

В. П. Андреев

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ФАКТОРОВ  
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ  
N-ОКСИДОВ**

На основании анализа причин множественности  $\sigma$ -констант заместителей сделан вывод о том, что они являются непостоянными величинами, абсолютное значение и знак которых зависят от природы рассматриваемого соединения (в частности, других заместителей), партнера, с которым происходит реакция, и среды (агрегатное состояние участников взаимодействия). Использование модификаций уравнения Гаммета обусловлено принципиальной невозможностью только варьированием значения и знака  $\rho$  универсально описать линейной функцией зависимость констант скорости (равновесия) химических процессов от алгебраической суммы различных по природе электронных, стерических и иных факторов.

**Ключевые слова:** гетероароматические N-оксиды, донорно-акцепторные комплексы, металлопорфирины, пиридин, уравнения Гаммета и Тафта.

В настоящее время эмпирические уравнения типа Гаммета и Тафта ( $\lg(k/k_0) = \rho\sigma$ ) широко применяются в органической химии, несмотря на то, что множественность  $\sigma$ -констант требует большой осторожности их выбора при построении корреляций, а использование для интерпретации строения переходного состояния противоречит некоторым другим устоявшимся представлениям [1–6]. Так, уравнение Гаммета используется для оценки структуры переходного состояния (по величине  $|\rho|$ ) среди схожих соединений варьированием заместителей и, следовательно, изменением реакционной способности. При этом полагают, что  $\rho$  является постоянной (но зависящей от природы второго реагента и условий реакции) величиной, т. е. на структуру переходного состояния не влияет природа ( $\sigma$ -) заместителя. Однако в соответствии с постулатом Хэммонда [5] в быстрых реакциях переходное состояние более похоже на реагенты, а в медленных – на продукты реакции, т. е. при изменении скорости реакции должна меняться и структура переходного состояния.

В монографии [4] В. А. Пальм отмечает, что задача построения точной шкалы даже индукционных постоянных для заместителей типа функциональных групп или содержащих функциональные группы не имеет решения. Предположение же О. А. Реутова, А. Л. Курца и К. П. Бутина [5, т. 1, с. 288], что " $\rho$  и  $\sigma$  не есть независимые параметры, как предполагается, а связаны между собой, причем параметр, связывающий  $\rho$  и  $\sigma$ , в их произведении сокращается", не только не проясняет ситуацию, но и ставит дополнительный вопрос о природе этого параметра.

Таким образом, несмотря (а также и благодаря этому) на огромное количество работ, посвященных уравнению Гаммета, обсуждение причин его неуниверсальности, на наш взгляд, до сих пор является актуальным.

В данной статье в качестве модельных реакций для изучения влияния электронных и стерических факторов на реакционную способность нуклеофилов/оснований мы рассмотрели процессы комплексообразования гетероароматических N-оксидов ряда пиридина, хинолина и акридина с  $\nu$ -акцепторами (кислотами Льюиса) различной жесткости по Пирсону ( $H^+$ ,  $BF_3$ ,  $ZnCl_2$  и  $Zn(II)$ тетрафенилпорфин (Zn-ТФП)). Донорно-акцепторные взаимодействия указанных типов во многом схожи и позволяют использовать принципы координационной химии для объяснения кинетических и термодинамических данных классических химических реакций, исследуемых в области органической химии. Целесообразность и оригинальность такого подхода вызвана также и тем, что нами предложена новая шкала нуклеофильности/основности, базирующаяся на параметрах, характеризующих образование аксиальных ( $n, \nu$ -типа) комплексов Zn-ТФП с лигандами (основаниями/нуклеофилами) [7], при использовании которой значения констант устойчивости комплексов и смещений максимумов полос поглощения металлопорфирина в электронных спектрах подчиняются уравнению Гаммета и линейно коррелируют с константами скоростей химических реакций.

Уравнение Гаммета можно использовать лишь при условии взаимно пропорционального изменения различных типов электронных и отсутствия других, например стерических, эффектов. Именно этим, в частности, объясняется невозможность использования обычных  $\sigma$ -констант при наличии "орто-эффекта" даже при учете стерических констант ( $E_s$ ), так как он сильно влияет на мезомерный эффект заместителя вследствие нарушения сопряжения между реакционным центром и функциональной группой, а также необходимость использования  $\sigma^+$ - или  $\sigma^-$ -констант при наличии прямого резонансного сопряжения с заместителями, обладающими и без того большими  $+M$ - или  $-M$ -эффектами соответственно. Непропорциональное изменение индуктивного и мезомерного эффектов при перемещении заместителя из *para*- в *meta*-положение (отсутствие сопряжения с реакционным центром) вынуждает использовать два типа констант Гаммета:  $\sigma_{para}$  и  $\sigma_{meta}$ .

Кроме того, уравнения типа Гаммета и Тафта никак не учитывают тот факт, что даже в газовой фазе один и тот же заместитель может проявлять в молекуле как донорные, так и акцепторные свойства в зависимости от знака заряда (способствуя его делокализации), возникающего на реакционном центре: в частности, увеличение длины алкильной группы стабилизирует как анион при отрыве протона от спиртов и карбоновых кислот (кислотность [8]), так и катион при их протонировании (основность [9]). Естественно, что эта способность должна быть еще более выражена в легкополяризуемых сопряженных системах – в анилине, феноле и фенолят-анионе бензольное кольцо проявляет акцепторные свойства, а в хлорбензоле и катионе анилина – донорные.

Динамическая поляризация группы (например, amino-, алкокси-,

нитро-) может осуществляться и под действием молекул растворителя (за счет взаимодействия с кислотами Бренстеда–Лоури акцепторные свойства группы NO<sub>2</sub> увеличиваются, а донорные свойства групп NH<sub>2</sub>, OH, OR уменьшаются или даже, как в случае анилинов, при подкислении раствора [3, с. 86 ]), обращаются до акцепторных).

