi^*$  542
- — —  $E_T(30), E_T^N$  530
- — — *Драго* 51
- — — кинетические 505
- — — полярности спектроскопические 519
- — — пороговая точка 600
- — — свойства 318, 584
- — — спектры ЯМР 604, 606
- — — энергия сольватации ионов 60
- S,S-Диметилсульфоксимин, свойства 319
- Диметилсульфон, свойства 319
- 2,5-Диметилтетрагидрофуран, параметры  $E_T(30), E_T^N$  527
- N,N-Диметилтиобензамид-S-оксид как стандартное соединение 538
- N,N-Диметилтиоформамид, акцепторное число 50
- — — параметры  $E_T(30), E_T^N$  528
- 2,4-Диметилфенол, параметры  $E_T(30), E_T^N$  526
- Диметилфталат, параметры  $E_T(30), E_T^N$  528
- Диметилформамид, автопротониз 621
- — — акцепторное число 50
- — — влияние на алкилирование 337
- — — диспропорционирование радикалов 180
- — — ИК-спектры 449 и сл.

- — — ионизацию неофилтозилата 300
- — — конформационное равновесие 167
- — — реакции  $S_N2$  294, 313
- — — —  $S_NAg$  218, 313
- — — азосочетания 219 и сл.
- — — — дебромирования 364
- — — — енового синтеза 241
- — — — замещения холестерилтозилата 348
- — — — пиридинильных радикалов 261
- — — — циклоприсоединения 242
- — — реакцию *Виттига* 243
- — — — *Кляйзена* 343
- — — — *Меншуткина* 286
- — — — *Финкельштейна* 196
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290
- — — спектры ЭПР 459, 461
- — — — ЯМР 468, 469, 470, 476
- — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153
- — — фотохлорирование 263
- — — электронные спектры бензофенона 433
- донорное число 46
- ИК-спектры 451
- как реакционная среда 609
- коэффициенты активности переноса ионов 324
- обезвоживание 594 и сл.
- основность 109
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- — растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 519
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 317, 585
- спектры ЯМР
- энергия сольватации ионов 60
- N,N-Диметилцианамид, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- 5,5-Диметилциклогександион-1,3, кето-енольное равновесие 143 и сл.
- 1,2-Диметоксибензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- 2,3-Диметоксибутан оптически активный, свойства 589
- Диметоксиметан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- 1,2-Диметоксиэтан, акцепторное число 50
- влияние на алкилирование 336 и сл.
- — реакцию *Дильса* — *Альдера* 239
- —  $\alpha$ -енонов с нуклеофилами 347
- — — *Кляйзена* 343 и сл.
- — — стереоселективность реакций 367
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 592 и сл.
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 520
- свойства 586
- спектры ЯМР 604, 606
- 4,4'-Динитrostильбен, получение 332 и сл.
- 1,4-Диоксан, акцепторное число 50
- влияние на ИК-спектры 450
- — кето-енольное равновесие 143
- — — оптическое вращение кетолов 446

- — — перегруппировку Коу-на 245
- — — присоединение брома к стильбенам 354
- — — разложение солей диазония 361 и сл.
- — — реакции  $S_N2$  302
- — — присоединения 222
- — — реакцию Дильса — Альдера 279
- — — — енового синтеза 241
- — — — Кляйзена 343
- — — — Меншуткина 286
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290
- — — спектры КД кетонов 445
- — — — ЯМР 468, 470, 476, 483
- — — стереоселективность реакций 367
- — — фотохлорирование 263
- — — циклоприсоединение 240
- — — электронные спектры 407 и сл.
- — — эпексидирование алкенов 223 и сл.
- давление, внутреннее и когезионное 95
- донорное число 46
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 594 и сл.
- основность 109
- параметр Гала и Мариа 48
- растворимости 97
- параметры  $A_i$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- спектры ЯМР 604, 606
- 1,3-Диоксолан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- 1,3-Диоксоланон, свойства 319
- Дипольный момент, индуцированный 33 и сл.
- Диссоциация 73 и сл.
- $N,N'$ -Дистеароиллиндого, (Z)-(E)-изомерия 378
- Дифениламинилоксид, спектры ЭПР 460
- 2,3-Дифенилбутанол, стереоселективное образование 366 и сл.
- Дифенилдиазометан, присоединение к диметилфумарату 240
- Дифенилкетен, присоединение к стиrolу 242
- Дифенилкетон, влияние на реакции термолита 248
- 1-Дифенилметилен-4-трифенилметилциклогексадиен-2,5, диссоциация 278 и сл.
- 2,6-Дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридино-1)феноксид, электронные спектры 407 и сл.
- Дифенилциклопропилкарбиниллитий, изомеризация 179
- 8,8-Диформилгептафульвен, валентная изомерия 178
- Дифторалкены, спектры ЯМР 485
- 1,2-Дифторбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- 1,3-Дифторбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- 1,4-Дифторбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- 2,6-Дифторпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- 1,2-Дихлорбензол, влияние на

- реакции циклоприсоединения 242
- — — реакцию *Дильса — Альдера* 237
  - — — *Меншуткина* 209
  - — — термические перегруппировки 249
  - как реакционная среда 609
  - параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
  - — полярности спектроскопические 520
  - свойства 586
  - 1,3-Дихлорбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
  - Дихлордифторметан, спектры ЯМР 606
  - Дихлорметан, акцепторное число 50
  - влияние на внутримолекулярный перенос водорода 161
  - — — декарбоксилирование 304
  - — — диссоциацию трифенилхлорметана 79
  - — — (Z)-(E)-изомерию 172, 234
  - — — ИК-спектры 449 и сл.
  - — — кето-енольное равновесие 143
  - — — конформационное равновесие 167
  - — — реакции  $S_E2$  220 и сл.
  - — — присоединения 223
  - — — радикалов 261
  - — — циклоприсоединения 230
  - — — реакцию *Дильса — Альдера* 279, 395
  - — — *Меншуткина* 286
  - — — тетрацианэтилена с гомофураном 356
  - — — спектры флуоресценции 441
  - — — ЭПР 459
  - — — ЯМР 468, 477
  - — — фотодимеризацию циклопентенона 357
  - — — эпоксидирование алкенов 223 и сл.
  - внутреннее и когезионное давление 95
  - как реакционная среда 608
  - обезвоживание 592 и сл.
  - параметр *Гала и Мариа* 48
  - параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
  - —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
  - —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
  - — кинетические 505
  - — полярности спектроскопические 519
  - ПДК 625
  - пороговая точка 600
  - применение для перекристаллизации 612
  - прозрачность в ИК-диапазоне 602
  - свойства 585
  - спектры ЯМР 604, 606
  - 1,3-Дихлорпропан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
  - мезо*-3,4-Дихлор-2,2,5,5-тетраметилгексан, дегидрохлорирование 363
  - 1,1-Дихлорэтан, влияние на реакцию *Меншуткина* 209, 286
  - параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
  - — полярности спектроскопические 519
  - ПДК 625
  - свойства 585
  - фотохлорирование 265
  - 1,2-Дихлорэтан, акцепторное число 50
  - внутреннее и когезионное давление 95
  - влияние на внутримолекулярный перенос водорода 161
  - — — диссоциацию трифенилхлорметана 79

- — — металлотропную тау-томерию 159
- — — реакцию *Дильса — Альдера* 395
- — — — енового синтеза 241
- — — — *Меншуткина* 209, 286
- — — спектры ЯМР 477
- — — электронные спектры бензофенона 433
- донорное число 45 и сл.
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 592 и сл.
- параметры  $A_j, B_j$  576
- —  $E_T(30), E_T^N$  524
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 519
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 585
- спектры ЯМР 604, 606
- 1,1-Дихлорэтилен, ИК-спектры 448 и сл.
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  524
- ПДК 625
- свойства 625
- 1,2-Дихлорэтилен, влияние на электронные спектры 418
- (Z)-(E)-изомерия 174 и сл.
- параметры полярности спектроскопические 519
- ПДК 625
- Дициклогексил[18]краун-6 в реакциях алкилирования 336, 340
- Диэтилаллилизопропенилмалонат, перегруппировка Коупа 245
- Диэтиламин, акцепторное число 50
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  529
- ПДК 625
- свойства 586
- 7-Диэтиламино-4-трифторметилкумарин, спектры флуоресценции 438 и сл.
- N,N-Диэтилацетамид, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- донорное число 46
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  528
- Диэтиленгликоль, диметилловый эфир, акцепторное число 50
- — — параметры  $E_T(30), E_T^N$  526
- — — свойства 584
- Диэтилкарбонат, донорное число 46
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  528
- свойства 586
- N,N-Диэтил-3-нитроанилин как сольватохромный индикатор 540
- N,N-Диэтил-4-нитроанилин как стандартное соединение 540
- Диэтилоксалат, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- 1,4-Диэтилпиридиний, спектры ЯМР 467
- Диэтилсульфид, параметры *Драго* 51
- Диэтилтарtrat оптически активный, свойства 589
- N,N-Диэтилформамид, донорное число 46
- N,N-Диэтилцианамид, параметры  $E_T(30), E_T^N$  528
- n-Додекан, параметры  $E_T(30), E_T^N$  524
- Додеканол-1, параметры  $E_T(30), E_T^N$  526
- Додециламмонийпропионат как солюбилизатор 72
- $\alpha$ -Еноны, реакция с нуклеофилами 347



- Жидкости надкритические**, как реакционная среда 399 и сл.
- Зависимости внутермодинамические** 490  
— линейные между энергиями *Гиббса* 328, 486 и сл., 551  
— — энергии сольватации 541, 567 и сл.
- Закон действующих масс** 125  
— *Рауля* 65
- Иатрохимия** 21
- Изомерия валентная** 177 и сл.  
— пространственная 172, 174, 176, 234 и сл., 378
- Изооктан**, влияние на фрагментацию бензолдиазоарилсульфонов 361
- Изопрен**, реакция с малеиновым ангидридом 395
- Изопропилметилфенолы**, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- 2-Изопропил-5-метокси-1,3-диоксан**, конформационное равновесие 496
- Изопропилнитрит**, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- 4-Изопропилпиридин**, реакция с изопреном 331
- 2-Изопропилфенол**, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- Имидазолпентацианоферрат-(III)**, сольватохромный эффект 419
- Имины**, (Z)-(E)-изомерия 370
- Инданон-1**, получение в солевом расплаве 92  
— производные, спектры флуоресценции, 442
- Индекс валентной молекулярной связности** 101 и сл.  
— удерживания 552
- Иод**, параметры *Драго* 51
- Иодбензол**, влияние на реакцию *Меншуткина* 286  
— — — фотохлорирование 263  
— параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
— свойства 586
- Иодид-ион**, электронные спектры 420
- Иодметан**, сольволиз 397
- 1-Иоднафталин**, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- Ион лиония** 103, 620 и сл.
- Ионизация** 73 и сл.
- Ионогены** 73 и сл.
- Кавитанды** 337 и сл.
- Калия трет-бутилат**, применение как основания 329 и сл.
- Камфора**, ИК-спектры 452 и сл.  
— производные, эффект *Коттона* 446  
— спектры ЯМР 479 и сл.  
— стереоселективность реакций производных 368 и сл.
- Каротиноиды**, электронные спектры 406
- Катализ межфазный** 338
- Катионы амбидентные** 341, 346
- Квадрициклан**, присоединение к акрилонитрилу 243
- Кетенаминаль**, реакции с три- и тетраминами 356
- Кетилы**, спектры ЭПР 458
- Кетостероиды**, эффект *Коттона* 446
- Кислота ацетоуксусная**, кетоенольное равновесие 146  
— 2-бензоилбензойная, индукция оптической активности 447 и сл.  
— 3-гидрокси-2,3-димезитилпропен-2-овая, (Z)-(E)-изомерия 146  
— *n*-масляная, влияние на разложение перокси кислот 255  
— метилфосфоновая бис(диметиламид), параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530

