

О. П. Швайка\*, Н. А. Ковач

**СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННЫХ ФОРМ  
ГЕТЕРОАРЕНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ  
(ОБЗОР)**

Обобщены результаты исследований образования различных ионных форм гетероарениевых солей в органических растворителях, их характеристик, реакционной способности. Рассмотрены соли, содержащие  $(4n+2)$ л-электронные ароматические катионы ( $n = 0-3$ ), среди которых халькогенопирилиевые (O, S, Se), азиниевые, бензо- и дибензоазиниевые, халькогеназолиевые (O, S, Se, NR). В заданной системе соединений анализируются зависимости структура–макроскопические свойства (константы ионизации, ассоциации/диссоциации, расстояния мак-симального межйонного сближения) гетероарениевых солей и влияние природы ионных форм в растворах на их реакционную способность в гетеролитических реакциях.

**Ключевые слова:** азиниевые, азолиевые, бензоконденсированные азиниевые, гетероарениевые, халькогенпирилиевые соли, константы ассоциации, ионизации, ионные формы, реакционная способность.

В химии гетероциклических соединений солевые формы, в частности гетероарениевые соли, занимают весьма важное место, будучи интересными как в структурном аспекте, так и по своей высокой реакционной способности в нуклеофильных реакциях, реакциях рециклизации [1–3], а в последнее время и в прикладном плане в качестве ионных жидкостей [4]. Именно на основании гетероарениевых солей развивается современная химия стабильных карбенов – органическая химия двухвалентного атома углерода [5–9].

Несмотря на многочисленные исследования структуры солей, выполненные различными физико-химическими методами (спектральными, полярографическими, рентгеноструктурными и др.), почти в тени остается прямая информация об их свойствах именно как солей, т. е. о способности их к диссоциации/ассоциации и образованию различных ионных форм: свободных ионов, разного строения ионных ассоциатов – ионных пар и ионных тройников. Среди свойств, непосредственно описывающих состояние гетероарениевых солей в растворах, важнейшими, очевидно, являются термодинамические характеристики (которые могут рассматриваться как макроскопические, в отличие от микроскопических, относящихся, например, к спектральным свойствам) – константы ионной ассоциации ( $K_a$ )/диссоциации ( $K_d$ ), расстояния наибольшего сближения ионов, представления о зависимости этих величин от структуры солей. Информация о

\* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

ионной ассоциации гетероарениевых солей представляет существенный

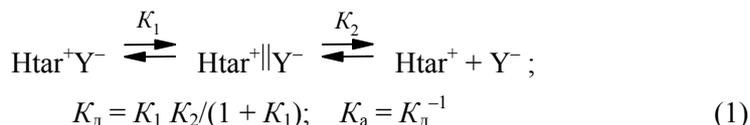
интерес для оценки их реакционной способности. Она также существенна для понимания процессов, обуславливающих эффективность органических электролитов, содержащих гетероароматические катионы, в физических системах (например, в качестве люминофоров [10]).

Цель настоящего обзора – дать обобщающую на сей день информацию о вышеупомянутых макроскопических характеристиках гетероарениевых солей. Здесь несомненно интересными для химика являются представления о влиянии химической структуры ряда ключевых классов гетероарениевых солей на их константы ионной ассоциации в наиболее часто используемых в синтезе неводных растворителях. Одновременно заслуживают внимания данные о степени различия реакционной способности разнообразных ионных форм: свободных ионов и недиссоциированных ионных ассоциатов (ионных пар, тройников) гетероарениевых солей.

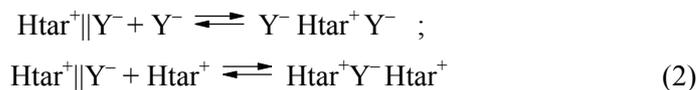
**Методы исследования и обработки данных.** Большинство экспериментальных данных по определению термодинамических констант ассоциации  $K_a$  гетероарениевых солей получено с помощью кондуктометрического метода как наиболее прямого способа их определения. Также использовались спектральные методы (ЯМР  $^1\text{H}$ , метод УФ спектроскопии).

Методы обработки кондуктометрических данных, включающие классические модели Крауса–Брея [11], Фуосса–Крауса [12], Фуосса–Онзагера–Скиннера [13], Шидловского [14], Эбелинга [15] и др. [16], разработаны для простых неорганических солей (где противоионы приняты как точечные заряды или сферы) и распространены на различные аммониевые соли [17, 18], в частности пиридиновые с делокализованным положительным зарядом, строение которых впервые рассмотрено как "противоион над плоскостью пиридинового катиона" с помощью квантово-химического аппарата [19], позже с использованием молекулярной механики [напр. 20, 21].

В рамках этих подходов предполагается наличие равновесий:



В области больших концентраций, где наблюдается обратный ход изомеры электропроводности (т. е. возрастание электропроводности с концентрацией) применимой становится модель Фуосса [14, 22], предполагающая наличие равновесий с участием ионных тройников, определяющихся константой  $K_3$ :



Особенности кондуктометрического поведения гетероарениевых солей в органических растворителях рассматривались также в работах [23–26].