Очевидно, что поляризация групп как при введении других заместителей, так и при возникновении заряда на реакционном центре должна зависеть от их взаимного положения в ароматической системе и природы последней. Например, если бензольное кольцо обычно является лишь проводником (трансмиссионная способность  $\pi' = 0.27$  [3]) электронных эффектов, то пиридиновое кольцо, проявляя мощные акцепторные свойства, может даже изменить знак электронного эффекта другой электроноакцепторной группы. Так, в работах [10, 11] указывается, что такие заместители, как NO<sub>2</sub> и CN (*-I*-, *-M*-эффекты), в некоторых случаях проявляют донорные свойства по механизму сопряжения. Этим, по мнению авторов, обусловлено то, что пиридины, содержащие нитро- или цианогруппу в положении 4, являются более сильными основаниями (рKa 1.39 и 1.86 соответственно), чем аналоги с заместителями в положении 3 (рKa 1.18 и 1.35).

Однако такое обращение знака электронного эффекта (как и взаимное влияние заместителей) должно становиться все менее вероятным по мере увеличения размера сопряженной системы (бензол < нафталин < антрацен, пиридин < хинолин < акридин и т. д. [12]) ввиду облегчения возможности конкурентного смещения электронной плотности из конденсированной ароматической системы. В частности, количественная оценка влияния заместителей на кислотно-основные свойства (растворитель этанол–вода, 1:1) замещенных 9-хлоракридинов по уравнению Гаммета показала хорошую корреляцию следующего вида:

$$\text{pKa} = (3.98 \pm 0.01) - (0.85 \pm 0.04)\sigma,$$
$$n = 11, S_0 = 0.01, r = 0.998$$

Небольшое значение  $\rho$  (практически совпадающее с  $\rho$  протонирования замещенных 9-гидразиоакридинов) свидетельствует о низкой чувствительности гетероциклического азота к влиянию заместителей в молекуле 9-хлоракридина [13].

Сравнение реакционных констант протонирования пиридинов ( $\rho$  5.90), хинолинов ( $\rho$  5.42, для заместителей в пиридиновом ядре), акридинов ( $\rho$  0.88) показывает, что появление бензольного кольца, аннелированного с пиридиновым циклом, закономерно приводит к некоторому уменьшению чувствительности реакционного центра. В трициклической же системе дибензопиридина (акридина)  $\rho$  уменьшается приблизительно в 5 раз.

Особый интерес при исследовании электронных эффектов заместителей вызывают гетероароматические N-оксиды, в которых группа N→O (обычно проявляющая акцепторные свойства) при сопряжении с очень сильным акцептором (например, NO<sub>2</sub>), в отличие от атома азота неоксидированных аналогов, может быть также и донором электронов.

Значения  $\sigma_{пара}$ ,  $\sigma_{pyO}$ ,  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$ -констант заместителей

X	$\sigma_{пара}$ [2]	$\sigma_{pyO}$ [14]	$\sigma^+$ [2]	$\sigma^-$ [14]
4-NMe <sub>2</sub>	-0.84	-1.48	-1.7	-
4-NH <sub>2</sub>	-0.66	-1.37	-1.3	-
4-OH	-0.37	-0.751	-0.92	-
4-OPh	-0.32	-0.574	-0.5	-
4-OMe	-0.268	-0.603	-0.778	-
4-Me	-0.170	-0.240	-0.311	-
4-Ph	-0.01	-	-0.179	-
H	0	0	0	0
4-F	+0.062	-	-0.073	-
4-SMe	0.00	-	-0.604	-
4-Cl	+0.227	+0.206	+0.114	-
4-C≡CH	+0.233	-	+0.179	-
4-COOMe	+0.32	+0.574	-	+0.64
4-COOH	+0.45	+0.608	-	+0.728
4-C≡N	+0.660	+0.94	-	+0.88 [3]
4-NO <sub>2</sub>	+0.778	+1.19	+0.790 [3]	+1.27

Согласно данным табл. 1, функциональные группы (амино-, гидрокси-, алкокси-, фенокси-) в положении 4 пиридинового кольца, способные проявлять +M-эффект (метильная – эффект гиперконъюгации), имеют близкие  $\sigma_{pyO}$ - (введена для N-оксидов пиридинов [15]) и  $\sigma^+$ -константы (значительно отличающиеся от  $\sigma$ -констант Гаммета). Даже атом хлора несколько уменьшает свои акцепторные свойства ( $\sigma = +0.227$ ;  $\sigma_{pyO} = +0.206$ ), указывая на то, что они у него все-таки слабее, чем у группы N→O. Однако у заместителей с –M-эффектом значения  $\sigma_{pyO}$  приближаются к значениям  $\sigma^-$ -констант, свидетельствуя о том, что N-оксидная группа, находясь в сопряжении с такими мощными акцепторными группами как COOMe, COOH, CN, NO<sub>2</sub>, вынуждена уже проявлять донорные свойства. Это подтверждается и данными РСА: молекулы N-оксида 4-нитропиридина в кристаллическом состоянии находятся в хиноидной форме [15].

Чтобы выяснить насколько сильными являются акцепторные свойства атома азота пиридинового кольца, мы на основании данных работы [10] для 32 пиридинов с заместителями в положениях 3, 4 и 5 рассчитали уравнение:

$$pK_a = -5.83\sigma + 5.46, r = 0.975$$

Поскольку соединения с заместителями с большими +M- и –M-эффек-

тами (пиридины, содержащие в положении 4 группы  $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOMe}$ ,  $\text{Ac}$ ,  $\text{Bz}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{MeO}$ ) явно показывали отклонение от прямой в сторону завышения основности ( $\text{pKa} = -6.18 \sigma + 6.16$ ,  $r = 0.990$ ), мы исключили их из расчета и получили уравнение:

$$\text{pKa} = -5.90\sigma + 5.24, r = 0.998, n = 23$$

Заместители: нет или 3-Me; 4-Me; 4-Et; 4-*n*-Pr; 4-*i*-Pr; 3-MeO; 3-NH<sub>2</sub>; 3-Cl; 4-Cl; 3-Br; 4-Br; 3-Bz; 3-CN; 3-NO<sub>2</sub>; 4-Ph; 3-COOMe; 3-COO<sup>-</sup>; 3,4-Me<sub>2</sub>; 3,5-Me<sub>2</sub>; 3,5-Cl<sub>2</sub>; 3,5-Br<sub>2</sub>; 3-Br, 5-MeO.