- — свойства 320
- муравьиная, автопротолиз 620
- — акцепторное число 50
- — влияние на диссоциацию трифенилхлорметана 79
- — — — ионизацию неофилтозилата 300
- — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 206 и сл., 269, 290
- — — — спектры ЯМР ацетона 469
- — — — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — — кинетические 505
- — ПДК 625
- пропионовая, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- серная, автопротолиз 620
- — как реакционная среда 609
- — — — пороговая точка 600
- — — — спектры ЯМР 604
- — — — трифторуксусная, акцепторное число 50
- — — — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- — — — спектры ЯМР 604, 606
- — — — уксусная, автопротолиз 620
- — — — акцепторное число 50
- — — — влияние на азо-гидразонную таутомерию 156
- — — — — ионизацию неофилтозилата 300
- — — — — разложение пероксикислот 255
- — — — — солей диазония 361 и сл.
- — — — — реакции присоединения 222, 223
- — — — — реакцию Дильса — Альдера 239
- — — — — сигматропные перегруппировки 247
- — — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 269, 290
- — — — — термоллиз ди-трет-бутилпероксида 70
- — — — — фрагментацию бензолдиазоарилсульфидов 361
- — — — — как реакционная среда 608
- — — — — обезвоживание 592 и сл.
- — — — — параметр растворимости 97
- — — — — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- — — — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- — — — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — — — кинетические 505
- — — — — полярности спектроскопические 518
- — — — — ПДК 625
- — — — — применение для перекристаллизации 612
- — — — — свойства 584
- — — — — спектры ЯМР 477, 604, 606
- — — — — этилфенилмалоновая, декарбоксилирование 383
- Кислоты Бренстеда 160 и сл.
- жесткие и мягкие 110 и сл.
- Льюиса 110 и сл.
- пероксикарбоновые, термическое разложение 254 и сл., 362
- — — — — теновые, диметиламиды, конформационное равновесие 169
- — — — — фуруевые, диметиламиды, конформационное равновесие 169
- Клетка растворителя 74
- (—)-Кокаин, спектры ЯМР сольватов 482
- Комплексы активированные 186 и сл.
- ДЭП/АЭП 41 и сл.

- молекулярные 41
- с переносом заряда 41
- Конденсация альдольная 230 и сл.
- — в водных средах 374
- — катализ фторид-анионом 332
- — растворители для проведения 608 и сл.
- Константа автопротолиза 103, 619 и сл.
- поглощения 493
- спин-спинового взаимодействия 483 и сл.
- *Трутона* 93 и сл.
- Концентрации предельно допустимые 624 и сл.
- Концентрация критическая мицеллообразования 71 и сл., 370
- Концепция жестких и мягких кислот и оснований 110 и сл., 116, 307, 345
- Коронанды 338 и сл.
- Корреляции между  $E_T(30)$  и  $Z$  556
- — —  $\rho^*$  556
- — —  $\epsilon_r$ ,  $n$  557
- — —  $E_T$  558
- Косфера 64
- Коэффициенты активности переноса растворителя 58, 322 и сл.
- *Ганча* — *Лео* 500 и сл.
- полярности 346
- распределения в системе октанол-1 — вода 573
- электростатические растворителей 100 и сл.
- Красители полиметиновые 405 и сл.
- Краун-эфиры 334, 344, 347
- м-Крезол, влияние на диссоциацию трифенилхлорметана 79
- Кривые Морзе 426
- Криптандалы 305, 334, 338 и сл., 344
- Крипталы 305
- Кристаллы жидкие как реакционная среда 377 и сл.
- Кумол, автоокисление 262
- Лактамы и лактоны, эффект *Коттона* 446
- Лиат-ион 103, 620 и сл.
- Лигроин, применение для перекристаллизации 612
- Ликопин, электронные спектры 406
- Литий-10-фенилнафульвеносид-10, ионные пары 85
- Малахитовый зеленый, реакции с переносом заряда 180 и сл.
- Масло парафиновое, влияние на реакцию *Дильса* — *Альдера* 194
- Масс-спектрометрия 132, 139, 183
- Мерополиметины, спектры ЯМР 470
- Мероцианины 405, 423 и сл.
- Метанол, автопротолиз 620
- акцепторное число 50
- внутреннее и когезионное давление 95
- влияние на азо-гидразонную перегруппировку 156
- — — внутримолекулярный перенос электрона 164
- — — декарбоксилирование 304
- — — (Z)-(E)-изомерию 172, 176, 234
- — — ИК-спектры ацетона 450
- — — камфоры 453
- — — ионизацию неофилтозилата 300

- — — кето-енольное равновесие 143, 146
- — — оптическое вращение кетолов 446
- — — перегруппировку *Кляйзена* 246
- — — присоединение  $O_2$  к 2-метилпентену-2 242
- — — разложение пероксикислот 255
- — — реакции  $S_N2$  302, 313
- — — —  $S_NAg$  313
- — — — замещения холестерилгозилата 348
- — — — присоединения 222
- — — — реакцию *Виттига* 243
- — — — *Дильса—Альдера* 239
- — — — *Кляйзена* 343
- — — — *Меншуткина* 397
- — — — *Финкельштейна* 195, 210
- — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 206 и сл., 269, 290
- — — — спектры КД кетонов 445
- — — — ЭПР 463 и сл.
- — — — ЯМР 468, 469, 470
- — — — термолит азосоединений 253
- — — — электронные спектры 408, 418, 433, 435
- — — — ИК-спектры 454
- — — — как реакционная среда 609
- — — — коэффициенты активности переноса ионов 324
- — — — обезвоживание 594 и сл.
- — — — параметр растворимости 97
- — — — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- — — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- — — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — — — кинетические 505
- — — — полярности спектроскопические 518
- — — — ПДК 625
- — — — пороговая точка 600
- — — — применение для перекристаллизации 612
- — — — прозрачность в ИК-диапазоне 602
- — — — свойства 584
- — — — сольвофобность 502
- — — — спектры ЯМР 477, 604, 606
- — — — энергия сольватации ионов 60
- — — — Метилакрилат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — — реакция с циклопентадиеном 238
- — — — N-Метиланилин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — — — производные, ИК-спектры 451
- — — — Метилантроаты, спектры флуоресценции 442
- — — — N-Метилацетамид, влияние на реакции  $S_N2$ ,  $S_NAg$  313
- — — — ИК-спектры 451
- — — — обезвоживание 594 и сл.
- — — — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — — полярности спектроскопические 518
- — — — свойства 584
- — — — Метилацетат, акцепторное число 50
- — — — влияние на фотохлорирование 263
- — — — донорное число 46
- — — — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — — — ПДК 626
- — — — применение для перекристаллизации 612
- — — — свойства 585
- — — — 2-Метилбутан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — — — 2-Метилбутанол-1 оптически активный, свойства 589
- — — — 2-Метилбутанол-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — — — свойства 585
- — — — 3-Метилбутанол-1, параметры

- $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 — ПДК 626  
 — свойства 584  
 3-Метилбутанол-2 оптически активный, свойства 589  
 3-Метилбутанон-2, донорное число 46  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — свойства 585  
 3-Метил-2,5-дигидротиофендиоксид, термолиз 248  
 4-Метил-1,3-диоксоланон-2, акцепторное число 50  
 — свойства 320  
 2-Метил-4,4-дифенилциклобутенон, раскрытие кольца 247 и сл.  
 1-Метилгексагидроазепинон-2, свойства 318  
 3-Метилгексан, оптически активный, свойства 589  
 N-Метил- $\epsilon$ -капролактан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 — свойства 318  
 Метилмезитоат, гидролиз в присутствии криптана 340  
 1-Метилнафталин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 N-Метил-2-нитро-*n*-толуидин как сольватохромный индикатор 540  
 3-Метилоксазолидинон-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  317  
 — свойства 317  
 4-Метилпентанол-2 оптически активный, свойства 589  
 4-Метилпентанон-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — свойства 585  
 2-Метилпентен-2, присоединение  $O_2$  241 и сл.  
 4-Метилпентен-3-он-2, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280  
 2-Метилпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 1-Метилпиридиний, спектры ЯМР 467  
 4-[2-(1-Метилпиридинио-4)этил]фенолят, сольватохромный эффект 425 и сл.  
 1-Метилпирролидин, параметр *Гала* и *Мариа* 48  
 1-Метилпирролидинон-2 317  
 — автопротолиз 621  
 — акцепторное число 50  
 — влияние на реакции  $S_N2$ ,  $S_NAg$  313  
 — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290  
 — — — спектры ЭПР 461  
 — донорное число 46  
 — обезоживание 594 и сл.  
 — параметр *Гала* и *Мариа* 48  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528  
 — ПДК 626  
 — пороговая точка 600  
 — свойства 585  
 1-Метилпирролидинтион-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530  
 2-Метилпропанол-2 см. *трет*-бутанол  
 3-Метилпропанол-1, свойства 584  
 2-Метилпропанонитрил, донорное число 46  
 Метилпропионат, щелочной гидролиз 293, 294  
 Метилсалицилат, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 3-Метилсульфолан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530  
 3-Метилтетрагидропиран, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 2-Метилтетрагидрофуран, влияние на реакции пиридинильных радикалов 261  
 — оптически активный, свойства 589  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527

- — полярности спектроскопические 520
- Метилтрихлорацетат, влияние на присоединение брома к стильбенам 354
- N-Метил-С-фенилнитрон, присоединение к этилакрилату 240
- 2-Метил-3-фенилпропионитрил, рацемизация и изотопный обмен 330
- Метилфенилсульфан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- Метилфенолы, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- N-Метилформамид, автопротониз 620
  - акцепторное число 50
  - влияние на реакции  $S_N2$ ,  $S_{NAg}$  313
  - — — — замещения холестерилтозилата 348
  - параметр растворимости 97
  - параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
  - свойства 584
- Метилформиат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
  - ПДК 626
  - пороговая точка 600
  - прозрачность в ИК-диапазоне 602
- Метилформилфенилацетат, таутомерия 22
- 1-Метилхинолиний, спектры ЯМР 467
- Метилциклогексан, внутреннее и когезионное давление 95
  - ПДК 626
  - пороговая точка 600
  - прозрачность в ИК-диапазоне 602
- 3-Метилцитозин, аминокимная таутомерия 154 и сл.
- 1-Метил-3-этилимидазолия тетрахлорборат как растворитель 92
- Метод инфракрасного сравнения 547
- матричной изоляции 599 и сл.
- реакционного поля 173
- сольватохромного сравнения 540 и сл.
- термосольватохромного сравнения 543 и сл., 571
- N-(4-Метоксибензилиден)-4-н-бутиланилин как нематический растворитель 89
- Метоксибензол, влияние на радикальное диспропорционирование 268
  - — — термическое декарбоксилирование 230
  - — — фотохлорирование 263
  - — — электронные спектры 408
  - параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
  - —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
  - свойства 586
- Метоксикарбонилацетилен, присоединение к пиперидину 224
- 4-Метоксикарбонил-1-метилпиридинил, спектры ЭПР 457 и сл.
- 2-(Метоксиметилиден)адамантан, фотоокисление 359 и сл.
- 4-Метоксинеофилтозилат, ионизация 257, 299 и сл.
  - сольволиз 512 и сл.
- 4-Метокси- $\beta$ -нитростирол как сольватохромный индикатор 540
- n-Метоксифенилазо-2-метилпропандинитрил, разложение 250 и сл.
- Метоксифлуран, механизм анестезирующего действия 41
- 4-Метоксициклогексанон, конформационное равновесие 170

