

Посвящается 70-летию профессора Г. И. Колдобского

**И. В. Хабибулина, А. П. Воловоденко, Р. Е. Трифонов, Г. В. Яшукова,  
Н. Н. Мочульская<sup>а</sup>, В. Н. Чарушин<sup>а</sup>, Г. Л. Русинов<sup>а</sup>, Д. Г. Береснев<sup>а</sup>,  
Н. А. Ициксон<sup>а</sup>, В. А. Островский**

### **ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ИЗОМЕРНЫХ ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНОВ**

Спектрофотометрическим методом в водных растворах определены константы протонирования по первой и второй ступеням ( $pK_{\text{BH}^+}$ ,  $pK_{\text{BH}_2^+}$ ) серии 1,2,4-триазинов с различным положением фенильного заместителя в цикле. Величины констант основности, характеризующие первое протонирование исследованных гетероциклов, находятся в диапазоне кислотности среды от  $\text{pH } 3.5$  до  $\text{H}_0 -2$ , а второе – от  $\text{H}_0 -7.3$  до  $\text{H}_0 -8.7$ . Положение фенильного заместителя оказывает существенное влияние на величины  $pK_{\text{BH}^+}$ . Согласно результатам *ab initio* расчетов в базисе HF/6-31G\*\* для исследованных гетероциклов среди монокатионов наиболее термодинамически устойчива форма  $1\text{H}^+$  за исключением 6-фенил-1,2,4-триазина, для которого равновероятно существование монокатиона в формах  $1\text{H}^+$  и  $2\text{H}^+$ . В случае дикатионов для всех триазинов наиболее предпочтителен 2,4- $\text{H}_2\text{N}^{2+}$  таутомер. При моно- и дипротонировании ароматичность 1,2,4-триазинового цикла изменяется незначительно.

**Ключевые слова:** 1,2-триазины, неэмпирические расчеты, протоли- тические равновесия, прототропная таутомерия, основность, функция кислот- ности.

Многие практически важные свойства 1,2,4-триазинов, в том числе и известная высокая биологическая активность соединений данного ряда [1, 2], во многом определяются их способностью выступать в качестве основания. Несмотря на очевидную актуальность исследования протоли- тических равновесий с участием 1,2,4-триазинового цикла, количественных данных по величинам  $pK_{\text{BH}^+}$  соединений данного ряда недостаточно. В литературе обсуждаются константы основности лишь некоторых функционально-замещенных соединений, для которых возможна протонизация не только по триазиновому циклу, но и по экзоциклической группе [3]. Очевидно, что на основании этих данных судить об основности собственно 1,2,4-триазиновой гетероциклической системы затруднительно. Нам удалось обнаружить величину  $pK_{\text{BH}^+}$  лишь одного "простейшего" неаннелированного 1,2,4-триазина (3,5,6-триметил- 1,2,4-триазин:  $pK_{\text{BH}^+} 2.85$  [4]). Известны количественные данные по протоли- тическим равновесиям с участием некоторых аннелированных 1,2,4-триазинов. Так, наибольшей основностью в имидазоло[1,2-*b*]-1,2,4- триазиновой системе обладает атом азота в положении 5 имидазольный цикл), причем основность последнего при возбуждении заметно пони- 712

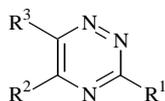
жается [5, 6]. Аналогично, первое протонирование 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазина преимущественно протекает по азольному фрагменту, тогда как дипротонизация – по азиновому [7].

В серии публикаций обсуждаются спектральные характеристики моноциклических 1,2,4-триазинов, позволяющие судить об электронодонорных свойствах, как гетероцикла в целом, так и каждого из атомов азота в нем. Показано, что сигналы атомов азота цикла в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  существенно различаются [8–10]. При этом можно ожидать, что наибольшими электронодонорными свойствами обладают атомы азота в положениях 1 и 2. В работах [11, 12] экспериментально (спектроскопия ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ ) показано, что как протонирование, так и кватернизация 1,2,4-триазинов имеют место преимущественно по атомам  $\text{N}^1$  и  $\text{N}^2$ . Показано, что стерические факторы оказывают существенное влияние на направление кватернизации 1,2,4-триазинов. Однако количественное определение величин  $pK_{\text{BH}^+}$  данных гетероциклов не проводилось.

