

## Соотношение Бренстеда и структурный тип СН-кислоты

И. А. Романский

*ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ РОМАНСКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГНЦ РФ «НИОПИК». Область научных интересов: реакционная способность органических соединений, механизм реакций переноса протона.*

103787 Москва, Б. Садовая, 1/4, ГНЦ РФ «НИОПИК».

Для анализа соотношения Бренстеда предлагается использовать аддитивную схему, представляющую энергию реакции как сумму энергий двух подсистем — трехцентровой реакционной зоны и молекулярного остатка варьируемого реагента ряда. На этой основе с учетом структурных особенностей СН-кислот рядов бензола, толуола и арилнитроалканов дано простое объяснение их бренстедовского поведения.

Обсуждены ограничения, накладываемые структурой СН-кислоты на область применимости постулата Леффлера—Грюнвальда.

### Постановка задачи

Соотношение Бренстеда  $\lg k = \alpha \lg K + \text{const}$  устанавливает связь между константами скорости  $k$  и равновесия  $K$  реакции переноса протона. Хотя существование внутренней связи между структурой СН-кислоты и ее бренстедовским поведением в принципе не подвергается сомнению (постоянство структурного типа реагента является, как известно, одним из основных признаков бренстедовской серии), в теории эта связь рассматривается обычно опосредованно — как результат влияния структуры на реакционную способность СН-кислоты (энергию активации реакции).

Такого рода «энергетический» подход к проблеме отчасти объясняется вынужденной сверхупрощенностью теоретических моделей, в первую очередь модели трехцентровой обменной реакции  $AB + C \rightleftharpoons A + BC$ . В самом деле, отождествление многоатомных радикалов  $A$  и  $C$  с одноатомными частицами сразу же исключает из рассмотрения структурный фактор: влияние заместителя (т.е. изменения структуры реагента вне реакционной зоны) на скорость реакции может быть при этом выражен лишь через брутто-энергию реагента и в этом отношении неотличим от изменения энергии самой реагирующей связи. Использование для описания последней какой-либо монотонной функции (обычно квадратичной или функции Морзе) в рамках простейшей модели — энергетического профиля трехцентровой системы вдоль координаты реакции (КР) — приводит, в согласии с постулатами Хэммонда [1] и Леффлера—Грюнвальда [2], к предсказанию общего однозначного соответствия между энергией реакции, положением переходного состояния (ПС) на КР и коэффициентом  $\alpha$  в уравнении Бренстеда.

Трехцентровую схему используют и в теориях неравновесного переноса протона Маркуса [3, 4] и Левича—Догонадзе [5]. В обоих случаях структурный

фактор учитывается лишь параметрически: предполагается, что внутренняя реорганизация реагентов вносит некоторый, постоянный для данной реакционной серии вклад в энергетическую константу реакции — «внутренний активационный барьер реакции»  $\lambda$  (теория Маркуса) или «энергию реорганизации растворителя»  $E_{\text{реорг}}$  (теория Левича—Догонадзе). В соответствии с конечными уравнениями теорий, устанавливающими общую связь между энергиями активации и реакции, зависимость величины  $\alpha$  от энергии реакции качественно сходна с той, которую предсказывают равновесные модели. В частности, аналогично последним в теории Маркуса величина  $\alpha$  интерпретируется как мера положения ПС, определяемая через растяжение (порядок) разрываемой С—Н-связи [3].

Существует и альтернативное определение коэффициента  $\alpha$ , в соответствии с которым для гетеролитических реакций, включая и реакцию переноса протона, величина  $\alpha$  указывает на «изменения заряда при переходе к ПС по сравнению с переходом к продуктам» [6]. С учетом этого постулируемое трехцентровыми моделями соответствие между величиной  $\alpha$  и растяжением С—Н-связи в ПС означает, что независимо от структуры С—Н-кислоты степень разделения заряда (образования карбаниона) и степень переноса протона в ПС должны примерно соответствовать друг другу.

На деле, однако, легче привести примеры, опровергающие это предположение, чем подтверждающие его. Наиболее известный пример такого рода — «аномальные» корреляции Бренстеда для нитросоединений [7]. По-видимому, это лишь наиболее явный случай несоответствия между величиной  $\alpha$  и положением ПС, характерного в целом для класса СН-кислот с делокализованным зарядом [8]. Аналогичное несоответствие наблюдается и у так называемых жестких СН-кислот [9].

В рамках трехцентровых моделей отклонения от «нормального» бренстедовского поведения относят обычно за счет изменения плотности ПС (расстояния между крайними атомами трехцентрового мостика) [см., например, 10], а в рамках теории Маркуса — за счет непостоянства параметра  $\lambda$  [11]. Более детально этот вопрос может быть рассмотрен в методе диаграмм потенциальных энергий, позволяющем в дополнение к координате протона ввести специальную координату, отвечающую реорганизации карбаниона [12]. Величина  $\alpha$  как параметр, отражающий положение ПС, описывается при этом в виде функции обеих координат.

По сравнению с трехцентровыми моделями последний способ описания реакционной системы имеет очевидные преимущества. Однако используемое в нем

формальное разделение процессов переноса протона и реорганизации карбаниона оставляет в тени тесную взаимосвязь между ними. Эта взаимосвязь обусловлена наличием у разрываемой С—Н-связи и образующегося карбаниона общей электронной пары. Перераспределение пары, в силу корреляции между электронной плотностью и энергией, должно противоположным образом отразиться на энергии двух фрагментов молекулы: стабилизация одного из них предполагает дестабилизацию второго. Эти противоположные тенденции априори делают процесс образования карбаниона в ходе растяжения С—Н-связи весьма чувствительным к текущему механизму стабилизации отрицательного заряда.

Цель данной работы — на примере СН-кислот трех структурных типов (замещенных бензола, толуола и арилнитроалканов) [9] рассмотреть природу взаимосвязи между структурным типом СН-кислоты и соотношением Бренстеда. Обсуждение, носящее в основном качественный характер, проведено с использованием профилей парциальных энергий двух подсистем общей реакционной системы — собственно трехцентровой системы СНВ (В — центральный атом общего для реакционной серии основания) и карбаниона субстрата — вдоль КР (растяжение С—Н-связи).

Ранее [13] этот подход был применен к анализу экспериментальных корреляций Бренстеда на примере замещенных толуола. Модель, описание которой приводится ниже, имеет по сравнению с первоначальной [13] два основных отличия: 1) исключено условие (предполагающее неравновесный характер реакции), введенное с целью ограничить смещение ПС по КР; 2) расчет поверхности потенциальной энергии (ППЭ) трехцентровой системы по методу Лондона—Эйринга—Поляни—Сато (ЛЭПС) заменен соответствующим расчетом энергетического профиля трехцентровой системы для одного единственного расстояния С...В. Таким образом, данная модель является упрощенной равновесной версией первоначальной неравновесной модели.

### Модель реакционной серии Бренстеда

В бренстедовской серии реакций между рядом ароматических СН-кислот  $YArCH$  (Y — переменный заместитель в ароматическом ядре) и общим основанием  $R_B V^-$



текущая потенциальная энергия  $V$  реакционной системы рассматривается как аддитивная сумма соответствующих вкладов реакционной зоны СНВ (подсистема X)  $V_X$ , молекулярного остатка (карбаниона) субстрата  $YArC^-$  (подсистема R)  $V_R$  и молекулярного остатка (аниона) основания  $R_B V^-$  (подсистема  $R_B$ )  $V_{R_B}$ :

$$V = V_X + V_R + V_{R_B} \quad (2)$$

В соответствии с этим энергия активации реакции может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \Delta V^* &= \Delta V_X^* + \Delta V_R^* + \Delta V_{R_B}^* \\ \Delta V^* &= V^* - V_n, \Delta V_X^* = V_X^* - V_X^n \quad (3) \\ \Delta V_R^* &= V_R^* - V_R^n, \Delta V_{R_B}^* = V_{R_B}^* - V_{R_B}^n \end{aligned}$$

где индексы «\*» и «n» относятся соответственно к переходному и начальному состояниям.