- 2-Метоксиэтанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 — ПДК 625  
 — применение для перекристаллизации 612  
 — свойства 584  
 Механизм  $S_N2$  (промежуточный) 348  
 Мицеллы 70 и сл., 370, 436  
 Модели мицеллы 70 и сл.  
 Морфолин, акцепторное число 50  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 — ПДК 626  
 — свойства 585  
 Морфолинкарбонитрил-4, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- Натрийфлуоренид** 84 и сл.  
**Натрийнафтаденид** 85  
 — спектры ЭПР 461  
**Нафтадениды, спектры ЭПР** 465  
 1-(Нафтил-1)-2,2,2-трифторэтанол оптически активный, свойства 590  
 1-(Нафтил-1)этиламин оптически активный как растворитель в спектроскопии ЯМР 482  
 — — — свойства 589  
**Нитрилы, ИК-спектры** 451  
 4-Нитроанизол как сольватохромный индикатор 545 и сл.  
 4-Нитроанилин как сольватохромный индикатор 540, 545 и сл.  
 6-Нитробензизоксазол-3-карбоксилат, декарбоксилирование 304  
**Нитробензол, акцепторное число** 50  
 — влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — — трифенилхлормета на 79  
 — — — (Z)-(E)-изомерию 172  
 — — — перегруппировку *Вагнера* — *Меервейна* 208  
 — — — присоединение брома к стильбенам 354  
 — — — реакции енового синтеза 241  
 — — — — присоединения 223  
 — — — — термоллиза 233, 236  
 — — — — циклоприсоединения 230  
 — — — реакцию *Дильса* — *Альдера* 194, 237  
 — — — — *Меншуткина* 209, 286, 397  
 — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290  
 — — — спектры ЯМР фенолацетилену 476  
 — — — термолиз ди-*трет*-бутилпероксида 270  
 — — — фотохлорирование 263  
 — донорное число 46  
 — как реакционная среда 609  
 — параметр *Гала* и *Мариа* 48  
 — параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542  
 — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 — — полярности спектроскопические 519  
 — ПДК 626  
 — свойства 585  
 — спектры ЯМР 604, 606  
**Нитрозилпротопорфирины, ИК-спектры** 451  
 — спектры ЭПР 459  
**Нитрозилхлорид, присоединение к алкенам** 223  
**Нитрозофенолы, таутомерия** 156 и сл.  
**Нитроксиды, спектры ЭПР** 458  
**Нитрометан, акцепторное число** 50  
 — влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280

- — — — трифенилхлорметана 79
- — — ИК-спектры 450 и сл.
- — — конформационное равновесие 169
- — — перегруппировку *Вагнера* — *Меервейна* 208
- — — разложение перокси-кислот 255
- — — реакции  $S_N2$ ,  $S_NAr$  313
- — — — термоллиза 233
- — — реакцию азосочетания 219 и сл.
- — — *Дильса* — *Альдера* 237, 395
- — — *Меншуткина* 209, 286
- — — — циклоприсоединения 230
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290
- — — спектры ЯМР фенилацетилена 476
- — — термоллиз триэтилсульфонийбромида 208
- — — фотохлорирование 263
- — — циклоприсоединение 240
- донорное число 46
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 594 и сл.
- основность 109
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 519
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- свойства 316, 584
- спектры ЯМР 604, 606
- 2-Нитропропан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- Нитросоединения, таутомерия 22
- n*-Нитрофенилацетат, аминирование 372
- гидролиз 322
- n*-Нитрофенилдеканат, аминирование 372
- 4-Нитрофенилдиазоний, реакция с диметиланилином 219 и сл.
- 4-Нитрофенол, как сольватохромный индикатор 545 и сл.
- Нитроэтан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- n*-Нонан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- Нонанон-5, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- 2-Норборнилформил-*m*-хлорбензоилпероксида, разложение 252
- Нуклеофильность, связь с основностью 305
- Обезвоживание растворителей 583 и сл.
- Область циботактическая 64
- Объем активационный 277
- Озонолиз 388
- 7-Оксабицикло[2.2.1]гептан-5, термоллиз 237
- 1,3,4-Оксадиазолинимины-2, спектры флуоресценции 442
- Оксепин, валентная изомерия 178
- Оксимы, получение в диметилсульфоксиде 322
- n*-Октадецил-*транс*-циннамат, димеризация и изомеризация 381
- n*-Октан, ИК-спектры 451
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- ПДК 626
- Октанол-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526



- Октанол-2 оптически активный, свойства 589 — — —  $D_n$  515  
 — параметры полярности 518 — поляризуемости  $\rho_0^*$  и  $\rho_d^*$  571  
*n*-Октилметансульфонат, реакции 340 — полярности и поляризуемости  $\rho^*$  539 и сл., 540  
 Олефины, фотоокисление 358 и сл. — — —  $\rho_n^*$  543 и сл.  
 — растворителей ( $A_i + B_j$ ) 575 и сл.  
 Ортсизомерия 22 — — —  $D_1$  496  
 Основания *Бренстеда* 160 и сл. — — —  $E_B$  436  
 — жесткие и мягкие 110 и сл. — — —  $E_T(30)$  120, 522 и сл., 574  
 — *Льюиса* 110 и сл. — — —  $E_T^N$  531 и сл.  
 — сопряженные 103 — — — корреляции с другими параметрами 555 и сл.  
 Основность аминов в газовой фазе 139 и сл. — — —  $G$  518 и сл., 545 и сл.  
 — анилина 141 — — —  $I_{50}^{Cl/Br}$  553  
 — С—Н-кислот в газовой фазе 135 и сл. — — —  $P$  443, 548 и сл.  
 — пиридина 141 — — —  $Pu$  443  
 — связь с нуклеофильностью 305 — — —  $S$  518 и сл., 521 и сл.  
 — спиртов в газовой фазе 136 и сл. — — —  $X$  505 и сл., 513 и сл.  
 — — —  $Z$  417, 516 и сл., 518  
 — — —  $\chi_R, \chi_B, \Phi$  518 и сл.  
 — — —  $\mathcal{S}$  505 и сл., 513  
 — — —  $\Omega$  505 и сл., 514  
 — — — *Брукера* 537 и сл.  
 — — — *Вальтера*  $E_T^{50}$  538  
 — — — *Винника* 539  
 — — — *Дана*  $RPM$  538  
 — — — *Дюбуа* 538  
 — — — кинетические 503 и сл.  
 — — — КСТР( $^{14}N$ ) 518 и сл., 548  
 — — — *Лиса*  $E^*_{MLST}$  539  
 — — — *Мукерджи* и *Вроны*  $E_B^N$  538  
 — — — равновесные 496 и сл.  
 — — — спектроскопические 515 и сл.  
 — — — *Уинстейна* 505 и сл., 512  
 — — — *Уолтера*  $E_K$  539  
 — растворимости *Гильдебранда* 29, 96 и сл., 276, 551  
 — растворителей  $\alpha, \beta, \rho^*$  567 и сл.
- Параметр адитности  $A_i$  575 и сл.  
 — базитности  $B_j$  575 и сл.  
 — гидрофобности 499 и сл.  
 —  $\rho_x$  500 и сл.  
 —  $MN$  501  
 —  $SI$  501  
 — нонизирующей способности  $Y$  503 и сл.  
 — — —  $Y_{отс}$  509 и сл.  
 — кислотности  $\alpha$  539 и сл.  
 — —  $\alpha_n$  543 и сл.  
 — когезии 96  
 — координационной ковалентности  $\xi$  568 и сл.  
 — мягкости растворителей 112 и сл., 502 и сл.  
 — основности растворителей  $\beta$  539 и сл.  
 — — —  $\beta_n$  543 и сл.  
 — — —  $V_{KT}$  542 и сл.  
 — — —  $V_{MeOH}$  546  
 — — —  $V_{pHON}$  546

- —  $\delta_{\text{H}}^2$ ,  $\pi_1^*$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  572
- —  $D_{\text{S}}$  48 и сл.
- —  $D_{\text{H}}$  48 и сл.
- — *Гала* и *Мариа* 499
- — *Драго* 499
- — *Коппеля* и *Пальма* У, Р, Е, В 563 и сл.
- — *Ласло* 481
- — *Снайдера*  $\epsilon^\circ$  618, 619
- реакционной способности нуклеофилов  $N_+$  310 и сл.
- сольвофобности  $S_p$  502
- Полярность 486 и сл.
- Пары ионные 74 и сл., 160 и сл.
- — внешние 82
- — внутренние 82
- — контактные 81 и сл., 298, 347
- — непрочные 82
- — прочные 82
- — разделенные лигандами 334
- — с внутренней сферой 82
- — с участием растворителя 82 и сл.
- — сольватноразделенные 81 и сл., 298, 347, 464
- n*-Пентан, влияние на альдольную конденсацию 231 и сл.
- — — термолит азосоединений 253
- — — фотолиз диацилпероксидов 388
- параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  524
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- свойства 587
- Пентандион-2,4, параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  528
- реакции в газовой фазе 346
- Пентанол-1, автопротолиз 620
- параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  525
- свойства 584
- Пентанол-2, влияние на термолит триэтилсульфонийбромида 208
- оптически активный, свойства 589
- параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  525
- свойства 584
- Пентанол-3, параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  525
- свойства 584
- Пентанон-2, параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  527
- свойства 585
- Пентанон-3, параметр *Гала* и *Мариа* 48
- параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  527
- свойства 585
- n*-Пентанонитрил, параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  529
- Пентафторбензол, параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  525
- Пентафторпиридин, параметры  $E_{\text{T}}(30)$ ,  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  530
- Пентен-1, присоединение брома 222
- Перегруппировка аллилкарбинилья-циклопропилкарбинильная 179
- *Вагнера* — *Меервейна* 207 и сл.
- — — в хиральных растворителях 102
- *Коупа* 245 и сл., 399
- *Кляйзена* 245 и сл., 399
- — в жидкокристаллической фазе 383
- Перекристаллизация 611 и сл.
- Перенос протона внутримолекулярный 161
- $\beta$ -Пероксилактоны, термическое декарбоксилирование 256 и сл.
- n*-Перфторгептан, внутреннее и когезионное давление 95
- параметр растворимости 97
- Перфтор (метилциклогексан),