Теоретические исследования основности 1,2,4-триазинового цикла и таутомерии соответствующих сопряженных кислот выполнены в работах [13, 14]. Согласно расчетам наиболее вероятным центром протонизации незамещенного 1,2,4-триазина в газовой фазе является азот в положении 2, а наименее предпочтительным – в положении 4 [14]. На основании зависимостей величин средней локальной энергии ионизации от известных значений  $pK_{\text{BH}^+}$  азолов и азинов была оценена основность незамещенного 1,2,4-триазина ( $pK_{\text{BH}^+} -1.77$ ) [15]. Несколько большая основность данного гетероцикла ( $pK_{\text{BH}^+} -0.02$ ) ожидается на основании корреляции теоретически рассчитанных энергий протонизации в газовой фазе и значений показателей констант основности в растворах полученной для азинов [16].

Можно отметить, что несмотря на обилие разнообразных публикаций, посвященных исследованию строения и физико-химических свойств 1,2,4 триазинов, количественно судить об основности данного гетероцикла и его производных в растворах весьма затруднительно.

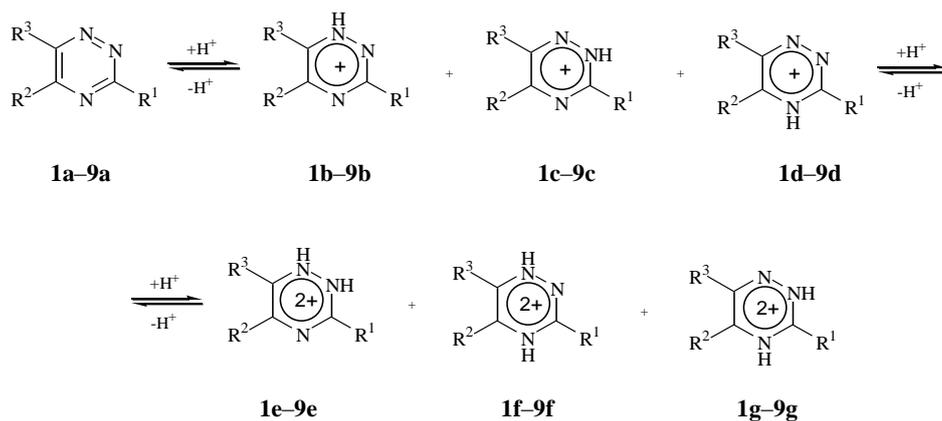
В настоящей работе нами экспериментально (спектрофотометрический метод) в водных растворах определены константы первого и второго протонирования ( $pK_{\text{BH}^+}$ ,  $pK_{\text{BH}_2^+}$ ) серии 1,2,4-триазинов с различным положением фенильного заместителя в цикле (**1–7**). Были проведены теоретические расчеты (*ab initio* HF/6-31G\*\*) общей энергии изомерных 3-, 5- и 6-фенил-1,2,4-триазинов (**1, 2, 8**) и их сопряженных кислот, а также незамещенного триазина **9** в газовой фазе.



**1**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ; **2**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ; **3**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ; **4**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; **5**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ; **6**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **7**  $\text{R}^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  
**8**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ; **9**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

Особенностью электронного строения 1,2,4-триазинового цикла является наличие трех неравноценных атомов азота "пиридинового" типа, каждый из которых является потенциальным центром основности. При протонировании данных гетероциклов теоретически возможно образование трех форм монокатиона и трех форм дикатиона (схема 1).