Метод определения констант ионной диссоциации с помощью спектро-

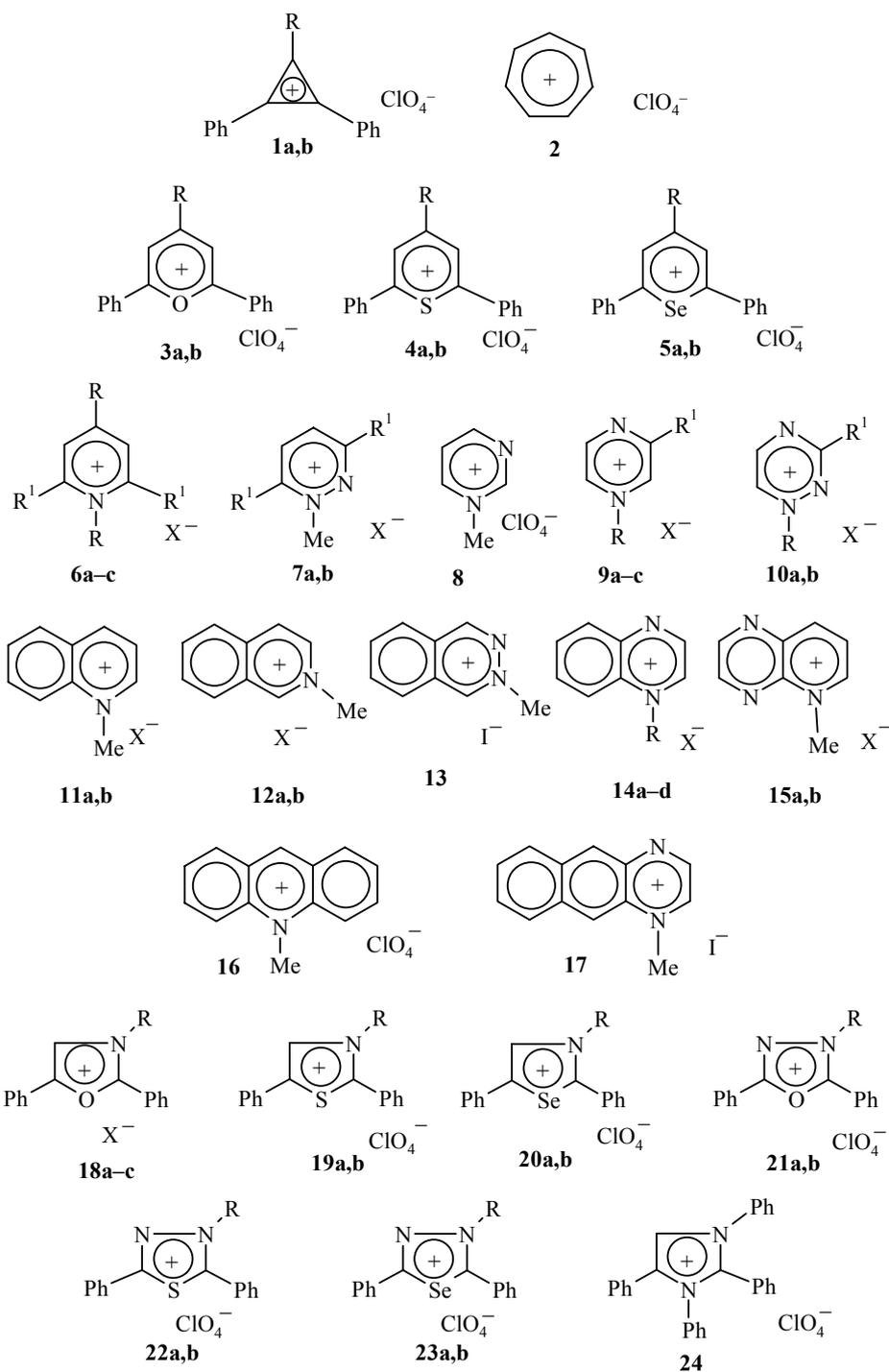
скопии ЯМР  $^1\text{H}$  был предложен Баксоном и Смитом [27] для сильных электролитов ( $K_d = \sim 10^{-2}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ), хотя даже в этом случае, по данным авторов, определяемые константы диссоциации отличаются от кондуктометрических примерно в 2 раза. Метод исходит из установления зависимости химических сдвигов  $\delta = f(c)$  от концентрации, из которой путем экстраполяции на нулевую концентрацию получают по отсекаемому на ординате отрезку значение химического сдвига для свободных катионов  $\delta_{\text{и}}$ . Использование последнего в дальнейшем несложном расчете приводит к величине  $K_d$  соли. Успех определения константы  $K_d$  в этом методе сводится к надежности извлечения  $\delta_{\text{и}}$ , т. е. к правомерности экстраполяции на ординату зависимости  $\delta = f(c)$ , которая при используемых концентрациях в методе ЯМР  $^1\text{H}$  отражала бы характеристику свободных ионов, а не различных ионных ассоциатов, что в случае слабых электролитов может быть проблематичным.

### 1. Константы ассоциации гетероарениевых солей

Имеющийся в литературе материал по константам ассоциации гетероарениевых солей  $K_a$  целесообразно обобщить по химическим классам гетероароматических катионов. Тогда приходим к системе, включающей последовательный хюккелевский ряд  $(4n+2)\pi$ -электронных ароматических/гетероароматических катионов (схема).

На сегодня имеются данные для  $n = 0-3$ , среди которых ароматические катионы, которым свойственна полная выравненность всех связей и распределения заряда в цикле, могут рассматриваться как отправные точки в заданной системе при сравнении результатов. В этом плане далее охарактеризованы некоторые арениевые соли, халькогено-пирилеи (O, S, Se), азиниевые, ряд бензо- и дибензоазиниевых, халькогеназолиевые соли (O, S, Se, NR). В такой системе соединений прослеживаются определенные зависимости от структуры ряда макроскопических характеристик гетероарениевых солей (констант ионизации, ассоциации/диссоциации, предельных молярных электропроводимостей, расстояний максимального межйонного сближения). В итоге получаем некоторую обобщенную картину о том, что собою представляют с точки зрения заданных макроскопических свойств гетероарениевые соли различных классов по крайней мере в нескольких популярных в синтезе органических растворителях.

**Соли, содержащие ароматические катионы (без гетероатомов в цикле).** Исследовались соли циклопропенилия **1a,b** и тропилия **2** (схема, табл. 1) [28]. В этаноле они резко, почти на 3 порядка, различаются между собой по значению  $K_a$ . При переходе к ацетонитрилу, растворителю с более высокой диэлектрической постоянной, где ассоциация ослабевает, эффект сильнее ощущается в семи-, нежели в трехчленных системах



**1a, 3a–5a** R = H; **6a,c, 9a,c, 10a, 14a,b, 18a,c, 19a–23a** R = Me;

**3b–6b, 18b–23b** R = Ph; **1b** R = CH<sub>2</sub>COPh; **9b, 10b, 14c,d** R = Et; **6c, 7a, 9a,b** R<sup>1</sup> = H;

**6a,b, 7b** R<sup>1</sup> = Ph; **9c** R<sup>1</sup> = CONH<sub>2</sub>; **10a** R<sup>1</sup> = N-морфолинил; **1a,b, 3a,b–6a,b, 7a, 9a, 11a, 12a,**

**14a, 15a, 18a,b** X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; **6c, 7b, 9c, 10a, 11b, 12b, 14b,d, 15b** X = I; **9b, 10b, 14c** X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>;

**18c** X = TsO

( $K_a$  уменьшается в 8 и в 3 раза соответственно). Замена заместителей Н на  $\text{CH}_2\text{COPh}$  в циклопропенилиевом ядре (**1b**) очень мало влияет на значение  $K_a$  (лишь в  $\sim 1.1$  раза). В дихлорметане ( $\epsilon = 9.7$ ) для ряда тропилиевых солей [10]  $\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{BF}_4^-$ ,  $\text{C}_7\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ \text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) найдены высокие значения  $K_a = (4.9 \cdot 10^4 - 1.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1})$  (в области концентраций  $10^{-3} - 10^{-6} \text{ М}$  при  $18^\circ \text{C}$ ), что существенно больше, чем в этаноле и ацетонитриле – растворителях с более высокими значениями  $\epsilon$  ( $\epsilon$  24.3 и 37.5 соответственно [29]).

Т а б л и ц а 1

Константы ионной ассоциации ( $K_a^*$ ) аргиниевых солей при  $25.00 \pm 0.01^\circ \text{C}$  в этаноле ( $\kappa = 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и в ацетонитриле ( $\kappa = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ )

Соль	$K_a \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		Соль	$K_a \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	в EtOH	в MeCN		в EtOH	в MeCN
<b>1a</b>	361.0	123.2	<b>1b</b>	392.0	135.1
<b>2</b>	0.86	0.11			
<b>3a</b>	13.40	1.87	<b>3b</b>	19.75	2.57
<b>4a</b>	17.67	1.95	<b>4b</b>	25.64	3.06
<b>5a</b>	20.48	2.57	<b>5b</b>	32.10	4.02
<b>6a</b>	19.12	3.16	<b>6b</b>	29.74	4.78
<b>6c</b>	17.45				
<b>7a</b>	14.80	2.60	<b>7b</b>	12.25	
<b>8</b>	10.27	1.24			
<b>9a</b>	5.20	1.00	<b>9b</b>	6.67	
<b>9c</b>	3.86				
<b>10a</b>	13.15		<b>10b</b>	15.74	
<b>11a</b>	21.10	4.60	<b>11b</b>	19.44	
<b>12a</b>	33.62	5.95	<b>12b</b>	28.45	
<b>13</b>	18.31				
<b>14a</b>	30.20		<b>14c</b>	31.50	
<b>14b</b>	26.30		<b>14d</b>	16.80	
<b>15a</b>	29.24		<b>15b</b>	25.72	
<b>16</b>	36.90	6.86			
<b>17</b>	27.46				
<b>18a</b>	250	55.80	<b>18c</b>	408	93.75
<b>18b</b>	293	66.10			
<b>19a</b>	332	66.30	<b>19b</b>	385	77.85
<b>20a</b>	393	91.12	<b>20b</b>	457	101.50
<b>21a</b>	128	15.92	<b>21b</b>	152	24.48
<b>22a</b>	165	18.80	<b>22b</b>	185	27.90
<b>23a</b>	202	25.28	<b>23b</b>	225	37.62
<b>24</b>	129.1	19.71			