- внутреннее и когезионное давление 95
- Пиперидин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- свойства 586
- Пиперидинкарбонитрил-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- 3Н- $\Delta^1$ -Пиразолин, раскрытие кольца 355
- Пирен, спектры флуоресценции 443
- Пиридазин, электронные спектры 432
- Пиридин, акцепторное число 50
- взаимодействие с бромметаном 299
- влияние на азо-гидразонную таутомерию 156
- — — диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — ИК-спектр камфоры 453
- — — имин-енаминную таутомерию 154
- — — кето-енольную таутомерию 142 и сл.
- — — конротаторную циклизацию 247
- — — нитрон - гидроксил-аминную таутомерию 155
- — — пиранозно-фуранозную таутомерию 157
- — — разложение солей диазония 361 и сл.
- — — спектры флуоресценции 441
- — — спектры ЯМР 468, 476, 483
- — — термическое декарбокислирование 230
- донорное число 46
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 596 и сл.
- основность 109
- параметр *Галя* и *Мариа* 48
- — растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — Драго 51
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 519
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 585
- спектры ЯМР 604, 606
- Пиридиновый-N-феноксиды, спектры ЯМР 470
- Пиридинил-3-пиколил-2-кетон, таутомерия 150 и сл.
- Пиридинильные радикалы, спектры ЭПР 458
- Пиридиноксид-1 как стандартное соединение 517
- спектры ЯМР 470, 484
- Пиридоксаль-5'-фосфат, таутомерия оснований *Шиффа* 499
- Пиридоны-4, ИК-спектры 451
- Пиррол, ИК-спектры 451
- Пирролидин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- Пирролидинкарбонитрил-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- Пирролидинон-2, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- Плотность энергии когезии 94, 275 и сл., 551
- Поданды 338 и сл.
- Поле реакционное 423
- Полиацетилены, электронные спектры 406
- Полярность, влияние на растворимость 28 и сл.
- Постоянная, енольная 496
- десмотропная 496
- Правила сольватации *Уэстауэя*

- 216 и сл.
- *Хьюза — Ингольда* 204 и сл., 212 и сл., 268 и сл.
- Правило *Вант-Гоффа* 192
- *Димрота* 192
- карбонильной плоскости 479 и сл.
- *Кундта* 22 и сл.
- сохранения орбитальной симметрии 236
- *Трутона* 94
- Принцип *Ле Шателье* 390
- разбавления *Руггли — Циглера* 27
- *Франка — Кондона* 421
- Проницаемость диэлектрическая 99 и сл.
- Пропандиол-1,2 оптически активный, свойства 590
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- Пропандиол-1,3, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- Пропанол-1, автопротолиз 620
- акцепторное число 50
- влияние на реакцию *Дильса — Альдера* 279
- — — электронные спектры бензофенона 433
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — полярности спектроскопические 518
- свойства 584
- сольвофобность 502
- Пропанол-2, автопротолиз 620
- акцепторное число 50
- влияние на внутримолекулярный перенос электронов 164
- — — разложение солей диазония 361 и сл.
- — — реакции радикалов 261
- — — электронные спектры 418
- обезвоживание 596 и сл.
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 518
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 584
- сольвофобность 502
- спектры ЯМР 604, 606
- Пропионитрил, влияние на реакцию *Меншуткина* 209, 286
- — — фотохлорирование 263
- Пропанонитрил, донорное число 46
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- свойства 585
- n*-Пропилацетат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- Пропиленкарбонат, акцепторное число 50
- влияние на реакцию *Меншуткина* 286
- — — термические перегруппировки 249
- — — термическое декарбоксилирование 230
- дипольный момент 32
- донорное число 46
- обезвоживание 594 и сл.
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — полярности спектроскопические 518
- свойства 320, 584
- Пропиленоксид, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- Протомерия 39
- Пулегон, спектры ЯМР 479 и сл.

- Равновесие**, азид-тетразольное 177 и сл.
- вращательное 167 и сл.
  - (Z)-(E)-изомеризации 174 и сл.
  - кето-енольное 142 и сл.
  - кислотно-основное 128 и сл.
  - конформационное 167 и сл.
- Радикал** трет-бутоксильный, превращения 266
- трифторметильный, образование 278 и сл.
- Радикалы** свободные, диспропорционирование 267 и сл.
- — скорость образования 251
- Распределение** между растворителями 614 и сл.
- Растворители**, акцепторы водородной связи 40 и сл.
- — электронной пары 44 и сл., 110 и сл.
  - амфипротонные 40, 104 и сл.
  - аполярные 98 и сл.
  - апротонные 40, 104 и сл.
  - аполярные 113 и сл., 122
  - биполярные 98
  - — апротонные 40, 306
  - — негидроксильные 306
  - — НДСВ 306, 316 и сл.
  - выравнивающие 104 и сл.
  - высококипящие 93
  - диссоциирующие 75 и сл.
  - дифференцирующие 75 и сл.
  - доноры водородной связи 40 и сл.
  - — электронной пары 44 и сл., 110 и сл.
  - жидкокристаллические 88 и сл.
  - — лиотропные
  - — нематические 89
  - — смектические 89
  - — термотропные 89
  - — холестерические 89
  - ионизирующие 75 и сл.
  - кислотность в газовой фазе 133 и сл.
- классификация 87 и сл.
  - — по *Паркеру* 306
  - — статистические методы 116 и сл.
  - координирующие 44
  - мезоморфные 88 и сл.
  - негидроксильные 40, 113, 122
  - нейтральные 104 и сл.
  - низкокипящие 93
  - определение 24
  - оптически активные 101 и сл.
  - основность в газовой фазе 109 и сл., 133 и сл.
  - полярные 98 и сл., 113 и сл., 122
  - протогенные 104 и сл.
  - протонные 40 и сл., 113 и сл., 306
  - протофильные 104 и сл.
  - сменогенные 75
  - сменолитические 75
  - сольватирующая способность 100 и сл.
  - токсичность 623 и сл.
  - хиральные 101 и сл.
- Растворы**, идеальные 24, 275
- определение 24
  - разбавленные 24 и сл.
  - регулярные 275
- Расщепление** по *Норрису* 379
- Рацемизация** аллилсульфоксидов 232 и сл.
- Реакции** алкенирования 331
- аралкилирования 331
  - двухстадийные 225
  - диотропные 248 и сл.
  - замещения 218 и сл.
  - контролируемые диффузией 384
  - одностадийные согласованные 225
  - перидиклические 236 и сл.
  - присоединения 221 и сл.

- радикальные 259 и сл.
- региоселективные 342
- с биполярным переходным состоянием 203
- — изополярным переходным состоянием 203
- — радикальным переходным состоянием 204
- — участием металлоорганических соединений 221
- сигматропные 245 и сл.
- синхронные 225
- фрагментации 360 и сл.
- хелетропные 248
- циклоприсоединения 224 и сл., 236 и сл.
- электроциклические 247 и сл.
- элиминирования 321
- эпексидирования алкенов 223 и сл.
- Реакция азосочетания 219 и сл.
- *Байера — Виллигера* 224
- *Вильгеродта — Киндлера* 121
- *Вильямсона* 321
- *Виттига* 243 и сл., 331, 332 и сл., 608 и сл.
- *Вольфа — Кижнера* 331
- *Гриньяра* 102, 608 и сл.
- *Дильса — Альдера* 236 и сл., 278 и сл., 514
- — в водных средах 372 и сл.
- — — газовой фазе 193 и сл.
- — — жидкокристаллической фазе 382
- — — надкритическом  $\text{CO}_2$  399
- — — влияние внешнего давления 395
- — — диастереоселективность 369, 373
- — — зависимость от сольвофобности среды 502
- — — катализ циклодекстрином и глимами 374
- — — растворители для проведения 608 и сл.
- — — стереоспецифичность 355 и сл.
- енового синтеза 241 и сл.
- *Кляйзена* 342
- *Кновенагеля* 332
- *Коупа* 331 и сл.
- *Меншуткина* 21, 182, 208 и сл., 284 и сл., 302, 313, 396 и сл., 521, 559
- присоединения по *Михаэлю* 332
- *Финкельштейна* 194 и сл., 210, 521
- *Фриделя — Крафтса* 92, 608 и сл.
- Ретро-реакция *Дильса — Альдера* 237
- Родамин В, внутримолекулярный перенос электрона 163 и сл.
- Ряд миксотропный 615, 616
- элюотропный 617 и сл.
- Самоионизация 103 и сл.
- Связи водородные 35 и сл., 96
- — антидромные 37
- — в 2-нитрофеноле 37
- — влияние на спектры ЯМР 475
- — внутримолекулярные 36 и сл.
- — гетеродромные 37
- — гетеромежмолекулярные 36 и сл.
- — гетеромолекулярные 36 и сл.
- — гетеросопряженные 36 и сл.
- — гомодромные 37
- — гомомежмолекулярные 36 и сл.

- — гомомолекулярные 36 и сл.
- — гомосопряженные 36 и сл.
- — межмолекулярные 36 и сл.
- Сдвиг батохромный 404
- гипсохромный 404
- индуцированный ароматическим растворителем 471, 474 и сл., 478
- — лантанидным реагентом 478
- — *Стокса* 438
- — химический 467 и сл.
- Семидионы, спектры ЭПР 458
- Серы диоксид, влияние на диссоциацию трифенилхлорметана 79
- — — — ионизацию тропиль-азида 166
- — параметры *Драго* 51
- Силаны, ИК-спектры 451
- $\alpha$ -Силилкетоны, эффект *Коттона*
- Силы *Ванд-дер-Ваальса* 30
- дисперсионные 30, 34
- индукционные 30
- ориентационные 30
- Слой *Стерна* 70
- Сноутан, получение в солевом расплаве 92
- Содействие анхимерное 257, 510
- Соединение *Майзенхаймера* 218
- Соединения алифатические, спектры ЯМР 470
- амфифильные 70, 370
- ароматические гетероциклические, спектры ЯМР 470
- дикарбонильные, алкилирование 344 и сл.
- карбонильные, относительные основности 499
- ртутьорганические, реакции замещения 352
- сольватохромные, свойства 410 и сл.
- Соли как растворители 90 и сл.
- Соли расплавленные как реакционная среда 308 и сл.
- Солюбилизатор 72
- Солюбилизация 70 и сл., 72 и сл.
- Сольватация вторичная 61
- гетероселективная 65 и сл.
- гомоселективная 65 и сл.
- избирательная 65 и сл., 442 и сл., 533 и сл.
- мицеллярная 70 и сл.
- первичная 59
- положительная 64
- селективная 65 и сл.
- специфическая 342
- физическая 61
- химическая 59
- Сольватомеры 67
- Сольватохромия 22, 404 и сл.
- Состояние возбужденное *Франка* — *Кондона* 421 и сл., 431, 436
- переходное 186 и сл.
- — биполярное 203 и сл., 218 и сл.
- — изополярное 203 и сл., 236 и сл.
- — свободнорадикальное 203 и сл., 249 и сл.
- Спектроскопия ЭПР 85, 464
- ЯМР применение для изучения валентной изомерии 177, 178 и сл.
- — — — (Z)-(E)-изомерии 175 и сл.
- — — — иминофосфоранбензоксазафосфолиновой таутомерии 158
- — — — ионных пар 365
- — — — кето-енольного равновесия 143, 150
- — — — кислотно-основного равновесия 162