Схема 1



Согласно литературным данным [12, 14], протонизация по атому азота в положении 4 маловероятна. Низкую стабильность  $4\text{H}^+$ -таутомера (**1d-9d**) можно объяснить сохранением при протонировании взаимного отталкивания неподеленных электронных пар атомов азота цикла в положениях 1 и 2, которое существенно дестабилизирует систему [17]. В случае дикатионов можно ожидать, что 1,2- $\text{H},\text{H}^{2+}$ -форма (**1e-9e**) будет неустойчива вследствие взаимного отталкивания соседних  $\text{NH}$  фрагментов, что отмечалось ранее для азолов и диазинов [3, 16, 18].

В электронных спектрах поглощения гетероциклов **1-7** в средах с различной кислотностью можно выделить три полосы, соответствующих поглощению свободного основания, моно- и дипротонированных форм (рис. 1, 2). Во всех случаях при переходе от свободных оснований к соответствующим сопряженным кислотам происходит батохромный сдвиг максимумов поглощения (табл. 1), что характерно в случае ароматических азотсодержащих гетероциклов [16, 19]. Интенсивность наблюдаемых полос поглощения при моно- и дипротонировании изменяется незначительно. Следует обратить внимание на отсутствие четких изобестических точек в электронных спектрах триазинов **1-7**. Последнее можно объяснить как влиянием сольватационных эффектов, так и присутствием смеси таутомерных форм моно- и дикатионов, имеющих различные спектральные характеристики [20].

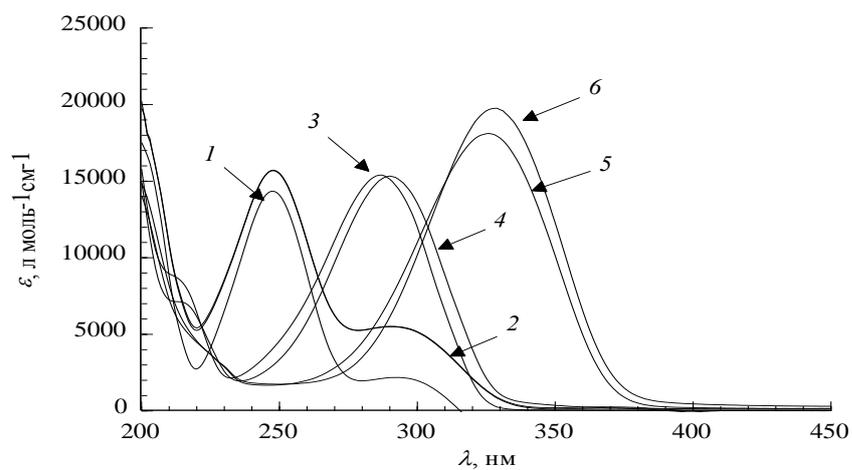


Рис. 1. УФ спектры поглощения 3-метил-6-фенил-1,2,4-триазина (5) в водных буферных растворах и в водных растворах серной кислоты: 1 – рН 7.43, 2 – рН 4.93, 3 – рН 2.93, 4 –  $H_0$  – 5.63, 5 –  $H_0$  – 8.3, 6 –  $H_0$  – 9.15