Таким образом, на основании этих корреляций можно сделать вывод, что в отличие от группы N→O атом азота пиридинового кольца значительно ослабляет акцепторные и увеличивает донорные свойства групп, способных к сильной поляризации π-связей.

Гетероароматические N-оксиды в воде являются гораздо более слабыми основаниями ( $\text{pKa} \sim 1-2$ ), чем соответствующие гетероциклы ( $\text{pKa} \sim 5$ ) и алифатические N-оксиды ( $\text{pKa} \sim 4-5$ ). Однако  $\text{pKa}$ , определённые для них в газовой фазе, близки к  $\text{pKa}$  соответствующих неокисленных оснований, что свидетельствует о значительно более сильном взаимодействии молекул воды с протонированными формами N-оксидов по сравнению с неокисленными гетероциклами.

Т а б л и ц а 2

Основность гетероароматических N-оксидов в воде при 25 °С

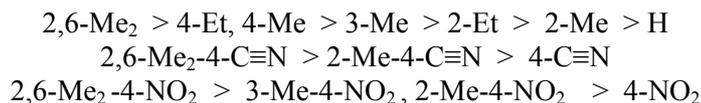
N-Оксид	pKa	N-Оксид	pKa
Пиридин [16–18]	0.79	4-Нитропиридин [16]	-1.7
2-Метилпиридин [19]	0.97	2-Метил-4-нитропиридин [15]	-0.97
3-Метилпиридин [16,20]	1.08	2,6-Диметил-4-нитропиридин [15]	-0.86
4-Метилпиридин [16]	1.29	3-Метил-4-нитропиридин [18]	-0.97
2-Этилпиридин [19]	1.17	4-Цианопиридин [17]	-1.17
4-Этилпиридин [19]	1.29	2-Метил-4-цианопиридин [15]	-0.674
2,6-Диметилпиридин [15]	1.44	2,6-Диметил-4-цианопиридин [15]	-0.61
2-Аминопиридин [20]	2.67	Хинолин [14]	0.86
2-Диметиламинопиридин [20]	2.27	4-Метилхинолин [14]	1.44
3-Аминопиридин [16]	1.47	4-Хлорхинолин [14]	0.47
4-Аминопиридин [21]	3.65	4-Нитрохинолин [14]	-1.39
4-Метиламинопиридин [20]	3.85	Изохинолин [16]	1.01
4-Диметиламинопиридин [16]	3.88	Акридин [22]	1.37
[17,20]	4.05		

На основность N-оксида влияют, прежде всего, наличие и характер заместителей и структура гетероцикла. Как видно из табл. 2, она

возрастает в ряду: пиридин < хинолин < изохинолин < акридин (для неокисленных аналогов она изменяется в последовательности: анилин (рКа 4.58) < хинолин (рКа 4.94) < изохинолин ((рКа 5.14) < пиридин (рКа 5.21) < акридин (рКа 5.60) [23]).

При этом зависимость рКа пиридиновых N-оксидов от характера заместителя в пиридиновом кольце намного лучше описывается корреляционными уравнениями Гаммета с использованием  $\sigma_{\text{pyO}}$  (рКа =  $-3.32\sigma + 1.06$ ,  $r = 0.957$ ; рКа =  $-2.09\sigma_{\text{pyO}} + 0.79$ ,  $r = 1.000$  [14, 23]), причём, в отличие от соответствующих пиридинов, N-оксид 4-нитропиридина (рКа  $-1.74$ ) является более слабым основанием, чем N-оксид 3-нитропиридина (рКа  $-1.07$ ) за счет  $-I$ - и  $-M$ -эффектов нитрогруппы. Аналогичные корреляции рКа от  $\sigma$ -констант Гаммета обнаруживаются также и для замещённых N-оксидов хинолина (рКа =  $-2.95\sigma + 0.96$ ,  $r = 0.995$ ; рКа =  $-1.95\sigma_{\text{pyO}} + 0.91$ ,  $r = 0.999$  [14, 23]), но влияние функциональных групп в них проявляется несколько слабее.

Вследствие большей пространственной доступности атома кислорода группы N→O по сравнению с атомом азота в пиридинах (и особенно в анилинах) введение алкильных групп в положение 2 N-оксидов не только не уменьшает, но даже приводит к увеличению основности (табл. 2) N-оксидов пиридинов (указаны заместители):



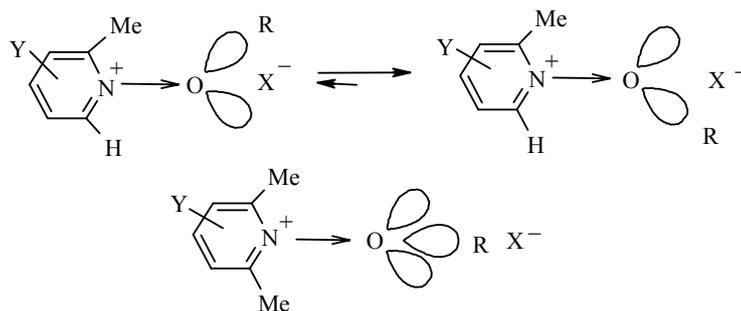
Принимая во внимание этот факт, мы на основании данных табл. 1 и 2 попытались оценить  $\sigma_{\text{pyO}}$  метильной группы в положении 2. Как видно из табл. 3, её значение зависит от природы других заместителей в пиридиновом кольце, и в случае 2-метилпроизводных электронодонорные свойства тем выше, чем сильнее электроноакцепторные свойства функциональных групп. Поскольку в N-оксиде 2-метилпиридина  $\sigma_{\text{pyO}}$  группы Me в положении 2

Т а б л и ц а 3

**Значения  $\sigma_{\text{pyO}}$  (метильной группы в положении 2 N-оксидов пиридинов, рассчитанные по уравнению рКа =  $-2.09\sigma_{\text{pyO}} + 0.79$  [23]) и  $\sigma$  (метильной группы в положении 2 пиридинов, рассчитанные по уравнению рКа =  $-5.83\sigma + 5.46$  [10])**

N-Оксиды пиридинов X-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N→O (X)	$\sigma_{\text{pyO}}$	Пиридины X-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N (X)	$\sigma$
2-Me	-0.086	2-Me	-0.108
2,6-Me <sub>2</sub>	-0.156	2,6-Me <sub>2</sub>	-0.106
2-Me-4-NO <sub>2</sub>	-0.348	2-Me-4-NO <sub>2</sub> *	-
2,6-Me <sub>2</sub> -4-NO <sub>2</sub>	-0.200	2,6-Me <sub>2</sub> -4-NO <sub>2</sub>	-0.189
2-Me-4-C≡N	-0.240	2-Me-4-C≡N*	-
2,6-Me <sub>2</sub> -4-C≡N	-0.135	2,6-Me <sub>2</sub> -4-C≡N	-0.175

\* Значение рКа не удалось найти в литературе.