При описании реакционной серии предполагается, что

1) парциальный энергетический вклад общего основания  $\Delta V_{R_B}^*$  в величину  $\Delta V^*$  для всех реакций ряда остается постоянным<sup>a</sup>;

2) по сравнению с влиянием заместителей на энергии  $V_X^*$ ,  $V_R^*$  и  $V^*$ , а также энергию карбаниона в конечном состоянии  $V^-$  ( $\equiv V_R^-$ ), соответствующие эффекты в нейтральных СН-кислотах малы и ими в первом приближении можно пренебречь.

С учетом этих приближений и при выборе за уровень отсчета энергий  $V_X$ ,  $V_R$  и  $V$  исходного состояния коэффициент  $\alpha$  Бренстеда может быть представлен в виде суммы соответствующих «парциальных» коэффициентов  $\alpha$  для подсистем X и R:

$$\begin{aligned} \alpha &\approx \delta_Y V^* / \delta_Y V^- = \alpha_X + \alpha_R \\ \alpha_X &\approx \delta_Y V_X^* / \delta_Y V^-; \alpha_R \approx \delta_Y V_R^* / \delta_Y V^- \quad (4) \end{aligned}$$

где  $\delta_Y$  — оператор, обозначающий действие заместителя Y на энергии  $V_X^*$ ,  $V_R^*$ ,  $V^*$  и  $V^-$ .

В качестве координаты реакции, общей для обеих подсистем (и реакционной системы в целом), принято растяжение С—Н-связи,  $\Delta r = r - r_p$ , где  $r_p$  — равновесная длина С—Н-связи.

Принципиальная схема расчета коэффициентов  $\alpha_X$ ,  $\alpha_R$  и  $\alpha$  включала:

- 1) построение профилей  $V_X(\Delta r)$  и  $V_R(\Delta r)$ ,
- 2) построение на их основе профиля  $V(\Delta r)$ ; точка максимума потенциального барьера  $V(\Delta r)$  отвечает ПС реакции (энергия  $V^*$ , растяжение С—Н-связи  $\Delta r^*$ )<sup>b</sup>,
- 3) определение по найденному значению  $\Delta r^*$  энергий  $V_X^*$  и  $V_R^*$ ,
- 4) расчет по уравнению 4 с помощью значений  $V_X^*$ ,  $V_R^*$ ,  $V^*$  и  $V^-$  для отдельных реакций ряда коэффициентов  $\alpha_X$ ,  $\alpha_R$  и  $\alpha$ .

Потенциал  $V_X(\Delta r)$  рассчитывали по методу ЛЭПС; потенциал  $V_R(\Delta r)$  в области стабилизации карбаниона описывали в виде монотонной (для простоты — линейной) зависимости. Построение обоих графиков включало два существенных момента, один из которых отражает корреляцию между изменениями энергий С—Н-связи и молекулярного остатка СН-кислоты (подсистемы R), а второй — особенности перераспределения электронной плотности в карбанионе СН-кислоты в ПС. Рассмотрим вначале второй из них.

Представленный в работе [9] анализ экспериментальных корреляций Бренстеда и соотношений реакционной способности для рассматриваемых СН-кислот, прежде всего замещенных бензола, приводит к выводу, что формирование конечной структуры карбаниона может происходить непосредственно в ходе реакции. Этот на первый взгляд неожиданный результат может быть объяснен тем, что формирование карбаниона в активированном комплексе «ускоряется» благодаря эффекту отгалкивания отрицательного заряда на центральном атоме углерода от заряда на анион-

<sup>a</sup> Это может иметь место, например, в том случае, когда реорганизация аниона основания происходит при малых растяжениях В—Н-связи (и, соответственно, больших растяжениях С—Н-связи), т. е. если кислота Н—BR<sub>B</sub> относится к разряду «жестких» кислот (см. ниже).

<sup>b</sup> Принимая за уровень отсчета энергии  $V_{R_B}$  начальное состояние (отвечающее аниону  $R_B V^-$ ), для простоты считали, что на всем рассматриваемом участке КР энергия  $V_{R_B} = 0$ .

ном центре основания [9]. В соответствии с этим в данную модель вводится величина  $\Delta r_k$  — растяжение С—Н-связи, отвечающее образованию конечной структуры карбаниона. Предполагается, что параметр  $\Delta r_k$  зависит от структурного типа СН-кислоты и для данного реакционного ряда является величиной постоянной.

Корреляции между энергиями С—Н-связи и карбаниона можно ожидать при условии, что процесс образования карбаниона протекает со смещением электронной плотности с С—Н-связи на ароматическое кольцо; в этом случае процесс стабилизации карбаниона должен сопровождаться дестабилизацией С—Н-связи. В рамках ЛЭПС дестабилизацию описывали как понижение энергии  $D$  гомолитической диссоциации С—Н-связи. Предполагалось симбатное понижение энергий  $V_R$  и  $D$  в интервале  $\Delta r$  от 0 до  $\Delta r_k$ . При этом энергия  $V_R$  линейно изменяется от  $V_R = 0$  до  $V^- (=V_R^-)$  — энергии стабилизации «свободного» карбаниона, а энергия  $D$  от некоторого начального значения  $D_n$  до конечного значения  $D_k$ . В связи с пренебрежением эффектами заместителей в исходных СН-кислотах значения  $V_R^*(=0)$  и  $D_n$  считались одинаковыми для всех членов ряда. Между энергиями  $V^-$  и  $D_k$  предполагалась следующая зависимость:

$$D_k = D_k^0 + \gamma \Delta V_0^-; \Delta V_0^- = V^- - V_0^- \quad (5)$$

где индекс «0» соответствует стандартной (незамещенной) СН-кислоте ряда;  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности.

Для расчета энергии  $V_X$  трехцентровой системы применялась простая процедура метода ЛЭПС [14]:

$$V_X(r_1, r_2, r_3) = D_n - \sum_{i=1}^3 Q_i - [1/2 \sum_{i < j} (\alpha_i - \alpha_j)]^{0,5}$$

$$Q_i = 1/2 (E_S^i + E_T^i) - k/2 (E_S^i - E_T^i)$$

$$\alpha_i = 1/2 [(E_S^i - E_T^i) + k/2 (E_S^i + E_T^i)]$$

$$E_S^i = D_i [\exp(-2\beta_i \Delta r_i) - 2 \exp(-\beta_i \Delta r_i)] \quad (6)$$

$$E_T^i = 1/2 D_i (\exp(-2\beta_i \Delta r_i) + 2 \exp(-\beta_i \Delta r_i))$$

$$\Delta r_i = r_i - r_i^p, \quad i = 1, 2, 3;$$

$$r_1 = r_{CH} = r, \quad r_2 = r_{BH}, \quad r_3 = r_{BC}$$

Индексы  $S$  и  $T$  соответствуют синглетному и триплетному состояниям.