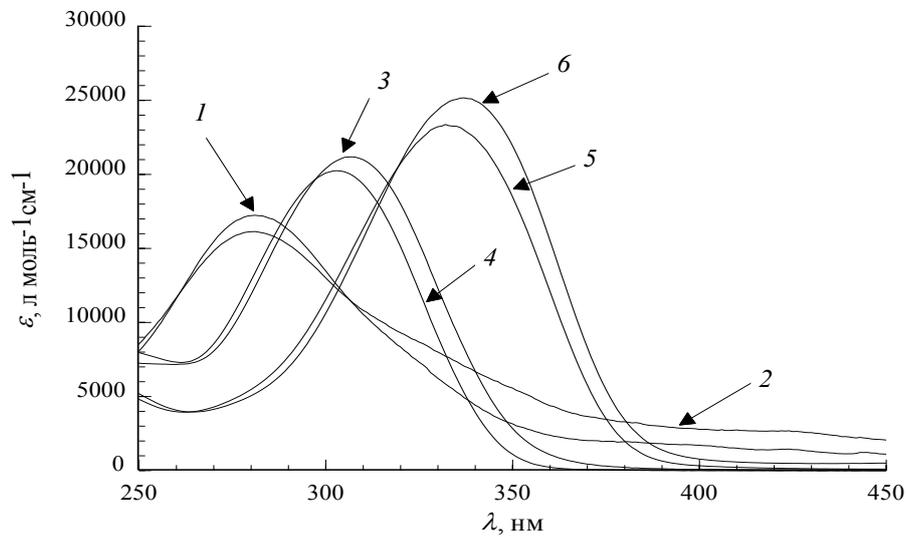


Рис. 2. УФ спектры поглощения 3,6-дифенил-1,2,4-триазина (6) в водных буферных растворах и в водных растворах серной кислоты: 1 – рН 3.34, 2 – рН 4.27, 3 –  $H_0$  – 6.2, 4 –  $H_0$  – 3.4, 5 –  $H_0$  – 5.8, 6 –  $H_0$  – 9.45

**Спектральные характеристики соединений 1–7 в формах свободных оснований моно и дикатионов**

Соединение	$\lambda_{\max}^B$ ( $\epsilon_{\max}^B$ ), среда	$\lambda_{\max}^{BH^+}$ ( $\epsilon_{\max}^{BH^+}$ ), среда	$\lambda_{\max}^{BH_2^+}$ ( $\epsilon_{\max}^{BH_2^+}$ ), среда
1	255 (17500), буферный раствор: pH 5.68	265 (13000), 65.85% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –5.25	280 (13000), 94.55% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.6
2	290 (17500), 230 (7000), 255 (6000), буферный раствор: pH 2.46	345 (23500), 64.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –5.05	375 (18000), 94.55% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.6
3	285–320 (10000), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : pH 1	325 (32000), 64.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –5.05	335 (28000), 94.55% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.6
4	250 (17000), буферный раствор: pH 5.68	280 (14500), 30.20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –1.8	270 (15000), 305 (11500), 94.55% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.6
5	250 (16000), буферный раствор: pH 7.43	290 (16000), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : pH 1	330 (20500), 94.55% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.6
6	280 (15000) буферный раствор: pH 3.96	300 (18700) 5.45% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –0.15	340 (25000), 91.9% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.1
7	300 (6500), буферный раствор: pH 1	306 (20600) 41.47% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –2.6	370 (29000), 91.9% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>0</sub> –9.1

Зависимости молярного показателя поглощения ( $\epsilon$ ) от кислотности среды (pH, H<sub>0</sub>), отвечающие первому и второму протонированию гетероциклов (1–7), имеют типичную S-образную форму, характерную для равновесных процессов (рис. 3).

Величины  $pK_{BH^+}$  и  $pK_{BH_2^+}$ , исследуемых соединений (табл. 2) были рассчитаны из зависимостей ионизационных отношений от кислотности среды в шкалах pH и H<sub>0</sub> по уравнениям (1–3) [21, 22].

$$\lg I = -m \cdot H_0 + pK'_{BH^+}, \quad pK_{BH^+} = pK'_{BH^+} / m \quad (1)$$

$$\lg I = -x \cdot pH + pK'_{BH^+}, \quad pK_{BH^+} = pK'_{BH^+} / x \quad (2)$$

$$\lg I = -m \cdot H_0 + pK'_{BH_2^+}, \quad pK_{BH_2^+} = pK'_{BH_2^+} / m \quad (3)$$