- — — — — основности растворителей 108 и сл.
- — — — — сольватных оболочек 61 и сл., 67
- — — — — строения мероцианинов 424 и сл.
- — — — — тропилийзотиоцианата 165
- — — — — определения акцепторного числа 549 и сл.
- — — — — донорного числа 497
- — — — — оптической чистоты 481 и сл.
- Спектры дисперсии оптического вращения 444 и сл.
- инфракрасные 448 и сл.
- кругового дихроизма 444 и сл.
- флуоресценции 436 и сл.
- электронные 420
- ЭПР 457 и сл., 462 и сл.
- ЯМР  $^{59}\text{Co}$ , применение для изучения водородных связей 477
- — эффекты растворителей неспецифические 465 и сл.
- — — — — специфические 474 и сл.
- Спирт аллиловый, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- бензиловый, влияние на разложение пероксикислот 255
- — — — — термоллиз триэтилсульфонийбромида 208
- — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — свойства 584
- изоамиловый, влияние на электронные спектры 408
- пропаргиловый, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- Стильбены, присоединение брома 353 и сл.
- Стирол, автоокисление 262
- влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- полимеризация 580
- Структуры протомерные 39
- Сульфолан, автопротолиз 621
- акцепторное число 50
- влияние на перегруппировку *Кляйзена* 246
- — — — — реакции  $S_N2$  294, 313
- — — — —  $S_NAg$  313
- — — — — термоллиза 248
- дипольный момент 32
- донорное число 46
- как реакционная среда 610
- обезвоживание 596 и сл.
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- — растворимости 97
- параметры  $\alpha$ ,  $\mu^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- свойства 319, 585
- Суперкислоты 107 и сл., 112
- Супероксид-ион 322
- Сурьмы пентахлорид, параметры *Драго* 51
- Сфера координационная 59
- Сферанды 338 и сл.
- Таллия соли, спектры ЯМР 467 и сл.
- Таутомерия азо-гидразонная 155 и сл.
- аминок-иминная 154 и сл.
- гидроксинитрон-гидроксил-аминная 158
- ди(хинолил-2)метана 153
- имин-енаминная 154
- иминофосфоран-бензоксаза-фосфолиновая 158
- кето-енольная 21 и сл., 142 и сл., 496
- лактам-лактимная 151 и сл.
- металлотропная 158 и сл.
- нитрон-гидроксиламинная 155
- фосфиноксид-имидная 157
- циклическое соединение —



- ациклическое соединение 157
- Теория абсолютных скоростей реакций 185 и сл., 273 и сл.
- ГФФ 462 и сл.
- кислот и оснований *Бренстеда* — *Лоури* 102 и сл.
- — — — *Льюиса* 110 и сл.
- конкурентной предпочтительной сольватации 70
- *Омзагера* 173, 427, 454
- переходных состояний 185 и сл., 273 и сл.
- Тетраалкиламмония соли в реакциях алкилирования 334 и сл.
- фториды, основность 332
- Тетрабромфенолсульфоталеин, реакция с гидроксид-анионом 295
- Тетра-*n*-бутиламмонийгексацианокобальтат(III) как стандартное соединение 550
- Тетра-*n*-гексилламмония, бензоат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  531
- — — кинетические 505
- 3,4,5,6-Тетрагидро-1,3-диметил-(1H)пиримидин-2, параметр *Гала* и *Мариа* 48
- свойства 318
- Тетрагидропиран, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- Тетрагидротиофен, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- Тетрагидрофуран, акцепторное число 50
- влияние на алкилирование 337
- — — дегидрохлорирование 363
- — — (Z)-(E)-изомерию 172
- — — ИК-спектры 449 и сл.
- — — ионизацию неофилтозилата 300
- — — кето-енольное равновесие 143
- — — реакцию *Дильса* — *Альдера* 279
- — —  $\alpha$ -енонов с нуклеофилами 347
- — — — *Кляйзена* 343
- — — — *Меншуткина* 286
- — — спектры ЭПР 463 и сл.
- — — стереоселективность реакций 367
- — — термолиз диазенов 254
- — — ди-*трет*-бутилпероксида 270
- донорное число 46
- как реакционная среда 610
- обезвоживание 596 и сл.
- основность 109
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- — растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- свойства 586
- спектры ЯМР 604, 606
- n*-Тетрадекан, влияние на перегруппировку *Кляйзена* 246
- Тетралин, автоокисление 262
- влияние на разложение пероксикислот 255
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- Тетраметилгуанидин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- 4,4,5,5-Тетраметил-1,2-диоксоланон-3, термическое декарбоксилирование 256 и сл.

- Тетраметилмочевина, донорное число 46
- параметр *Га* и *Ма* 48
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- свойства 316, 585
- Тетраметилолово, реакция с бромом 513 и сл.
- — — иодом 220 и сл.
- 2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-оксид-1 как стандартное соединение 538, 548
- спектры ЭПР 460
- 2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-оксил, сольватохромный эффект 435
- спектры ЭПР 459 и сл.
- N-(2,2,5,5-Тетраметилпирролидин)нитрен, термолиз 254
- Тетраметилсилан как стандарт в спектроскопии ЯМР 466
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- спектры ЯМР 468
- 1,2,3,4-Тетраметоксибутан оптически активный, свойства 590
- Тетрафениларсония тетрафенилборид как стандартный электролит 323
- 2,2,3,3-Тетрафторпропанол-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — полярности спектроскопические 518
- Тетрахлорметан, акцепторное число 50
- влияние на внутримолекулярный перенос водорода 161
- — диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — (Z)-(E)-изомерию 172
- — — ИК-спектры 450, 453
- — — имин-енаминную таутомерию 154
- — — кето-енольное равновесие 143
- — — конформационное равновесие 167, 169
- — — нитрон-гидроксиламинную таутомерию 155
- — — оптическое вращение кетолов 446
- — — присоединение брома к стильбенам 353
- — — радикальное присоединение 267
- — — реакции  $S_E2$  220 и сл.
- — — —  $S_N2$  301
- — — — присоединения 222, 223
- — — — термолиза 233, 236
- — — реакцию *Виттига* 243
- — — — *Дильса* — *Альдера* 194, 279
- — — — *Меншуткина* 286
- — — спектры 3-диметиламиноакролеина 426
- — — ЯМР 468, 469
- — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153
- — — термическое декарбокислирование 256
- — — фотохлорирование 263
- — — внутреннее и когезионное давление 95
- — — как реакционная среда 609
- — — растворитель в спектроскопии ЯМР 466
- обезвоживание 596 и сл.
- основность 109
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- прозрачность в ИК-диапазоне 602

- свойства 587
- 1,1,2,2-Тетрахлорэтан, влияние на диссоциацию трифенилхлорметана 79
- — — реакцию Меншуткина 286
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — полярности спектроскопические 519
- ПДК 626
- спектры ЯМР 604
- Тетрахлорэтилен как реакционная среда 609
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- спектры ЯМР 606
- 4,5,7,8-Тетрациано[2.2]пара-циклофан, спектры флуоресценции 442
- Тетрацианэтилен, реакции присоединения 226 и сл.
- реакция с гомофураном 356
- Тетраэтиленгликоль, влияние на реакции алкилирования 340
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- свойства 584
- Тетраэтилмочевина, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- Тетраэтилсульфамид, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- Тиобензофеноны, присоединение к кетениминам 243
- Тиоиндиго, спектры ЭПР 458
- Тиокарбонилимиды, присоединение к диметил-2,3-дицианфумарату 239
- Тиофен, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- Титрование в неводных средах 619 и сл.
- Тозилоксиадамтан, сольволиз 506
- Толуол, влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — кето-енольное равновесие 143
- — — реакцию Дильса — Альдера 279
- — — Меншуткина 286
- — — спектры ЭПР 459, 476
- — — — ЯМР 476
- — — фотохлорирование 263
- — — циклоприсоединение 240
- внутреннее и когезионное давление 95
- как реакционная среда 610
- обезвоживание 596 и сл.
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 626
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 586
- спектры ЯМР 606
- Точка изосольватации 67
- пороговая 600 и сл.
- эквисольватации 67
- Трение диэлектрическое 440
- Триазола производные, таутомерия 22
- Триарилсульфонийгалогениды, гидролиз 211
- Триарилфосфиноксиды, ИК-спектры 451
- Трибензоилметан, таутомерия 22
- Три-*n*-бутиламин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- свойства 587
- Три(*n*-бутил)додецилфосфоний как растворитель 93
- 2,4,6-Три-*трет*-бутил-*N*-тиосуль-

- финиланилин, изомерия 178  
 Три-*m*-бутилфосфат, акцепторное число 50  
 — донорное число 46  
 — как стандартное соединение 550  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530  
 Три-*m*-гексил-*m*-гептиламмоний-йодид, параметры полярности 519  
 1,3,5-Триметилбензол, влияние на (*Z*)-(*E*)-изомерию 172  
 — — — фотохлорирование 263  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 2,4,6-Триметилбензолкарбонитрилоксид, реакции присоединения 240  
 2,2,4-Триметилпентан, внутреннее и когезионное давление 95  
 — пороговая точка 600  
 — прозрачность в ИК-диапазоне 602  
 2,4,6-Триметилпиридин, спектры ЯМР комплексов 477  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 Триметилсульфоний, гидролиз 211  
 Триметилфенацетилхлорид, таутомерия 159  
 Триметилфосфат, акцепторное число 50  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530  
 Три-*m*-пропилфосфат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530  
 Трис(пирролидино)фосфиноксид, донорное число 46  
 — параметр *Галя* и *Мариа* 48  
 Трифенилметил, образование 250  
 Трифенилметиллитий, ионные пары 85  
 Трифенилфосфиноксид, спектры ЯМР 470  
 Трифенилхлорметан, диссоциация 78 и сл.  
 (Трифенилциклопропенил-1) (4-нитрофенил)малоннитрил, таутомерия 80  
 1,3,5-Трифторбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 (Трифторметил)бензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 2,2,2-Трифтор-1-фенилэтанол, спектры ЯМР 482  
 2,2,2-Трифторэтанол, акцепторное число 50  
 — влияние на внутримолекулярный перенос электронов 164  
 — — — разложение солей диазона 361 и сл.  
 — — — реакцию *Кляйзена* 343  
 — — — спектры КД кетонов 445  
 — параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542  
 — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 — — *Драго* 51  
 — — кинетические 505  
 — — полярности спектроскопические 518  
 — пороговая точка 600  
 — спектры ЯМР 604, 606  
 Трихлорацетонитрил, влияние на реакции присоединения 354  
 1,2,4-Трихлорбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 1,1,1-Трихлорэтан, влияние на (*Z*)-(*E*)-изомерию 172  
 — — — реакцию *Меншуткина* 209, 286  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524  
 — ПДК 626  
 — свойства 586  
 2,2,2-Трихлорэтанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 Трихлорэтилен, влияние на фотохлорирование 263  
 — как реакционная среда 610  
 — обезвоживание 596 и сл.

- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- ПДК 626
- свойства 586
- Триэтиламин, акцепторное число 50
- влияние на ИК-спектры 450 и сл.
- — реакцию *Дильса — Альдера* 239
- — — стереоселективность реакций 367
- донорное число 46
- основность 109
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- — кинетические 506
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 626
- свойства 587
- Триэтиленгликоль, влияние на реакции термоллиза 248
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- свойства 584
- Триэтилоксоний, сольволиз солей 208
- Триэтилсульфонийбромид, термоллиз 208
- Триэтилфосфат, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- Триэтилфосфиноксид, ИК-спектры 451
- как стандартное соединение 549
- спектры ЯМР 468, 469, 477
- Тропилий, спектры ЯМР 467
- Тропилийазид, циклизация 166
- Тропилийизотиоцианат, ионная и ковалентная формы 165 и сл.
- Тролоны, ИК-спектры 451
- равновесие с триэтиламином 162
- Тропоны, ИК-спектры 451
- Углеводороды ароматические, спектры ЯМР 470, 471
- Углерода диоксид, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- — влияние на диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — ИК-спектры 450
- — — присоединение брома к стильбенам 353
- — —  $O_2$  к олефинам 242
- — — реакцию *Дильса — Альдера* 194
- — — спектры 3-диметиламиноакролеина 426
- — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153
- — — фотохлорирование 263
- — внутреннее и когезионное давление 95
- — как реакционная среда 608
- — параметр растворимости 97
- — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- — — полярности спектроскопические 520
- — ПДК 625
- — пороговая точка 600
- — прозрачность в ИК-диапазоне 602
- — свойства 587
- — спектры ЯМР 606
- Уравнение *Амиса* 293
- *Бакингема* 455 и сл.
- *Борна* 128
- *Ван-Гоффа — Димрота* 146
- *Гаммета* 489 и сл.
- *Грюнвальда — Уинстейна* 504, 507
- *Друде — Нернста* 392
- катализа *Бренстеда — Педерсена* 491
- *Кирквуда* 148, 281
- *Кирквуда — Бауэра — Ма-*

- гата 454 и сл.  
 — Косовера — Гофманна — Валленфелса 492  
 — Лейдлера — Ландскронера 282  
 — Лейдлера — Эйринга 291  
 — Лоренца — Лорентца 35  
 — Роршайдера 553  
 — Скэтчарда 295  
 — Уинстейна 508  
 — Эванса и Поляни 390  
 Урацилнуклеозиды, эффект Коттона 446
- Факторы селективности 346  
 Фенилазид, присоединение к енаминам 240  
 4-Фенилазонафтол-1, таутомерия 155 и сл.  
 8-Фениламинонафталинсульфонаты, спектры флуоресценции 442  
 Фенилацетат, реакции в газовой фазе и в растворе 351 и сл.  
 Фенилацетилен, спектры ЯМР 475 и сл.  
 Фенилацетонитрил, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529  
 3-Фенилбутаналь, стереоселективный синтез 367  
 Фенилглиоксилнитрилоксид, реакции присоединения 239  
 Фенилглицин, разделение на оптические антиподы 580  
 Фенилнитрометан, таутомерия 22  
 3-Фенилпропанол-1, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 1-Фенилпропен, присоединение брома 354  
 2-Фенилпропилтозилат, реакция с NaCN 214 и сл.  
 3-Фенил-1-*n*-толилпропен-1, реакция присоединения 241
- 1-Фенил-2,2,2-трифторэтанол, оптически активный, свойства 590  
 N-Фенилформамид, влияние на декарбоксилирование 230  
 1-Фенил-4-(4-цианонафтил-1-метил)пиперидин, спектры флуоресценции 441 и сл.  
 1-Фенилэтанол оптически активный, свойства 589  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 2-Фенилэтанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525  
 1-Фенилэтиламин оптически активный, свойства 590  
 N-(1-Фенилэтил)формамид оптически активный, свойства 590  
 Феноксиды, спектры ЭПР 458  
 Фенол, влияние на нитрон-гидроксилламинную таутомерию 155  
 — — — реакции  $S_N2$  301  
 — — — реакцию Кляйзена 343  
 — ИК-спектры 454  
 — как растворитель для реакций сольволиза 300 и сл.  
 — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526  
 — — Драго 51  
 — ПДК 626  
 Феноляты, алкилирование 342  
 Фенциклидин, конформационное равновесие 170 и сл.  
 N-Феноксипиридиний, алкилирование 491  
 — как стандартное соединение 522 и сл.  
 — параметры заместителей 493  
 Флуорениды, спектры ЭПР 465  
 Флуоресцеин, влияние на внутримолекулярный перенос электрона 164  
 Формамид, автопротолиз 620  
 — акцепторное число 50

- влияние на внутримолекулярный перенос электрона 164
- — — диспропорционирование радикалов 180
- — — (Z)-(E)-изомерию 234
- — — конформационное равновесие 167
- — — реакции  $S_N2$ ,  $S_NAg$  313
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 206 и сл., 269, 290
- — — спектры ЭПР 459
- — — ЯМР 468
- коэффициенты активности переноса ионов 324
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 518
- свойства 584
- сольвофобность 502
- Фотодимеризация в мицеллярных системах 375
- Фталид, таутомерия 157
- Фторбензоаты, конформационное равновесие 169
- Фторбензол, влияние на фотохлорирование 263
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — полярности спектроскопические 519
- свойства 586
- Фтороводород, автопротолиз 620
- 1-Фтор-2,4-динитробензол, реакция с арилоксид-ионами 371
- Фторид-анион как катализатор реакций 332
- 4-Фторнитрозобензол как стандартное соединение 548
- спектры ЯМР 467
- Фтороформ, спектры ЯМР 484
- 2-Фторпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- Фторпиридины, спектры ЯМР 470
- Фторэтаны, спектры ЯМР 485
- Функция *Кирквуда* 120
- кислотности *Гаммета* 107 и сл., 132
- — *Грюнвальда* 132
- показателя преломления 120
- Фуран, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- Фурфурол, конформационное равновесие 169
- Хемометрия 117, 494
- Хемоселективность 364 и сл.
- Химиятрия 21
- Хинолин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- свойства 585
- Хиральность 101
- $\alpha$ -Хлоракрилонитрил, спектры ЯМР 484
- Хлоралканы, ИК-спектры 451
- 2-Хлоранилин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- Хлорацетальдегид, конформационное равновесие 167 и сл.
- Хлорбензол, влияние на перегруппировку *Вагнера* — *Меервейна* 208
- — — радикальное диспропорционирование 268
- — — разложение пероксикислот 255
- — — реакции замещения 218, 220 и сл.
- — — циклоприсоединения 228

- — — реакцию Дильса — Альдера 237, 279
- — — — диметилкетена с енаминами 356
- — — — Меншуткина 209, 397
- — — сигматропные перегруппировки 247
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290
- — — спектры ЯМР 477
- — — термоллиз 235
- — — фотодимеризацию циклопентенона 357
- — — фотохлорирование 263
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda^*$  542
- $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- кинетические 505
- полярности спектроскопические 520
- ПДК 625
- свойства 586
- 1-Хлорбутан, влияние на реакцию Дильса — Альдера 395
- фотохлорирование 265
- 2-Хлорбутан оптически активный, свойства 589
- фотохлорирование 265
- 1-Хлор-*n*-гексадекан как стандартное соединение 553
- 1-Хлор-2,4-динитробензол, реакция с пиперидином 218 и сл.
- Хлор-2,4-динитрофенилсульфан, присоединение к алкенам 222 и сл.
- Хлорирование фотохимическое 262 и сл.
- 2-Хлор-2-метилпропан, сольволиз 206 и сл., 269 и сл., 289 и сл., 397, 398, 503 и сл.
- (+) - транс-2-Хлор-5-метилциклогексанон, конформационное равновесие 169 и сл.
- эффект Коттона 447
- 1-Хлорнафталин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- Хлороформ, акцепторное число 50
- влияние на азо-гидразонную таутомерию 156
- — — внутримолекулярный перенос водорода 161
- — — диссоциацию «гексафенилэтана» 280
- — — (Z)-(E)-изомерию 172
- — — ИК-спектры 449
- — — кето-енольное равновесие 143
- — — конротаторную циклизацию 247
- — — конформационное равновесие 167, 169
- — — лактам-лактимную таутомерию 152
- — — металлотропную таутомерию 159
- — — оптическое вращение кетолов 446
- — — реакции присоединения 223
- — — — циклоприсоединения 230
- — — реакцию Дильса — Альдера 279
- — — диметилкетена с енаминами 356
- — — Меншуткина 209, 286
- — — — тетрацианэтилена с гомофураном 356
- — — эпоксидирование алкенов 223 и сл.
- — — спектры 3-диметиламиноакролеина 426
- — — спектры флуоресценции 441



- — — — ЯМР 468
- — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153
- — — термоллиз 208, 233, 236
- — — электронные спектры 425 и сл.
- ИК-спектры 451
- как реакционная среда 608
- механизм анестезирующего действия 41
- обезвоживание 592 и сл.
- основность 109
- параметр растворимости 97
- — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — Драго 51
- — полярности спектроскопические 519
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 585
- спектры ЯМР 470, 483 и сл., 604, 606
- 2-Хлорпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  529
- 1-Хлорпропан, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- $\alpha$ -Хлорсульфоксиды, эффект Коттона 446
- Хлорсульфонизиоцианат, присоединение к алкенам 229 и сл.
- 3-Хлор-2,2,3-триметилнорборнан, перегруппировка 207 и сл.
- Хлорфенолы, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526
- Хлорциклогексан, влияние на реакцию Меншуткина 209, 286
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- 2-Хлорэтанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- Холестерилтозилат, реакции замещения 348
- Хроматография адсорбционная 615 и сл.
- распределительная 614 и сл.
- тонкослойная 617
- Хромофоры 403
- классификация 405
- Цианат, реакция с аммонийкатионом 295
- Цианины 405
- 2-Цианпиридин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  530
- 2-Цианэтанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- Циботаксис 64
- Цетилтриметиламмонийбромид, влияние на реакции алкилирования 371
- — — гидролиза 375 и сл.
- Цикл Борна — Габера 97
- Циклогексан, влияние на (Z)-(E)-изомерию 172
- — — кето-енольное равновесие 143
- — — конформационное равновесие 167
- — — лактам-лактимную таутомерию 152
- — — металлтропную таутомерию 159
- — — оптическое вращение  $\alpha$ -хлоркетонов 447
- — — перегруппировку Коупа 245
- — — радикальное диспропорционирование 268
- — — присоединение 267
- — — разложение пероксикислот 255
- — — реакции енового синтеза 241

- — — — замещения 218
- — — — циклоприсоединения 227, 228
- — — реакцию диметилкетена с енаминами 356
- — — — Меншуткина 286
- — — сигматропные перегруппировки 247
- — — спектры флуоресценции 438
- — — — ЯМР 468, 476, 483
- — — термическое декарбокислирование 256
- — — термоллиз ди-трет-бутилпероксида 270
- — — фотоокисление 359
- — — электронные спектры 425 и сл., 433, 434 и сл.
- внутреннее и когезионное давление 95
- как реакционная среда 608
- — стандартный растворитель в ЯМР 466
- обезвоживание 592 и сл.
- основность 109
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- — кинетические 506
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 625
- применение для перекристаллизации 613
- пороговая точка 600
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 587
- спектры ЯМР 604, 606
- Циклогексанол, параметр растворимости 97
- параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- ПДК 625
- свойства 584
- Циклогексанон, влияние на ИК-спектр дихлорэтилена 449
- — — реакцию Меншуткина 209
- внутреннее и когезионное давление 95
- параметр растворимости 97
- параметры  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528
- ПДК 625
- основность 109
- свойства 585
- Циклогексен, автоокисление 262
- влияние на фотохлорирование 263
- Циклогексенонтозилат, внутримолекулярное замещение 351
- Циклогексилбензол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524
- Циклопентадиен, димеризация 278 и сл.
- Циклопентан, пороговая точка 600
- Циклопентанол, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525, 528
- Циклопентен-2-ол-1, фотодимеризация 357
- Циклоприсоединение 322 и сл.
- Числа акцепторные 40 и сл., 111, 469, 549 и сл.
- донорные 44 и сл., 111, 219 и сл., 336, 496 и сл., 573
- — нормализованные 45 и сл., 497
- — чистых растворителей 46 и сл., 498
- испарения 93
- каури-бутаноловые 97
- координационные 59
- смешиваемости 97, 582 и сл.
- сольватации 59
- Экстракция, применяемые растворители 614 и сл.
- Электролиты истинные 73 и сл.