\* Данные из работы [28], полученные по методу Эбелинга в области концентраций солей  $10^{-4} - 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Стандартные отклонения значений  $K_a$  находятся в пределах  $0.01 - 0.04 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

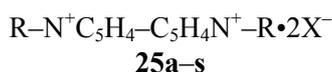
**Халькогенопирилиевые и азиниевые соли.** Переход от солей тропиля к солям ряда пириля и пиридилия можно рассматривать как замену формального этиленового звена в тропилиевом катионе на гетероатом, отдающий в ароматический секстет свободную электронную пару. Наиболее систематически исследовались в этаноле и ацетонитриле соли (схема, табл. 1) пириля **3a,b**, тиа- (**4a,b**) и селенапириля **5a,b**, азиниевые соли – пиридилия **6a–c** [23, 28], пиридазия **7a,b**, пиримидиния **8**, пиразиния **9a–c**, триазиния **10a,b**, их бензоконденсированных производных – хинолиния **11a,b**, изохинолиния **12a,b**, фталазиния **13**, хиноксалиния **14a–d**, пиридилио[2,3-*b*]-пиразина **15a,b**, акридиния **16**, бензо[*h*]хиноксалиния **17** [30].

Несмотря на то, что изученные соли охватывают широкий диапазон ароматических  $\pi$ -систем – от  $6\pi$ - до  $14\pi$ -электронных, фактически их катионы составляют единый  $6\pi$ -изоэлектронный ряд ароматических электролитов, поскольку положительный  $\pi$ -заряд в них сосредоточен преимущественно в гетероядре [31]. Константы ассоциации  $K_a$  для всего разнообразия таких солей, содержащих гетероароматические шестичленные катионы при достаточно глубоких вариациях химической структуры, изменяются в пределах  $(4–37) \cdot 10^2$  в этаноле и  $(1–7) \cdot 10^2$  л·моль<sup>-1</sup> в ацетонитриле. В этих сравнительно узких пределах наибольшее значение имеет природа циклического гетероатома катиона. Замена в гетероароматическом катионе гетероатомов в пределах 16 группы элементов периодической системы (от O до Se, соли **3a,b–5a,b**) приводит к усилению ассоциации примерно в 1.5 раза и почти в 2 раза увеличивается при переходе к пиридилиевой системе (**6a–c**). Замена тригонального атома азота в катионоидном цикле на пиридиновый атом азота (соли **7a,b–10a,b**) приводит к менее ассоциированным системам, где весьма существенную роль играет место замещения в ряду  $\alpha > \beta \gg \gamma$  [30]. Иным заметным фактором является бензоаннелирование (соли **11–17**), что вызывает усиление ассоциации [30]. В то же время следует отметить нивелирующий эффект бензоаннелирования на ассоциацию азиниевых катионов. Так при бензоаннелировании пиридилиевых и пиразиниевых катионов, которые сами заметно различаются по значениям  $K_a$ , приходим к конденсированным системам **14a,b**, **15a,b**, **17**, близким по значениям  $K_a$ , если выдержана одинаковая ориентация аннелированного кольца относительно пиррольного атома азота в циклокатионе. Замена  $sp^2$  атома C в некатеоноидном ядре (**11a,b**) на атом азота (**15a,b**) [30], что увеличивает электроноакцепторность аннелированного цикла, сопровождается усилением ионной ассоциации. Довольно постоянным оказывается эффект замены противоиона: уменьшение констант ассоциации при переходе от аниона перхлората к иодиду в азиниевых солях можно выразить отношением

$$\Phi_c = K_a(\text{Ht}^+\text{ClO}_4^-)/K_a(\text{Ht}^+\text{I}^-) = 1.2.$$

В ацетонитриле, диэлектрическая константа которого значительно выше, чем этанола, значения  $K_a$  рассматриваемых солей уменьшаются в среднем примерно на полпорядка, однако последовательность структурных влияний остается той же самой.

Биспиридилиевые соли **25a–s** исследовались в этаноле [31].



**a, b** R = Me; **c-e** R = Ph; **f-i** R = 4-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **j, k** R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>; **l** R = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>; **m** R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>;  
**n** R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et; **o** R = 4-MeCO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **p** R = 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **q** R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH; **r, s** R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H;  
**a, d, g, j** X = I; **b, e, h, k** X = ClO<sub>4</sub>; **c, f, l-p, r** X = Br; **i** X = BF<sub>4</sub>; **q, s** X = Cl [32]

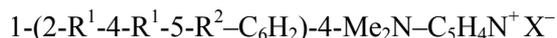
В области концентраций, где в рамках принятых методов выполняется линейная концентрационная зависимость электропроводности  $\Lambda = f(c)$ , предполагается одноступенчатая диссоциация этих солей. По сравнению с солями пиридиния биспиридиниевые соли сильнее ассоциированы ( $K_a$  для этого ряда увеличивается примерно вдвое), что можно объяснить электроноакцепторным взаимодействием пиридиниевых ядер между собой, существенно сказывающимся на распределении положительного заряда в гетероядрах. Их константы ассоциации  $K_a$  в этаноле изменяются в пределах  $(5-65)\cdot 10^2$  л·моль<sup>-1</sup>. Интересным является ослабление межйонной ассоциации с удлинением алкильного заместителя у циклического атома азота (**25l, m**), что может быть связано с экранированием заряда гетероядра. Природа анионов изменяет  $K_a$  в пределах 1.2–1.6 раза.

Для нескольких солей N-ацетил-4-диметиламинопиридиния с различными анионами (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>) в ацетонитриле (T = 298 K) получены [33–36]  $K_a$  в пределах  $(0.31-0.43)\cdot 10^2$  л·моль<sup>-1</sup>, однако, следует отметить неоднозначность приводимых в этих публикациях данных, что было проанализировано в работах [23, 37]. Представленные в работе [38] результаты несут скорее всего качественную информацию о диссоциации ряда солей N-ацилпиридиния и N-гидроксиацилпиридиния в ацетонитриле ( $K_d \approx 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>, 298 K).

Для солей 1-ацетоксипиридиния 4-R-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-OCOMe·X<sup>-</sup> (R = H, NMe<sub>2</sub>, OMe, X = Cl, Br, ClO<sub>4</sub>, BPh<sub>4</sub>) [39, 40], как и для фенилацетильных аналогов 4-R-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-OCOCH<sub>2</sub>Ph·ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (R = NMe<sub>2</sub>, OMe, H) константы диссоциации в ацетонитриле (T = 298 K) найдены [41] в пределах  $K_d = (0.5-4.2)\cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> (рассчитаны по Шидловскому), но в последнем ряду для R = H значение  $K_d = 12.0\cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> выпадает из общего ряда без видимых предпосылок.

В хлористом метиле диссоциация солей 4-R-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-OCOMe X<sup>-</sup> очень мала, при R = NMe<sub>2</sub>, X = Cl, Br, BPh<sub>4</sub>  $K_d = (3.49, 4.78, 57.6)\cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup> (по Вальдену и Измайлову) [39]; авторы предполагают, что зависимость констант диссоциации от природы заместителей может быть связана с их влиянием на распределение заряда в катионе ионной пары.