Параметр Сато  $k$  принят равным 0,1. Все расчеты выполнялись при одном и том же значении  $r_3 = 0,3$  нм. Для каждой реакционной серии Бренстеда значения энергий диссоциации  $D$  и параметров Морзе  $\beta_i$  для связей В—Н и С—В считались постоянными, а для С—Н-связи варьировались в общем случае в соответствии с соотношениями

$$\Delta r < \Delta r_k: D = D_n \Delta r / \Delta r_k, \quad \beta = \beta_n (D/D_n)^{0,5} \quad (7)$$

$$\Delta r \geq \Delta r_k: D = D_k, \quad \beta = \beta_k$$

Величина  $D_n$  для всех реакционных серий принята равной 439,1 кДж/моль, что близко к энергии диссоциации С—Н-связи в молекуле метана [15]; соответствующие значения  $\beta_n = 1,78 \text{ \AA}^{-1}$  [15] и  $r_p = 1,09 \text{ \AA}$ . Те же значения параметров  $D$ ,  $\beta$  и  $r_p$  приняты и для В—Н-связи; кроме того, использовались значения  $D_{BH} = 397,3$  и  $480,9$  кДж/моль (соответствующие зна-

чения  $\beta$  равны  $1,69$  и  $1,86 \text{ \AA}^{-1}$ ). Величины  $D$ ,  $\beta$  и  $r_p$  для С—В-связи выбраны на основе данных для С—С-связи [15]:  $D = 353,0$  кДж/моль,  $\beta = 1,94 \text{ \AA}^{-1}$  и  $r_p = 1,54 \text{ \AA}$ .

Использование фиксированного расстояния С...В равносильно изменению пути реакции на ППЭ трехцентровой системы: маршрут вдоль пути минимальной энергии аппроксимируется при этом маршрутом вдоль координаты протона. Практически это приводит к увеличению высоты активационного барьера  $V_X^m$  и в целом к тому, что потенциал  $V_X(\Delta r)$  приобретает характерную для неравновесных реакций переноса протона форму двойной потенциальной ямы. Первое из этих изменений в контексте данного обсуждения, как будет видно из дальнейшего, не играет существенной роли. Наличие минимумов при  $\Delta r = 0,0$  и  $0,82 \text{ \AA}$  с энергией  $15$ — $20$  кДж/моль само по себе также не влияет на результаты данной обработки, поскольку они (минимумы) находятся далеко от интересующей нас области вблизи вершины барьера. Вместе с тем отличие от нуля энергии  $V_X$  при  $\Delta r = 0$  находится в очевидном противоречии с выбором за уровень отсчета энергий (включая энергию  $V_X$ ) исходного состояния (см. выше). Для устранения этого противоречия начальные участки профилей  $V_X(\Delta r = 0,0$ — $0,15 \text{ \AA})$  аппроксимированы прямыми линиями, связывающими расчетные кривые с началом координат.

#### Барьер $V_X$ : связь со структурными параметрами

Данные табл. 1 демонстрируют зависимость высоты барьера  $V_X^m$  и положения его вершины  $\Delta r_m$  на КР от «структурных» параметров  $D_k^0$  и  $\Delta r_k$ . Все расчеты выполнены для случая  $D_n - D_{BH} = \Delta D = 0$ . Наименьшая высота барьера ( $\sim 82$  кДж/моль) отвечает ситуации, когда энергия  $D$  в процессе растяжения С—Н-связи остается постоянной ( $D_k^0 = D_n$ ), что в данном случае соответствует симметричному барьеру  $V_{X, \text{сим}}$  ( $\Delta r_m = 0,41 \text{ \AA}$  — половина расстояния между минимумами). С понижением  $D_k^0$  высота барьера  $V_X$

Таблица 1

Значения  $V_X^m$  и  $\Delta r_m$  (соответственно верхнее и нижнее значение при каждой паре величин  $D_k^0$  и  $\Delta r_k$ ),  
 $D_n = D_{BH} = 439,1$  кДж/моль.

Здесь и далее энергия — в кДж/моль, растяжение — в  $\text{ \AA}$

$D_k^0$	$\Delta r_k$			
	0,1	0,3	0,5	0,7
439,1		82,1		
		0,41		
397,3	98,03	98,03	94,06	90,63
	0,364	0,364	0,394	0,395
355,5	117,63	117,63	106,14	99,23
	0,305	0,305	0,379	0,387
313,6	142,04	139,19	118,18	107,87
	0,220	0,301	0,365	0,376
271,8	173,54	158,72	129,98	116,46
	0,100	0,301	0,352	0,366
230,0	208,82	175,29	141,41	124,96
	0,100	0,300	0,340	0,356

растет, а его вершина смещается к началу координат. К аналогичному результату приводит и уменьшение расстояния  $\Delta r_K$ . При выбранных интервалах изменений  $D_K^0$  (от  $D_H$  до  $\sim 0,52 D_H$ ) и  $\Delta r_K$  ( $\sim 0,12 \div 0,85$  длины КР) высота парциального барьера  $V_X^m$  изменяется в интервале примерно  $1,5 V_{X,сим}^m$ , а положение его вершины — от симметричного до  $\Delta r_m^* = \Delta r_K$  при малых  $\Delta r_K$  (табл. 1). В целом, таким образом, интервал изменений  $V_X^m$  и  $\Delta r_m^*$  достаточно велик, причем, как видно из таблицы, чувствительность к варьированию  $D_K^0$  и  $\Delta r_K$  с уменьшением последних заметно возрастает.

Зависимость величин  $V_X^m$  и  $\Delta r_m^*$  от третьего структурного параметра  $\gamma$  рассмотрена ниже применительно к каждому конкретному типу СН-кислот.

### Типы СН-кислот

**Замещенные бензола.** В этом случае моделирование корреляций Бренстеда представляется наиболее простым. Арильный ион стабилизируется главным образом за счет индуктивного (полевого) и в меньшей степени поляризационного эффектов [9]. Поскольку ни первый, ни второй эффекты не требуют смещения электронной плотности с С—Н-связи на ароматическое кольцо, текущая энергия  $D$  разрыва С—Н-связи в процессе ее растяжения должна оставаться постоянной<sup>а</sup>:

$$D(\Delta r) = D_H = D_K \quad (8)$$

Поскольку это равенство должно выполняться для любой СН-кислоты ряда, коэффициент  $\gamma$  в уравнении (5) равен нулю:

$$\gamma = 0 \quad (9)$$

Нечувствительность  $D(\Delta r)$  к заместителю означает, что всем реакциям серии должен отвечать один и тот же энергетический профиль  $V_X$ .