Перегибридизация ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ) атома кислорода при взаимодействии N-оксидов пиридинов с кислотами Бренстеда–Лоури ( $R = H$ ) и алкилгалогенидами ( $R = Me, Et, i-Pr$ )

равно  $-0.086$  (т. е. чуть больше, чем  $\sigma_{meta} = -0.069$  и  $\sigma_I = -0.05$  [2]), а в N-оксиде 2-метил-4-цианопиридина её значение приближается ( $-0.240$ ) или даже в N-оксиде 2-метил-4-нитропиридина превышает ( $-0.348$ )  $\sigma_{para}^+ = -0.311$  ( $\sigma_{p_{Y_0}}$  метильной группы в положении 4 равно  $-0.240$ ), напрашивается вывод, что в N-оксиде 2-метилпиридина метильная группа проявляет в основном индуктивный эффект; в присутствии же нитро- и цианогрупп эффект гиперконъюгации резко усиливается, по-видимому, благодаря сопряжению с этими заместителями через группу N→O (кросс-сопряжение [3]).

Однако при введении второй метильной группы в положение 6 N-оксида 2-метилпиридина её донорные свойства возрастают, в то время как в 2,6-диметил-4-нитро- и 2,6-диметил-4-цианопроизводных – уменьшаются.

Такое необычное поведение метильной группы можно объяснить с точки зрения  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перегибридизации атома кислорода группы N→O, доказанной нами методом ЯМР  $^1H$  применительно к процессам комплексообразования с трифторидом бора [24].

В соответствии с рисунком протонирование N-оксида 2-метилпиридина (как и взаимодействие с  $BF_3$  [24]) преимущественно должно осуществляться с участием наиболее удалённой от метильной группы  $sp^2$ -гибридной (копланарной ароматическому кольцу) орбитали атома кислорода. Поэтому метильная группа в данном соединении проявляет прежде всего индуктивный эффект. В случае же N-оксида 2,6-диметилпиридина вследствие стерических затруднений со стороны двух алкильных групп оказывается более выгодным протонирование  $p$ -орбитали атома кислорода (с последующей его  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перегибридизацией), что и индуцирует гиперконъюгацию метильных групп, способных к "сопряжению". Согласно данным ЯМР  $^1H$  [24], перегибридизация атома кислорода в случае взаимодействия N-оксидов пиридинов с трифторидом бора наблюдается для соединений с  $pK_a \geq 1.4$ . Ввиду того, что у N-оксида 2,6-диметилпиридина  $pK_a$  1.44, а протон должен быть более сильной кислотой Льюиса, чем  $BF_3$ , приведённые выше предположения имеют под собой почву.

В N-оксидах 2-метил-4-циано- и 2-метил-4-нитропиридинов (в отличие от N-оксида 2-метилпиридина) метильная группа является таким же или даже лучшим электронодонором, чем в положении 4 (табл. 1, 3). Однако эти соединения, являясь очень слабыми основаниями, так же, как и N-оксид

2-метилпиридина, должны эффективнее протонироваться по  $sp^2$ -гибридной орбитали атома кислорода, которая никак не сопряжена с заместителями в положении 2 пиридинового кольца. Мы полагаем, что влияние метильной группы обусловлено ослаблением взаимодействия (в данном случае более важен индуктивный эффект) циано- и нитрогрупп с  $N \rightarrow O$  вследствие частичного "насыщения" их электронной плотностью посредством кросс-гиперконъюгации. Это хорошо объясняет резкое увеличение основности указанных N-оксидов по сравнению с неметилированными аналогами. Введение же второй метильной группы в нитро- и цианопроизводные, как и в случае N-оксида 2,6-диметилпиридина, должно приводить к протонированию  $p$ -орбитали и перегибридизации атома кислорода. В этом случае взаимное "сопряжение" двух метильных групп и групп  $N \rightarrow O$ ,  $NO_2$ ,  $CN$  приводит к ещё большему уменьшению электроакцепторных свойств групп  $NO_2$  и  $CN$  и, в конечном счёте, к такому взаимному ослаблению электронных эффектов всех заместителей, что их поведение уже может быть описано с помощью обычных  $\sigma$ -констант Гаммета.

Для того, чтобы сравнить влияние группы  $CH_3$  на протонирование N-оксидов и неокисленных аналогов, мы рассчитали (табл. 3) значение  $\sigma$  ( $-0.11$ ) в 2-метил- ( $pK_a$  6.11 [25]) и 2,6-диметилпиридине ( $pK_a$  6.72 [25]). Значения  $\sigma$  в 2-метил- и 2,6-диметилпиридине и  $\sigma_{p,O}$  для N-оксида 2-метилпиридина близки, что подтверждает подобие механизма протонирования ( $sp^2$ -гибридных орбиталей гетероатомов). Высокие же донорные свойства метильной группы (табл. 3) в 2,6-диметил-4-циано- ( $pK_a = 3.68$  [26],  $\sigma = -0.175$ ) и 2,6-диметил-4-нитропиридине ( $pK_a = 3.15$  [26],  $\sigma = -0.189$ ), приближающиеся к таковым для соответствующих N-оксидов, скорее свидетельствуют о понижении общих акцепторных свойств циано- и нитрогрупп, так как в случае этих пиридинов протонирование также может осуществляться только по  $sp^2$ -гибридной орбитали атома азота.

Таким образом, в замещённых как пиридинах, так и N-оксидах функциональные группы взаимно влияют на их электронные эффекты, что выражается в значениях  $\sigma$ -констант. Однако это влияние тем сильнее, чем большими эффектами сопряжения обладают эти группы. В дальнейшем мы предполагаем детально исследовать это явление.