Кондуктометрическим методом в ацетонитриле при 298 K в работах [42, 43] определялись по Краусу–Брею константы диссоциации солей ряда 1-арил-4-диметиламинопиридиния:



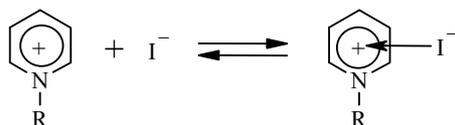
R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, X = F, Cl, I, OSO<sub>2</sub>Ph; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, X = Cl; R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, X = Cl и



Найдено, что значения  $K_d$  находятся в пределах  $(4-9)\cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Сделан вывод, что они малочувствительны к природе заместителей как в пиридиновом, так и в фенильном кольцах, и, в отличие от солей имидазолия, к природе аниона.

В водных растворах ( $\epsilon = 80.4$ ) иодид 1-метилпиридиния является комплексом с переносом заряда, его  $K_a$   $2.3 \pm 0.3$  л·моль<sup>-1</sup>. Три добавочные метильные группы в 1,2,4,6-тетраметилпиридиниевом ионе уменьшают  $K_a$  до  $1.83 \pm 0.3$  л·моль<sup>-1</sup>, в этаноле наблюдается значительная ассоциация в ионные пары [44].



Для соли 4-NC-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Et·I<sup>-</sup> в девяти растворителях с различной полярностью получены константы диссоциации  $K_d$ , моль·л<sup>-1</sup>: в CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HCO<sub>2</sub>Me, *t*-AmOH, *i*-PrOH –  $\approx 0$ , в EtOH, Me<sub>2</sub>CO –  $\approx 0.2 \cdot 10^{-2}$ , в MeCN –  $1.04 \cdot 10^{-2}$ , в ДМФА –  $3.96 \cdot 10^{-2}$  [45].

Исследовались ионная ассоциация и взаимодействие ионов с растворителем в водно-этанольных смесях иодида N-этил-4-цианопиридиния [46] как функция концентрации растворенной соли, и данные анализировались с учетом существования сольватноразделенных ионных пар. Устанавливались температурные изменения константы ассоциации.

В работе [46] обсуждается зависимость предельной проводимости и констант диссоциации в метаноле болаформных электролитов (тип полиэлектролитов, в которых заряды разделены цепью атомов в поли-ионе): дибромидов 1,2-этан-, 1,4-бутан- и 1,10-декан-N,N'-биспиридиния, а также диэтилового эфира дихлорида бис-β-пиридиния.

В соединениях типа трикатионных пиридиниевых каликсаренов – пиридиниевых солей на основе циклодекстрина – проявляется высокое сродство к сильноосновным анионам (фосфатным, пиррофосфатным) в пределах pH, близким к нейтральным, с  $K_a = 7000-9000$  л·моль<sup>-1</sup> [21], но слабое связывание со слабоосновными анионами, такими как I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> и даже SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Стабильность соли может обуславливаться как электростатическими, так и вандерваальсовскими взаимодействиями.

Определялись константы ассоциации псевдоротагановых ансамблей с положительно заряженными ионами пиридиния, пиридинийникотинамида, имидазолия, бензимидазолия, гуанидиния и макроциклическими изофтальамидными полиэфирными лигандами, самые низкие константы ассоциации найдены для спаренных с хлорид-ионами [48].

Пиридиниевые соли исследовались и в качестве органических полимерных электролитов [49].

**Азолиевые соли.** Наиболее систематически изучались в этаноле и ацетонитриле соли производных окса- (**18a-c**), тиа- (**19a,b**), селеназолия **20a,b**, 1,3,4-окса- (**21a,b**), 1,3,4-тиа- (**22a,b**), 1,3,4-селенадиазолия **23a,b** и имид-азолия **24** (схема, табл. 1) [28].

Несмотря на существенную разницу в структуре азолов, которая определяется природой гетероатомов, участвующих в образовании 6-π-гетероаро-

матической системы и относящихся к различным группам и периодам периодической системы элементов, а также различия по размерам и электронному влиянию N-заместителей в азолах, их константы ассоциации  $K_a$  изменяются в пределах:  $(130-458) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  в этаноле и  $(16-102) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  в ацетонитриле. С увеличением атомного номера гетероатома в пределах 16 группы периодической системы межмолекулярная ассоциация азольев усиливается от O к Se (ср. соли **18a,b–20a,b**, **21a,b–23a,b**) ( $K_a$  увеличиваются примерно в 1.5 раза), а при переходе к 15 группе (соль **24**) значение  $K_a$  уменьшается примерно в 2 раза (ср. **18b**), такие соли заметно более диссоциированы. Замена метильной группы на фенильную у атома азота приводит лишь к незначительному увеличению  $K_a$  (в 1.1–1.2 раза). Более заметно влияет природа аниона (ср. соли **18a** и **18c**). При переходе от этанола к ацетонитрилу  $K_a$  уменьшается почти на полпорядка для всего ряда.

В работах [33–36] для нескольких солей 1-метил-3-ацетилимидазолия с различными анионами в ацетонитриле получены  $K_a$  в пределах  $(0.91-5.30) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Эти результаты проанализированы в работе [37].

С помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  [50–56] по методу Баксона и Смита [43] в ацетонитриле для нескольких имидазольевых солей 1-Ме-3-(RCO)-Im $^+$  X $^-$  (R = Me, Me $_2$ N; X = Cl, ClO $_4$ , BPh $_4$ ) получены константы диссоциации  $K_d$  в пределах  $(1.05-98.9) \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , причем для обоих R-рядов солей наблюдается в зависимости от природы аниона последовательность изменений  $K_d$ : Cl < ClO $_4$  < BPh $_4$ . Результаты, однако, почти на порядок отличаются от кондуктометрических.

В последнее десятилетие широкое внимание привлекли, особенно в связи с развитием зеленой химии [57, 58], так называемые ионные жидкости – ароматические соли, находящиеся в жидком состоянии при обычных (рабочих) условиях (10–50 °C) [4]. Существенно полезный в прикладном плане круг их включает преимущественно диалкилзамещенные соли имидазолия, отличающиеся также достаточной химической и термодинамической стабильностью. Изучались электрохимические характеристики таких солей в различных условиях, некоторые тенденции этих исследований рассмотрены ниже.

Установлено, что органические растворители увеличивают межмолекулярную ассоциацию ионных жидкостей при одинаковой вязкости (гексафторфосфат, тетрафторборат и трифторацетат 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия при 298.15 K) [59], эффект зависит от диэлектрической константы растворителя. Вода заметно способствует диссоциации благодаря высокой диэлектрической константе и способности образовывать сильные водородные связи с анионами ионной жидкости.

Исследована ионная проводимость бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIBr) при 45 °C, а также в присутствии SO $_2$ , с которым образуется комплекс BMIBr–SO $_2$ . Измерение ионной проводимости и коэффициента диффузии указывает на высокую степень ассоциации в системе BMIBr–SO $_2$ . Хотя молекулярная динамика показывает, что расстояния катион-анион сохраняются в узком диапазоне, наблюдаются вариации межмолекулярных расстояний во втором слое, приводя к меньшей организации структуры на длинном расстоянии [60].

Дибромиды N,N'-дизамещенных метиленимидазольевых солей позволяют получать с макроциклами ( $\beta$ -циклодекстрин, тетрапропосика-

ликс[4]арен, дибензо-24-краун-8-эфир) подвижные псевдоротакасы. Определены константы ассоциации таких комплексов, которые находятся в пределах  $(2.1-4.2) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  [61].