Второй важный момент заключается в том, что экспериментальные значения бренстедовского коэффициента  $\alpha$  для реакций депротонирования замещенных бензола в разных средах близки к 1 [9]. Это указывает на то, что в ПС арильный ион по своей структуре близок к "свободному" иону [9]. В рамках данной модели последнее можно записать в виде:

$$\Delta r_K < \Delta r^* \quad (10)$$

Из сказанного выше следует, что данной реакционной серии должен отвечать один общий профиль  $V_X$  и переменные профили  $V_R$ , построенные в предположении, что формирование арильного иона происходит до ПС (рис. 1а, б). Это означает, что для всех реакций ряда положение ПС на КР совпадает с положением вершины барьера  $V_X$ :

$$\Delta r^* = \Delta r_m \quad (11)$$

В этом случае наблюдаемая величина  $\alpha$  не зависит от подсистемы X, т.е. целиком определяется изменениями энергии подсистемы R. Тогда в соответствии с уравнением (4) имеем

$$\alpha_X = 0 \quad (12)$$

$$\alpha_R = \alpha = 1 \quad (13)$$

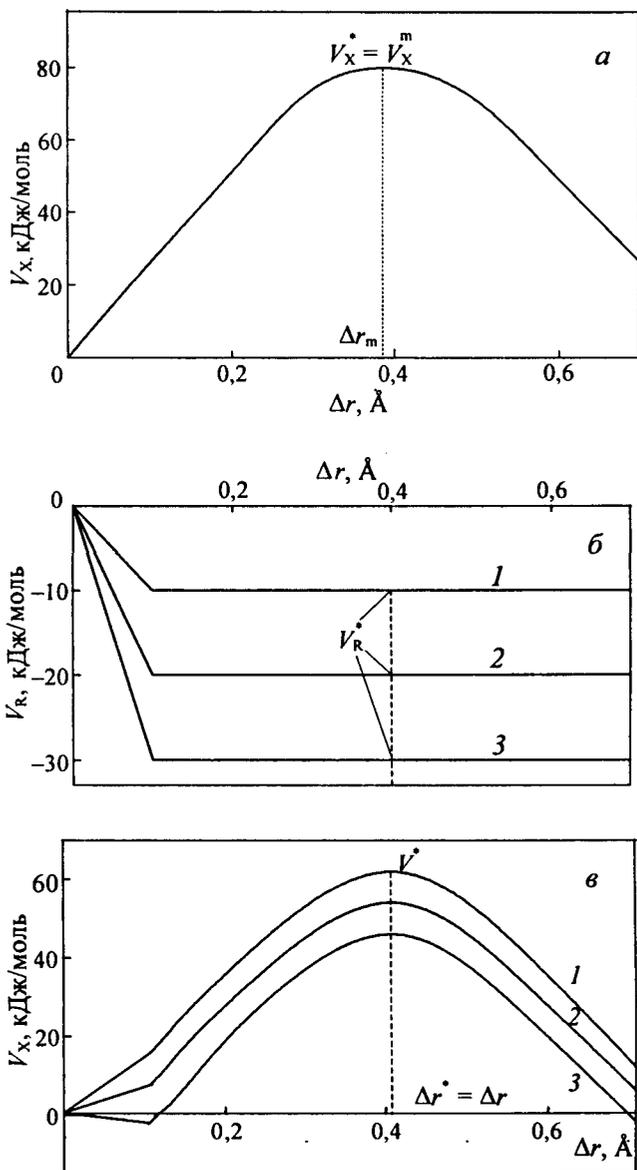


Рис. 1. Профили потенциальных энергий для замещенных бензола ( $\Delta D = D_H - D_{BH} = 0$ ,  $\Delta r_K = 0,1 \text{ \AA}$ ) при значениях  $V^-$  (кДж/моль):

-10 (1); -20 (2); -30 (3)

Очевидно, что до тех пор, пока уравнение (10) остается справедливым, любое изменение положения ПС на КР не влечет за собой изменения величины  $\alpha$ . Этот вывод находится в согласии с практической независимостью относительных реакционных способностей замещенных бензола и величины Бренстеда  $\alpha$  от силы основания в весьма широком интервале изменений последней [9]. Судя по этим данным и в согласии с рис. 1, значения  $\alpha < 1$  для СН-кислот этого типа могут наблюдаться (в отсутствие контроля со стороны диффузии) лишь в пределе сильноэкзотермических реакций. С этой точки зрения мы имеем дело с ограничением, накладываемым структурой СН-кислоты на область применимости постулата Леффлера—Грюнвальда, хотя постулат Хэммонда (при варьировании силы основания) должен соблюдаться.

**Замещенные толуола.** Сопровождающие образование бензильного иона делокализация заряда и переход связывающей орбитали из  $sp^3$  в  $p$ -состояние должны

<sup>а</sup> Для простоты предполагается, что разделение заряда в пределах С—Н-связи не приводит к повышению энергии  $D$  относительно  $D_H$ .

привести к существенному ослаблению С—Н-связи. Кроме того, согласно квантовохимическим данным [16],  $\pi$ -заряд на  $\text{CH}_2$ -группе бензильного иона в заметной степени зависит от заместителей в ароматическом кольце. В согласии с формализмом данной модели это означает, что

$$D_k < D_H, \quad (14) \quad \text{и} \quad \gamma \neq 0 \quad (15)$$

Для приближенной оценки величины  $D_k$  использовали соотношение [13]

$$D_k = D(C_p-H)(1 + q_\pi)/2 \quad (16)$$

где  $D(C_p-H)$  — энергия диссоциации молекулы  $\text{CH}$ , углерод которой имеет  $p$ -гибридизацию,  $q_\pi$  — заряд на  $\text{CH}_2$ -группе бензильного иона [16]. Значение  $D_k$  для толуола принимали равным 272,8 кДж/моль (65 ккал/моль), что несколько выше полученного расчетом по уравнению (16) при  $D(C_p-H) = 334,6$  кДж/моль [17] и  $q_\pi = 0,48$  [16].

По уравнению (16) можно также примерно оценить значение коэффициента  $\gamma$ , отражающего чувствительность энергии  $D_k$  к изменению энергии карбаниона  $V^-$  в пределах ряда [см. уравнение (5)]. В соответствии с уравнениями (5) и (16) можно записать

$$\gamma = \frac{D(C_p-H)}{2} \cdot \frac{\Delta_R q_\pi}{\Delta_R V^-} \quad (17)$$

где символ  $\Delta_R$  указывает на изменения  $q_\pi$  и  $V^-$  в пределах всего реакционного ряда.

Подставляя в уравнение (17) полученные квантовохимическим расчетом [16] (метод *ab initio*, уровень STO-3G) значения  $\Delta_R q_\pi = 0,128$  и  $\Delta_R V^- = 164,4$  кДж/моль, находим, что  $\gamma \approx 0,13$ . С учетом ориентировочного характера оценки по уравнению (17) принимаем для  $\gamma$  вдвое большее значение 0,25; последнее может, по-видимому, рассматриваться в качестве верхнего предела данного параметра. Существенно меньшее единичное значение коэффициента  $\gamma$  представляется следствием того, что изменение  $\pi$ -электронной плотности на  $\alpha$ -углероде (и энергии С—Н-связи) отражает лишь небольшую часть общего изменения электронной плотности (и энергии) бензильного иона, сопровождающего замену заместителя в ароматическом кольце.