При наличии в молекуле кроме группы  $N \rightarrow O$  других  $n$ -доноров место протонирования зависит от относительной доступности пар электронов, и в этом немаловажную роль играет наличие или отсутствие сопряжения между центрами комплексообразования.

Известно, что если атом азота непосредственно связан с группой, проявляющей большой  $-M$ -эффект, то его неподеленная электронная пара настолько сильно смещена в сторону электроотрицательного атома, что более основным становится последний:



При протонировании таких соединений в оное состояние переходит атом азота [3]. В частности, взаимодействие мочевины с  $HNO_3$

осуществляется именно по атому кислорода карбонильной группы [27].

Первое протонирование моно-N-оксидов пиразина и хиноксалина происходит по неокисленному атому азота [28, 29], неподелённая электронная пара которого не включена в цепь сопряжения (однако взаимодействие моно-N-оксида пиразина с иодом идёт по атому кислорода N-оксидной группы [30]).

В случае же N-оксидов 2- и 4-аминопиридинов, также содержащих два потенциальных электронодонорных центра, но находящихся в сопряжении, первым протонируется атом кислорода группы N→O [20, 31–33], (в неокисленных аналогах – атом азота гетероцикла). При отсутствии же сопряжения между N→O и аминогруппами в N-оксиде 3-аминопиридина [20] протонирование осуществляется по атому кислорода, а в N-оксиде 3-диметиламинопиридина [34] – по атому азота группы NMe<sub>2</sub>, т. е. введение двух метильных групп, обладающих +I-эффектом, приводит к обращению относительной основности двух донорных центров. Особо следует отметить N-оксид 4-(4-диметиламиностирил)пиридина, который содержит два потенциальных центра координации (группы N→O (pKa 1.46) и NMe<sub>2</sub> (pKa 4.30), разделённые стирильным фрагментом [35]), и в органических растворителях взаимодействует с кислотами Бренстеда–Лоури и Льюиса по атому кислорода N-оксидной группы, а в воде протонируется по аминогруппе [36].

Таким образом, даже для описания кислотно-основных взаимодействий с участием столь малой частицы, как протон, не всегда на основании σ-констант можно правильно оценить распределение электронной плотности в молекуле. Если же рассматривать кислотно-основные взаимодействия в более широком смысле (с позиции Льюиса: нуклеофил – основание, электрофил – кислота), то трактовка уравнения Гаммета наталкивается на дополнительные трудности, так как влияние стерических факторов становится гораздо существеннее.

В работе [37] проанализированы известные к тому времени данные о поведении 3,4-, 3,5- и 3,4,5-производных в 33 реакциях и установлено, что электронное влияние заместителей является аддитивным, т. е. выполняется соотношение

$$\lg k/k_0 = \rho \Sigma \sigma,$$

а Хэнкок и Уэстморленд [38] обнаружили, что уравнение

$$\lg k = -0.1089 - 1.620 \Sigma \sigma_D + 2.37 \Sigma \sigma_B$$

применимо в 46 случаях реакций *m*- и *n*-замещённых бензойных кислот (σ<sub>D</sub>) с *m*- и *n*-замещёнными дифенилдиазометанами (σ<sub>B</sub>) [1].

С другой стороны, Мак-Каллоу и сотрудники [39, 40] показали, что для процесса



влияние наличия заместителей в обоих бензольных кольцах хорошо описывается следующим образом:

$$\lg K/K_0 = \rho(\sigma_1 + \sigma_2),$$

где  $K$  – константы диссоциации комплексов дифенилселенида с бромом ( $\sigma_1$  относится к заместителю в одном бензольном кольце, а  $\sigma_2$  – в другом).

Однако такие простые корреляции не всегда выполнимы. Если стерические взаимодействия между заместителями в соседних положениях значительны, это может привести к нарушению сопряжения с ароматическим кольцом (уменьшение мезомерного эффекта групп), а, следовательно, и с реакционным центром. Например, Уэстхеймер и Меткалф [41] установили, что по этой причине удельная скорость щелочного гидролиза этилового эфира 4-диметиламино-3,5-диметилбензойной кислоты на порядок больше предсказанной по правилу аддитивности, а Уэланд, Браунелл и Майо [42] нашли, что для 3,5-диметил-4-нитрофенола  $pK_a$  8.25, т. е. значительно выше значения 7.35, рассчитанного по правилу аддитивности [1]. Кроме того, накопление бензольных и других ароматических колец у одного атома за счет взаимодействия атомов водорода в *орто*-положении приводит к их "выворачиванию" из плоскости и нарушению взаимного сопряжения. Так например, трифенилметильный карбокатион (тритил-катион) и тетрафенилпорфин имеют пропеллерообразную структуру [3].

По нашим данным [35], при комплексообразовании Zn-ТФП с N-оксидами пиридинов некоторое отклонение от линейных зависимостей  $\lg K - \sigma$  и  $\Delta\lambda - \sigma$  (где  $K$  – константа устойчивости комплекса в хлороформе,  $\Delta\lambda$  – смещение полос поглощения металлопорфирина (МП) в электронных спектрах при взаимодействии с лигандом) в случае N-оксида 3-метил-4-нитропиридина также объясняется "выворачиванием" нитрогруппы и вследствие этого уменьшением её сопряжения с ароматической системой N-оксида. Действительно, согласно данным РСА, угол между плоскостями, проходящими через атомы нитрогруппы и пиридинового кольца в N-оксиде 3-метил-4-нитропиридина, составляет  $14.68^\circ$  [43] ( $31.98^\circ$  в случае его комплекса с  $ZnBr_2$  [44]).