Исследовались константы ионной ассоциации солей, содержащих анион антрахинонида и катион имидазолия – из 1-алкил-3-метилимидазолиевых базовых ионных жидкостей [62].

Значительное внимание уделяется полимерным ионным жидкостям [63, 64] (преимущественно на базе солей имидазолия). Синтезированы и исследованы серии полимеризуемых ионных жидкостей с целью получения полимерных электролитов. Полиионная жидкость иодид 1-этил-3-(2-метакрилоилоксиэтил)имидазолия синтезирована и исследована в качестве одноионного проводника. При добавлении пластификатора полиакрилонитрила получается гелеполимерный электролит, для которого ионная проводимость при комнатной температуре достигает  $1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [65].

**Оценка зависимости относительных изменений констант ионной ассоциации гетероарениевых солей от их структуры. Эффект изоэлектронного звена в ароматических катионах.** На основании систематизированных данных по значениям констант ионной ассоциации гетероарениевых солей можно прийти к определенным выводам о зависимостях ассоциативных свойства – структура. По значениям констант ионной ассоциации  $(1-460) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  в абсолютном этаноле и  $(0.1-135) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  в ацетонитриле в пределах концентраций  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  гетероарениевые соли можно отнести к слабым электролитам. Для анализа характера изменений констант ионной ассоциации со структурой целесообразно использовать их относительные значения (структурные факторы  $\Phi_c$ ), которые соответствуют чувствительности ионной ассоциации к структурным изменениям и выражаются отношением данного значения  $K_{av}$  соли, в которой совершено определенное структурное изменение, к  $K_{as}$  соли сравнения (например, изоэлектронного аналога, отличающегося изменяемым структурным звеном):  $\Phi_c = K_{av}/K_{as}$ .

Как видно из табл. 2, одни и те же структурные изменения в различных классах арениевых солей характеризуются довольно постоянными значениями величин  $\Phi_c$  в различных растворителях, заметно различающихся по значению диэлектрической постоянной  $\epsilon$  (этаноле, ацетонитриле).

Это, во-первых, решающее влияние на значение  $K_a$  замены формального этиленового звена в ароматическом катионе на *p*-изоэлектронный гетероатом ( $\Phi_c = 12-22$  в этаноле,  $22-40$  в ацетонитриле). Такой же эффект наблюдается и в изменении значений констант диссоциации  $K_2$  (табл. 3) и наименьших межионных расстояний  $a$  (табл. 4) гетероарениевых солей. Обнаруживается общий эффект изоэлектронного звена в ароматических катионах, проявляющийся во всех случаях, где значущей является величина  $K_a$ .

Во-вторых, сравнительно с обозначенным эффектом малое влияние в пределах примерно одного порядка значений  $K_a$  оказывают другие структурные изменения, хотя их проявления не равноценны.

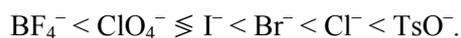
Т а б л и ц а 2

Значения структурных факторов  $\Phi_c$

(чувствительность констант  $K_a$  аргениевых солей к структурным изменениям)

Замена звена в циклокатионе	$\Phi_c$	
	EtOH	MeCN
CH=CH на NMe		
$K_a(18a) / K_a(3a)$	19	34
$K_a(19a) / K_a(4a)$	19	34
$K_a(20a) / K_a(5a)$	19	34
CH=CH на NPh		
$K_a(18b) / K_a(3a)$	22	40
$K_a(19b) / K_a(4a)$	22	40
$K_a(20b) / K_a(5a)$	22	40
CH=CPh на NMe		
$K_a(18a) / K_a(3b)$	13	22
$K_a(19a) / K_a(4b)$	13	22
$K_a(20a) / K_a(5b)$	12	23
Замена CH на N		
$K_a(21a) / K_a(18a)$	0.5	0.3
$K_a(22a) / K_a(19a)$	0.5	0.3
$K_a(23a) / K_a(20a)$	0.5	0.3

Так, фактор  $\Phi_c$  остается почти одинаковым при замене *p*-изоэлектронных атомов (O, S, Se, NR) в ароматическом кольце азолиев и азиниев, а при замене в них тригонального атома углерода на пиридиновый атом азота  $\Phi_c \approx 0.5$  (в этаноле) и 0.3 (в ацетонитриле), поскольку получаются менее ассоциированные системы. Анализ исследованных констант  $K_a$  солей биспиридиния и имидазолия с различными N-функциональными группами свидетельствует, что и влияние электронной природы заместителя, как и его размера, колеблется в пределах одного порядка значений  $K_a$ . В тех же пределах, в зависимости от природы аниона, значение  $K_a$  гетероаргениевых солей возрастает в последовательности:



Заметим, что циклопропенилиевые соли, которые не относятся к *бл*-изоэлектронному ряду ароматических катионов, стоят будто бы вне отмеченной закономерности. В самом деле, они сильно отличаются от шестичленных ( $\Phi_c \sim 10\text{--}30$  в этаноле,  $30\text{--}70$  в ацетонитриле) и тем более от семичленных систем ( $\Phi_c \sim 400$  в этаноле,  $\sim 1000$  в ацетонитриле). В то же время, их  $K_a$  близки в этих растворителях к соответствующим значениям  $K_a$  азолиевых солей ( $\Phi_c \sim 1$ ). Это может быть связано с рассредоточением положительного заряда, обусловленного смещением  $\pi$ -облака в циклах: преимущественно триадным в упомянутых катионных системах, но на четырех атомах в шестичленных и на семи – в семичленных катионах.

## 2. Константы ионизации контактных ионных пар и константы диссоциации рыхлых ионных пар гетероаргениевых солей

С использованием УФ спектроскопии были определены по методу Фирордта [66] константы ассоциации  $K_a$  ряда гетероарениевых солей, значения которых оказались близкими к определенным кондуктометрическим экспериментом [23, 28]. Последние, очевидно, являются более точными, поскольку в спектральном эксперименте трудно достичь полного разделения полос поглощения каждой из ионных форм. Но весьма полезным в спектральном эксперименте оказалось то, что посредством его оказалось возможным оценить раздельно константы равновесия контактная  $\rightleftharpoons$ рыхлая ионные пары ( $K_1$ ) и константы диссоциации рыхлой ионной пары ( $K_2$ ) (уравнение (1), табл. 3, выборочные данные из работ [23, 28]). Как следует из таблицы, можно считать, что свободные энергии перехода (симбатные константам  $K_1$  или  $K_2$ ) контактных ионных пар в рыхлые для арениевых солей меньше, чем свободные энергии стадии диссоциации. Но особенно привлекает внимание то, что константы ионизации  $K_1$  менее чувствительны к структурным изменениям, чем константы диссоциации  $K_2$ , где довольно четко проявляется эффект изоэлектронного звена. Очевидно, что влияние структуры на ионную ассоциацию гетероарениевых солей наиболее значимо именно на стадии диссоциации рыхлых ионных пар/ассоциации свободных ионов в рыхлые ионные пары.