Экспериментальные корреляции Бренстеда для алкилароматических СН-кислот имеют наклоны  $\alpha < 1$  [9]. В соответствии с этим при построении профилей  $V_X$ ,  $V_R$  и  $V$  (рис. 2) принято, что

$$\Delta r_m < \Delta r_k \quad (18)$$

Результаты расчета высоты и положения барьера  $V_X$  представлены в табл. 2. Соответствующие значения

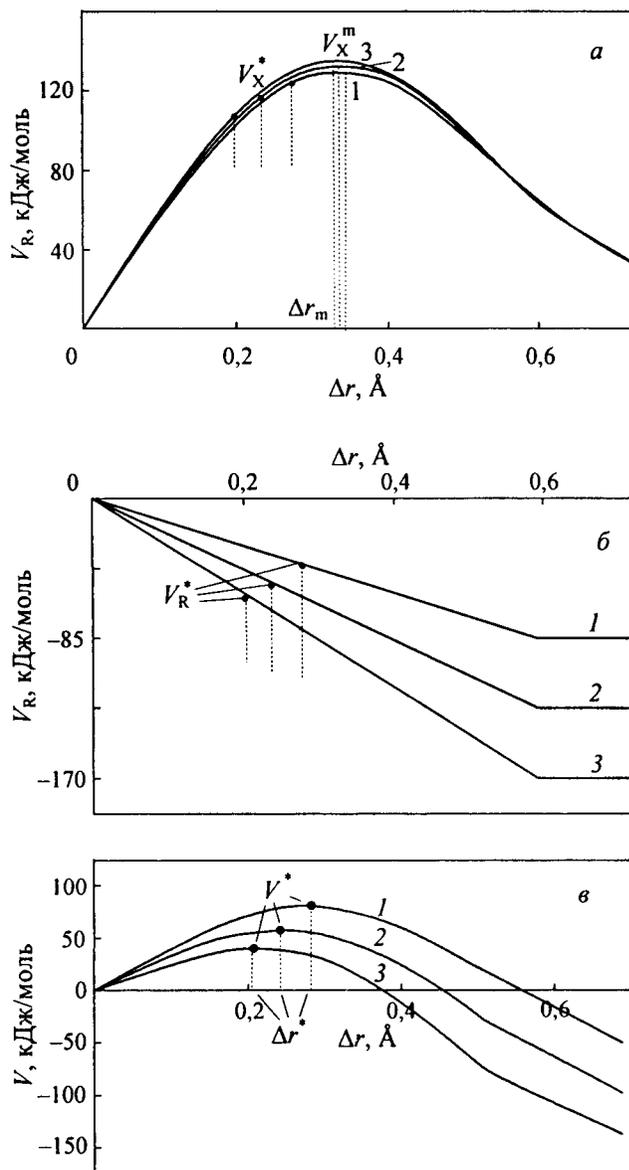


Рис. 2. Профили потенциальных энергий для замещенных толуола ( $\Delta D = 0$ ,  $\Delta r_k = 0,5 \text{ \AA}$ ) при значениях  $V^-$  и  $D_k$  (кДж/моль) соответственно:

—83,7 и 282,2 (1); —125,5 и 271,8 (2); —167,3 и 261,4 (3)

Показаны энергии  $V^*$  и положения  $\Delta r^*$  ПС (в) и соответствующие энергии  $V_X^*$  (а) и  $V_R^*$  (б) для реакций серии

$V_X^*$ ,  $V_R^*$ ,  $V^*$  и  $\Delta r^*$  приведены в табл. 3, а полученные на основе этих данных значения коэффициентов  $\alpha_X$ ,  $\alpha_R$  и  $\alpha$  — в табл. 4. Все расчеты выполнены для трех

Таблица 2

Значения  $V_X^m$  и  $\Delta r_m$  для замещенных толуола

$D_{\text{вн}}$	$\Delta D$	$V_X^m$ (верхняя строка) и $\Delta r_m$ (нижняя строка) при $V^-$ ( $\Delta V_0^-$ )				
		—83,7 (41,8)	—104,6 (20,9)	—125,5 (0)	—146,4 (—20,9)	—167,3 (—41,8)
397,3	41,8	141,41	142,87	144,32	145,75	147,19
		0,386	0,385	0,381	0,380	0,379
439,1	0	127,06	128,51	129,98	131,43	132,98
		0,355	0,354	0,352	0,351	0,350
480,9	—41,8	114,84	116,31	117,76	119,23	120,67
		0,328	0,327	0,327	0,325	0,323

Значения  $V_X^*$ ,  $V_R^*$ ,  $V^*$  и  $\Delta r^*$  для замещенных толуола

$\Delta D$	$V_X^*$ , $V_R^*$ , $V^*$ и $\Delta r^*$ (сверху вниз по столбцу) при $\Delta V_0^-$				
	41,8	20,9	0	-20,9	-41,8
41,8	135,79	133,92	131,25	127,75	123,45
	-53,20	-65,52	-70,26	-76,40	-80,96
	82,60	71,40	60,99	51,35	42,48
	0,318	0,299	0,282	0,261	0,242
0	121,66	120,10	117,33	114,57	110,20
	-48,68	-57,29	-63,98	-69,96	-73,60
	72,98	62,81	53,35	44,60	36,59
	0,291	0,274	0,255	0,239	0,220
-41,8	109,64	108,38	105,79	103,26	98,63
	-44,83	-52,90	-58,97	-64,40	-67,25
	64,80	55,48	46,83	38,86	31,59
	0,268	0,253	0,235	0,220	0,201

Таблица 4

Коэффициенты  $\alpha_X$ ,  $\alpha_R$  и  $\alpha$  для замещенных толуола  
(По данным табл. 3).

$\Delta D$	$\alpha_X$ , $\alpha_R$ , $\alpha$ (сверху вниз по столбцу) в интервале $\Delta V_0^-$			
	41,8—20,9	20,9—0	0—-20,9	-20,9—-41,8
41,8	0,089	0,123	0,167	0,206
	0,446	0,370	0,294	0,218
	0,535	0,498	0,461	0,424
0	0,075	0,133	0,132	0,209
	0,412	0,320	0,286	0,174
	0,486	0,453	0,418	0,383
-41,8	0,060	0,124	0,121	0,212
	0,386	0,290	0,260	0,136
	0,446	0,414	0,381	0,348

реакционных серий, которым отвечают различные значения  $D_{BH}$  ( $\Delta D$ ).

Отметим прежде всего весьма слабую зависимость высоты и формы барьера  $V_X$  от энергии  $V^-$ : изменение  $V_X^m$  составляет лишь 0,07 от изменений  $V^-$  в пределах ряда, а соответствующие изменения  $\Delta r_m$  не превышают 0,01 Å (см. табл. 2, рис. 2а). Этот результат, аналогичный полученному ранее с использованием полного расчета по методу ЛЭПС [13], можно объяснить косвенным влиянием заместителя на энергию С—Н-связи ( $\gamma \ll 1$ ), а также учитываемым в методе ЛЭПС согласованным механизмом обменной реакции; последнее, как известно [15], обуславливает многократное уменьшение энергии активации таких реакций по сравнению с энергией диссоциации разрываемых связей.

В данном случае из-за ослабления С—Н-связи вследствие делокализации электронной пары ( $D_K < D_H$ ) этот эффект меньше, чем для типичных трехцентро-

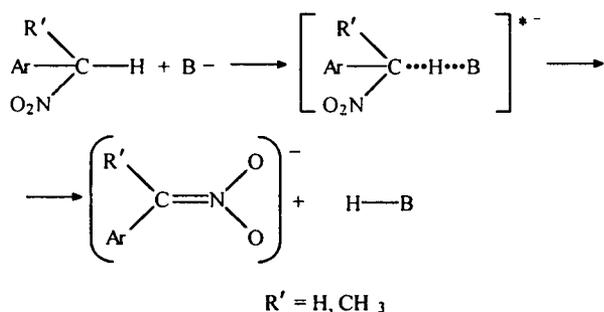
вых реакций [15]. Так, при  $\Delta D = 0$  высота барьера  $V_X$  составляет примерно 0,35 от среднearифметического энергий  $D_H$ ,  $D_{BH}$  и  $D_K$ . Если допустить, что соотношение между вариациями  $V_X^m$  и  $D_K$  в пределах ряда  $\Delta_R V_X^m / \Delta_R D_K$  также равно 0,35, то при  $\gamma = 0,25$  соотношение  $\Delta_R V_X^m / \Delta_R V^-$  должно составлять ~0,09, что близко к расчетному значению 0,07. При таком же, как и для  $V^-$  изменении энергии  $D_{BH}$ , изменение  $V_X^m$  примерно в  $1/\gamma$  раз больше, поскольку энергия трехцентральной системы затрагивается при этом непосредственно; пропорционально возрастает и изменение  $\Delta r_m$  (см. табл. 2).