Однако N-оксид 2-метил-4-нитропиридина, несмотря на наличие метильной группы в положении 2 пиридинового кольца, хорошо подчиняется указанным выше линейным корреляциям, что плохо согласуется с поведением реагентов, содержащих заместители в *орто*-положении бензольного (положении 2 пиридинового или хинолинового) кольца по отношению к реакционному центру в силу наложения стерических взаимодействий на электронные факторы. Очевидно, что метильная группа оказывает только электронное влияние на реакционную способность данного соединения. На основании полученного нами значения  $K = 269 \pm 20$  для комплекса Zn-ТФП с N-оксидом 2-метил-4-нитропиридина в хлороформе мы рассчитали  $\sigma_{pO}$  метильной группы в положении 2 по уравнению  $\lg K = -0.71\sigma_{pO} + 3.03$  [35]. Это значение ( $-0.35$ ) оказалось намного больше по абсолютной величине, чем для метильной группы в положении 4 ( $-0.24$ ) и особенно в положении 3 ( $-0.139$ ) пиридинового кольца и совпало с вычисленным нами на основании  $pK_a$  в воде для N-оксида 2-метил-4-нитропиридина. Таким образом эффект гиперконъюгации в данном случае в одинаковой степени влияет на столь разные процессы, как протонирование N-оксида в воде и его взаимодействие с металлопорфирином в хлороформе, что указывает на домини-

рующую роль электронных факторов в этих процессах. Наличие же двух метильных групп в N-оксиде 2,6-диметил-4-нитропиридина, по-видимому, приводит к столь резкому увеличению стерических затруднений при комплексообразовании с Zn-ТФП, что не удается зафиксировать  $\Delta\lambda$  (из-за низкой концентрации комплекса) и оценить значение  $K$ .

С этой точки зрения отсутствие стерических препятствий при комплексообразовании Zn-ТФП с N-оксидом 2-метил-4-нитропиридина (как и в случае протонирования) объяснимо тем, что возникновение новой связи может начаться за счёт более удаленной от группы  $\text{CH}_3$   $sp^2$ -гибридизованной орбитали (или даже  $p$ -орбитали, находящейся в сопряжении с пиридиновым кольцом) с возможным переходом атома кислорода в конечном счете в  $sp^3$ -гибридное состояние [23]. В то же время при наличии двух групп  $\text{CH}_3$  одновременно в положениях 2 и 6 N-оксида  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перегибридизация атома кислорода была бы еще более выгодной, так как привела бы к наименьшему стерическому взаимодействию между участниками комплексообразования. Тот факт, что Zn-ТФП не образует молекулярный комплекс, указывает на низкую доступность атома кислорода для образования донорно-акцепторной связи Zn–O.

В случае пиридинов, являющихся гораздо более сильными основаниями, чем соответствующие N-оксиды, но со стерически менее доступным реакционным центром – атомом азота – наблюдается несколько иная картина. Константы устойчивости, определенные методами электронной и флуоресцентной спектроскопии (они совпадают в пределах погрешности эксперимента), в толуоле для комплексов Zn-ТФП и цинк(II)октаэтилпорфирина (Zn-ОЭП) уменьшаются в ряду: 4-метилпиридин > 3-метилпиридин > пиридин  $\gg$  2-метилпиридин > 2,6-диметилпиридин [25]. В отличие от N-оксидов, как и следовало ожидать, введение уже первой метильной группы в положение 2 пиридинового кольца вызывает столь сильные стерические препятствия комплексообразованию, что второй заместитель в положении 6 мало что меняет. Такое резко различающееся пространственное влияние заместителей на реакционную способность пиридинов и соответствующих N-оксидов легко объясняется с точки зрения пространственной доступности неподеленных электронных пар  $sp^2$ -гибридных орбиталей атомов азота и кислорода для образования новых связей с  $\nu$ -акцепторами.

Продолжая анализ влияния метильных групп на нуклеофильные свойства N-оксидов пиридинов, мы обратили внимание на то, что согласно литературным данным (табл. 4) происходят "странные" (не замеченные авторами работы [45]) изменения устойчивости в ряду продуктов алкилирования N-оксидов пиридина – 2-метилпиридина – 2,6-диметилпиридина: не вызывающее удивления уменьшение – лишь при введении первой метильной группы в положение 2 пиридинового кольца (см.  $k_{-1}$  и  $k_p$ ) и противоречащие усилению роли стерических эффектов при введении второго заместителя в положение 6. Так, например, устойчивость иодидов метокси-

Т а б л и ц а 4

**Константы скорости [ $k_1 \cdot 10^5$  л/(моль·с)] и равновесия [ $k_p$ ] образования N-алкоксипиридиновых солей из N-оксидов пиридинов и алкилгалогенидов и константы скорости их распада [ $k_{-1} \cdot 10^5$ , с $^{-1}$ ] на исходные реагенты**

в ацетонитриле при 25 °С [41]

Нуклео- фил (X)	$k_1$	$k_{-1}$	$k_p$	$k_1$	$k_{-1}$	$k_p$	$k_1$	$k_{-1}$	$k_p$
	Субстрат								
	MeI			EtI			<i>i</i> -PrI		
H	2.90	3.55	0.82	1.51	0.057	28	0.682	0.0083	82
4-Cl	1.00	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Me	11.9	1.00	11.9	6.37	–	>100	2.01	–	>100
4-MeO	52.2	–	>100	23.5	–	>100	7.18	–	>100
4-NMe <sub>2</sub>	1150	–	–	486	–	–	125	–	–
2-Me	2.20	4.70	0.47	0.821	0.076	11	0.255	0.022	12
2,6-Me <sub>2</sub>	1.64	3.05	0.54	0.635	0.032	20	0.104	0.035	3.0

и этокси-2,6-диметилпиридиния даже возрастает по сравнению с 2-метилпроизводными (см.  $k_{-1}$  и  $k_p$ ) и только у иодида изопропилокси-2,6-диметилпиридиния  $k_p$  уменьшается, причем скорость распада ( $k_{-1}$ ) этой соли становится такой же, как у этоксипроизводного.