- стандартные 58
- Энантиоселективность 366 и сл.
- Энергия анизотропного взаимодействия 56
- Гиббса активации 188
- — переноса 58, 126 и сл., 323
- сольватации 58, 65
- гидратации 57 и сл.
- изотропного взаимодействия 56
- кавитационная 56
- ориентационная 56
- решетки 56
- сольватации 55 и сл.
- Энтальпия активации 188
- Энтропия активации 188
- Эозин, внутримолекулярный перенос электрона 164
- Эпихлоргидрин, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- Этанол, автопротолиз 620
- акцепторное число 50
- влияние на азо-гидразонную таутомерию 156
- — — алкилирование 336 и сл.
- — — внутримолекулярный перенос электрона 164
- — — декарбоксилирование 304
- — — диспропорционирование радикалов 180
- — — диссоциация «гексафенилэтана» 280
- — — (Z)-(E)-изомерию 176
- — — ИК-спектры 450
- — — ионизацию неофилтозилата 300
- — — кето-енольное равновесие 143, 147
- — — перегруппировку Кляйзена 246
- — — Коупа 245
- — — присоединение брома к стильбенам 354
- — — радикальное присоединение 267
- — — разложение перокси кислот 255
- — — реакции  $S_E2$  220 и сл.
- — — —  $S_N2$  301
- — — — дебромирования 364
- — — — радикалов 261
- — — реакцию Дильса — Альдера 194, 279
- — — — Кляйзена 343
- — — — Финкельштейна 210
- — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 206 и сл., 269, 290
- — — спектры КД кетонов 445
- — — — флуоресценции производных кумарина 438
- — — таутомерию ди(хинолил-2)метана 153
- — — термоллиз азосоединений 253
- — — фрагментацию бензолдиазоарилсульфидов 361
- — — циклоприсоединение 240
- — — электронные спектры 407 и сл., 432—434 и сл.
- внутреннее и когезионное давление 95
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 594 и сл.
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576
- —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542
- —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 518
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- свойства 584

- сольвофобность 502
- спектры ЯМР 604, 606
- энергия сольватации ионов 60
- Этерификация, катализ фторид-анионом 332
- Этилацетат, автопротолиз 621
- акцепторное число 50
- влияние на ИК-спектры 449, 450
- — — кето-енольное равновесие 147
- — — присоединение  $O_2$  к 2-метилпентену-2 242
- — — реакцию *Дильса — Альдера* 395
- — — *Меншуткина* 286
- — — спектры флуоресценции 438
- внутреннее и когезионное давление 95
- донорное число 46
- как реакционная среда 609
- обезвоживание 594 и сл.
- параметр *Гала* и *Мариа* 48
- — растворимости 97
- параметры  $A_j, B_j$  576
- —  $\alpha, \beta, \pi^*$  542
- —  $E_T(30), E_T^N$  528
- — *Драго* 51
- — кинетические 505
- — полярности спектроскопические 520
- ПДК 625
- пороговая точка 600
- применение для перекристаллизации 612
- прозрачность в ИК-диапазоне 602
- свойства 586
- N-Этил-3-ацетилкарбазол, спектры флуоресценции 442
- Этилбензоат, влияние на диссоциацию «гексафенилэтан» 280
- — — реакцию *Меншуткина* 286
- параметры  $\alpha, \beta, \pi^*$  542
- —  $E_T(30), E_T^N$  528
- Этилбензол, влияние на разложение пероксикислот 255
- ПДК 625
- Этилдиацилсукцинаты, таутомерия 22
- 3-Этил-2,4-диметилпентанол - 3, параметры  $E_T(30), E_T^N$  526
- Этиленгликоль, автопротолиз 620
- влияние на ИК-спектр ацетона 450
- — — реакцию *Виттига* 243
- — — — *Кляйзена* 246
- — — — *Финкельштейна* 210
- — — спектры ЭПР 459
- внутреннее и когезионное давление 95
- обезвоживание 594 и сл.
- параметр растворимости 97
- параметры  $A_j, B_j$  576
- —  $E_T(30), E_T^N$  526
- — полярности спектроскопические 518
- свойства 584
- сольвофобность 502
- Этиленкарбонат, донорное число 46
- параметры  $E_T(30), E_T^N$  528
- свойства 319
- Этиленсульфит, параметры  $E_T(30), E_T^N$  530
- 1-Этил-4-метоксикарбонилпиридинийодид, сольваторхромный эффект 516
- электронные спектры 416 и сл.
- 1-Этил-4-метоксикарбонилпиридинил, диспропорционирование 180
- как дегалогенирующий агент 259 и сл.
- реакции 261, 262

- 1-Этил-4-нитробензол как соль-  
ватохромный индикатор  
540 — ди-*n*-бутиловый, влияние на  
перегруппировку *Кляйзена*  
246
- 3-Этиллпентанол-3, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  525 — — — фотохлорирование  
263
- Этилпропионат, прозрачность в  
ИК-диапазоне 602 — — как реакционная среда 608  
— — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$   
527
- Этилсалицилат, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526 — — — полярности спектро-  
скопические 520
- Этилфенолы, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526 — — пороговая точка 600
- Этилформиат, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528 — — свойства 587
- ПДК 625 — диизопропиловый, влияние  
на ИК-спектр дихлорэти-  
лена 449
- прозрачность в ИК-диапа-  
зоне 602 — — — реакцию *Дильса* —  
*Альдера* 237, 395
- Этилформилфенилацетат, тау-  
томерия 22 — — параметр *Гала* и *Мариа*  
48
- Этилхлорацетат, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  528 — — ПДК 625
- Этилцианацетат, влияние на  
диссоциацию «гексафенил-  
этана» 280 — диметилловый диэтиленгли-  
коля, параметры  $E_T(30)$ ,  
 $E_T^N$  527
- Этинилбензол, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  524 — — свойства 586
- Этоксibenзол, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527 — — спектры ЯМР 604,  
606
- — полярности спектроско-  
пические 520 — — триэтиленгликоля, пара-  
метры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- — свойства 586 — — — свойства 586
- свойства 586 — ди-*n*-пропиловый, парамет-  
ры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527
- — свойства 586 — — свойства 586
- Этоксикарбонилметилентрифен-  
нилфосфоран, конформац-  
ионное равновесие 167 и сл. — дифениловый, влияние на  
реакции термоллиза 248
- 2-Этоксизтанол, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  526 — — — электронные спект-  
ры 408
- ПДК 625 — — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$   
527
- Эфир аллил(силлилметилловый),  
термоллиз 248 и сл. — — ПДК 625
- ацетоуксусный, кето-еноль-  
ное равновесие 22, 143 — — свойства 586
- и сл. —  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловый,  
влияние на реакции цикло-  
присоединения 242
- — параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$   
528 — диэтиловый, акцепторное  
число 50
- дибензиловый, параметры  
 $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527 — — влияние на альдольную

- конденсацию 231 и сл.  
 — — — — дебромирование 364  
 — — — — декарбоксилирование 304  
 — — — — (Z)-(E)-изомерию 172  
 — — — — ИК-спектры 449  
 — — — — ионизацию неофилтозилата 300  
 — — — — кето-енольное равновесие 147  
 — — — — оптическое вращение  $\alpha$ -хлоркетонов 447  
 — — — — реакции  $\alpha$ -енонов с нуклеофилами 347  
 — — — — циклоприсоединения 230  
 — — — — реакцию Дильса — Альдера 279  
 — — — — Меншуткина 286  
 — — — — сольволиз 2-хлор-2-метилпропана 290  
 — — — — спектры ЭПР 459  
 — — — — стереоселективность реакций 367  
 — — — — термолит азосоединений 253  
 — — — — диазенов 254  
 — — — — электронные спектры 433  
 — — — — эпоксилирование алкенов 223 и сл.  
 — — — — внутреннее и когезионное давление 95  
 — — — — диэтиленгликоля, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — — — — полярности спектроскопические 519  
 — — — — свойства 586  
 — — — — донорное число 46  
 — — — — как реакционная среда 608  
 — — — — обезвоживание 592 и сл.  
 — — — — основность 109  
 — — — — параметр Гала и Мариа 48  
 — — — — параметры  $A_j$ ,  $B_j$  576  
 — — — —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  542  
 — — — —  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — — — — Драго 51  
 — — — — кинетические 506  
 — — — — полярности спектроскопические 520  
 — — — — ПДК 625  
 — — — — пороговая точка 600  
 — — — — применение для перекристаллизации 612  
 — — — — свойства 586  
 — — — — спектры ЯМР 604, 606  
 — — — — *n*-бутилвиниловый, присоединение к тетрацианэтилену 226 и сл.  
 — — — — трет-бутилметиловый, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — — — — свойства 586  
 — — — —  $\gamma$ -метилаллил-4-толиловый, перегруппировка 383  
 — — — — монометиловый диэтиленгликоля, параметры полярности 518  
 — — — — петролейный, влияние на перегруппировку Вагнера — Мервейна 208  
 — — — — как реакционная среда 609  
 — — — — применение для перекристаллизации 613  
 — — — — *n*-толиаллиловый, перегруппировка 246  
 — — — —  $\alpha$ -хлорбензилметиловый, термолит 235 и сл.  
 — — — — этилвиниловый, параметры  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$  527  
 — — — — Эфиры аллильные, перегруппировка 330  
 — — — —  $\alpha$ -Эффект 303 и сл.  
 — — — — Эффект аномерный 172 и сл.  
 — — — — галосольватохромный 536  
 — — — — галохромный 536  
 — — — — гидрофобный 54  
 — — — — изотопный 400 и сл.  
 — — — — клетки растворителя 376,

- 384 и сл.
- кольцевого тока 476
- Коттона 444 и сл.
- локального концентрирования 376
- микровязкости 376
- полярности 376
- преориентационный 376
- пьезосольватохромный 536
- растворителей компенсиру-
- ющий 127
- — кооперативный 127
- солевой первичный 296
- сольватохромный 404
- сольвофобный 501 и сл.
- среды 322
- термосольватохромный 536
- электрострикции 235, 393
- электрохромный 423
- якорный 379