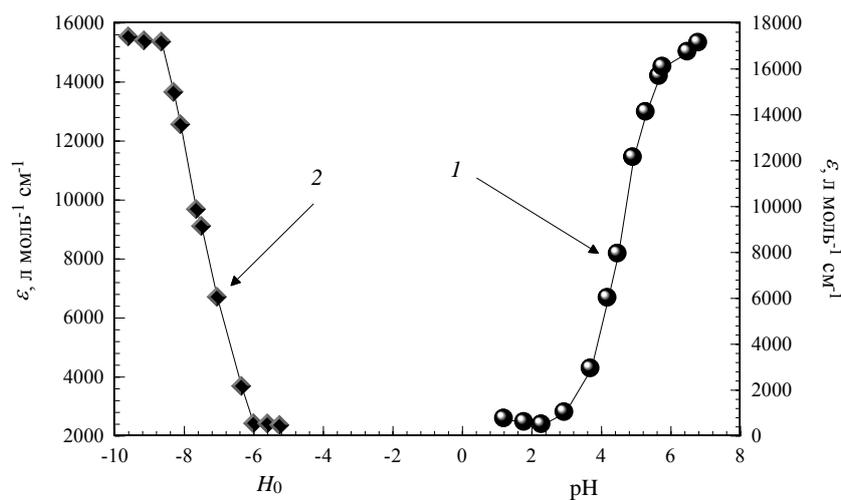


Рис. 3. Зависимость молярного показателя поглощения 3-метил-6-фенил-1,2,4-триазина (5) от кислотности среды на аналитических длинах волн: 340 нм – кривая 1 и 240 нм – кривая 2

Т а б л и ц а 2

Параметры уравнений (1–3) для гетероциклов 1–7

Первое протонирование								
Соединение	R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	λ <sub>анал</sub> , нм	pK <sub>ВН+</sub>	m, x	r	n
1	Ph	H	H	250	2.43±0.04	1.10±0.01	0.998	6
2	H	Ph	H	290	0.18±0.01	1.07±0.01	0.998	7
3	Ph	Ph	Ph	330	-1.79±0.03	1.04±0.01	0.996	5
4	Ph	Me	H	305	1.26±0.02	0.94±0.01	0.991	7
5	Me	H	Ph	340	3.45±0.03	1.03±0.01	0.998	6
6	Ph	H	Ph	–*	2.38±0.01	1.09±0.03	0.980	8
7	4-Cl-Ph	H	Ph	–*	-0.41 ±0.01	0.81±0.03	0.977	5

Второе протонирование								
Соединение	R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	λ <sub>анал</sub> , нм	pK <sub>ВН2+</sub>	m	r	n
1	Ph	H	H	320	-8.09±0.14	1.06±0.12	0.994	5
2	H	Ph	H	400	-8.03±0.53	0.68±0.03	0.993	5
3	Ph	Ph	Ph	290	-8.66±0.23	0.78±0.09	0.997	6
4	Ph	Me	H	250	-8.61±0.21	1.15±0.10	0.997	6
5	Me	H	Ph	240	-7.47±0.60	0.85±0.11	0.994	5
6	Ph	H	Ph	351	-7.34±0.24	0.84±0.12	0.996	6
7	4-Cl-Ph	H	Ph	–*	-7.37±0.47	0.68±0.06	0.991	5

\* Рассчитаны на основании зависимости сдвига λ<sub>max</sub> от кислотности среды.

При этом за величины  $pK_{\text{BH}^+}$  и  $pK_{\text{BH}_2^+}$  принимали отношение свободного члена к угловому коэффициенту линейной зависимости  $\lg I$  от кислотности среды, что позволяет избежать погрешностей в конечных значениях в случаях, когда угловые коэффициенты отличны от 1 [22].

Сольватационные коэффициенты ( $m$ ,  $x$ ) в уравнениях (1–3) для исследованных триазинов **1–7** в большинстве случаев близки к единице, что свидетельствует о том, что данные гетероциклы протонируются аналогично стандартным основаниям Гаммета [21].