Очевидно, что, с одной стороны, введение в молекулу N-оксида пиридина метильных групп во второе, а затем и в шестое положение, а также увеличение размера алкильной группы при атоме кислорода в продукте алкилирования должны с точки зрения +I-эффекта постепенно все больше стабилизировать соль, но, с другой стороны, за счёт увеличения стерического напряжения постепенно ускорять её распад. Однако в эти рассуждения (если атом кислорода сохраняет один и тот же тип гибридизации) не укладывается поведение иодидов алкокси-2,6-диметилпиридиния. Согласно данным табл. 4 введение уже первой метильной группы в положение 2 N-оксида пиридина приводит к тому, что независимо от используемого алкилиодида стерические факторы начинают играть доминирующую роль – скорость распада иодидов алкокси-2-метилпиридиния по сравнению с производными N-оксида пиридина увеличивается и в тем большей степени, чем больше размер алкильной группы при атоме кислорода. Введение же второй метильной группы в положение 6 должно было бы еще больше усилить эту тенденцию. Однако скорость распада солей, содержащих при атоме кислорода метильную и этильную группы, становится даже меньше, чем в случае производных N-оксида пиридина, и только при наличии изопротильной группы она возрастает и становится такой же, как в случае иодида этокси-2,6-диметилпиридиния (табл. 4;  $k_{-1} \cdot 10^5, \text{c}^{-1} - 0.035$  и  $0.032$ ), как будто бы в этом случае стерический фактор становится не столь существенным, как электронное влияние.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  N-оксидов пиридинов, их молекулярных комплексов с HCl и  $\text{BF}_3$  [24] и продуктов O-алкилирования

$\text{XC}_3\text{H}_4\text{N}\rightarrow\text{O}$ (X)	Электрорифил	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (J, Гц)						R	Растворитель
		H-2	H-6	H-3	H-5	H-4			
H	–	8.17 (2H, д, J = 5.2)		7.36 (2H, т, J = 6.4)		7.27 (т, J = 7.6)	–	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	HCl	8.88 (2H, д, J = 6.0)		7.94 (2H, т, J = 7.0)		8.17 (т, J = 7.6)	–	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	$\text{BF}_3$	8.53 (д, J = 4.4)	8.86 (д, J = 4.4)	8.01 (т, J = 6.4)	8.38 (т, J = 7.2)	7.70 (т, J = 6.0)	–	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	MeI	9.61 (2H, д, J = 6.0)		8.62 (2H, т, J = 7.6)		8.32 (т, J = 7.4)	4.66 (с, NOCH <sub>3</sub> )	CDCl <sub>3</sub>	
	EtI	9.58 (2H, д, J = 7.2)		8.71 (2H, т, J = 7.8)		8.28 (т, J = 7.4)	4.80 (к, J = 7.0, NOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.37 (т, J = 7.0, NOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	CDCl <sub>3</sub>	
	–	8.06 (2H, д, J = 6.8)		7.06 (2H, д, J = 6.8)		–	2.28 (с, 4-CH <sub>3</sub> )	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	HCl	8.94 (2H, д, J = 6.0)		7.96 (2H, д, J = 7.0)		–	2.74 (с, 4-CH <sub>3</sub> )	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	$\text{BF}_3$	8.46 (д, J = 6.5)	8.98 (д, J = 6.6)	7.60 (д, J = 8.5)	8.07 (д, J = 7.8)	–	2.59 (с, 4-CH <sub>3</sub> )	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	MeI	9.46 (2H, д, J = 6.8)		8.07 (2H, д, J = 6.8)		–	4.59 (с, NOCH <sub>3</sub> ), 2.69 (с, 4-CH <sub>3</sub> )	CDCl <sub>3</sub>	
	EtI	9.40 (2H, д, J = 6.8)		8.07 (2H, д, J = 6.8)		–	4.79 (к, J = 7.1, NOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.63 (с, 4-CH <sub>3</sub> ), 1.41 (т, J = 7.1, NOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	CDCl <sub>3</sub>	
4-MeO	–	8.01 (2H, д, J = 6.8)		6.97 (2H, д, J = 6.8)		–	3.82 (с, 4-OCH <sub>3</sub> )	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	$\text{BF}_3$	8.68 (2H, д, J = 7.0)		7.45 (2H, д, J = 7.0)		–	4.05 (с, 4-OCH <sub>3</sub> )	ДМСO-d <sub>6</sub>	
	MeI	9.33 (2H, д, J = 7.6)		7.66 (2H, д, J = 7.6)		–	4.50 (с, N-OCH <sub>3</sub> ), 4.17 (с, 4-OCH <sub>3</sub> )	CDCl <sub>3</sub>	
	EtI	9.23 (2H, д, J = 8.1)		7.60 (2H, д, J = 8.1)		–	4.67 (к, J = 7.1, NOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.07 (с, 4-OCH <sub>3</sub> ), 1.36 (т, J = 7.1, NOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	CDCl <sub>3</sub>	

Такое изменение устойчивости продуктов алкилирования N-оксидов можно объяснить изменением гибридизации атома кислорода в тех случаях, когда это приводит к менее напряженному состоянию молекулы, что согласуется с полученными нами данными о перегибридизации молекулярных комплексов N-оксидов пиридинов с трифторидом бора даже в процессе кристаллизации [23]. По-видимому, образование связи O–C при алкилировании N-оксида 2-метилпиридина на начальном этапе реакции осуществляется за счет  $sp^2$ -гибридных орбиталей атома кислорода, приводя к равновесной смеси, в которой доля конформации с максимальным расстоянием между алкильными группами возрастает с увеличением размера радикала в алкилгалогениде (рисунок). В случае алкилирования N-оксида 2,6-диметилпиридина конформации с атомом кислорода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации становятся уже столь напряженными, что выгодна перегибридизация атома кислорода и связь O–C (в плоскости перпендикулярной пиридиновому кольцу) образуется за счет  $sp^3$ -гибридной орбитали (рисунок), тем самым уменьшая электростатическое отталкивание между электронными облаками алкильных групп и повышая устойчивость соли.

Значительно более сильное смещение в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 5) сигналов протонов пиридинового кольца, особенно H(2) и H(6), в слабое поле (уменьшающееся по мере увеличения электронодонорных свойств групп в положении 4 и в алкильной группе иодида) в продуктах реакции O-алкилирования N-оксидов по сравнению с комплексами с трифторидом бора и хлороводородом, по-видимому, свидетельствует о выведении из сопряжения атома кислорода с ароматическим кольцом, а попарная эквивалентность протонов H(2), H(6) и H(3), H(5) – о  $sp^3$ -гибридизации (свободное вращение относительно одинарной связи N–O) атома кислорода в составе соли.