Т а б л и ц а 3

Константы ионных равновесий ( $K_1^*$  и  $K_2$ ) гетероарениевых солей в этаноле при  $25.1 \pm 0.1$  °C и расстояния наибольшего сближения ионов ( $a$ )

Соль	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2 \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup>	$a$ , пм	Соль	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2 \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup>	$a$ , пм
<b>3a</b>	8.3	9.7	326	<b>12a</b>	3.1	10.0	329
<b>4a</b>	5.9	10.1	329	<b>16</b>	2.9	9.6	326
<b>5a</b>	4.6	11.0	337	<b>18a</b>	3.2	1.3	227
<b>6a</b>	5.3	10.5	339	<b>19a</b>	2.4	1.3	227
<b>7a</b>	6.7	10.8	336	<b>20a</b>	2.2	1.2	224
<b>8</b>	9.8	10.9	336	<b>21a</b>	7.0	1.2	224
<b>9a</b>	9.9	12.0	345	<b>22a</b>	4.9	1.3	227
<b>11a</b>	5.0	10.0	329	<b>24</b>	7.6	1.1	222

\* Величина  $K_1$  – безразмерная. Данные работы [23, 28].

### 3. Расстояния наибольшего сближения ионов в рыхлых ионных парах гетероарениевых солей

Расстояния наибольшего сближения ионов ( $a$ ) в рыхлых ионных парах определяются по Фуоссу–Айгену [67] через константы ассоциации  $K_a$ .

Однако, для гетероарениевых солей использование общей константы  $K_a$  в расчетах приводит к нереально заниженным величинам расстояний

вследствие существенного вклада процесса разделения зарядов в контактных ионных парах (т. е. их ионизации) в общую константу  $K_a$ . Исключение этого вклада путем оперирования с чистыми константами диссоциации рыхлых ионных пар  $K_2$  дает весьма хорошие результаты (табл. 3,

выборочные данные из работ [23, 28]), сопоставимые с имеющимися данными для некоторых солей (в частности пиридиниевых и пирилеиевых [68, 69]) по их рентгеноструктурным исследованиям, хотя при этом следует иметь в виду различные агрегатные состояния образцов. Как следует из табл. 3, расстояния  $a$ , зависящие от константы  $K_a$ , в ряду гетероарениевых солей резко уменьшаются при замене формальной этиленовой связи в ароматическом ядре катиона на  $p$ -изоэлектронный атом, т. е. наблюдается эффект изоэлектронного звена.

Вообще при использовании уравнения Фуосса–Айгена важно учитывать, что оно применимо как к сольватно разделенным ионным парам, так и к любым ионным ассоциатам, но при условии, что все межионные расстояния образующихся ассоциатов одинаковы, т. е., что такие ассоциаты являются единственными спаренными частицами в растворе. Такие четкие доказательства не всегда имеются, в этих случаях определение параметра  $a$  становится неоднозначным (например, в [34]).

#### 4. Ионные тройники гетероарениевых солей

При более высоких концентрациях в кондуктометрических исследованиях наблюдается изменение хода изотермы электропроводности гетероарениевых солей – электропроводимость возрастает с концентрацией, что свидетельствует об образовании при таких концентрациях ионных тройников, см. уравнение (2) [14, 22]. Следует отметить, что область ионных тройников для гетероарениевых солей [23, 28] в исследованных органических растворителях смещается значительно в сторону меньших концентраций ( $\sim 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ ) по сравнению с неорганическими солями (обычно  $\sim 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ , например [70]).

Т а б л и ц а 4

Константы ионной ассоциации ( $K_3^*$ ) гетероарениевых солей в ионные тройники в этаноле ( $\kappa = 2.1 \cdot 10^{-8}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ) при  $25.00 \pm 0.01$  °С

Соль	$K_3 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$	Соль	$K_3 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$	Соль	$K_3 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$
<b>3a</b>	1.11	<b>9a</b>	1.41	<b>20a</b>	8.20
<b>4a</b>	1.50	<b>11a</b>	4.36	<b>21a</b>	5.70
<b>5a</b>	2.00	<b>12a</b>	5.32	<b>22a</b>	6.10
<b>6a</b>	2.40	<b>16</b>	7.00	<b>23a</b>	8.10
<b>7a</b>	4.10	<b>18a</b>	7.80	<b>24</b>	2.70
<b>8</b>	2.60	<b>19a</b>	7.15		

\* Приведенные значения относятся к области концентраций солей  $(0.5-2.0) \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ . Стандартные отклонения для значений находятся в пределах 0.01–0.04 л·моль $^{-1}$ . Данные работы [23].

Влияние структуры солей на константы ассоциации тройников  $K_3$  симбатно влиянию на константы  $K_a$ , но оно в ряде случаев заметно сглажено, в частности при бензоаннелировании, где также менее выражен эффект изоэлектронного звена ( $K_3$  изменяется примерно лишь в три раза). В меньшей чувствительности к структуре катионов заключается характерная

особенность ионной ассоциации в области тройников гетероарениевых солей (табл. 4).

Отмечено [39], что изотермы электропроводимости солей



также указывают на наличие в растворах  $CH_2Cl_2$  ионных тройников с константой  $K_3 = (2.6-6.7) \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ .

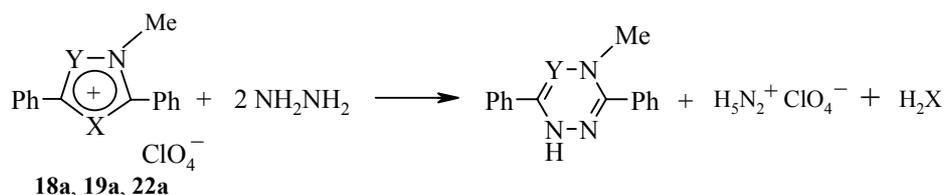
### 5. Реакционная способность ионов и ионных ассоциатов гетероарениевых солей

Для гетероарениевых солей наиболее характерны видимо реакции с нуклеофилами. В частности, взаимодействие азолиевых солей с такими дицентровыми нуклеофилами, как гидразин, метилгидразин, приводит к циклическим дигидроазинам. Это важные и весьма общие реакции рециклизации азолиевых солей [71–74]. Исследовалась кинетика таких превращений (методом УФ спектроскопии) на примерах взаимодействия с гидразином в абсолютном этаноле халькогеназолиевых солей: перхлоратов производных оксазолия **18a**, тиазолия **19a**, 1,3,4-тиадиазолия **22a** [75], в которых изменялось количество и природа гетероатомов в циклах. Стехиометрические уравнения этих реакций рециклизации соответствуют взаимодействию молекулы перхлората азолия с двумя молекулами гидразина, одна из которых замещает мостиковый гетероатом ( $X = O$  или  $S$ ) в цикле, а другая в быстрой стадии связывает выделяющуюся хлорную кислоту в виде перхлората гидразина. Эти превращения протекают практически с количественными выходами. Установлены во всех случаях первый порядок реакции по гидразину и отсутствие катализа другой молекулой гидразина. Реакция может быть интерпретирована в рамках расширенного механизма ANRORC [76]. С учетом низких значений констант равновесия стадии ионизации  $K_1$  солей (см. раздел 2), значимыми в этих реакциях гетероарениевых солей преимущественно являются контактные ионные пары и свободные ионы, что определяет два пути реакции превращения соли. По модернизированному уравнению Акри  $k_2 = k_{кп} + (k_i - k_{кп})\alpha$ , где вместо суммарной константы ионных пар представилось возможным использовать раздельно  $k_{кп}$  и  $k_i$  – константы скорости с участием контактных ионных пар и свободных ионов [75], получены соответствующие уравнения для солей (при  $N = 8$ ,  $S_0 = 0.01$ ):

$$\begin{aligned} \text{оксазолия} \quad k_2 &= (1.26 \pm 0.01) + (-12545 \pm 810) [c], \quad R = 0.987; \\ \text{тиазолия} \quad k_2 &= (0.77 \pm 0.01) + (-7897 \pm 350) [c], \quad R = 0.994; \\ \text{тиадиазолия} \quad k_2 &= (1.92 \pm 0.01) + (-14504 \pm 600) [c], \quad R = 0.994. \end{aligned}$$

Из этих уравнений следует, что катионная форма азолиев заметно более реакционноспособна, примерно в 10 раз, чем контактнопарная, при этом константы скоростей, в зависимости от строения, изменяются в ряду: соли 1,3,4-тиадиазолия > оксазолия > тиазолия. Реакционная способность в этом ряду возрастает в 2.4 раза при замене атома С-4 в цикле на

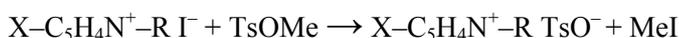
пиридиновый атом N и лишь в 1.6 раза при замене гетероатомов O на S.