Согласно полученным результатам, 1,2,4-триазины в форме свободных оснований **1a–7a** являются относительно сильными органическими основаниями. Это согласуется с обсужденной выше оценкой основности данной гетероциклической системы. Как основания 1,2,4-триазины близки к диазинам [18] и заметно слабее 1,2,4,5-тетразинов [23]. Учитывая, что протонизация цикла проходит преимущественно по атомам азота в положениях 1 и 2, целесообразно сравнивать данный гетероцикл с пиридазином ( $pK_{\text{BH}^+}$  2.24 [18]). При этом можно отметить, что влияние дополнительного атома азота в цикле для 1,2,4-триазинов по сравнению с пиридазинами весьма незначительно, а следовательно, основность азинового цикла во многом определяется не столько количеством атомов азота в цикле, сколько их взаимным расположением. Величины констант основности, характеризующие первое протонирование гетероциклов **1–7**, находятся в диапазоне кислотности среды от  $pH$  3.5 до  $H_0 - 2$ . Достаточно широкий разброс значений  $pK_{\text{BH}^+}$  обусловлен, очевидно, специфическим влиянием фенильного заместителя в различных положениях гетероцикла. Это может приводить к образованию монокатионов различной структуры (схема 1) (протонизация по атомам в положениях 1 и 2). Столь сильно различающееся влияние заместителя в разных положениях 1,2,4-триазинового цикла на его электронодонорные характеристики отмечалось ранее [12, 24, 25].

В случае протонирования фенил-1,2,4-триазинов по второй ступени разброс значений  $pK_{\text{BH}_2^+}$  незначителен (от  $H_0 - 7.3$  до  $H_0 - 8.7$ ). Разность между величинами  $pK_{\text{BH}^+}$  и  $pK_{\text{BH}_2^+}$  составляет около  $8 \div 9$  ед. Схожая картина была отмечена ранее для диазинов [18].

Для интерпретации полученных экспериментальных данных мы провели серию теоретических расчетов методом *ab initio*, который адекватно описывает различные свойства и характеристики изучаемой гетероциклической системы [14, 17]. Нами были рассчитаны величины общей и относительной энергий свободного основания незамещенного 1,2,4-триазина **9a**, его моно- и дипротонированных форм **9b–g** в базисе HF/6-31G\*\* (табл. 3, рис. 4). Как и отмечалось ранее [14], наиболее термодинамически стабильна форма  $2H^+$  монокатиона **9c**. Среди дикатионов наиболее устойчив 2,4- $H, H^{2+}$ -таутомер **9g**. На основании рассчитанной геометрии цикла была рассчитана ароматичность всех возможных прототропных форм по методу Пожарского [26]. Можно заметить, что при моно- и дипротонировании ароматичность цикла изменяется незначительно, что отличает 1,2,4-триазин от других азинов, для которых понижение ароматичности при протонировании существенно [23, 26, 27]. Возможно, незначительное изменение ароматичности в числе других факторов служит объяснением относительно высокой основности 1,2,4-триазинов.

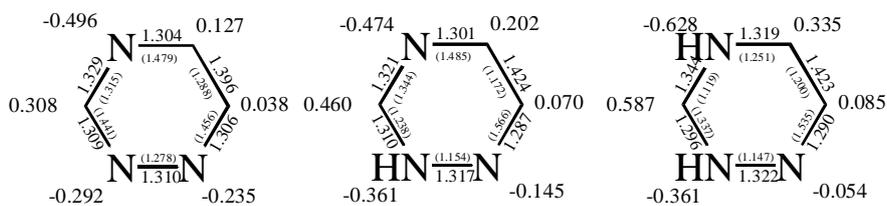


Рис. 4. Молекулярные диаграммы свободного основания 1,2,4-триазина (**9a**) и наиболее термодинамически устойчивых форм его моно- и дикатионов (**9c, g**), рассчитанные *ab initio* в базисе HF/6-31G\*\*