С увеличением энергии стабилизации карбаниона  $V^-$  (ростом экзотермичности реакции) переходное состояние в соответствии с постулатом Хэммонда смещается к реагентам (см. табл. 3, рис. 2б, в). При этом коэффициенты  $\alpha_X$  и  $\alpha_R$  изменяются противоположным образом: первый (из-за увеличения вертикальных смещений вдоль барьера  $V_X$ ) растет, а второй (из-за уменьшения дифференциации энергий  $V_R$ ) понижается. Результирующее изменение коэффициента  $\alpha$ , как и коэффициента  $\alpha_R$ , отвечает постулату Леффлера—Грюнвальда (см. табл. 4). При варьировании  $D_{BH}$  в согласии с постулатом изменяется как коэффициент  $\alpha_R$ , так и коэффициент  $\alpha_X$  (см. табл. 4). Несмотря на это, изменение коэффициента  $\alpha$  в данном случае даже несколько меньше, чем при варьировании  $V^-$ : соответственно 0,095 и 0,156 на 100 кДж/моль.

Пренебрегая этой разницей, можно констатировать, что данная модель предсказывает для обеих корреляций небольшую и примерно одинаковую кривизну. В соответствии с этим наблюдаемую на опыте линейность отдельных корреляций Бренстеда для алкилароматических СН-кислот можно было бы (как и в рамках теории Маркуса) объяснить низкой теоретической кривизной графика Бренстеда и ограниченностью экспериментального интервала  $rK_{CH}$ . Этот вывод опровергается, однако, фактом существенной (и согласующейся с постулатом Леффлера—Грюнвальда) зависимости  $\alpha$  от  $rK_{BH}$ .

Как было показано ранее [13], в рамках данного подхода указанное качественное отличие корреляций  $\alpha - pK_{CH}$  и  $\alpha - pK_{BH}$  удается описать путем введения дополнительного условия (неравновесного), отождествляющего положение ПС на КР с положением вершины барьера  $V_X(\Delta r^* \equiv \Delta r_m)$ . При этом низкая относительная кривизна корреляции  $\alpha - pK_{CH}$  моделируется малостью вариаций растяжения  $\Delta r_m$  для реакционного ряда. С этих позиций общий характер соотношений Бренстеда для алкилароматических СН-кислот может рассматриваться как проявление неравновесности реакции переноса протона.

**Арилнитроалканы.** Особенности депротонирования арилнитрометанов и 1-арилнитроэтанов



в гидроксильных средах, в первую очередь «аномально» высокие ( $>1$ ) значения коэффициентов  $\alpha$  Бренстеда, могут быть рассмотрены с позиций перераспределения электронной плотности между фрагментами  $CR'Ar$  и  $CNO_2$  нитронат-иона [9]. В рамках данной модели оба фрагмента удобно выделить как субподсистемы общей подсистемы R, представив энергию последней в виде

$$V_R = V(CR'Ar) + V(CNO_2) \quad (20)$$

Предполагается, что энергия  $V(CR'Ar)$  включает энергию всех взаимодействий атома С, за исключением энергий С—N и разрываемой С—Н связей.

Фрагмент  $CNO_2$ , будучи сильным  $\pi$ -электроноакцептором, существенно понижает  $\pi$ -электронную плотность на бензильной группировке [9]. Другой фактор, определяющий отличие арилнитроалканов от толуолов, индуктивный эффект  $NO_2$ -группы: константа  $\sigma_I$  Тафта для нее равна 0,60 против 0,08 для фенильной группы [18]. Согласно квантовохимическим данным [19], в молекуле нитрометана на атоме азота столь же высокий положительный заряд (около 0,5), что и в сопряженном нитронат-ионе. Таким образом, стабилизирующая роль индуктивного эффекта должна проявляться на протяжении всей КР. Следствием этого должно быть дополнительное (по сравнению с толуолом) смещение области делокализации заряда в сторону больших растяжений С—Н-связи, где сопутствующие затраты энергии (рост парциального барьера  $V_X$ ) сравнительно невелики (см. табл. 1). В результате основное перераспределение заряда происходит после ПС (частично и в ПС [9]). Соответственно, при небольших растяжениях С—Н-связи индуктивный эффект, как и в случае замещенных бензола, должен играть доминирующую роль. Таким образом, наличие одновременно сильных индуктивного и резонансного эффектов создает в данном случае ситуацию, при которой процесс ионизации С—Н-кислоты (в отличие от замещенных бензола и толуола) протекает ступенчато:

при малых растяжениях СН-связи, до ПС, имеет место «локальное» разделение заряда (в основном, в пределах С—Н-связи), а при больших растяжениях, главным образом после ПС, — «глобальное» (включающее весь арилнитронат-ион).

Изменение энергий С—Н-связи и субподсистем  $CR'Ar$  и  $CNO_2$  вдоль КР удобно рассмотреть с позиций перераспределения электронной плотности и заряда.

**С—Н-связь.** В соответствии со сказанным выше, процесс растяжения С—Н-связи в интервале  $0 - \Delta r_k$  можно условно разделить на три этапа. Первый, от  $\Delta r = 0$  до  $\Delta r = \Delta r_1$ , отвечает разделению заряда в основном в пределах С—Н-связи. Его окончанию отвечает максимальная концентрация заряда на атоме С. Второму этапу,  $\Delta r_1 - \Delta r_{II}$ , включающему область ПС, отвечает постепенное уменьшение заряда на атоме С вследствие частичного его смещения на  $CNO_2$ -фрагмент. Наконец, третий этап  $\Delta r_{II} - \Delta r_k$ , отвечает формированию конечной структуры арилнитронат-иона; он сопровождается значительным понижением электронной плотности на С—Н-связи. При условии, что небольшая делокализация заряда С—Н-связи происходит и на первом этапе, должно происходить следующее изменение энергии D:

$$D_{II} > D(\Delta r_1) > D(\Delta r_{II}) \gg D_k \quad (21)$$

**Субподсистема  $CNO_2$ .** Поскольку смещение электронной плотности с С—Н-связи происходит преимущественно на этот фрагмент, его стабилизация должна протекать параллельно дестабилизации С—Н-связи:

$$O > V(CNO_2)_{\Delta r_1} > V(CNO_2)_{\Delta r_{II}} \gg V^-(CNO_2) \quad (22)$$

**Субподсистема  $CR'Ar$ .** В предположении, что стабилизация бензильного фрагмента  $CR'Ar$  пропорциональна заряду на атоме С, максимуму энергии подсистемы должно отвечать растяжение  $\Delta r_1$ . В ходе дальнейшего растяжения С—Н-связи величина заряда на атоме С должна определяться конкуренцией двух процессов: делокализации электронной плотности на  $CNO_2$ -фрагмент и ионизации С—Н-связи. Тот факт, что для реакции в гидроксильных средах коэффициент  $\alpha$  больше 1, позволяет предположить, что первый процесс преобладает, и на втором и третьем этапах заряд на атоме С постепенно понижается. В соответствии с этим при  $\Delta r_1$  энергия  $V(CR'Ar)$  (для стандартной СН-кислоты ряда) должна проходить через минимум:

$$O > V_0(CR'Ar)_{\Delta r_1} < V_0(CR'Ar)_{\Delta r_{II}} < V_0^-(CR'Ar) \quad (23)$$