Следует подчеркнуть, что в твёрдом состоянии (подобно молекулярным комплексам N-оксидов пиридинов с  $\text{BF}_3$  [23]), все 6 солей N-алкокси-, N-арилокси- и N-гетерилоксипиридиния, для которых расшифрована структура методом PCA ([46], CSD refcode: CANTIU, SIRWUL, TAJPUP и др.), содержат атом кислорода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, так как в их конформациях атомы фрагмента N–O–C находятся в плоскости, перпендикулярной к плоскости пиридинового кольца, полностью исключая возможность сопряжения между ним и атомом кислорода.

Таким образом, несмотря на подчинение огромного количества химических процессов уравнению Гаммета, в классическом варианте оно применимо лишь при пропорциональном изменении всех типов электронных эффектов заместителей в определённом ("пропорциональном") диапазоне поляризуемости (статической и динамической) молекулы. В противном случае уравнение усложняется и приходится вводить иные константы, зависящие от конкретных условий поляризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гидрохлоридов и аддуктов гетероароматических N-оксидов с  $\text{BF}_3$  в  $\text{DMCO-d}_6$ , а также реакционных смесей, содержащих N-оксид и иодистый

алкил в соотношении 1:2, в  $\text{CDCl}_3$ , снимали на приборе Bruker WM-400 (400 МГц) при комнатной температуре, внутренний стандарт ТМС, электронные спектры – на приборе СФ 2000-02. Константы устойчивости  $\text{Zn-TФП}$  с пиридинами в хлороформе определяли, как описано в работе [35].

Гетероароматические N-оксиды и их молекулярные комплексы с  $\text{BF}_3$  и  $\text{HCl}$  синтезированы как описано в работе [15].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Гаммет, *Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций*, под ред. Л. С. Эфроса, Мир, Москва, 1972.
2. Г. Беккер, *Введение в электронную теорию органических реакций*, Мир, Москва, 1977.
3. А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, *Теоретические основы органической химии*, Химия, Ленинград, 1991.
4. В. А. Пальм, *Основы количественной теории органических реакций*, Химия, Ленинград, 1977.
5. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин, *Органическая химия*, МГУ, Москва, 1999–2004, т. 1–4.
6. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, *Корреляционный анализ в органической химии*, Ростов, 1966.
7. В. П. Андреев, Я. П. Нижник, Н. Ш. Лебедева, *ЖОрХ*, **44**, 1201 (2008).
8. М. И. Кабачник, *Успехи химии*, **48**, 1523 (1979).
9. E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **27**, No. 3, 413 (1998).
10. A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 3591 (1964).
11. А. Ф. Попов, Ж. П. Пискунова, в кн. *Проблемы физико-органической химии*, Наукова думка, Киев, 1978, с. 3.
12. В. П. Андреев, Е. Г. Батоцыренова, А. В. Рыжаков, Л. Л. Родина, *ХГС*, 1093 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 941 (1998)].
13. Е. Н. Свечникова, *ЖОХ*, **71**, 848 (2001).
14. R. G. Garvey, J. N. Nelson, R. O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 375 (1968).
15. E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
16. H. N. Jaffé, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4441 (1955).
17. Z. Dega-Szafran, M. Szafran, *Heterocycles*, **37**, 627 (1994).
18. Z. Dega-Szafran, M. Grundwald-Wyspiańska, A. Kania, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, E. Tykarska, *J. Mol. Struct.*, **356**, 169 (1995).
19. P. F. Holt, E. T. Nasrallah, *J. Chem. Soc. (B)*, 233 (1968).
20. J. N. Gardner, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, 4375 (1957).
21. H. Hirayama, T. Kubota, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **73**, 140 (1953).
22. T. Kubota, H. Miyazaki, *Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Sec.)*, **79**, 916 (1958).
23. В. П. Андреев, Дис. докт. хим. наук, Петрозаводск, 2007.
24. В. П. Андреев, Я. П. Нижник, *Координац. химия*, **33**, 703 (2007).
25. G. Szintay, A. Horvath, *Inorg. Chim. Acta*, **310**, 175 (2000).
26. U. Bips, H. Elias, M. Nauroder, G. Kleinhans, S. Pfeifer, *Inorg. Chem.*, **22**, 3862 (1983).
27. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, *Донорно-акцепторная связь*, Химия, Москва, 1973.
28. Г. Г. Дворянцева, М. М. Каганский, И. С. Мусатова, А. С. Елина, *ХГС*, 1554 (1974). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **10**, 1366 (1974)].
29. М. М. Каганский, Г. Г. Дворянцева, А. С. Елина, *ДАН*, **197**, 832 (1971).
30. N. Kulevsky, R. G. Severson, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 2227 (1970).
31. A. R. Katritzky, P. Simmons, *J. Chem. Soc.*, 1511 (1960).

32. P. Forsythe, R. Frampton, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 671 (1972).
33. Z. Dega-Szafran, A. Kania, B. Nowak-Wydra, M. Szafran, *J. Chem. Res. (S)*, 460 (1994).
34. M. Szafran, B. Brycki, Z. Dega-Szafran, B. Nowak-Wydra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1161 (1991).
35. В. П. Андреев, Я. П. Нижник, Д. Г. Безручко, А. К. Морозов, *ЖОХ*, **75**, 1379 (2005).
36. В. П. Андреев, *ЖОХ*, **79**, 657 (2009).
37. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 191 (1953).
38. C. K. Hancock, J. S. Westmoreland, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 545 (1958).
39. J. P. McCullough, B. A. Eckerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 707 (1945).
40. J. P. McCullough, M. K. Barsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3029 (1949).
41. F. H. Westheimer, R. P. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1339 (1941).
42. G. M. Wheland, R. M. Brownell, E. C. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2492 (1948).
43. F. Baert, P. Schweiss, G. Heger, M. More, *J. Mol. Struct.*, **178**, 29 (1988).
44. S.-X. Li, Z.-M. Wang, J.-Z. Chen, W.-Y. Su, *Chin. J. Struct. Chem.*, No. 12, 35 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 25450 (1994).
45. А. А. Матвеев, И. В. Коблик, А. Ф. Попов, В. А. Савелова, В. Н. Матвиенко, *ЖОрХ*, **34**, 298 (1998).
46. Cambridge Structural Database (CSD Version 5.26, 2004).

Петрозаводский государственный университет,  
Петрозаводск 185910, Россия  
e-mail: andreev@psu.karelia.ru

Поступило 07.08.2008  
После доработки 23.10.2009