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора к русскому изданию . . . . .	7
Предисловие автора ко второму изданию . . . . .	8
Предисловие автора к первому изданию . . . . .	10
Литература . . . . .	12
Символы, сокращения и обозначения . . . . .	13
<b>1. Введение . . . . .</b>	<b>20</b>
<b>2. Взаимодействия между растворенным веществом и растворителем . . . . .</b>	<b>24</b>
2.1. Растворы . . . . .	24
2.2. Межмолекулярные взаимодействия . . . . .	30
2.2.1. Ион-дипольные взаимодействия . . . . .	31
2.2.2. Диполь-дипольные взаимодействия . . . . .	32
2.2.3. Взаимодействия типа диполь-индуцированный диполь . . . . .	33
2.2.4. Взаимодействия типа мгновенный диполь-индуцированный диполь . . . . .	34
2.2.5. Водородные связи . . . . .	35
2.2.6. Взаимодействия типа донор электронной пары/акцептор электронной пары (взаимодействия ДЭП/АЭП) . . . . .	41
2.2.7. Сольвофобные взаимодействия . . . . .	52
2.3. Сольватация . . . . .	55
2.4. Избирательная сольватация . . . . .	65
2.5. Мицеллярная сольватация (солубилизация) . . . . .	70
2.6. Ионизация и диссоциация . . . . .	73
<b>3. Классификация растворителей . . . . .</b>	<b>87</b>
3.1. Классификация растворителей в соответствии с их химическим строением . . . . .	87
3.2. Классификация растворителей в соответствии с их физическими свойствами . . . . .	93
3.3. Классификация растворителей в соответствии с их кислотно-основными свойствами . . . . .	102
3.3.1. Теория кислот и оснований Бренстеда — Лоурн . . . . .	102
3.3.2. Теория кислот и оснований Льюиса . . . . .	110
3.4. Классификация растворителей на основе специфических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом . . . . .	113
3.5. Классификация растворителей с помощью многомерного статистического анализа . . . . .	116
<b>4. Влияние растворителей на положение гомогенного химического равновесия . . . . .</b>	<b>125</b>
4.1. Введение . . . . .	125
4.2. Влияние растворителей на кислотно-основное равновесие . . . . .	128
4.2.1. Кислоты и основания Бренстеда в растворах . . . . .	128



4.2.2.	Кислотность и основность в газовой фазе . . . . .	133
4.3.	Влияние растворителей на таутомерное равновесие . . . . .	142
4.3.1.	Влияние растворителей на кето-енольное равновесие . . . . .	142
4.3.2.	Влияние растворителей на другие таутомерные равновесия . . . . .	151
4.4.	Влияние растворителей на другие равновесные превращения . . . . .	160
4.4.1.	Влияние растворителей на равновесие типа кислота Бренстеда — основание Бренстеда . . . . .	160
4.4.2.	Влияние растворителей на равновесие типа кислота Льюиса — основание Льюиса . . . . .	163
4.4.3.	Влияние растворителей на конформационное равновесие . . . . .	167
4.4.4.	Влияние растворителей на равновесие <i>цис</i> — <i>транс</i> - или (E)—(Z)-изомеризации . . . . .	174
4.4.5.	Влияние растворителей на равновесную валентную изомеризацию . . . . .	177
4.4.6.	Влияние растворителей на равновесия, связанные с переносом электрона . . . . .	179
<b>5.</b>	<b>Влияние растворителей на скорость гомогенных химических реакций</b> . . . . .	<b>182</b>
5.1.	Введение . . . . .	182
5.2.	Реакционная способность в газовой фазе . . . . .	193
5.3.	Качественные теоретические оценки влияния растворителей на скорости реакций . . . . .	203
5.3.1.	Правила Хьюза — Ингольда . . . . .	204
5.3.2.	Влияние растворителей на реакции с биполярным активированным комплексом . . . . .	218
5.3.3.	Влияние растворителей на реакции с изополярным активированным комплексом . . . . .	236
5.3.4.	Влияние растворителей на реакции со свободнорадикальным переходным состоянием . . . . .	249
5.3.5.	Границы применимости правил Хьюза — Ингольда . . . . .	268
5.4.	Теоретическая количественная оценка влияния растворителей на скорости реакций . . . . .	272
5.4.1.	Введение . . . . .	272
5.4.2.	Реакции между нейтральными аполярированными молекулами . . . . .	274
5.4.3.	Реакции между нейтральными биполярными молекулами . . . . .	281
5.4.4.	Реакции между нейтральными молекулами и ионами . . . . .	291
5.4.5.	Реакции между ионами . . . . .	293
5.5.	Влияние специфической сольватации на скорости химических реакций . . . . .	298
5.5.1.	Влияние специфической сольватации анионов на скорость нуклеофильного замещения и некоторых других реакций . . . . .	298
5.5.2.	Влияние протонных и биполярных апротонных растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения . . . . .	305
5.5.3.	Количественная раздельная оценка влияния протонных и биполярных апротонных растворителей на скорости реакций с помощью коэффициентов активности переноса растворителей . . . . .	322
5.5.4.	Ускорение катализируемых основаниями реакций в биполярных апротонных растворителях . . . . .	329
5.5.5.	Влияние специфической сольватации катионов на скорости реакций нуклеофильного замещения . . . . .	333
5.5.6.	Влияние растворителей на реакционную способность амбидентных анионов . . . . .	341
5.5.7.	Влияние растворителей на механизмы и стереохимию органических реакций . . . . .	347
5.5.8.	Влияние сольвофобных взаимодействий на механизмы и скорости реакций . . . . .	370

5.5.9. Жидкие кристаллы как реакционная среда . . . . .	377
5.5.10. Эффекты клетки растворителя . . . . .	384
5.5.11. Влияние внешнего давления и природы растворителей на скорости реакций . . . . .	390
5.5.12. Изотопные эффекты растворителей . . . . .	400
<b>6. Влияние растворителей на спектры поглощения органических соединений</b> . . . . .	<b>403</b>
6.1. Введение . . . . .	403
6.2. Влияние растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах . . . . .	404
6.2.1. Сольватохромные соединения . . . . .	404
6.2.2. Теория влияния растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах . . . . .	420
6.2.3. Специфические эффекты растворителей на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах . . . . .	431
6.2.4. Влияние растворителей на спектры флуоресценции . . . . .	436
6.2.5. Влияние растворителей на спектры дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма . . . . .	444
6.3. Влияние растворителей на инфракрасные спектры . . . . .	448
6.4. Влияние растворителей на спектры электронного парамагнитного резонанса . . . . .	457
6.5. Эффекты растворителей в спектроскопии ядерного магнитного резонанса . . . . .	465
6.5.1. Неспецифические эффекты растворителей и химические связи в спектрах ЯМР . . . . .	465
6.5.2. Специфические эффекты растворителей и химические сдвиги в спектрах ЯМР . . . . .	474
6.5.3. Влияние растворителей на константы спин-спинового взаимодействия . . . . .	483
<b>7. Эмпирические параметры полярности растворителей</b> . . . . .	<b>486</b>
7.1. Линейные зависимости между энергиями Гиббса . . . . .	486
7.2. Равновесные эмпирические параметры полярности растворителей . . . . .	496
7.3. Кинетические эмпирические параметры полярности растворителей . . . . .	503
7.4. Спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей . . . . .	515
7.5. Другие эмпирические параметры полярности растворителей . . . . .	551
7.6. Взаимосвязь между различными параметрами полярности растворителей и их применение . . . . .	554
7.7. Описание эффектов растворителей с помощью многопараметрических уравнений . . . . .	561
<b>Приложение</b> . . . . .	<b>582</b>
А. Свойства, методы очистки и применение органических растворителей . . . . .	582
А.1. Физические свойства . . . . .	582
А.2. Очистка органических растворителей . . . . .	583
А.3. Растворители для спектроскопии . . . . .	591
А.4. Растворители как реакционная среда . . . . .	599
А.5. Растворители для перекристаллизации . . . . .	611
А.6. Растворители для экстракции и распределения веществ между жидкими фазами . . . . .	614
А.7. Растворители для адсорбционной хроматографии . . . . .	615
А.8. Растворители для кислотно-основного титрования в неводных средах . . . . .	619

А.9. Растворители для электрохимических реакций	623
А.10. Токсичность органических растворителей	623
Литература	628
Введение	628
Глава 2	629
Глава 3	640
Глава 4	647
Глава 5	655
Глава 6	681
Глава 7	695
Приложение	705
Предметный указатель	711

## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Научное пособие

Кристиан Райхардт

**РАСТВОРИТЕЛИ И ЭФФЕКТЫ  
СРЕДЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов

Зам. зав. редакцией Т. И. Почкаева

Ст. научный редактор Б. М. Комарова

Мл. научный редактор Н. П. Власова

Художник Г. М. Чеховский

Художественный редактор М. Н. Кузьмина

Технический редактор А. Л. Гулина

Корректор Л. Д. Панова

ИБ № 7353

Сдано в набор 24.10.90. Подписано к печати 20.06.91. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Вумага кн-жур-  
нальная. Печать высокая. Гарнитура Литературная. Объем 24,00 бум. л. Усл. печ. л.  
48,00, Усл. кр.-отт. 48,00. Уч. изд. л. 50,45. Изд. № 3/7086. Тираж 2000 экз. Зак. 594. Цена  
15 руб.

Издательство «Мир»

В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати  
129820, ГСП, Москва, 1-й Рязский пер., 2.

Московская типография № 11, 113105, Москва, Нагатинская ул., 1.

**Издательство «Мир»  
выпускает в свет в 1992 году  
книги по химии**

**Органикум:** В 2-х томах: Пер. с нем. — 59 л., 12 р. за комплект.

Лабораторное руководство по препаративной органической химии, написанное коллективом немецких авторов, включает лабораторную технику, теоретические основы и практические методы проведения реакций радикального и нуклеофильного замещения, элиминирования, присоединения; методики проведения реакций окисления, дегидрирования, реакций с участием карбонильных соединений и их гетероаналогов, перегруппировки; методы идентификации органических соединений; справочные данные по важным реагентам; технику безопасности.

Для студентов и преподавателей университетов и химико-технологических вузов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Издательство «Мир»  
выпускает в свет в 1992 году  
книги по химии**

**Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М.** Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ. — 14 л., 3 р.

Книга авторов из Великобритании является одновременно кратким учебником и задачникoм по спектроскопии органических соединений и предназначена в первую очередь для студентов, изучающих органическую химию на уровне общего курса. Рассмотрены следующие методы: спектроскопия в УФ- и видимой областях, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного и протонного магнитного резонанса, масс-спектроскопия. Для каждого метода даны краткие теоретические сведения, спектры основных органических соединений и приемы их расшифровки и упрощения.

Для студентов и преподавателей химических вузов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Издательство «Мир»  
выпускает в свет в 1992 году  
книги по химии**

**Шарп Дж., Госни Я., Роули А.** Практикум по органической химии: Пер. с англ. — 13 л., 2 р. 80 к.

Книга авторов из Великобритании может служить руководством по технике эксперимента в органической химии. В нее включены правила техники безопасности, методики проведения синтезов, выделения и очистки продуктов (перегонки, кристаллизации и др.), способы подготовки образцов для анализа, а также методы препаративной хроматографии и хроматографического разделения смесей веществ (тонкослойная, газо-жидкостная, высокоэффективная жидкостная хроматография).

Для студентов нехимических специальностей, изучающих органическую химию, преподавателей химических и химико-технологических вузов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.