Вариации энергий  $V(CR'Ar)$  в пределах ряда  $\Delta r V(CR'Ar)$  принимаем пропорциональными абсолютным значениям энергии  $V(CR'Ar)$ :

$$\Delta_R V(CR'Ar)_{\Delta r_1} > \Delta_R V(CR'Ar)_{\Delta r_{II}} > \Delta_R V^-(CR'Ar) \quad (24)$$

Из анализа эффектов заместителей [9] следует, что изменения энергий  $V(CR'Ar)$  при любых значениях  $\Delta r$  должны быть значительно меньше аналогичных вариаций для бензильных ионов. При  $\gamma = 0,25$  соответствующими изменениями энергий  $D(\Delta r)$  можно в первом приближении пренебречь:

$$\Delta_R D(\Delta r) = 0 \quad (25)$$

Это, как и для замещенных бензола, предполагает тождественность профилей  $V_X$  для всех реакций серии.

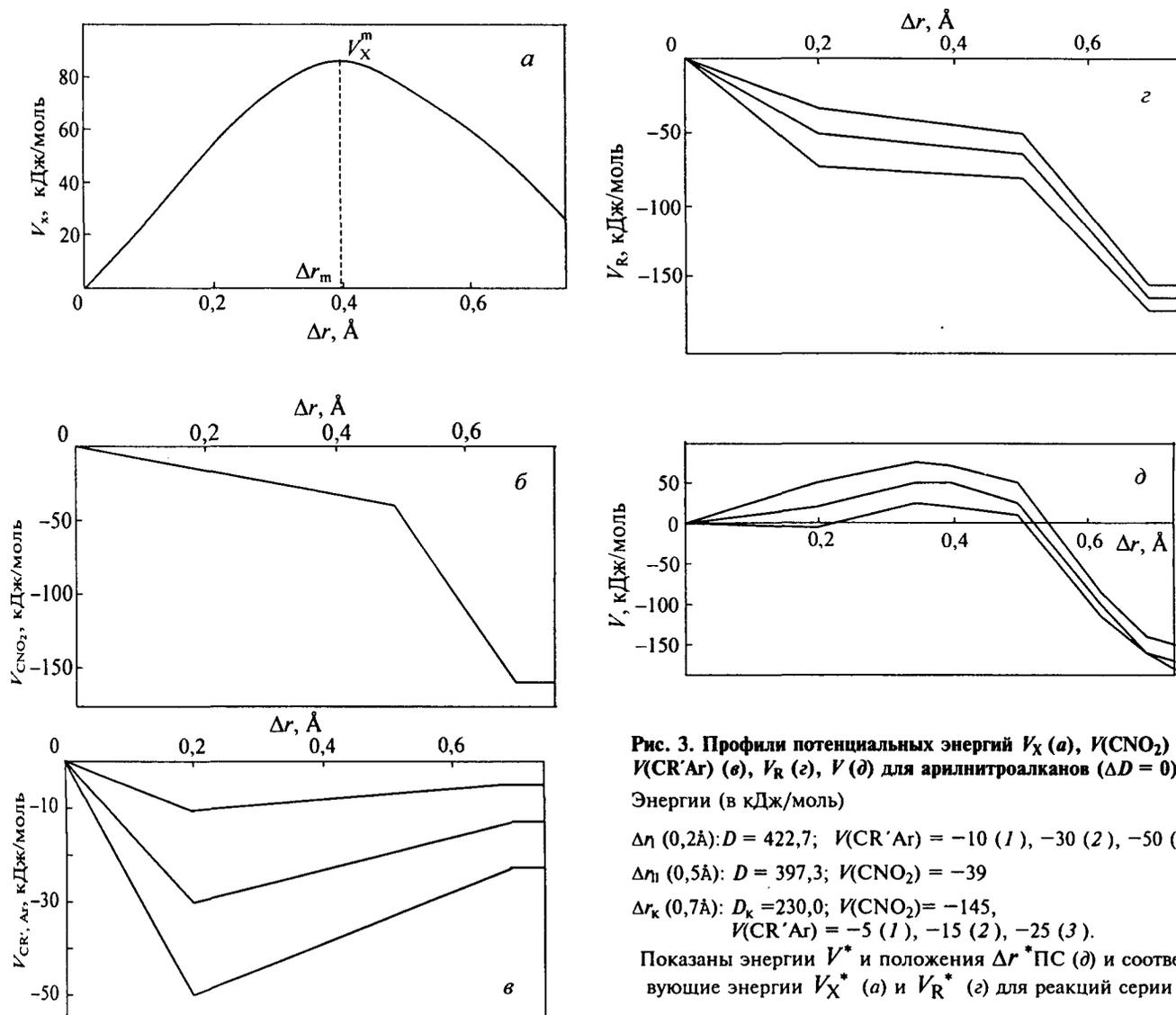


Рис. 3. Профили потенциальных энергий  $V_X$  (а),  $V(\text{CNO}_2)$  (б),  $V(\text{CR}'\text{Ar})$  (в),  $V_R$  (г),  $V$  (д) для арилнитроалканов ( $\Delta D = 0$ ).

Энергии (в кДж/моль)

$\Delta r_1$  (0,2Å):  $D = 422,7$ ;  $V(\text{CR}'\text{Ar}) = -10$  (1),  $-30$  (2),  $-50$  (3)

$\Delta r_{II}$  (0,5Å):  $D = 397,3$ ;  $V(\text{CNO}_2) = -39$

$\Delta r_K$  (0,7Å):  $D_K = 230,0$ ;  $V(\text{CNO}_2) = -145$ ,  
 $V(\text{CR}'\text{Ar}) = -5$  (1),  $-15$  (2),  $-25$  (3).

Показаны энергии  $V^*$  и положения  $\Delta r^*$  ПС (д) и соответствующие энергии  $V_X^*$  (а) и  $V_R^*$  (г) для реакций серии

Рассмотренную выше качественную картину иллюстрируют профили потенциальных энергий  $V_X$ ,  $V(\text{CNO}_2)$ ,  $V(\text{CR}'\text{Ar})$ ,  $V_R$  и  $V$  (рис. 3), а также данные расчета модельных реакционных серий (табл. 5, 6); выбор параметров (см. примечание к рис.3) достаточно произволен.

При выбранной линейной форме зависимости  $V_R - \Delta r$  кривизна бренстедовской корреляции не зависит от наклона профиля; в данном случае она та же, что и для ряда толуола (0,156 на 100 кДж/моль). Поскольку, однако, интервал изменения энергий бензильного фрагмента для арилнитроалканов существенно меньше, чем для толуолов, обнаружить предсказываемую нелинейность в данном случае труднее.