**18a** X = O, Y = CH; **19a** X = S, Y = CH; **22a** X = S, Y = N

Широко исследовались реакции обмена (переноса групп) в гетероциклических солях.

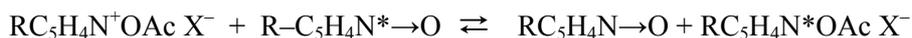
Кинетика реакции анионного обмена иодидов 1-алкилпиридиния с метилтозилатом, протекающая как нуклеофильное замещение, изучена в ряде растворителей ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCO}_2\text{Me}$ , *t*-AmOH, *i*-PrOH, EtOH,  $\text{Me}_2\text{CO}$ , MeCN) [45]:



X = 4-, 3- или 2-CN, 2-CO<sub>2</sub>Et, R = Me, Et

Исследование реакционной способности ионных форм этих солей в обмене в указанных растворителях показало, что константы скоростей свободных ионов  $k_f$  больше таковых ионных пар  $k_p$ :  $k_f > k_p$ , влияние заместителей, связанное с распределением заряда в циклокаатионе, указывает на использование реакции в синтетических целях [45].

Ацильный обмен в солях пиридиния представляет значительный интерес в нуклеофильном катализе [77, 78]. Изучались [39] реакции симметричного ацильного обмена солей 1-ацилоксопиридиния и N-оксидов пиридина в растворах хлористого метилена и ацетонитрила:

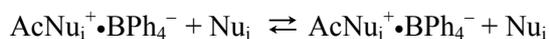


Они протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения и их скорость определяется ионными формами реагирующих гетероциклических частиц в растворе [39]. В растворах метилхлорида соли находятся преимущественно в виде контактных ионных пар, диссоциация которых на ионы незначительна и кинетические параметры характеризуют реакционную способность в основном этих частиц, остальные формы не влияют. Но в ацетонитриле наблюдаемые константы скорости изменяются с концентрацией, что обусловлено одновременным существованием в реакционной смеси ионов и ионных пар, где реакционная способность последних оказалась существенно ниже, чем свободных сольватированных катионов.

В ряде кинетических исследований реакций пиридиниевых солей под действием ариламинов использовался лишь порядок констант диссоциации, пределы которых позволяли рассматривать упомянутые соли как почти полностью диссоциированные в условиях кинетического эксперимента [43, 78–83], но в кинетических расчетах их значения во всех случаях

не использовались, и роль других ионных ассоциатов при рабочих концентрациях не учитывалась.

В работах [79–85] изучались реакции переноса ацильных групп (константы скорости и равновесия) с соответствующими N-, O-ацилониевых солей на N-оксиды пиридинов, высокоосновные пиридины и N-метилимидазол в растворах ацетонитрила (298 К):



При малых концентрациях не выше  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> и соответствующих константах диссоциации (порядка  $10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) предполагается степень диссоциации  $\alpha \geq 0.7$  и участие в процессах только сольватированных катионов производных пиридиния. При таких условиях реакции проходят одностадийно по согласованному  $S_N2$  механизму [80, 81, 83].

Таким образом, четко прослеживается в гетеролитических реакциях гетероциклических солей существенное различие в реакционной способности их ионных форм. В растворителях с низкой диэлектрической постоянной, а также при повышенных концентрациях солей даже в таких растворителях, как ацетонитрил, реально значащими становятся практически полностью ассоциированные формы солей, вплоть до ионных тройников, реакционная способность которых значительно ниже в гетеролитических реакциях, чем свободных/сольватированных ионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. van der Plas, *Ring Transformations of Heterocycles*, Acad. Press, London, New York, 1973, vol. 1, 2.
2. О. П. Швайка, В. Н. Артемов, *Успехи химии*, **41**, 1788 (1972).
3. A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischtr, A. V. Kobic, V. V. Mezheitskii, W. Schroth, in: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Suppl. 2, A. R. Katritzky (Ed.), Acad. Press, New York, 1982.
4. H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
5. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **100**, 39 (2000).
6. A. I. Arduengo, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 913 (1999).
7. W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1290 (2002).
8. О. П. Швайка, Н. И. Коротких, А. Ф. Асланов, *XTC*, 1155 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 971 (1992)].
9. N. I. Korotkikh, O. P. Shvaika, G. F. Rayenko, A. V. Kiselyov, A. V. Knishevitsky, A. H. Cowley, J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, *ARKIVOC*, **viii**, 10 (2005).
10. W. Abraham, B. Dreher, D. Kreysig, N. A. Sadovskij, M. C. Kuzmin, *J. Prakt.*