Т а б л и ц а 3

**Величины общей и относительной энергий 1,2,4-триазина (**9**) в различных прототропных формах, вычисленные в базисе HF/6-31G\*\*; ароматичность по Пожарскому (бензол, *A* 100%)**

Форма	$E_T$ , а. е.	$\Delta E$ ,* ккал/моль	<i>A</i> , %
<b>9a</b>	-278.647176	–	78
<b>9b</b>	-278.933362	5.10	63
<b>9c</b>	-279.001484	0	58
<b>9d</b>	-278.980810	12.97	67
<b>9e</b>	-279.121440	12.39	48
<b>9f</b>	-279.137712	2.18	52
<b>9g</b>	-279.141182	0	63

\* Относительно наиболее термодинамически устойчивой формы моно- и дикатиона (1 а. е. = 627.52 ккал/моль).

С целью интерпретации отмеченного выше значительного влияния фенильного заместителя на схему монопротонизации 1,2,4-триазинов нами были рассчитаны абсолютные энергии свободных оснований 3-, 5- и 6-фенилзамещенных 1,2,4-триазинов (**1a**, **2a**, **8a**) и их монопротонированных форм (**1b–d**, **2b–d**, **8b–d**) с полной оптимизацией геометрии в том же базисе в газовой фазе (табл. 4). Как видно из таблицы, для 3- и 5-фенильных производных, как и для незамещенного 1,2,4-триазина, наиболее вероятно протонирование по атому азота в положении 2. В случае 6-фенилтриазина различие в энергиях 1H<sup>+</sup>- и 2H<sup>+</sup>-таутомеров (**8b** и **8c**) незначительно и составляет 0.01 ккал/моль. Следовательно, существуют практически равные вероятности протонирования как в положение N<sup>1</sup>, так и в положение N<sup>2</sup>. Таким образом, различный характер влияния фенильного заместителя в 1,2,4-триазиновом цикле на его электронодонорные свойства подтверждается.

Величины общей и относительной энергий нейтральных оснований и монопротонированных форм фенил-1,2,4-триазинов (1, 2, 8), вычисленные в базе HF/6-31G\*\*

Соединение	$E_T$ , а. е.	$\Delta E^*$ , ккал/моль	Соединение	$E_T$ , а. е.	$\Delta E^*$ , ккал/моль
<b>1a</b>	-508.212808	–	<b>2c</b>	-508.586189	0
<b>1b</b>	-508.571361	8.30	<b>2d</b>	-508.563580	14.19
<b>1c</b>	-508.584590	0	<b>8a</b>	-508.207627	–
<b>1d</b>	-508.562085	14.12	<b>8b</b>	-508.574128	0
<b>2a</b>	-508.210410	–	<b>8c</b>	-508.574118	0.01
<b>2b</b>	-508.571257	9.37	<b>8d</b>	-508.552643	13.48

\*Относительно наиболее термодинамически устойчивой формы моно- и дикатиона (1 а. е. = 627.52 ккал/моль).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры поглощения записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 40. Концентрацию серной кислоты в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием с точностью  $\pm 0.2$  мас.%. Значения функции кислотности  $H_0$  взяты из публикации [28]. Для изучения основности применялись водные буферные растворы с ионной силой  $\mu$  0.01, приготовленные согласно работе [29]. Модельные гетероциклы **1–7** синтезировали и очищали известными методами: соединение **1** – как описано в работе [30], соединения **2, 3, 4, 7** – [31], соединения **5, 6** – [32].