Интерпретация «аномальных» величин  $\alpha$  в рамках данной модели не вызывает принципиальных затруднений. Формально аномалия задается соотношением вариаций энергий бензильного фрагмента при  $\Delta r_1$  и  $\Delta r_K$  [см. уравнение (24) и рис. 3в]. Физически она объясняется двумя причинами: 1) тем, что основная реорганизация карбаниона происходит после ПС (в этом случае корреляция между структурами карбаниона в переходном и конечном состоянии, вообще говоря, может быть утрачена); 2) наличием наряду с варьируемым

Таблица 5

Значения  $V_X^*$ ,  $V_R^*$ ,  $V^*$  и  $\Delta r^*$  для арилнитроалканов\*

$\Delta D$	$V_X^*$ , $V_R^*$ , $V^*$ и $\Delta r^*$ (сверху вниз в столбце) при $\Delta V_0^-$		
	10	0	-10
41,8	107,94	108,63	109,04
	-38,93	-55,58	-71,73
	69,01	53,04	37,31
	0,396	0,408	0,419
0	92,89	93,46	93,85
	-36,34	-53,66	-70,58
	56,54	39,80	23,26
	0,358	0,368	0,378
-41,8	80,33	80,91	81,29
	-34,10	-52,08	-69,66
	46,23	28,83	11,63
	0,325	0,335	0,345

Таблица 6

Коэффициенты  $\alpha_X^*$ ,  $\alpha_R$  и  $\alpha$  для арилнитроалканов.  
(По данным табл. 5)

$\Delta D$	$\alpha_X^*$ , $\alpha_R$ , $\alpha$ (сверху вниз в столбце) в интервале $\Delta V_0^-$		
	10—0	0 ÷ -10	
41,8	-0,069	-0,040	
	1,665	1,615	
	1,596	1,575	
0	-0,058	-0,038	
	1,732	1,692	
	1,674	1,654	
-	-0,058	-0,037	
	41,8	1,798	1,758
		1,740	1,721

(бензильным) второго фрагмента (CNO<sub>2</sub>-группы), активно участвующего в перераспределении заряда.

Отметим, что понижение энергии  $D_{ВН}$  приводит в данном случае к уменьшению величины  $\alpha$  (табл. 6). Этот результат находится в противоречии с постулатом Леффлера—Грюнвальда, хотя и согласуется с постулатом Хэммонда (см. табл. 5). Внешне он соответствует наблюдаемому в гидроксильных средах эффекту замены мет-ионов на менее основные амины [9].

Суммируя сказанное выше, отметим два момента, играющих ключевую роль в данной модели: 1) предположение о том, что формирование конечной структуры карбаниона может происходить непосредственно в процессе растяжения С—Н-связи и 2) вывод, что для реакционной серии парциальный барьер  $V_X$  сохраняет постоянное или почти постоянное значение.

Последнее означает, что наблюдаемое изменение скорости реакции в бренстедовской серии определяется в первую очередь изменением энергии  $V_R$ ; соответственно коэффициент  $\alpha$  отражает преимущественно состояние подсистемы R (карбаниона субстрата). Поскольку, однако, формирование активационного барьера реакции связано главным образом с парциальным барьером  $V_X$ , данная модель, в отличие от трехцентровой, предсказывает отсутствие жесткой связи между положением ПС и величиной Бренстеда  $\alpha$ . При одном и том же положении ПС коэффициент  $\alpha$  может принимать различные значения; вместе с тем изменение положения ПС не обязательно влечет за собой изменение величины  $\alpha$ . В то же время, положение относительно ПС области реорганизации карбаниона имеет принципиальное значение. Судя по экспериментальным значениям  $\alpha$ , формирование конечной структуры карбаниона возможно в зависимости от механизма стабилизации заряда в широком диапазоне растяжений С—Н-связи, как после, так и до ПС.

В рамках данной модели учитываются два фактора, влияющие на область реорганизации: 1) понижение энергии  $V_R$  и 2) рост парциального барьера  $V_X$  (как результат ослабления С—Н-связи из-за делокализации электронной пары). Более важное значение имеет, по видимому, второй фактор. Так, в случае замещенных бензола, где основную роль играет индуктивный эффект (делокализация заряда отсутствует), формирование конечной структуры карбаниона становится возможным уже при небольших растяжениях С—Н-связи, до ПС. Если основным является резонансный эффект

(алкилароматика), реорганизация карбаниона смещается в область больших растяжений С—Н-связи, включающей ПС. В арилнитроалканах стабилизация карбаниона на значительном протяжении КР обеспечивает индуктивный эффект. Благодаря ему энергетически невыгодная делокализация заряда дополнительно (по сравнению с алкилароматическими СН-кислотами) сдвигается в сторону продуктов; основная реорганизация карбаниона происходит при этом после ПС.

Описанные особенности формирования карбанионов для СН-кислот разной структуры существенно ограничивают область координаты реакции, отвечающую постулату Леффлера—Грюнвальда. Так, в случае замещенных бензола коэффициент  $\alpha$  равен 1 независимо от положения ПС на координате реакции. В то же время для СН-кислот типа арилнитроалканов коэффициент  $\alpha$  может в принципе быть любым, так как корреляция между структурами карбаниона в переходном и конечном состояниях в этом случае минимальна. Единственным исключением являются СН-кислоты алкилароматического ряда. Равновесная модель предсказывает примерно одинаковую чувствительность величины  $\alpha$  к изменениям силы варьируемого (СН-кислота) и общего (основание) реагентов. Заметим, что только здесь обе подсистемы (X и R) оказывают одновременно влияние как на положение ПС, так и на величину  $\alpha$ . На деле, однако, согласие с постулатом Леффлера—Грюнвальда наблюдается только при изменении силы основания [9]. Отсутствие аналогичной зависимости для СН-кислот [9] обусловлено, возможно, неравновесностью реакции переноса протона.

Автор выражает благодарность проф. М. В. Базилевскому и проф. К. П. Бутину за стимулирующие обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hammond G.S. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 1, p. 334.
2. Leffler J. E. Science, 1953, v. 117, № 3039, p. 340—341; Leffler J.E., Grunwald E. Rates and Equilibria in Organic Reactions. N. Y.: Wiley, 1963, 157 p.
3. Marcus R. A. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 3, p. 891—899.
4. Cohen A.O., Marcus R.A. Ibid., 1968, v. 72, № 12, p. 4249.
5. Левич В.Г., Герман Э.Д., Догондзе Р.Р. и др. Теор. и эксперим. химия, 1970, т. 6, вып. 4, с. 455—461; Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. М.: ВИНТИ, 1973, т. 2, с. 152—175.
6. Lewis E.S. J. Phys. Org. Chem., 1990, v. 3, p. 1—8.
7. Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980, 247 с.
8. Bernasconi C.F. Acc. Chem. Res., 1987, v. 20, p. 301—308.
9. Романский И.А. Ж. орган. химии, 2000 (в печати).
10. Arnaut L.G., Formosinho S.J. J. Phys. Org. Chem., 1990, v. 3, p. 95—109.
11. Marcus R.A. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 26, p. 7224.
12. More O'Ferrall R.A. J. Chem. Soc., 1974, № 2, p. 274—277; Jencks W.P. Chem. Rev., 1985, v. 85, № 6, p. 511—527; Grunwald E. Progr. Phys. Org. Chem., 1990, v. 18, p. 55—106.
13. Sato S. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 3, p. 592—593.
14. Романский И.А. Ж. орган. химии, 1991, т. 61, вып. 11, с. 2369.
15. Johnston H.S. Gas Phase Reaction Rate Theory, N. Y.: Ronald Press, 1966, 347 p.
16. Kemister G., Pross A., Radom L., Taft R.W. J. Org. Chem., 1980, v. 45, № 6, p. 1056—1060.
17. Веденев В.И., Гураич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. АН СССР, 1962, с. 69.
18. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1964, с. 958.
19. Жарова Н.Г., Шапиро И.О., Мисуркин И.А., Герман Э.Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1988, № 2, с. 361—367.