- Chem.*, **329**, 569 (1987).
11. Р. Робинсон, Р. Стокс, *Растворы электролитов*, Химия, Москва, 1963.
  12. R. M. Fuoss, F. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Wiley-Intersci., New York, 1959.
  13. R. M. Fuoss, L. Onsager, I. F. Skinner, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2581 (1965).
  14. Н. А. Измайлов, *Электрохимия растворов*, Изд. 3, Химия, Москва, 1966.
  15. W. Ebeling, J. Rose, *J. Solution Chem.*, **10**, 599 (1981).
  16. *Методы измерения в электрохимии*, под ред. Э. Егера, А. Залкинда, Мир, Москва, 1977.
  17. М. Hojo, Т. Takiguchi, М. Nagiawara, Н. Nagai, Y. Imai, *J. Phys. Chem.*, **93**, 955 (1989).
  18. L. M. Tucker, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 454 (1947).
  19. I. Kuthan, S. Böhm, V. Skala, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **44**, 99 (1979).
  20. А. Г. Гершиков, Б. В. Панченко, в кн. *Структура органических солей, реакционная способность и механизмы реакций*, Наукова думка, Киев, 1988, с. 65.
  21. S. Tamagaki, K. Batoh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1389 (2001).
  22. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2387 (1933).
  23. Н. А. Ковач, О. П. Швайка, в кн. *Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений*, Наукова думка, Киев, 1992, с. 148.
  24. О. П. Швайка, М. А. Ковач, *ДАН України, Сер. Б, № 12*, 152 (1999); *РЖХим*, 15Б3164 (2000).  
[О. П. Швайка, М. А. Ковач, *ДАН України, Сер. Б, № 2*, 148 (2000)].
  25. О. П. Швайка, М. А. Ковач, *ДАН України, Сер. Б, № 12*, 49 (1984); *РЖХим*, 12Б3275 (1985).
  26. Н. А. Ковач, Б. Б. Рывкин, Т. Д. Садеков, О. П. Швайка, *ЖОрХ*, **32**, 886 (1996).
  27. R. L. Buckson, S. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1875 (1964).
  28. О. П. Швайка, Н. А. Ковач, *ЖОрХ*, **32**, 572 (1996).
  29. Д. Добош, *Электрохимические константы*, Мир, Москва, 1980.
  30. О. П. Швайка, Н. А. Ковач, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин, *ЖОрХ*, **32**, 941 (1996).
  31. Ю. Б. Висоцький, О. П. Швайка, *ДАН УРСР, Сер. Б*, 804 (1975).
  32. Н. А. Ковач, И. П. Крайнов, И. Ю. Гринева, О. П. Швайка, *ЖОрХ*, **32**, 625 (1996).
  33. E. V. Titov, V. I. Rybachenko, *J. Mol. Struct.*, **60**, 67 (1980).
  34. Е. В. Титов, В. И. Рыбаченко, Л. Д. Гончарова, Р. Г. Семенова, *Журн. физ. химии*, **54**, 3099 (1980).
  35. Е. В. Титов, К. Ю. Чотий, В. И. Рыбаченко, *ЖОХ*, **51**, 682 (1981).
  36. Е. В. Титов, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, Л. Д. Гончарова, в кн. *Межмолекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений*, Наукова думка, Киев, 1983, с. 23.
  37. Н. А. Ковач, О. П. Швайка, *Природа ионных форм аркатионоидных соединений*, Деп. в ВИНТИ 10.04.84 г., № 2980-84; *РЖХим*, 17Б3227ДП (1984).
  38. В. И. Рыбаченко, Е. В. Титов, И. П. Гольдштейн, Л. В. Гребенюк, К. Ю. Чотий, Р. Г. Семенова, *Журн. физ. химии*, **71**, 248 (1997).
  39. Е. В. Титов, Р. А. Макарова, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, Л. Д. Гончарова, *Теор. и эксп. химия*, **24**, 227 (1988).
  40. К. Ю. Чотий, В. И. Рыбаченко, Е. В. Титов, *ЖОрХ*, **32**, 604 (1996).
  41. Р. Г. Семенова, В. И. Рыбаченко, Е. В. Титов, Л. И. Кожевина, К. Ю. Чотий, К. Агбодан, *ЖОХ*, **64**, 2032 (1994).
  42. С. Г. Шейко, Т. П. Кулешова, А. А. Дубовая, *Укр. хим. журн.*, **57**, 877 (1991).
  43. Г. Д. Тицкий, Е. С. Митченко, А. А. Дубовая, *ЖОрХ*, **24**, 2156 (1988).

44. E. L. M. Kosower, J. C. Bureach, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5838 (1956).
45. R. A. Mackay, E. J. Poziomek, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2432 (1970).
46. J. C. Nichol, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 198 (1955).
47. A. Mukhopadhyay, A. Nandi, M. Pal, S. Bagchi, *Ind. J. Chem., Sect. A*, **33**, 297 (1994).
48. S. Tamagaki, K. Batoh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1389 (2001).
49. M. Watanabe, S. Yamada, N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **40**, 2285 (1995).
50. С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, Ф. Ю. Червинский, Р. Ланге, Л. М. Литвиненко, *ДАН*, **278**, 1405 (1984).
51. Л. М. Литвиненко, О. Ю. Червинский, С. О. Лапшин, Л. М. Капкан, В. В. Федоров, С. Ю. Суйков, *ДАН УРСР, Сер. Б*, № 6, 36 (1984).
52. С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, Ю. И. Смирнов, В. В. Федоров, Л. М. Литвиненко, *ДАН УРСР, Сер. Б*, № 9, 47 (1985).
53. С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, А. Ю. Червинский, В. В. Федоров, Р. Ланге, *ЖОрХ*, **21**, 1389 (1985).
54. С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, Л. М. Литвиненко, *ДАН*, **281**, 1396 (1985).
55. Л. М. Капкан, С. А. Лапшин, Ю. И. Смирнов, *Теор. и эксп. химия*, **23**, 497 (1987).
56. С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, В. В. Федоров, Ю. И. Смирнов, *ЖОрХ*, **25**, 2055 (1989).
57. В. Д. Походенко, В. В. Павлищук, *Теор. и эксп. химия*, **38**, 67 (2002).
58. Л. М. Кустов, И. П. Белецкая, *Рос. хим. журн.*, **48**, № 6, 3 (2004).
59. W. J. Li, Z. F. Zhang, B. X. Han, S. Q. Hu, Y. Xie, G. Y. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6452 (2007).
60. R. A. Ando, L. J. A. Siqueira, F. C. Bazito, R. M. Torresi, P. S. Santos, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8717 (2007).
61. N. Noujeim, L. Leclercq, A. R. Schmitzer, *J. Org. Chem.*, **73**, 3784 (2008).
62. K. Tian, Y. S. Wang, Y. L. Chen, Y. G. Chen, Z. D. Hu, *Talanta*, **72**, 587 (2007).
63. H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta*, **50**, 255 (2004).
64. Y. S. Vygodskii, O. A. Melnik, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, *Polym. Sci., Ser. A*, **49**, 256 (2007).
65. B. Yu, F. Zhou, C. W. Wang, W. M. Liu, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2699 (2007).
66. И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский, *Спектрофотометрический анализ в органической химии*, Изд. 2, Химия, Ленинград, 1986.
67. Д. Гордон, *Органическая химия растворов электролитов*, Мир, Москва, 1979.
68. В. А. Тафеенко, Л. А. Асланов, *Журн. структур. хим.*, **21**, № 6, 79 (1980).
69. A. T. Balaban, M. D. Gheorghiu, *Rev. Roum. Chim.*, **23**, 1065 (1978).
70. P. Bachelon, J. Corset, C. de Loze, *J. Solut. Chem.*, **9**, 129 (1980).
71. О. П. Швайка, В. И. Фоменко, *ЖОрХ*, **10**, 377 (1974).
72. О. П. Швайка, В. И. Фоменко, *ЖОрХ*, **10**, 2429 (1974).
73. О. П. Швайка, В. Ф. Липницкий, *ЖОХ*, **51**, 1842 (1981).
74. О. П. Швайка, В. Ф. Липницкий, *ЖОХ*, **55**, 2608 (1985).
75. М. А. Ковач, О. П. Швайка, *ДАН України*, № 7, 143 (2002); *РЖХим*, **24Б452** (2003).
76. В. Н. Чарушин, *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук*, вып. 4, 65 (1990).
77. В. А. Савелова, Н. М. Олейник, *Механизм действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ*, Наукова думка, Киев, 1990.
78. Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, *Механизм действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ*, Наукова думка, Киев, 1984.
79. В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, Б. Ленска, К. Ю. Чотий, Р. Г. Семенова, Р. А. Макарова, Л. В. Гребенюк, *Теор. и эксп. химия*, **33**, 143 (1997).

80. В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, В. М. Гохфельд, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, Б. Ленска, *ЖОХ*, **74**, 1720 (2004).
81. В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, К. Эйтнер, *Теор. и эксп. химия*, **37**, 231 (2001).
82. В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, *Теор. и эксп. химия*, **34**, 96 (1998).
83. Г. Шредер, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, Л. В. Гребенюк, Б. Ленска, К. Эйтнер, *ЖОХ*, **73**, 486 (2003).
84. В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, А. Н. Редько, Б. Ленска, *ЖОХ*, **78**, 1013 (2008).
85. В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, Б. Ленска, А. Н. Редько, В. В. Коваленко, *ЖОрХ*, **41**, 788 (2005).

*Институт физико-органической химии и углеродимии  
им. Л. М. Литвиненка НАН Украины,  
Донецк 83114, Украина  
e-mail: shvaika@ukr.net*

*Постурило 31.08.2009*