Расчеты *ab initio* выполнены с применением программы GAMESS [33].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Ochoa, P. Goya, *Prog. Heterocycl. Chem.*, **12**, 294 (2000).
2. A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert, *Pharmaceutical Substances. Version 1.0*, Thieme, Stuttgart, New York, 1999.
3. J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda, *The Tautomerism of Heterocycles*, Acad. Press, New York, London, 1976, 655.
4. J. Chapman, J. Hall, *Combined Chemical Dictionary on CD-ROM*, 1997.
5. S. L. Dmitruk, S. I. Druzhinin, M. F. Kovalenko, B. M. Ushinov, *J. Photochem. Photobiol., A*, **88**, 129 (1995).
6. P. Barraclough, D. Firmin, J. C. Lindon, M. S. Nobbs, P. N. Sanderson, S. Smith, J. M. Gillam, *Magn. Reson. Chem.*, **29**, 468 (1991).
7. А. П. Воловоденко, Р. Е. Трифонов, П. В. Плеханов, Г. Л. Русинов, Д. Г. Береснев, В. А. Островский, *ХТС*, 816 (2000).
8. M. V. Jovanovic, *Spectrochim. Acta., Part A.*, **40A**, 637 (1984).
9. T. D. Bouman, A. E. Hansen, *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 59 (1992).
10. E. Kolehmainen, D. Saman, A. Piskala, M. Masojidkova, *Magn. Reson. Chem.*, **33**, 690 (1995).
11. С. Г. Алексеев, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин, С. В. Шоршнев, А. И. Чернышев, Н. А. Клюев, *ХТС*, 1535 (1986).
12. С. Г. Алексеев, П. А. Торгашев, М. А. Федотов, А. И. Резвухин, С. В. Шоршнев, А. В. Белик, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин, *ХТС*, 525 (1988).
13. S. J. Fernandez, J. Anguiano, J. Vilarrasa, *J. Comput. Chem.*, **9**, 784 (1988).
14. O. Mo, J. L. G. De Paz, M. Yanez, *J. Mol. Struct. Theochem*, **150**, 135 (1987).
15. T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, R. E. Carter, *J. Org. Chem.*, **56**, 2934 (1991).

16. Р. Е. Трифонов, Автореф. дис. канд. хим. наук, Санкт-Петербург, 1998.
17. E. Fos, J. Vilarrasa, J. Fernandez, *J. Org. Chem.*, **50**, 4894 (1985).
18. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996, 464.
19. Р. Е. Трифонов, С. Э. Иванова, В. А. Островский, Г. И. Колдобский, *ЖОрХ*, **30**, 1556 (1994).
20. U. Haldna, M. Grebenkova, A. Ebber, *Eestia Tead. Akad. Toim. Keem.*, **39**, 185 (1990).
21. В. А. Островский, Г. И. Колдобский, *Слабые органические основания*, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990.
22. R. E. Trifonov, N. I. Rtishchev, V. A. Ostrovskii, *Spectrochim. Acta, Part A.*, **52**, 1875 (1996).
23. Р. Е. Трифонов, В. Ю. Зубарев, А. А. Малин, В. А. Островский, *ХГС*, 120 (1997).
24. D. Danovich, Y. Apeloig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1865 (1991).
25. О. П. Шкурко, В. П. Мамаев, *ХГС*, 672 (1987).
26. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985, 280.
27. В. А. Островский, Г. Б. Ерусалимский, М. Б. Щербинин, *ЖОрХ*, **31**, 1422 (1995).
28. R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.*, **61**, 2225 (1983).
29. D. D. Perrin, *Austral. J. Chem.*, **16**, 572 (1963).
30. M. D. Rourke, S. A. Lang, E. Cohen, *J. Med. Chem.*, **20**, 725 (1977).
31. T. V. Saraswathi, V. R. Srinivasan, *Tetrahedron*, **33**, 1043 (1977).
32. V. Uchytlova, P. Fiedler, M. Prystas, J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 1955 (1971).
33. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(Технический университет),  
Санкт-Петербург 198013, Россия

Поступило в редакцию 10.08.2002

<sup>a</sup>Институт органического синтеза,  
УО РАН, Екатеринбург 620219